

羟甲基环氧树脂的“邻位效应”的探讨*

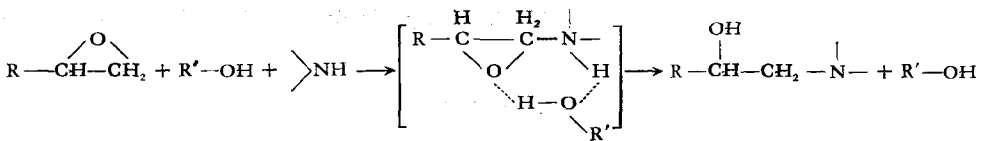
金士九 顾菊瑛
(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

邻位羟甲基环氧树脂由于在其缩水甘油醚基的邻位引入了羟甲基而使环氧基反应活性提高。本文合成了邻位和对位羟甲基苯基缩水甘油醚作为模型化合物,通过差热分析和红外光谱研究了它们与4,4'-二氨基二苯甲烷的反应,并对Schwarzer提出的“邻位效应”进行了探讨。

双酚A型环氧树脂机械强度高、耐化学药品性能好,粘结性能优,介电性能好,有广泛的用途。但双酚A型环氧树脂难于低温(4℃以下)固化。Lee等合成了多种环氧化合物也未能达此目的^[1]。Schwarzer^[2]合成了邻位羟甲基双酚A环氧树脂。因在缩水甘油醚基的邻位引入了羟甲基使环氧基反应速度提高10倍,能在低温下用胺类固化,他称之为“邻位效应”(Anchimeric Effect)。国内也合成了羟甲基环氧树脂,并用于快速固化胶粘剂等方面^[3,4]。

Schechter^[5], Smith^[6], Mika和Tanaka^[7]的研究表明在环氧树脂固化时羟基起到催化作用,他们提出环氧树脂固化的三分子过渡态反应机理:



其羟基催化作用的大小随羟基浓度和酸性的增加而提高^[8]。本文合成了邻位和对位取代的羟甲基苯基缩水甘油醚作为模型化合物,以此对羟甲基的“邻位效应”进行探讨。

实 验 部 分

实验方法:按文献[9]合成邻羟甲基苯酚(I);对-羟基苯甲醛溶于乙醇在0℃以下用NaBH₄的水溶液还原,经中和、乙醚萃取,再在苯-乙醇中重结晶得到纯的对羟甲基苯酚(II),经红外、核磁和碳氢分析鉴定,产物与预计结构相符。

(I)、(II)和苯酚用四乙基氯化铵作催化剂与环氧氯丙烷在70℃起醚化反应,用氢氧化钠闭环分别得到邻羟甲基苯基缩水甘油醚(III),对羟甲基苯基缩水甘油醚(IV)和苯

* 1983年9月16日收到。

基缩水甘油醚(V), 并用减压蒸馏提纯, 产物的分析结果见表 1。

表 1 缩水甘油醚的分析结果

化合物	元素分析						环氧值	
	计算		实测				计算	实测
	C%	H%	C%	H%	无机 Cl%	总 Cl%		
III	66.67	6.67	65.65	6.61	<0.3	0.88	0.555	0.514
IV	66.67	6.67	64.62	6.61	<0.3	0.81	0.555	0.500
V							0.661	0.66

差热分析: 国产 CDR-1 差动热分析仪, 样品量 10mg 左右, 氩气保护, 温速 5°C/分, 参比 Al_2O_3 。

红外光谱测定: 岛津 IR-430, 红外加热池, 恒温下在位测定环氧化合物与 4, 4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 等当量混合物的谱图, 以 $915cm^{-1}$ 环氧基吸收谱带的变化求环氧基团的表观转化率 α 。

