

УДК 541.64:542.954:547.565

## АНАЛИЗ СОСТАВА ПРОДУКТОВ КОНДЕНСАЦИИ 4,4'-ИЗОПРОПИЛИДЕНБИСФЕНОЛА И ЭПИХЛОРГИДРИНА

© 1996 г. Д. Р. Меджитов, Л. Г. Шоде, Г. М. Цейтлин

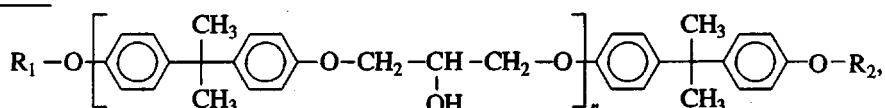
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 09.11.95 г.

Изучен состав продуктов гомогенной конденсации 4,4'-изопропилиденбисфенола и эпихлоргидрина, являющихся промежуточными продуктами при синтезе эпоксидиановых олигомеров. Показано, что при использовании высокоеффективной жидкостной хроматографии на силикагеле с применением элюента, не образующего водородных связей с гидроксильными группами олигомера, разделение компонентов смеси происходит за счет сорбции групп OH поверхностью неподвижной фазы.

Структуру эпоксидных диановых олигомеров в общем виде можно представить следующим образом:



где  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{---} \text{CH}_2 \text{---}$  – целевые функциональные группы и  $\text{R}_1, \text{R}_2 = \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}(\text{OH}) \text{---} \text{CH}_2 \text{X}$  – функциональные группы дефектных молекул ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ ).

Необходимость контроля процесса синтеза эпоксидных олигомеров с целью подавления побочных реакций требует выяснения состава образующихся продуктов в зависимости от условий синтеза.

Обычно взаимодействие 4,4'-изопропилиденбисфенола (дифенилолпропана, ДФП) и эпихлоргидрина (ЭХГ) проводят одно- или двухстадийным методами. В последнем случае на первой стадии синтез ведут с использованием в качестве катализатора либо веществ неосновного характера, в частности галогенидов щелочных металлов [1], четвертичного аммония [2, 3], либо применяют гидроокись натрия в количестве 1–7 мол. % в расчете на фенольные гидроксины ДФП. Вторая стадия реакции включает дегидрохлорирование получающихся хлоргидриновых эфиров ДФП гидроокисью натрия.

В настоящей работе изучен состав продуктов реакции поликонденсации ЭХГ с ДФП при катализе четвертичными аммониевыми солями (ЧАС).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакцию проводили в термостатируемом реакторе с магнитной мешалкой. Начальное отношение ЭХГ к ДФП варьировали в пределах 3–20

моль/моль. Концентрация катализатора (тетраэтиламмонийхлорида) была 0.1 моль/кг смеси.

Для анализа состава продуктов конденсации использовали хроматограф "Waters", колонка Nova-Pak Silica 5 $\mu$  3/150 мм. Состав растворителей (хлороформ–гексан) меняли во времени по линейному закону от 40 : 60 до 100% хлороформа в течение первых 20 мин, затем в течение 15 мин в качестве элюента использовали 100%-ный хлороформ. Скорость потока составляла 1 мл/мин. Применили УФ-детектор с длиной волны 280 нм. Олигомер вводили в виде 0.1%-ного раствора в хлороформе; объем пробы 20 мкл.

Состав продуктов, среднюю степень поликонденсации  $n$ , процентное содержание эпоксидных групп (ер) и хлора (Cl) рассчитывали по формулам

$$w_i = (S_i x_i M_i) / \sum (S_i x_i M_i)$$

$$n = \sum (S_i x_i M_i) / \sum (S_i x_i)$$

$$\text{ер} = \sum (W_i 43 n_{i,\text{ер}} / M_i)$$

$$\text{Cl} = \sum (W_i 35.5 n_{i,\text{Cl}} / M_i),$$

где  $w_i$  – массовая доля компонента в олигомере;  $S_i$  – площадь пика;  $x_i = 1/(n_i + 1)$ , где  $n_i$  – степень олигомеризации  $i$ -го продукта;  $M_i$  – молекулярная масса;  $n_{i,\text{Cl}}$ ,  $n_{i,\text{ер}}$  – количество атомов хлора и эпоксидных групп в молекуле.

Времена удерживания продуктов реакции приведены в табл. 1.

