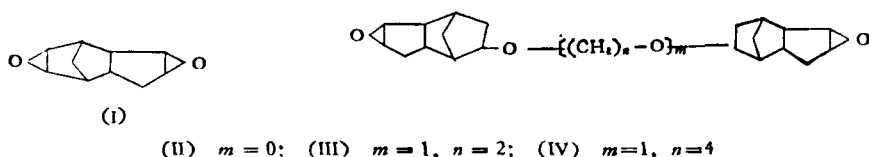


双(环氧四氢双环戊二烯)醚及其 二醇醚的合成和固化*

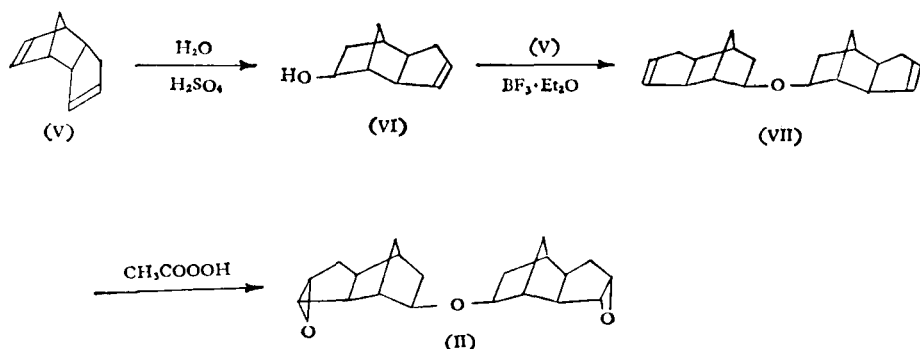
黄志镗 陈根座 邓先模**

(中国科学院化学研究所)

双环氧化双环戊二烯(I)用酸酐及醇固化后所得的塑料在高温下具有良好的机械性能^[1,2]。但它是高熔点的固体,应用时很不方便;此外,它的二个环氧基的反应性能不一样,在环戊烷环上的环氧基要比双环[2,2,1]庚烷环上的环氧基易于反应^[3]。为了保持双环氧化双环戊二烯固化后所得塑料在高温下的优良性能,及其在环戊烷环上环氧基的活泼性,我们合成了双(环氧四氢双环戊二烯)醚(II)及其乙二醇醚(III)和丁二醇醚(IV),并初步研究了它们的凝胶化速度和固化后所得塑料的热机性能。(II)及(III)的合成和固化在文献中曾分别有所报导^[4-10]。

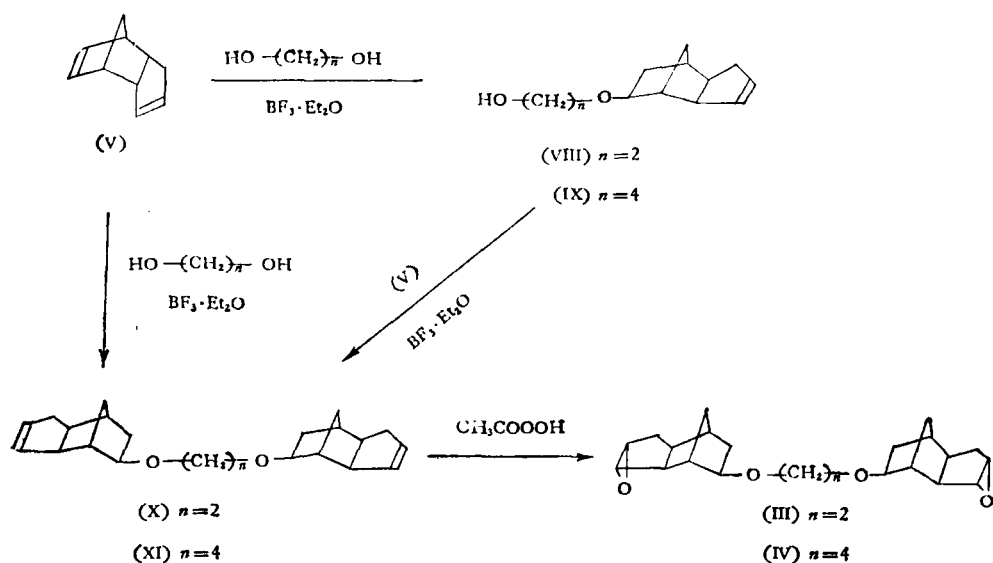


化合物(II)、(III)及(IV)的合成途径如下:

