

УДК 541.64:542.954

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОЙ И СЛОЖНОЭФИРНОЙ ГРУПП

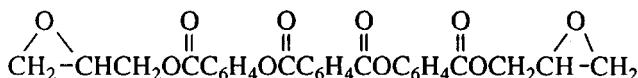
© 1993 г. С. А. Косихина, Л. Л. Гурьева, П. П. Кущ, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 16.04.92 г.

На модельной системе методами изотермической калориметрии, гель-проникающей хроматографии, ИК-спектроскопии изучены особенности взаимодействия эпоксидной и сложноэфирной групп. Предложен механизм внедрения эпоксидной группы в сложноэфирную в условиях проведения реакции. Показано, что реакция протекает с формированием олигомерных продуктов внедрения через образование циклического ортоэфира на промежуточной стадии.

Исследования ряда диглицидиловых эфиров дикарбоновых кислот [1], а также синтезированного недавно диглицидилового ЖК-эфира терефталоил-бис-(4-гидроксибензойной кислоты) [2]



показали, что при повышенных температурах эти соединения способны к самопроизвольной полимеризации. Мы предположили, что одной из ее причин может быть взаимодействие эпоксидных (ЭГ) и сложноэфирных (СЭГ) групп, присутствующих в соединениях такого типа.

Первое сообщение о возможности взаимодействия эпоксидных смол со сложными эфирами появилось в работе [3]. Дальнейшие исследования взаимодействия оксиранового цикла со сложноэфирной группой при повышенных температурах ($\geq 150^\circ\text{C}$) были проведены в системах полимер–полимер, полимер–мономер, мономер–мономер (была изучена модельная система фенилбензоат–фенилглицидиловый эфир) и было показано, что процесс протекает с внедрением оксиранового цикла по сложноэфирной связи без деструкции основной цепи молекулы [4, 5]. Из обзорной статьи [6] по этой проблеме становится очевидным, что нет единого варианта внедрения ЭГ в СЭГ. В зависимости от природы взаимодействующих соединений и условий проведения реакции внедрение может протекать по одному из направлений [6] (см. схему 1).

Цель настоящей работы – изучить механизм и особенности взаимодействия эпоксидной и сложноэфирной групп и установить, может ли эта реакция быть причиной самополимеризации диглицидиловых эфиров дикарбоновых кислот. Для исследований выбраны моделирующие указанные группы соединения пропилбензоат (ПБ) и фенилглицидиловый эфир (ФГЭ).

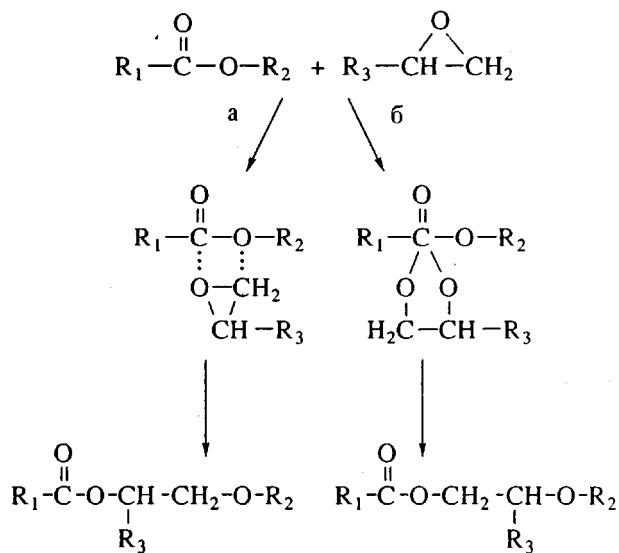


Схема 1

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПБ получали по общей методике синтеза и очистки сложных эфиров [7] (найдено: $n_D^{21.5} = 1.4976$; по лит. данным $n_D^{20.3} = 1.5000$). ФГЭ очищали по методике работы [5] (найдено титрованием [8]: [ЭГ] = 28.6%; вычислено: [ЭГ] = 28.67%).

Кинетику взаимодействия равномолярных количеств ПБ и ФГЭ изучали методом изотермической калориметрии на микрокалориметре ДАК-1-1А в температурном интервале 164 - 184°C.

Продукты реакции изучали методом ГПХ на приборе "Милихром-1" при $\lambda = 210$ нм; колонка "Silsorb SPH 600 Si" [9]; элюент диоксан, скорость элюирования 200 мкл/мин, концентрация проб 0.003 г/мл.