Таблица 1. Времена удерживания отдельных фрагментов эпоксидиановых олигомеров

Концевые группы		<i>n</i>	Время удерживания, мин
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		
		0	2.2
		0	7.1
		1	11.5
OH		0	13.9
		0	19
		1	22.5
		2	24.0
OH		0	24.8
		1	28.5
OH		3	29.4
OH	OH	0	32.5

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее широко применяемых методов определения состава эпоксидных олигомеров и промежуточных продуктов, получающихся при их синтезе, является жидкостная хроматография, включая хроматографию в критической области [4–11].

Последним методом удается определить компоненты с 15 различными типами функциональности. Метод хроматографии в критической области в сочетании с жидкостной хроматографией и ГПХ позволяет проводить анализ большого числа как низко-, так и высокомолекулярных эпоксидиановых олигомеров.

В настоящей работе изучена реакция поликонденсации ЭХГ с ДФП при катализе ЧАС. Реакцию проводили в избытке ЭХГ (более 3 моль ЭХГ на 1 моль ДФП). ЭХГ в данном случае выступает и в качестве растворителя. Было найдено, что получающиеся продукты представляют собой относительно низкомолекулярные вещества. Средняя степень поликонденсации не превышает 0.3. На рис. 1 приведена эксклюзационная хроматограмма

реакционной смеси. Видно, что в смеси присутствуют в основном мономерные хлоргидриновые и глицидиловые эфиры ДФП, а продукты поликонденсации содержатся в меньшем количестве.

Особенностью процессов, протекающих при конденсации ЭХГ с ДФП, катализируемой ЧАС, является отсутствие реакций гидролиза и алкоголиза. Это приводит к уменьшению количества возможных типов функциональности получающихся продуктов, что облегчает анализ реакционной смеси.

В литературе описано несколько методик по хроматографическому разделению эпоксидных олигомеров на нормальной фазе. В качестве элюентов было предложено использовать смесь неполярный углеводород–хлороформ–спирт, например изооктан–хлороформ–метанол [7] или гексан–хлороформ–изопропанол [8]. Предложена также система ТГФ–алифатический углеводород (гептан [6] или изооктан [9]).

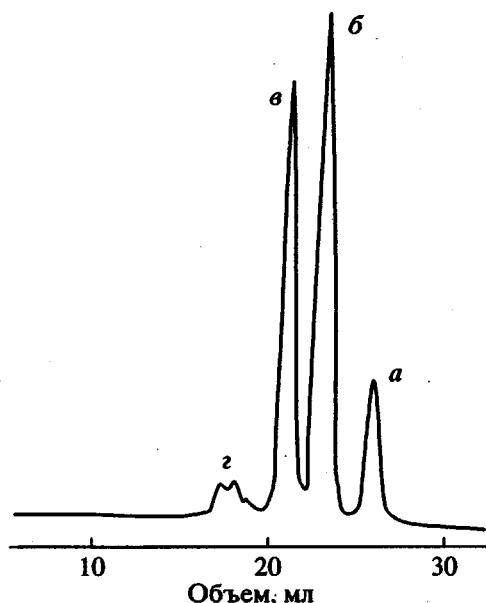
При использовании рассмотренных систем хроматографические пики распределяются на группы по степеням полимеризации, т.е. разделение компонентов происходит в основном за счет сорбции на силикагеле ароматических колец, входящих в макромолекулу олигомера; сорбция за счет концевых глицидиловых и хлоргидриновых групп оказывает меньшее влияние на разделение. При этом удается разделить олигомеры со следующими концевыми группами: две эпоксидные, две хлоргидриновые и одна хлоргидриновая – одна эпоксидная группа [6] и не удается разделить олигомеры, имеющие концевые фенольные и эпоксидные группы. Таким образом, видно, что при использовании элюентов, которые могут образовывать водородные связи с гидроксильными олигомерами (спирты, ТГФ), происходит подавление сорбции на силикагеле.

Для анализа эпоксидных олигомеров нами был использован метод анализа, основанный на высокоеффективной жидкостной хроматографии на силикагеле. Элюентом служила система растворителей хлороформ–гексан, не образующая водородных связей с олигомером.

Хроматограмма реакционной массы представлена на рис. 2. В данном случае разделение продуктов реакции происходит за счет адсорбции спиртовых гидроксильных групп олигомера на силикагеле; сорбция ароматических колец оказывает меньшее влияние на разделение.

Времена удерживания продуктов реакции в зависимости от числа гидроксильных групп в макромолекуле представлены ниже.