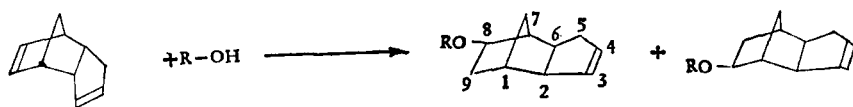


* 1978年3月16日收到。

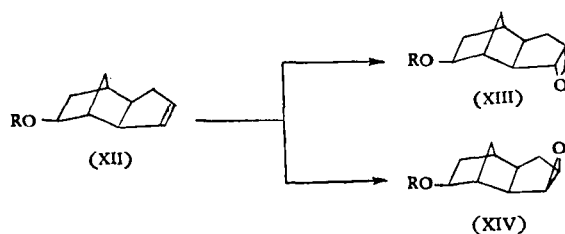
** 现在四川省化学研究所。



双烯醚(VII)的合成系使双环戊二烯与水加成,先生成烯醇(VI),然后再与双环戊二烯加成制得。双烯醚(X)及(XI)的合成,可用2克分子双环戊二烯与1克分子二醇直接加成得到;或用1克分子双环戊二烯与1克分子二醇加成先得醚醇(VIII)及(IX),然后再与双环戊二烯加成制得。所用的原料双环戊二烯(V)系内式(endo-)构型,但它在酸或Lewis酸催化下与水或醇加成,则发生重排反应而得到外式(exo-)构型的产物^[11],因此按上述途径所制得的(II)~(IV)及其中间产物(VI)~(XI)中的环戊烷(或环戊烯)环皆是外式构型。(V)与水或醇加成可得8或9位取代的衍生物,要确定这个取代位置较为困难,而实际上得到的产物很可能是两者的混合物,我们亦未予以分离。



双烯醚(VII)、(X)及(XI)在苯溶液中与约45%的过醋酸作用,皆能分别顺利地环氧化为双环氧化合物(II)、(III)及(IV),其中(III)是固体,而(II)及(IV)皆为液体。外式二氢双环戊二烯衍生物(XII)可以生成如下二种构型的环氧化合物:



Dobinson 等^[6]认为从(XII)生成(XIII)或(XIV)取决于环氧化的方法,用过有机酸氧化则生

成(XIII),因此我们所得的(II)、(III)及(IV)中的环氧基亦具有如(XIII)的构型。

双环氧化合物(II)一(IV)皆不能被胺类如二乙烯基三胺所固化,而能被酸酐和具有活泼氢的化合物如甘油所组成的混合固化剂或者酸所固化,这与双环氧化双环戊二烯的固化是一致的^[2]。

应用不同的固化剂及改变用量,测定了双环氧化合物(II)一(IV)在160℃的凝胶时间,结果如下表所示。并引用双环氧化双环戊二烯(I)凝胶时间的数据^[2],以作比较。

从表中可以看出,以酸酐和甘油为固化剂固化双环氧化合物(II),在甘油用量固定时,随着酸酐用量增多,凝胶时间随着缩短;而固定酸酐用量时,则凝胶时间随着甘油用量的增多而缩短。这与双环氧化双环戊二烯(I)的固化规律是一致的。

酸酐或酸		甘油用量*, 克分子	凝胶时间,分,(160℃测定)			
名 称	用量*,克分子		(II)	(III)	(IV)	(I)**
邻苯二甲酸酐	1	0.2	16.0	25.0	30.5	21.1
	1.5	0.2	15.8			
	2.0	0.2	11.0	15.5	16.1	
	3.0	0.2	9.8			
	2.0	0.1	15.2			
	2.0	0.3	9.5			
	2.0	0.4	8.6			
邻苯二甲酸	0.5	—	3.2	8.0	10.5	
	1.0	—	2.3	5.6	8.7	
	1.5	—	1.1			
顺丁烯二酸酐	1	0.2	8.3	15.0	21.5	23.5
	1.5	0.2	6.4			
	2.0	0.2	4.0	8.1	8.8	9.1
	3.0	0.2	1.2			8.6
	2.0	0.1	3.6			14.5
	2.0	0.3	1.0			9.6
	2.0	0.4	0.9			
顺丁烯二酸	0.5	—	1.8	4.7	7.0	
	1.0	—	0.4	0.8	5.0	
	2.0	—	0.25			

