

УДК 547.54

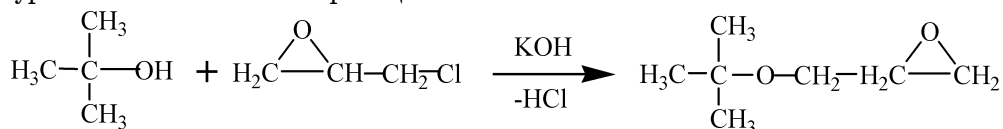
С. Н. Савин¹, Ю. Н. Пушкарёв², А. С. Кривоченко², Е. К. Каракаш²,
А. А. Дейнеко², О. А. Дужар²¹Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
ул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна²Одеський національний політехнічний університет, кафедра
органічних та фармацевтичних технологій
пр. Шевченко 1, кор. 7, Одеса, 65044, УкраїнаСИНТЕЗ І СВОЙСТВА 2-(ТРЕТ-БУТОКСИМЕТИЛ)ОКСИРАНА І
2-((2,6-ДИ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОКСИ)МЕТИЛ)ОКСИРАНА

Предложена методика синтеза модельных соединений 2-(*трет*-бутоксиметил)оксирана и 2-((2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксид)-метил)оксирана, для изучения эффективности отвердителей эпоксидных смол. Изучена кинетика реакции полученных соединений и эпоксидной смолы ЭД-20 при 50 °С с комплексом трифторида бора с диметиланилином.

Ключевые слова: эпоксидный, отверждение, кинетика.

Для изучения эффективности отвердителей в процессах отверждения эпоксидных смол целесообразно использовать модельные соединения, содержащие только одну функциональную группу, что позволяет избежать перехода процесса из кинетической в диффузионную область при увеличении вязкости системы и проводить процесс до глубоких стадий конверсии эпоксидных групп. В качестве эталона сравнения используют эпихлоргидрин (ЭХГ), например, при определении эпоксидного числа [1], но ЭХГ может вступать в реакцию не только по эпоксидной группе, но и за счёт атома хлора. Поэтому модельное соединение не должно содержать кроме эпоксидной группы другие активные фрагменты. В данной работе нами была поставлена задача исследовать в качестве таких соединений 2-(*трет*-бутоксиметил)оксиран (ТБГ) и 2-((2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфеноксид)-метил)оксиран (ГИ). Синтез ТБГ и ГИ проводили путём конденсации ЭХГ с соответствующими спиртами. Полученные продукты исследовали методом ИК спектроскопии на двухлучевом спектрофотометре SPECORD-75 IR и масс-спектроскопии на масс-спектрометре МХ-1321 (с прямым вводом образца, температура источника 220 °С), ионизацию проводили пучком электронов с энергией 70 эВ.

ТБГ получали по следующей методике: ЭХГ сушили над Na₂SO₄ (безв.), затем перегоняли при 38 °С и 5 мм. рт. ст.; *трет*-бутанол сушили над CaCl₂ и перегоняли при 84 °С. В плоскодонную коническую колбу объёмом 250 мл загружали ЭХГ в количестве 0,2 моль, *трет*-бутанол в количестве 0,2 моль и сухого КОН в количестве 0,2 моль. Синтез проводили при 60 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Процесс может быть описан следующим уравнением химической реакции:

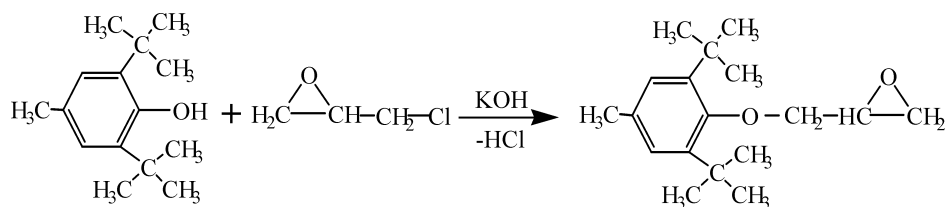


Затем продукт реакции отфильтровывали и перегоняли при 5 мм. рт. ст. в атмосфере азота, отбирая фракцию, кипящую при 42—44 °С. Выход составил 82 %. Полученный эфир представляет собой бесцветную жидкость (на свету желтеет в течение нескольких суток) со слабым характерным запахом, кипящую при 128—130 °С, показатель преломления $n_d^{20} = 1,4761$, плотность при 20 °С $d = 0,871$ г/см³.