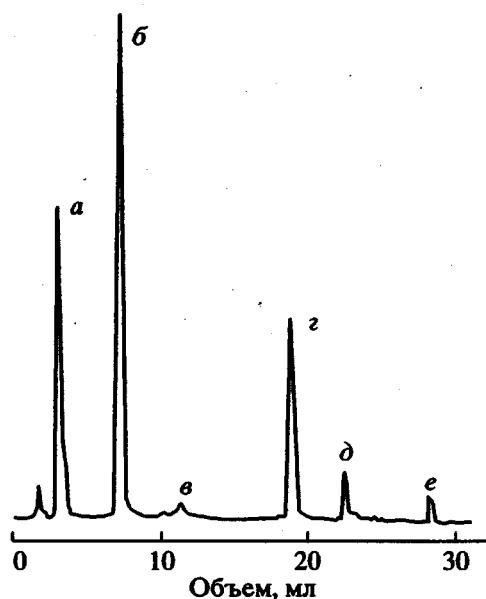
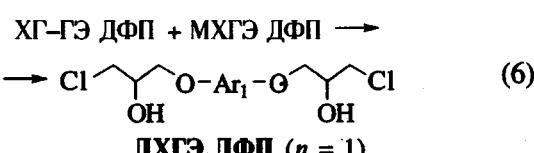
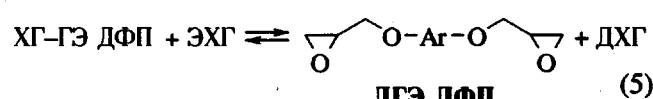
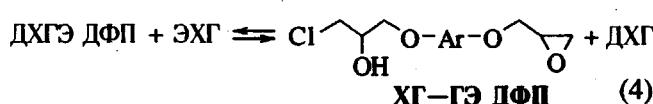
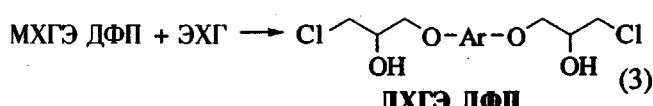
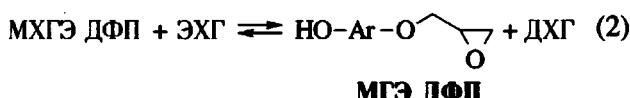
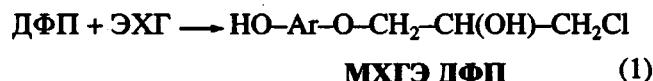
Количество гидроксильных групп	0	1	2	3	4
Диапазон времен удерживания, мин	0–4.5	4.5–14.0	14.0–25.0	25–29	>29



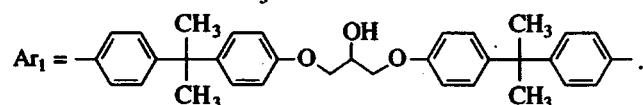
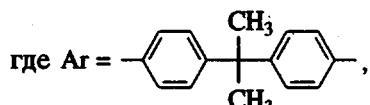
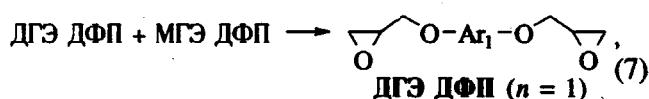
**Рис. 1.** ГПХ-хроматограмма реакционной смеси, свидетельствующая об образовании промежуточных продуктов при синтезе эпоксициановых олигомеров. ДГЭ ДФП (*a*), ХГ-ГЭ ДФП (*b*), ДХГЭ ДФП (*c*), олигомеры с  $n \geq 1$  (*d*, *e*).

Для продуктов с одинаковым числом гидроксильных групп время удерживания увеличивается с ростом ММ (т.е. с повышением числа дифенилолпропановых фрагментов в молекуле).

Протекающие при конденсации ДФП с ЭХГ реакции приведены на схеме



**Рис. 2.** Хроматограмма реакционной смеси в системе хлороформ-гексан. Начальное соотношение реагентов ЭХГ-ДФП = 8 моль/моль. *a* – ДГЭ ДФП, *b* – ХГ-ГЭ ДФП, *c* – ДГЭ ДФП ( $n = 1$ ), *d* – ДХГЭ ДФП, *e* – ХГ-ГЭ ДФП ( $n = 1$ ), *e* – ДХГЭ ДФП ( $n = 1$ ).



Кинетические кривые накопления продуктов реакции представлены на рис. 3. Видно, что в начальный момент происходит накопление продуктов моноприсоединения ЭХГ к ДФП, т.е. моногидридного эфира ДФП (МХГЭ ДФП, реакция (1)) и моноглицидилового эфира ДФП (МГЭ ДФП, реакция (2)), затем содержание монозамещенных продуктов падает.