* 按每克分子双环氧化合物的用量计。

** 数据引自文献[2]。

比较双环氧化合物(II)、(III)及(IV)的凝胶时间,可明显看出,在使用同样固化剂及相同配比时,随着氢化双环戊二烯环间碳原子数目的增多,凝胶时间亦随着增长。但在采用相同的固化剂时,它们的凝胶速度皆要比双环氧化双环戊二烯(I)快。这个事实进一步证实了在双环氧化合物(II)一(IV)中,二个环氧基皆处在环戊烷环上,具有较大的活性,而在(I)中仅有一个环氧基处在环戊烷环上,而另一个处在双环[2、2、1]庚烷环上的环氧基是不活泼的。

从表中尚可看出,用单独二酸作为固化剂时,皆比相应的酸酐加甘油作为固化剂时的凝胶时间短。这说明用酸作为固化剂时,直接即能与环氧基作用而进行固化,而用酸酐为

固化剂时,必须先与醇作用使酸酐酯化并同时形成酸,然后与环氧基作用,因此凝胶速度即较慢。用二酸作为固化剂制备铸塑料时,会产生气泡,不能获得外观良好的铸塑料。

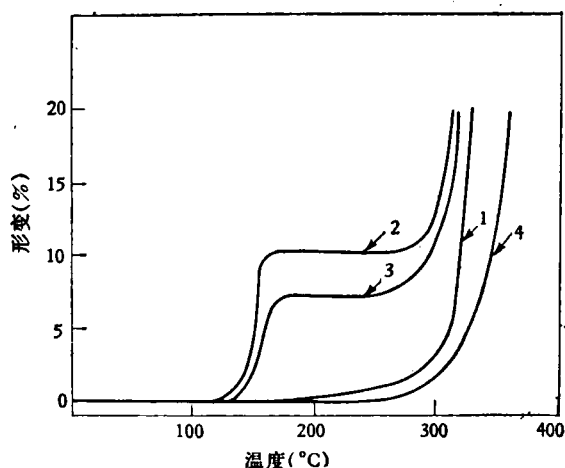


图1 以顺丁烯二酸酐加甘油为固化剂所得塑料的温度形变曲线
双环氧化合物:酸酐:甘油=1:1:0.2
1——II, 2——III, 3——IV, 4——I.

没有碳链,链节较为僵硬之故。从图2亦可看出,以邻苯二甲酸酐和甘油作固化剂时亦得相似的结果,不过从(II)所得的铸塑料亦出现玻璃化转变,但其玻璃化转变温度远高于从(III)及(IV)所得的铸塑料。比较图1及图2的结果,用顺丁烯二酸酐或邻苯二甲酸酐加甘油为固化剂,对(III)及(IV)而言,玻璃化转变温度皆是相接近的;但对(II)即有较大的差别,用顺丁烯二酸酐和甘油固化时具有较好的热机性能,这个情况相似于双环氧化双环戊二烯(I)^[2]。

固化双环氧化合物(II)时,改变酸酐用量所得的铸塑料的温度形变曲线见图3。从图中可以看出,每克分子(II)用1克分子酸酐固化时所得铸塑料比用2克分子固化时具有较高的玻璃化转变温度。环氧化合物与酸酐作用时,理论上每个环氧基应消耗1克分子酸酐,双环氧化合物(II)应消耗2克分子酸酐,但用2克分子酸酐固化时,玻璃化转变温度反而较低,说明(II)在固化过程中,除成酯键交联外,成醚键交联亦起作用。

从上述结果看来,在双环氧化合物(II)一(IV)中,以双环氧化合物(II)所得铸塑料的热机性能较好,而与从双环氧化双环戊二烯(I)所得的铸塑料很接近。但将(II)与(I)相比较,它在常温下为液体,不如(I)是高熔点固体,而凝胶速度亦较快,因此它在实际应用上

以顺丁烯二酸酐或邻苯二甲酸酐加甘油作为双环氧化合物(II)一(IV)的固化剂,皆能得到外观良好的铸塑料。测定了它们的温度形变曲线,结果见图1及图2,在图1中并与双环氧化双环戊二烯(I)作比较。

从图1中可以看出,以顺丁烯二酸酐和甘油作固化剂时,由双环氧化合物(III)及(IV)所得铸塑料的玻璃化转变温度是接近的,但由双环氧化合物(II)所得的铸塑料在分解温度以前并不出现玻璃化转变,相似于双环氧化双环戊二烯(I),这是由于在(II)中氢化双环戊二烯环间仅有一个醚键,