结果与讨论

羟甲基苯基缩水甘油醚与 MDA 混合, 有可能发生两种反应: (a) 羟甲基的缩合反应; (b) MDA 的活泼氢与环氧基的加成开环反应。

邻位和对位羟甲基苯酚是酚醛树脂的中间体, 它们的羟甲基在一定条件下可发生缩合反应。化合物 I 和 II 差热分析结果见图 1。它们分别在 195°C 和 220°C 出现羟甲基缩合的放热峰。尖锐的吸热峰则是它们熔融所致。当酚基转化为缩水甘油醚基之后, 温度升到 250°C 以上也未见有放热现象, 说明醚化后羟甲基的反应活性已大为减弱, 以至不再发生缩合反应。(图 1 中 d, 50°C 左右的吸热峰是晶体的熔化, c, d, 高温区扁平的吸热峰是试样蒸发造成。)从羟甲基环氧化合物与 MDA 等当量混合物的差热分析结果可以看出在 150—280°C 之间并未出现放热峰, 即羟甲基在这样的条件下也未发生缩合反应。

从环氧化合物 (III)、(IV) 和 (V) 与等当量 MDA 混合后差热分析结果 (图 1) 中可以看到: 没有羟甲基取代时的放热峰为 160°C; 对位取代时为 110°C; 邻位取代时为 104°C, 羟甲基取代后放热峰是大大提前了, 有利于在较低温度下固化。这说明羟甲基的存在使环氧基开环速度大大提高, 而羟甲基的位置是在邻位还是对位影响则较小。

等当量的环氧化合物与 MDA 在红外加热池中恒温下在位测定环氧谱带的变化, 用

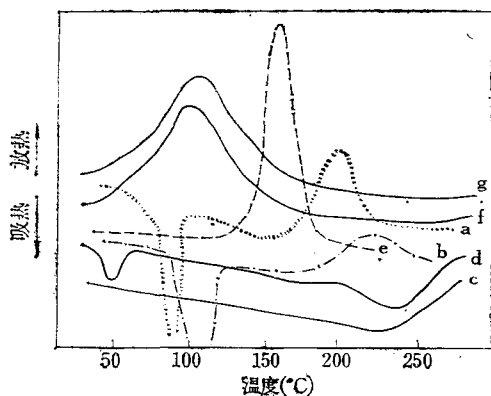


图 1 差热分析结果

试样: a. (I); b. (II); c. (III); d. (IV) e. (V)+MDA; f. (III) + MDA; g. (IV) + MDA

这种方法可以间隔几分钟测定一次，提高了测定相对反应速度的精度。测定的结果见图 2、3、4。以环氧基开环转化率 α -时间曲线中的最大斜率作为环氧-MDA 体系的表现反应速度，根据 Arrhenius 公式求得体系表现反应活化能 (图 5)。试验结果表明三个体系