На ИК спектре ТБГ наблюдаются следующие полосы поглощения (см⁻¹): 3386, 2968, 1628, 1425, 1472, 1360, 1204, 960, 920, 854, 746. Сравнивая с полосами поглощения ЭХГ (см⁻¹): 3032, 2994, 2920, 1474, 1428, 1392, 1260, 1132, 960, 924, 854, 746, можно отметить, что продукт не загрязнён остатками ЭХГ, а полосы в диапазоне 920—930 см⁻¹ и 850-890 см⁻¹ относятся к характеристическим для эпоксидных групп, что доказывает предполагаемую структуру ТБГ. Также появляется полоса 1204 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям связи —С—О— и является характеристической для простых эфиров [2].

На масс-спектре (рис. 1.) видно, что наиболее тяжёлые фрагменты имеют молярную массу 130 г/моль, что соответствует молярной массе ТБГ. Наиболее интенсивный пик $m/z = 61$ относится к иону $(\text{CH}_3\text{—O—C}\equiv\text{O})^+$, который образуется при электронном ударе групп простых эфиров, а пик $m/z = 43$ соответствует ионам $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{O}^+$, образованным из эпоксидных групп, по данным работы [3]. Пик ионов $m/z = 57$ можно отнести к структурным фрагментам $(\text{CH}_3)_3\text{C-}$, а наличие $m/z = 75$ ($\text{C}_4\text{H}_{11}\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2$), а $m/z = 87$ ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ или $\text{C}_3\text{H}_7\text{CO}_2$) и $m/z = 117$ ($\text{C}_7\text{H}_{17}\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2$) указывают на присутствие алифатических спиртов. Таким образом, на основании анализа данного масс-спектра можно утверждать что полученное вещество соответствует предполагаемой структуре.

ГИ получали по аналогичной методике. В плоскодонную коническую колбу объёмом 250 мл загружали ионол в количестве 0,1 моль, ЭХГ в количестве 0,12 моль и КОН в количестве 0,1 моль. Ионол растворяли в ЭХГ при комнатной температуре. Синтез проводили при 80 °С при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Процесс может быть описан следующим уравнением химической реакции:

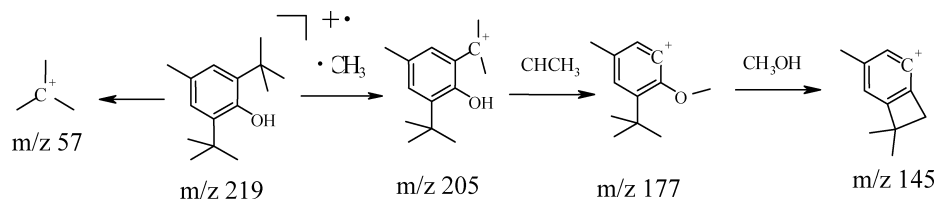


Затем в колбу добавляли 50 мл ацетона (в качестве растворителя). Полученный продукт отфильтровали при 50 °С. При попытке вакуумной перегонки происходит разложение полученного продукта (выше 120 °С), поэтому для очистки ацетон и остаток ЭХГ отгоняли при 5 мм. рт. ст. Выход составил 90 %. Полученный эфир представляет собой жёлтые игольчатые кристаллы, $T_{\text{пл}} = 46$ °С, плотность $d = 0,910$ г/см³ (80 °С).

На ИК-спектре ГИ наблюдаются следующие полосы поглощения (см⁻¹): 3608, 1752, 1600, 1428, 1360, 1228, 1146, 1110, 925, 886, 860, 766. Полосы в диапазоне 920—930 см⁻¹ и 850—890 см⁻¹ соответствуют наличию

эпоксидных групп, при этом характеристические для ЭХГ пики практически отсутствуют. Наблюдаются почти все полосы поглощения ионола, за исключением достаточно ярких 1392 и 1308 см^{-1} ; также появляется полоса 1360 см^{-1} , которая отсутствует в исходных компонентах и полоса 1228 см^{-1} , характерная для поглощения групп простых эфиров (1200 — 1250 см^{-1}) [2].