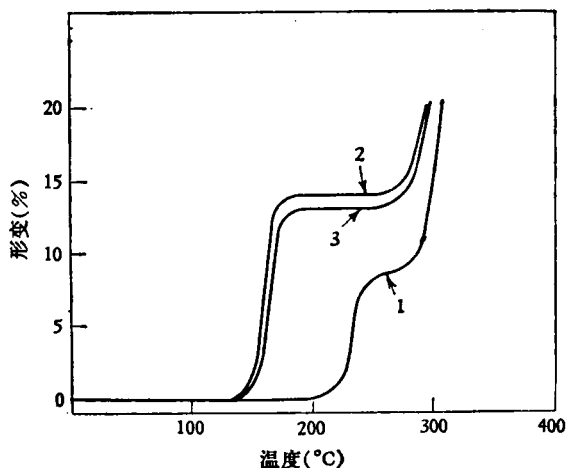
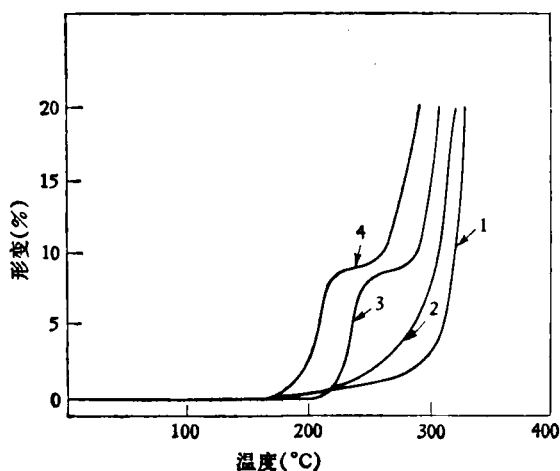


图2 以邻苯二甲酸酐加甘油为固化剂所得塑料的温度形变曲线
双环氧化合物:酸酐:甘油=1:1:0.2
1——II, 2——III, 3——IV.

是有它的优点的。

图3 改变酸酐用量所得塑料的温度变形曲线

- 1——II: 顺丁烯二酸酐: 甘油=1:1:0.2,
2——II: 顺丁烯二酸酐: 甘油=1:2:0.2,
3——II: 邻苯二甲酸酐: 甘油=1:1:0.2,
4——II: 邻苯二甲酸酐: 甘油=1:2:0.2.



实 验 部 分

二氢双环二烯醇(VI)

按照 Bruson 等^[12]的方法合成。用 198 克(V)与 600 克 25% 的硫酸作用, 可得 (VI) 185 克, 产率 82%, 沸点 102—104°C/7 毫米, n_D^{25} 1.5246, d_4^{25} 1.0775。文献记载, 沸点 102—104°C/7 毫米, n_D^{25} 1.5246, d_4^{25} 1.0773。

双(二氢双环戊二烯)醚(VII)

按照 Bruson 等^[12]的方法合成。用 75 克(VI)与 66 克(V)在 7.5 克三氟化硼乙醚复合物催化下, 于 70°C 下反应 6 小时, 得 (VII) 63 克, 产率 45%, 沸点 185—188°C/3 毫米, n_D^{25} 1.5388, d_4^{25} 1.0833。文献记载, 沸点 185—188°C/3 毫米, n_D^{25} 1.5372, d_4^{25} 1.077。

双(环氧四氢双环戊二烯)醚(II)

于装有搅拌器、滴液漏斗、温度计及回流冷凝管的四颈烧瓶中, 放置 141 克(VII)及等重的苯, 冷至 20°C, 在搅拌下在 30 分钟内滴加预先用醋酸钠中和过的 45% 过醋酸 186 克, 然后在 20—25°C 搅拌 45 分钟, 再在 30—35°C 搅拌 1 小时。分出苯层, 依次用水、饱和氯化钠溶液及水洗涤, 以无水硫酸钠干燥, 蒸去溶剂, 减压蒸馏得(II)143 克, 产率 91%, 为无色液体。沸点 255°C/4 毫米, n_D^{25} 1.5366, d_4^{25} 1.1807; MR_D : 计算值 83.00, 实验值 83.22。用溴化氢-醋酸法分析环氧基氧的含量为 9.99%, 为理论值的 98.03%。

分析: $C_{20}H_{26}O_3$

计算值%: C, 76.40; H, 8.33

实验值%: C, 76.59, 76.66; H, 8.32, 8.25

二氢双环戊二烯乙二醇单醚(VIII)