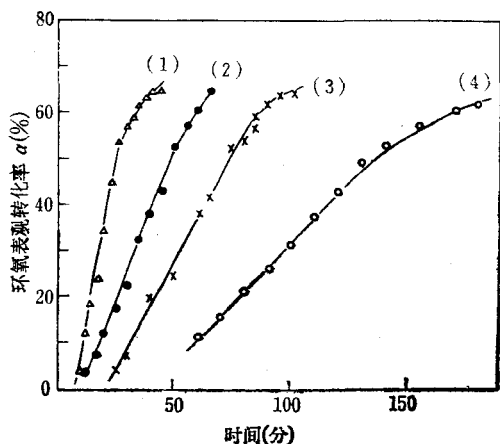


图 2 苯基缩水甘油醚 (V) 与 MDA 的反应
(1) 100°C; (2) 88.5°C; (3) 77.5°C; (4) 66.5°C

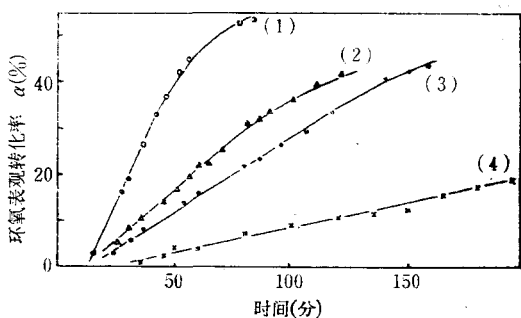


图 3 对羟基苯基缩水甘油醚 (IV) 与 MDA 的反应
(1) 51°C; (2) 30°C; (3) 27°C; (4) 15°C

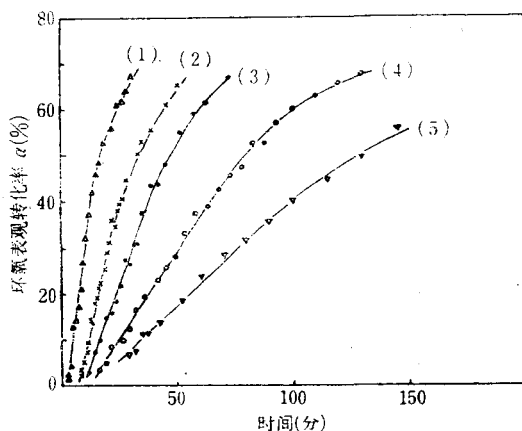


图 4 邻羟基苯基缩水甘油醚 (III) 与 MDA 的反应
(1) 51°C; (2) 45°C; (3) 44°C; (4) 28°C;
(5) 16°C

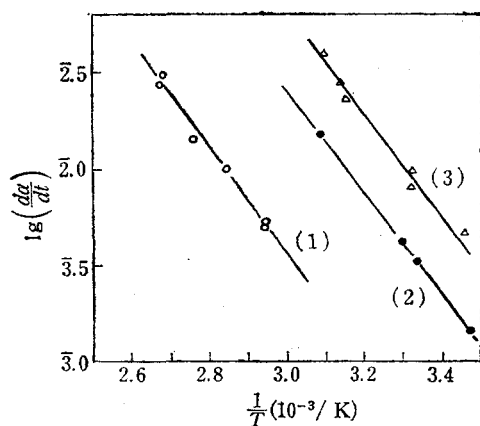


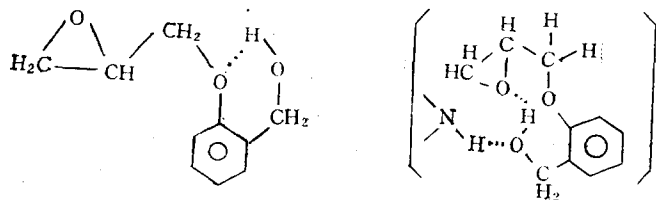
图 5 $\lg\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \frac{1}{T}$ 图

(1) (V)-MDA; (2) (IV)-MDA; (3) (III)-MDA

的表现反应活化能基本一致，都为 12.7 千卡/克分子，与双酚 A 环氧树脂-MDA 体系的表现反应活化能相同^[10]。化合物 (III)、(IV) 和 (V) 在同一温度与 MDA 的反应速度则不同，例如根据图 5 可以计算出在 23°C 时， $R_{(III)}=0.62\%/分$ ； $R_{(IV)}=0.25\%/分$ ； $R_{(V)}=0.03\%/分$ ；其相对反应速度比 $R_{(III)}:R_{(IV)}:R_{(V)}=20:8:1$ ，也就是说羟甲基取代后，环氧基开环速度至少提高了 7 倍，而邻位取代物 (III) 比对位取代物 (IV) 的环氧开环速度只提高到 2.5 倍。这说明环氧基开环速度的提高首先是因为羟基的存在，羟基催化了环氧基与胺的反应，其次才是它位置的影响。

邻位和对位羟甲基取代苯基缩水甘油醚(III和IV)之间环氧基开环速度的差异才是“邻位效应”。按羟基催化胺与环氧基的反应机理,(III)和(IV)都有羟基,都能形成三分子过渡态而催化环氧基反应,其酸性和浓度也相同,因此两者环氧基开环速度应没有大的差别。但(III)除三分子形成过渡态外,还有可能形成分子内氢键形成双分子过渡态(见图6),而IV就很难形成这种双分子过渡态;邻位羟甲基取代的(III)其羟基还可以与酚醚形成内氢键而组成六元环(对位取代的则不能生成这种内氢键)。由于这种内氢键使酚醚上氧的电子云密度减小,则环氧基上的电子云密度也随之发生偏移,有利于MDA的氮原子向环氧基上的碳原子进攻,致使环氧基开环活性增加。这些可能是造成“邻位效应”的原因。