На масс-спектре (рис. 1) заметны следы осколочного иона с $m/z = 276$, что соответствует молярной массе ИГ. Наиболее сильный пик $m/z = 219$, соответствует иону ионола, для дальнейшей фрагментации которого можно предложить схему:



Последовательное отщепление частиц $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ и CH_3OH , сопровождающееся перегруппировкой метила к $\cdot\text{OH}$ группе приводит к образованию ионов с $m/z = 177$ и $m/z = 145$ соответственно. Еще одним направлением фрагментации представленного соединения является распад, ведущий к образованию интенсивных ионов третбутила $m/z = 57$. Кроме того, ион ионола образует димер с $m/z = 438$.

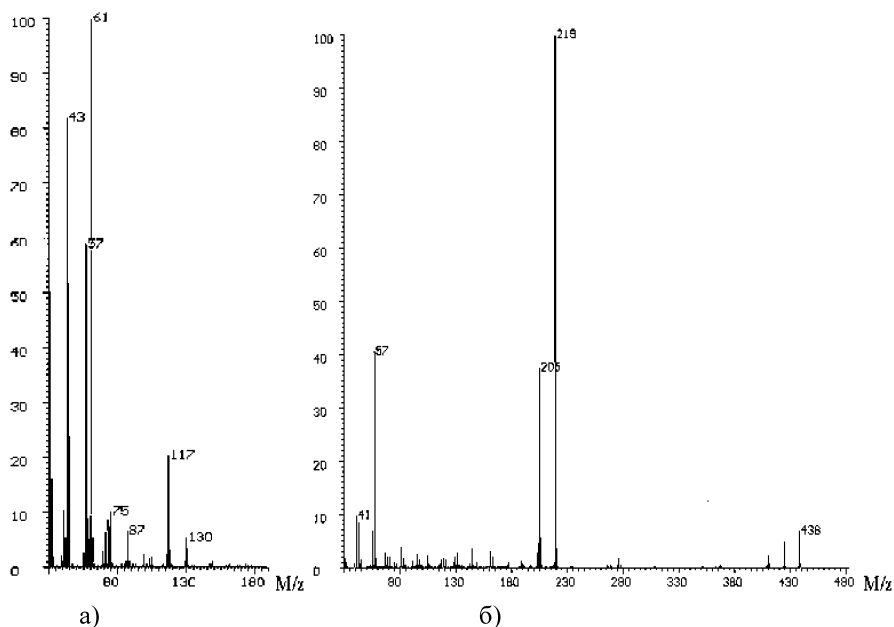


Рис. 1. Масс-спектры ИБГ (а) и ГИ (б)

Полученные эпоксины удобны для исследования эффективности отвердителей эпоксидных смол (ЭС). ТБГ, как менее вязкий, предпочтительнее ис-

пользовать при умеренных температурах в интервале 20—80 °С, а ГИ, как нелетучий, при 50—120 °С. Для сравнения с бифункциональными эпоксидами, изучили кинетику отверждения ТБГ и ГИ, а также эпоксиановой смолы ЭД-20 с комплексом BF_3 с диметиланилином растворённым в диэтиленгликоле 50 % масс. (производимый промышленностью отвердитель УП-605/Зр). Содержание отвердителя составляло 0,2 моль/л, температура 50 °С. Глубину отверждения определяли по эпоксидному числу, отбирая пробы в процессе реакции. Комплексы кислот Льюиса с ароматическими аминами являются активными отвердителями ЭС при температурах 40—120 °С для получения полимеров с высокими физико-механическими характеристиками [4]. Механизм отверждения сложный и многостадийный, описан в работе [4].

Как видно из экспериментальных данных (рис. 2), скорость конверсии эпоксидных групп возрастает в ряду: ТБГ > ГИ > ЭД-20. В отличие от бифункциональной эпоксидной смолы, вязкость системы при использовании модельных монофункциональных ТБГ и ГИ практически не изменяется на протяжении всего процесса, что позволяет избежать влияния диффузионного фактора при исследовании отвердителей ЭС.