在四颈烧瓶中放置 (V) 140 克, 搅拌升温至 70°C, 滴加 23.2 克乙二醇与 2.54 克三氟化硼乙醚复合物的混合物。反应物在约 95°C 作用 6 小时, 然后依次用水、10% 碳酸钠溶液及水洗涤, 以无水硫酸钠干燥, 在二氧化碳气流下进行减压蒸馏, 收集 124—131°C/4 毫米馏份, 重 60 克, 产率 82%。重蒸一次, 沸点 129—131°C/4 毫米, n_D^{25} 1.5108, d_4^{25} 1.0841。文献记载^[13], 沸点 152—154°C/12 毫米, n_D^{25} 1.5105, d_4^{25} 1.0854。

双(二氢双环戊二烯)乙二醚(X)

从双环戊二烯与乙二醇合成: 参考 Bruson^[14]的方法。在四颈烧瓶中放置 70 克(V), 搅拌升温至 70℃, 在 30 分钟内滴加 11.6 克乙二醇与 1.27 克三氟化硼乙醚复合物的混合物, 然后在 100—110℃ 搅拌反应 5 小时。产物依次用水、碳酸钠溶液及水洗涤, 干燥, 在二氧化碳气流下减压蒸馏, 收集 218—222℃/4 毫米的馏份, 得(X)46 克, 产率 75.4%。重蒸一次, 沸点 219—220℃/4 毫米, n_D^{25} 1.5271, d_4^{25} 1.0782。文献记载, 沸点 209—210℃/2 毫米, n_D^{25} 1.5263, d_4^{25} 1.077。此外从反应产物中尚得(VIII)5 克, 沸点 129—131℃/4 毫米。

从双环戊二烯与(VIII)合成: 在四颈烧瓶中放置 78 克(VIII)与 3 克三氟化硼乙醚复合物, 在 120—125℃ 下滴加 85 克双环戊二烯, 然后继续反应 4 小时。得(X)117 克, 产率 83%, 沸点 219—220℃/4 毫米, n_D^{25} 1.5271, d_4^{25} 1.0782。

双(环氧四氢双环戊二烯)乙二醚(III)

合成方法同(II)。146.7 克(X)与 167.2 克 45% 过醋酸作用, 然后在减压下蒸去溶剂, 产物即结晶分出, 重 130.5 克, 产率 81%。先后用甲醇及石油醚复结晶, 熔点 132—135℃。用盐酸-丙酮法分析环氧基氧的含量为 8.66%, 为理论值的 97%。文献记载, 熔点 135℃^[4]; 145—148.5℃^[6]。

二氢双环戊二烯丁二醇单醚(IX)

于四颈烧瓶中放置 22.5 克 1,4-丁二醇与 1.25 克三氟化硼乙醚复合物, 在 120—125℃ 滴加 66 克(V), 然后在约 118℃ 继续反应 5 小时, 产物处理同(VIII)。得(IX)18.6 克, 产率 33%。沸点 164℃/4 毫米, n_D^{25} 1.5075, d_4^{25} 1.0493; MR_D : 计算值: 63.41, 实验值: 63.02。

分析: $C_{14}H_{22}O_2$

计算值%: C, 75.63; H, 9.97

实验值%: C, 75.71, 75.99; H, 9.87, 9.80。

双(二氢双环戊二烯)丁二醚(XI)

从双环戊二烯(V)与丁二醇合成: 在四颈烧瓶中放置 22.5 克 1,4-丁二醇与 1.7 克三氟化硼乙醚复合物, 在 120—125℃ 滴加 66 克(V), 然后在约 130℃ 继续反应 3 小时, 产物处理同(VIII)。得(XI)30 克, 产率 34%。沸点 230℃/4 毫米, n_D^{25} 1.5280, d_4^{25} 1.0632; MR_D : 计算值: 103.07, 实验值: 103.50。

分析: $C_{24}H_{34}O_2$

计算值%: C, 81.30; H, 9.67

实验值%: C, 81.61, 81.73; H, 9.64, 9.66

从双环戊二烯(V)与(IX)合成: 在四颈烧瓶中放置 11.1 克(IX)与 1 克三氟化硼乙醚复合物, 在 120℃ 滴加 33 克(V), 然后继续在 120—130℃ 反应 3 小时, 产物处理同(VIII)。得(XI)15 克, 产率 85%。沸点 230℃/4 毫米, n_D^{25} 1.5280。