ИК-спектры образцов в виде раздавленной капли и таблеток с КВг снимали на приборе "Specord M-80".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общий вид кривой тепловыделения изучаемого процесса представлен на рис. 1а. Как видно, на начальном и конечном участках кривая характеризуется разными по форме экзотермическими пиками; между ними кривая имеет вид продолжительного плато. Кинетические кривые процесса взаимодействия ПБ - ФГЭ представлены на рис. 1б. По начальным скоростям была оценена энергия активации данного взаимодействия, которая составила 104 кДж/моль. В полностью прореагировавшей системе (после второго экзотермического пика на кривой тепловыделения (рис. 1а)) ФГЭ отсутствует, что было показано методами ГПХ, титрования, ИК-спектроскопии (отсутствие полос поглощения 915 и 870 cm^{-1} (δ_{c-c})). ПБ за время реакции прореагировал лишь на $1/4$ часть, что следует из анализа методом ГПХ. На основании данных по расходованию исходных веществ можно пред-

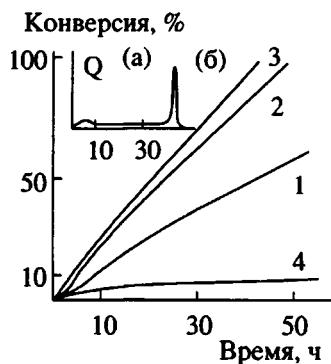


Рис. 1. Кривая тепловыделения в процессе взаимодействия ПБ-ФГЭ при 184°C (а) и калориметрические кинетические кривые взаимодействия ПБ-ФГЭ (б) при 164 (1), 174 (2), 184°C (3) и полимеризации ФГЭ при 184°C (4).

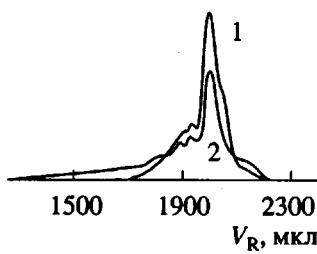
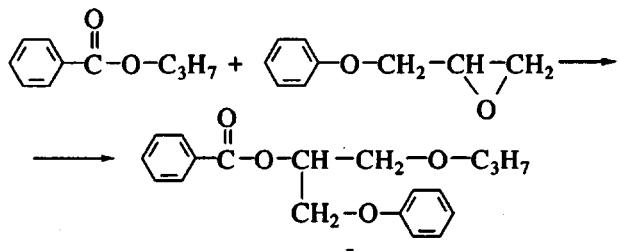
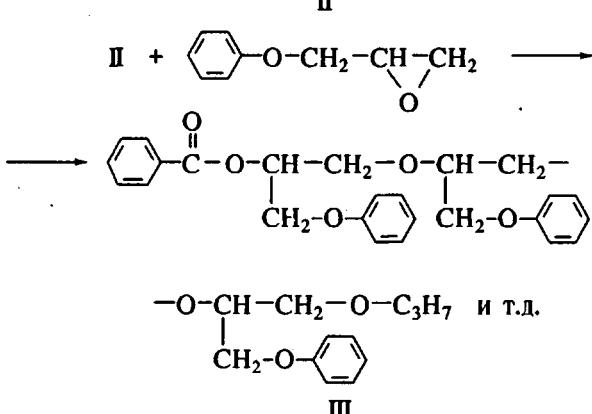
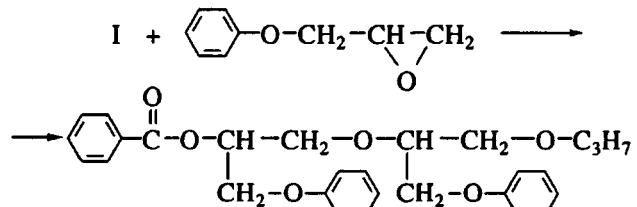


Рис. 2. Гель-проникающая хроматограмма выделенных продуктов реакции внедрения ЭГ в СЭГ до (1) и после (2) сильного тепловыделения в конце реакции.

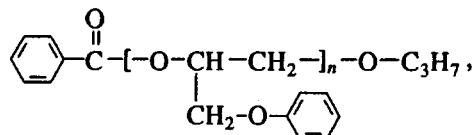
положить последовательность внедрения и состав конечных продуктов, отвечающие условиям проведения реакции. На начальном этапе происходит известное внедрение раскрывшихся по эпоксидному кольцу молекул ФГЭ в молекулы ПБ в стехиометрическом соотношении:



Последующее же внедрение ФГЭ происходит не в новые молекулы ПБ, а в уже образовавшийся продукт I, также по сложноэфирной связи, в результате чего происходит полимеризация продукта I



ГПХ-анализ показал (рис. 2), что конечные продукты являются олигомерами с разной степенью полимеризации. Исходя из указанного предположения о составе продуктов и на основании данных ГПХ-анализа была построена калибровочная зависимость в координатах $\lg M = f(V_R)$ (рис. 3). Точки удовлетворительно легли на прямую линию, что и подтвердило наше предположение о составе продуктов реакции, общая формула которых, таким образом,