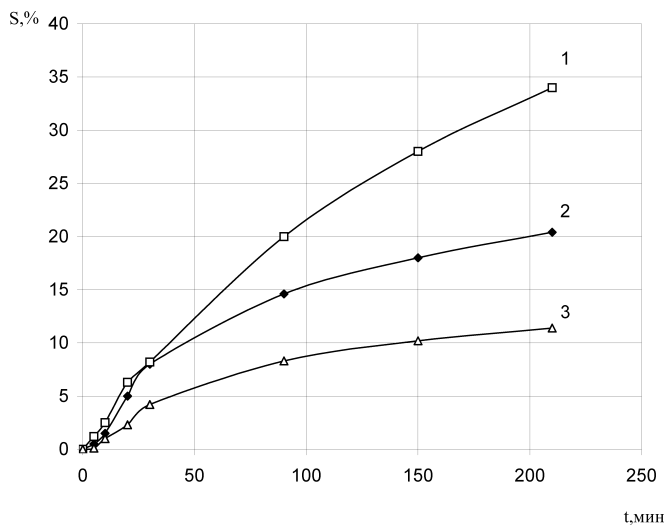


Рис. 2. Зависимость степени конверсии эпоксидных групп от времени ТБГ (1), ИГ (2) и ЭД-20 (3) в присутствии УП-605/Зр (0,2 моль/л) при 50 °С

Таким образом, по результатам работы можно сделать следующие выводы:

- конденсацией эпихлоргидрина с *трет*-бутанолом и ионолом в присутствии щелочи могут быть получены ТБГ и ИГ, соответственно;
- так как скорость конверсии эпоксидных групп в реакции BF_3 : $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ с ТБГ выше по сравнению с ИГ, то ТБГ возможно использовать для оценки отверждающей способности исследуемых веществ в интервале температур 20—80 °С; при более высоких температурах предпочтительнее использовать нелетучий ИГ.

- использование ТБГ и ИГ позволяет избежать влияния диффузионного фактора при исследовании кинетики реакции конверсии эпоксидных групп в присутствии отвердителей эпоксидных смол.

Литература:

1. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс: В 2 ч. Ч. 2. — М.: Высшая школа, 1977. — 264 с.
2. Браун Д., Флойд А., Сейнзбери М. Спектроскопия органических веществ. — М.: Мир, 1992. — 302 с.
3. Вульфсон Н. С., Заикин В. Г., Микая А. И. Масс-спектрометрия органических соединений. — М.: Химия, 1986. — 312 с.
4. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. — К.: Наукова думка, 1990. — 200 с.

**С. Н. Савин, Ю. М. Пушкарьов, А. С. Кривоченко, К. К. Каракаш,
А. А. Дейнеко, О. О. Дужар**

1. Одеський національний університет, кафедра загальної хімії та полімерів
вул. Дворянська 2, Одеса, 65082, Україна
2. Одеський національний політехнічний університет, кафедра органічних та
фармацевтичних технологій,
пр. Шевченка 1, кор. 7, Одеса, 65044, Україна

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ 2-(ТРЕТ-БУТОКСІМЕТИЛ)-ОКСИРАНА І 2-((2,6-ДІ-ТРЕТ-БУТИЛ-4-МЕТИЛФЕНОКСІ)МЕТИЛ)-ОКСИРАНА

Резюме

Запропоновано методику синтеза модельних сполук 2-(трет-бутоксиметил)оксирана і 2-((2,6-ді-трет-бутил-4-метилфеноксі)-метил)оксирана, для визначення ефективності отверджувачів в процесах відтвердження эпоксидних смол. Досліджено кінетику реакції отриманих сполук та эпоксидної смоли ЕД-20 при 50 °С з комплексом трифторида бору с диметиланіліном у середовищі діетиленгликоля.

Ключові слова: эпоксидний, відтвердження, кінетика.

**S. Savin, U. Pushkariov, A. Krivochenko, K. Karakash, A. Deineko,
O. Duzhar**

1. Odessa National University, Departmen of General Chemistry and Polymers,
Dvoryanska St. 2, Odessa, 65082, Ukraine
2. Odessa National Politechnical University, Departmen of organic and
pharmacologic technology
Shevchenko St. 1, k. 7, Odessa, 65044, Ukraine

SYNTHESIS AND PROPERTIES 2-(TRET-BUTOXIMETIL) OXIRANE AND 2-((2,6-DI-TRET-BUTIL-4-METILPH ENOXI)-METIL) OXIRANE

Summury

The method of synthetic of model compound of 2-(tret-butoxymethyl) oxirane and 2-((2,6-di-tret-butyl-4-methyl enoxi)-methyl) oxirane is proposed for study of effectivity hardened compound in the processes of hot-setting for epoxy resins. Kinetics conversion of the got compounds and epoxy resin ED-20 was studied at 50 °C with the complex of the BF_3 with a dimethylaniline in the medium of diethyenglikol

Key words: epoxy, hardened, kinetic