Катализируемое щелочами присоединение эпихлоргидрина к ДФП проходит через образование хлоргидриновых эфиров ДФП. Хлоргидриновые эфиры взаимодействуют с избытком щелочи, что приводит к образованию глицидиловых эфиров ДФП. Авторы [12, 13] отмечают, что скорость дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров существенно превышает скорость их образования. С другой стороны, отмечается [14], что отношение констант скорости образования хлоргидриновых групп и их дегидрохлорирования при катализе гидроокисью натрия зависит от ус-

Таблица 2. Состав продуктов (мол. %) взаимодействия ЭХГ и ДФП при 80°C (отношение количества молей компонента к количеству молей олигомера), общее содержание функциональных групп в олигомере

Опыт, №	Начальное соотношение ЭХГ : ДФП, моль/моль	ДГЭ ДФП		ХГ-ГЭ ДФП		ДХГЭ ДФП		Содержание эпоксидных групп, мас. %	Содержание хлора, мас. %	Средняя степень поликонденсации <i>n</i>
		<i>n</i> = 0	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 0	<i>n</i> = 1	<i>n</i> = 0	<i>n</i> = 1			
1*	3.0	6.2	1.1	30.6	7.2	43.2	9.9	5.0	11.4	0.22
2	4.0	15.3	1.7	41.6	6.4	30.8	4.3	8.4	10	0.12
3	5.0	23	1.8	44.7	5.1	23.4	2	10.6	8.9	0.089
4	6.1	29.8	1.8	44.7	4.1	18.1	1.4	12.7	7.9	0.074
5	7.0	34.3	1.8	44.6	3.3	15.1	0.90	13.4	7.3	0.06
6	7.8	38.3	1.7	44.1	2.7	12.6	0.65	14.3	6.8	0.05
7	19.7	66.3	1.4	28.4	0.73	3.1	—	19.7	3.5	0.021

\* Найдены следующие концентрации олигомеров со степенью олигомеризации *n* = 2: 0.21 (ДГЭ ДФП), 0.40 (ХГ-ГЭ ДФП) и 1.32% (ДХГЭ). В остальных опытах эти продукты не обнаружены.

ловий проведения реакции, и в частности от соотношения фенольных групп и щелочи в реакционной смеси [15].

Реакция конденсации ДФП с эпихлоргидрином проводилась в присутствии катализатора, не являющегося основанием, поэтому превращение хлоргидриновых групп олигомера в глицидиловые происходило за счет обратимой реакции с эпихлоргидрином – реакции *транс*-эпоксидирования [16] (реакции (2), (4), (5)). При протекании

этой реакции образуется 1,3-дихлорпропанол-2 (дихлоргидрин глицерина, ДХГ). Нами было найдено, что количество ДХГ соответствует количеству прореагировавших хлоргидриновых групп. Анализ содержания ДХГ проводили по методике [17].

Из рис. 3 видно, что в исследуемой системе одновременно существуют олигомерные продукты с концевыми хлоргидриновыми и глицидиловыми группами. Это позволяет сделать вывод о том, что при катализе ЧАС скорость дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров за счет реакции *транс*-эпоксидирования сравнима со скоростью их образования. При проведении реакции конденсации до высокой (более 99%) степени конверсии фенольных гидроксильных групп основными компонентами реакционной смеси являются дихлоргидриновый (ДХГЭ ДФП), диглицидиловый (ДГЭ ДФП) и монохлоргидриновый–моноглицидиловый эфир ДФП (ХГ-ГЭ ДФП), получающиеся по реакциям (3)–(5). Соотношение между ними зависит от начального соотношения реагентов, и при увеличении начальной концентрации эпихлоргидрина в смеси увеличивается содержание компонентов с глицидиловыми группами за счет смещения вправо равновесия реакции *транс*-эпоксидирования. Степень конверсии хлоргидриновых групп в глицидиловые возрастает с 22 до 89% при увеличении начального отношения ЭХГ к ДФП с 3 до 20 моль/моль. Данные о составе реакционной смеси при высокой конверсии фенольных гидроксилов в зависимости от начального соотношения реагентов содержатся в табл. 2.