где n – степень полимеризации, которая была определена на основании калибровочной зави-

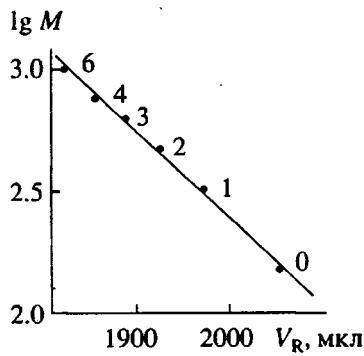


Рис. 3. Зависимость элюиентного объема различных фракций продуктов реакции внедрения от логарифма их MM при гель-хроматографировании: 0 - ФГЭ; 1 - 4, 6 - продукты внедрения с соответствующими значениями n .

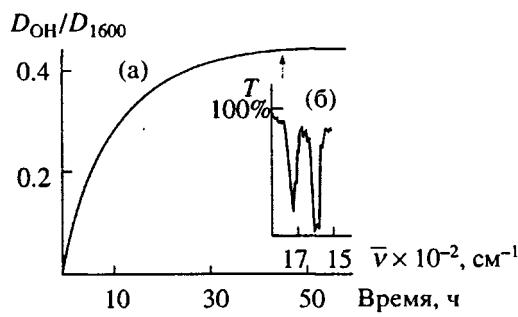


Рис. 4. Относительное изменение содержания OH -групп в реакционной системе при 184°C (а) и фрагмент ИК-спектра прореагированной смеси (б). Стрелкой обозначено место сильного тепловыделения.

симости $\lg M = f(V_R)$. Непосредственно перед сильным тепловыделением в конце реакции (рис. 1а) $n = 1 - 4$. Быстрое и сильное тепловыделение повлекло за собой количественное изменение в продуктах внедрения. На гель-проникающей хроматограмме (рис. 2) наблюдается увеличение доли высокомолекулярных продуктов (в области низких значений V_R), т.е. произошла дальнейшая полимеризация продуктов внедрения до $n = 6$. Качественных изменений в продуктах реакции в связи с сильным тепловым эффектом не наблюдалось. ИК-спектры продуктов реакции внедрения имеют ряд характерных полос поглощения: $1100 (\nu_{C-O-C})$, $1075 - 1020$, $1270 - 1200 (\nu_{Alk-O-Alk})$, 1720 см^{-1} ($\nu_{C=O}$ в $Ar-C=O-Alk$).

Кроме указанных полос поглощения, характерных для продуктов реакции внедрения, в спектре наблюдается поглощение в области OH - и $C=C$ -групп ($3500 - 3400, 1650, 1635 \text{ см}^{-1}$) (рис. 4). Вероятнее всего, параллельно с изучаемой реакцией протекает изомеризация ФГЭ с образованием OH - и $C=C$ -связей и его дальнейшая поли-

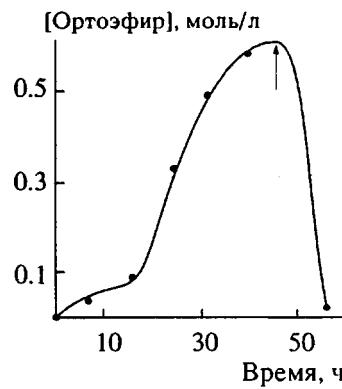


Рис. 5. Кинетическая кривая накопления осадка ортоэфира при 184°C . Стрелкой обозначено место сильного тепловыделения.

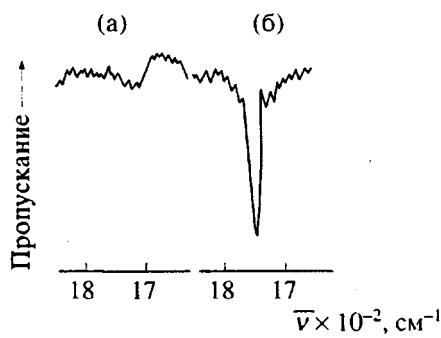
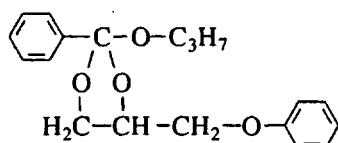


Рис. 6. Фрагмент ИК-спектра ортоэфира до сильного тепловыделения в конце реакции (а) и после перегруппировки в конце реакции (б).

меризация. Она, как известно [10, 11], возможна при наличии следов влаги в реакционной системе. Проведенные кинетические исследования показали, что полимеризация ФГЭ является побочной, медленной реакцией (рис. 1б, кривая 4). Возможные схемы полимеризации ФГЭ приведены в работе [12].