双(环氧四氢双环戊二烯)丁二醚(IV)

合成方法同(II)。(XI)15 克与 19.5 克 40% 过醋酸在 35—40℃ 反应 2 小时, 产物经洗涤及干燥后, 在减压下除去溶剂。因产物沸点较高蒸馏时易于分解, 因而改用石油醚(30—60℃)抽提去未作用的(XI), 以进行纯化。经石油醚四次(每次用 20 毫升)回流抽提

后,用溴化氢-醋酸法测定产物的环氧基氧含量为 8.25%,为理论值的 99.5%。如此所得的产物为无色液体,重 15 克,产率 92%。 n_D^{25} 1.5212, d_4^{25} 1.1389; MR_D : 计算值 103.29, 实验值 103.33。

分析: $C_{24}H_{34}O_4$

计算值%: C, 74.58; H, 8.87

实验值%: C, 74.42, 74.39; H, 8.83, 8.71

凝胶时间的测定

在 160°C 的电热板上按常法测定。

铸塑料的制备

按一定配比在 80°C 互熔,倾入小试管中,依次在 80°C、120°C、130°C 及 140°C 各加热 2 小时,再在 160°C 加热 3 小时,200°C 加热 2.5 小时。

温度形变曲线的测定

同文献^[15]所用的方法。

摘 要

合成了双(环氧四氢双环戊二烯)醚(II)、双(环氧四氢双环戊二烯)乙二醚(III)及双(环氧四氢双环戊二烯)丁二醚(IV)。以酸酐和甘油为固化剂时,它们的凝胶速度的次序为(II) > (III) > (IV)。测定了由它们所得铸塑料的温度形变曲线,(III)与(IV)的热机性能相似,而(II)则优于(III)及(IV),而与双环氧化双环戊二烯接近。将(II)与双环氧化双环戊二烯比较,则(II)为液体,且具有较快的凝胶速度。

致谢: 由陈慧娥、曲冠英同志做元素分析,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] C. W. McGary, Jr., C. T. Patrick, Jr. and P. L. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1 (1963).
- [2] 邓先模,黄志镗, 高分子通讯, **6**, 317 (1964).
- [3] 邓先模,黄志镗, 即将发表。
- [4] W. D. Niederhauser, *U. S. P.*, 2543419; *C. A.*, **45**, 8038b (1951).
- [5] J. E. Koroly, *U. S. P.*, 2,609,357; *C. A.*, **47**, 912i (1953).
- [6] B. Dobinson et al., *Makromol. Chem.*, **59**, 82 (1963).
- [7] CIBA Ltd., Fr., 1,327,325; *C. A.*, **59**, 11422c (1963).
- [8] CIBA Ltd., Brit., 928,449; *C. A.*, **59**, 12760f (1963).
- [9] С. Л. Либина и др., *Пласт. Массы*, № 12, 15 (1965).
- [10] Hitachi Chem. Ind. Co., Ltd., Japan 19,693(66); *C. A.*, **66**, 65386n (1967).
- [11] D. D. Bartlett and A. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 6 (1946).
- [12] H. A. Bruson and T. W. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 723 (1945).
- [13] H. A. Bruson, *U. S. P.*, 2,393,609; *C. A.*, **40**, 3777^a (1946).
- [14] H. A. Bruson, *U. S. P.*, 2,393, 610; *C. A.*, **40**, 3777^a (1946).
- [15] 黄志镗,邓先模, 高分子通讯, **6**, 36 (1964).

THE SYNTHESIS AND CURE OF BIS (EPOXYTETRAHYDRO-DICYCLOPENTADIENYL) ETHER AND ITS GLYCOL ETHERS

Huang Chih-tang, Chen Gen-zuo and Deng Hsien-mu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Bis(epoxytetrahydrodicyclopentadienyl) ether (II), bis(epoxytetrahydrodicyclopentadienyl) ethylene glycol ether (III) and bis(epoxytetrahydrodicyclopentadienyl)-tetramethylene glycol ether (IV) were synthesized. These diepoxides can be cured with acid anhydride mixed with glycerol, the order of cure rate is: (II) > (III) > (IV). The temperature-deformation curves of casting from these diepoxides were determined, the thermo-mechanical property of casting from (III) was analogous to (IV), but both were inferior to (II). The thermo-mechanical property of casting from (II) was approximate to dicyclopentadiene dioxide, but it was liquid and cured with faster rate.