Образующиеся глицидиловые группы взаимодействуют с фенольными гидроксилами, что приводит к протеканию реакций роста цепи (реакции (6), (7)). Следует отметить, что продукты реакции роста цепи образуются после исчерпания свобод-

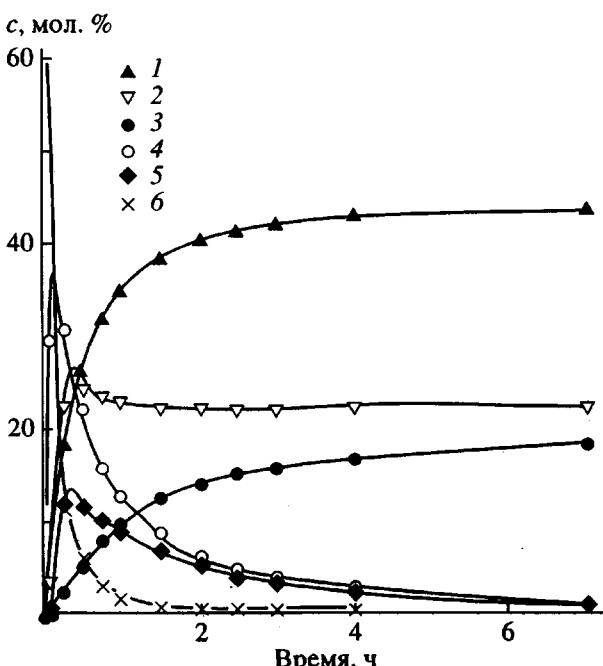


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов реакции ДФП с ЭХГ. Начальное соотношение реагентов ЭХГ : ДФП = 5 моль/моль,  $T = 80^\circ\text{C}$ . 1 – ХГ-ГЭ ДФП, 2 – ДХГЭ ДФП, 3 – ДГЭ ДФП, 4 – МХГЭ ДФП, 5 – МГЭ ДФП, 6 – ДФП.

ного ДФП в смеси (при этом общая конверсия фенольных гидроксильных групп не превышает 50%).

Доля продуктов поликонденсации невелика (2–20%) и уменьшается при увеличении начального отношения ЭХГ к ДФП. При высокой конверсии фенольных гидроксильных групп рост цепи прекращается.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гасанзаде В.Г. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 2. С. 96.
2. Renking N.H., Millington N.J. Pat. 2943096 USA. 1960.
3. Price H.P., McWhorter W.F. Pat. 3221032 USA. 1965.
4. Mestan S.A., Morris C.E. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. 1984. V. 24. P. 117.
5. Scheuing D.R. // J. Coatings Technology. 1985. V. 57. № 723. P. 47.
6. Маркевич М.А., Маслов В.А., Гроздов А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 854.
7. Schenc C., Kayen A.H.M. // Abstrs. 15th Fatipec Congr. Amsterdam, 1980. С. 185.
8. Hanus J., Krejcar V., Ulbrich V., Mandik L. // Plaste Kautsch. 1980. В. 27. № 2. С. 75.
9. Hagnauer G.L. // Polym. Compos. 1980. V. 2. P. 81.
10. Gorshkov A.V., Verenich S.S., Evreinov V.V., Entelis S.G. // Chromatographia. 1988. V. 26. P. 338.
11. Горшков А.В., Веренич С.С., Маркевич М.А., Петинов В.И., Евреинов В.В., Энтелис С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1878.
12. Fish W. // Chimia. 1966. В. 16. С. 66.
13. Oyangyen P., Williams R.J. // Polymer. 1992. V. 33. № 11. P. 2376.
14. Shode L.G., Tseitlin G.M. // Polymer Yearbook. V. XI / Ed. by Pethrik R.A. New York: Harwood acad. publ., 1994. P. 139.
15. Сорокин М.Ф., Финякин Л.Н., Шодэ Л.Г., Ногтева С.И., Кафаров В.В. // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 2. С. 321.
16. Bradley W., Forrest J., Stephenson O. // J. Chem. Soc. 1951. № 4. Р. 1589.
17. Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Лазарев Ю.В., Елин О.В., Владимиров С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. № 4. С. 48.

## Analysis of the Condensation Products of 4,4'-Isopropylidenebisphenol and Epichlorohydrin

D. R. Medzhitov, L. G. Shode, and G. M. Tseitlin

Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract**—The composition of the homogeneous condensation products was studied in a reaction between 4,4'-isopropylidenebisphenol and epichlorohydrin, the intermediates formed during the synthesis of bisphenol based oligomers. It is shown that HPLC separation of the products on a silica gel using an eluent forming no hydrogen bonds with hydroxy groups of the oligomer proceeds at the expense of OH group sorption by the fixed phase surface.