Как отмечено выше [6], на промежуточной стадии реакция внедрения ЭГ в СЭГ может протекать по альтернативным направлениям (схема 1, варианты а и б). В ходе изучаемого процесса удалось выделить белое кристаллическое вещество, которое выпадает в осадок только при понижении температуры реакционной смеси до комнатной. Кривая накопления осадка представлена на рис. 5. Видно, что накопление осадка происходит до сильного тепловыделения в конце реакции (рис. 1а), после которого резко уменьшается количество осадка. ГПХ показала, что осадок является индивидуальным веществом с $T_{пл} = 158 - 160^{\circ}\text{C}$. ИК-спектр его имеет полосы поглощения, характерные для конечных продуктов реакции внедрения, но поглощение в

области карбонильной группы отсутствует. Из этого можно заключить, что внедрение ЭГ в СЭГ в данном случае происходит по пути б (схема 1), и образующийся осадок является промежуточным продуктом реакции ПБ-ФГЭ – ортоэфиrom строения



Проведенный элементный анализ подтверждает состав ортоэфира. Найдено, %: C 72.12; H 7.26. Вычислено, %: C 72.6; H 7.01.

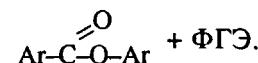
О возможности образования циклических ортоэфиров при взаимодействии эпоксидных соединений и сложных эфиров сообщается также в работе [13]. Резкое уменьшение количества ортоэфира (рис. 5) в конце реакции, которое совпадает с сильным экзотермическим всплеском, сопровождается появлением в ИК-спектре ортоэфира полосы поглощения карбонильной группы ($1740 - 1745 \text{ см}^{-1}$) (рис. 6) и увеличением доли низкомолекулярного продукта в конечных продуктах реакции внедрения, как это следует из кривой ГПХ (рис. 2). ГПХ-анализ осадка после сильного тепловыделения показал также, что ММ осадка не изменилась. Практически не изменились и другие характеристики осадка – температура плавления ($158 - 160^\circ\text{C}$) и элементный состав. Все приведенные выше данные показывают, что во время сильного тепловыделения в конце реакции происходит перегруппировка ортоэфира в конечный продукт с $n = 1$.

Таким образом, проведенные исследования показали, что взаимодействие ЭГ и СЭГ в данном случае характеризуется наличием медленных стадий (образование циклического ортоэфира, конечных олигомерных продуктов внедрения) и быстрых, связанных с сильным тепловыделением в конце реакции (перегруппировка ортоэфира, полимеризация продуктов внедрения до более высоких значений n). Процессы, вызывающие сильный экзотермический эффект в системе в конце реакции, остаются пока неясными и будут объектом наших дальнейших исследований. Изучаемое взаимодействие усложняется протека-

нием побочной реакции полимеризации ФГЭ. Установлено также, что модельная система



является более реакционноспособной, чем изученная ранее [4] система



Полученные данные показывают, что взаимодействие ЭГ и СЭГ необходимо учитывать при изучении самополимеризации диглицидиловых эфиров дикарбоновых кислот, особенно при повышенных температурах.

Авторы благодарят Г.А. Эстрину за помощь в интерпретации результатов ГПХ и их обсуждение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чиж Г.К. Дис. ... канд. хим. наук. Днепропетровск: Химико-технологический институт, 1972.
- Цукрук В.В., Гурьева Л.Л., Тарасов В.П., Шилов В.В., Ерофеев Л.Н., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 3. С. 168.
- Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Виноградова С.В., Николайчик В.И., Заборовская Е.Э., Булгакова И.А. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 9. С. 718.
- Komarova L.I., Salazkin S.N., Bulgakova I.A., Malaniya M.I. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. N. 7. P. 1643.
- Булгакова И.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983.
- Комарова Л.И., Салазкин С.Н., Выговский Я.С., Виноградова С.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 8. С. 1571.
- Препартивная органическая химия / Под ред. Вульфсона Н.С. М.; Л.: Химия, 1964.
- Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962.
- Эстрин Я.И., Рабец В.С., Грищук А.А. // Тез. докл. Всесоюз. школы-семинара по автоматизации химических исследований. Тбилиси, 1988. С. 106.
- Лидаржик М., Стары С., Млезива Й. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 11. С. 1748.
- Серокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Штейнпресс А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13. № 4. С. 747.
- Кущ П.П. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. С. 178.
- Meerwein H. // Angew. Chem. 1955. B. 67. S. 374.

An Investigation of the Interaction between Epoxy and Ester

S. A. Kosikhina, L. L. Gur'eva, P. P. Kushch, and B. A. Rozenberg

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia

Abstract – Interactions between epoxy and ester groups in a model system were studied using a number of methods, including isothermal calorimetry, gel-permeation chromatography, and IR spectroscopy. A mechanism is proposed describing the insertion of epoxy groups into the ester ones. The reaction is shown to result in the generation of oligomeric products via the formation of cyclic orthoester as an intermediate product.