邻位羟甲基取代物(III)与酚醚形成内氢键,可由红外光谱得到证明(图7)。在本体或浓溶液中,羟基形成缔合状态,谱带位于 3400cm^{-1} 。当用无水 CHCl_3 配成稀溶液时,对位羟甲基取代的(IV)绝大部分羟基都成为游离状态(羟基谱带移至 3610cm^{-1}),而同样浓度下的邻位取代的(III)虽有部分游离的羟基(3595cm^{-1}),但由氢键造成的羟基谱带 3420cm^{-1} 仍十分强,即使再加以稀释仍是如此,这就证明它确有分子内氢键存在。



邻羟甲基与酚醚基形成内氢键(III) 与胺形成双分子过渡态

图6 羟甲基在分子内形成内氢键使环氧基致活示意图

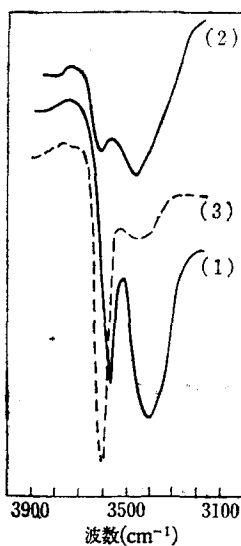


图7 稀无水 CHCl_3 溶液中(III)和(IV)的羟基红外吸收谱带

(1) (III) 0.078M/l ; (2) (III) 0.0078M/l (3) (IV) 0.078M/l

对位和邻位羟甲基苯基缩水甘油醚与 MDA 反应由分子中羟基起络合催化作用, 我们在这样的体系中加入 2 倍当量的苯酚, 观察环氧基表观转化率, 23°C 实验结果

$$R'_{(III)} = 1.22\% / \text{分}; R'_{(IV)} = 0.66\% / \text{分}.$$

由于苯酚酸性比苯甲醇要大得多, 苯酚浓度又是醇的 2 倍, 所以显然是苯酚起主要的催化作用, 因此环氧基反应速度是更快了. 可以设想, 如果 (III) 和 (IV) 与胺反应速度的差异仅是由于形成双分子过渡态的难易程度造成而没有邻位羟甲基与酚醚形成内氢键所引起的诱导作用, 则加入大量苯酚后 (III) 和 (IV) 与胺反应的速度应该变得相近. 如果仅有诱导作用而没有形成双分子过渡态, 则未加苯酚和加入苯酚, (III) 和 (IV) 与胺的反应速度的相对比值应维持不变. 实测在未加苯酚时 $R_{(III)}:R_{(IV)} = 2.5:1$, 加入苯酚后 $R'_{(III)}:R'_{(IV)} = 1.8:1$, 可见二者都可能是造成“邻位效应”的原因.

参 考 文 献

- [1] Cupples, A. L., Lee, H. and Stoffey, D. G., in "Epoxy Resins" (Gould, R. E., Editor), American Chemical Society, 1970, p. 173.
- [2] Schwarzer, C. G., 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Division, SPI, 1970, 3-A.
- [3] 中国科学院化学研究所工作报告: “羟甲基环氧树脂的合成及在室温固化胶粘剂中的应用”, 1971.
- [4] 晨光化学工业研究院工作报告: “速固化羟甲基环氧树脂-硫脲己二胺体系的合成及应用”, 1974.
- [5] Shecter, L., Wynstra, J. and Kurkijy, R. P., *Ind. Eng. Chem.*, 1956, 48(1), 94.
- [6] Smith, I. T., *Polymer*, 1961, 2, 95.
- [7] Tanaka, Y. and Mika, T. F., in "Epoxy Resins Chemistry and Technology" (May, C. A. and Tanaka, Y., Editors) Marcel Dekker, New York, 1973, p. 135.
- [8] Bowen, D. O. and Whiteside, R. C., in "Epoxy Resins" (Gould, R. F., Editor), American Chemical Society, 1970, p. 48.
- [9] 瀬户正二, 堀内光, 工化, 1954, 57, 689.
- [10] 金士九, 顾菊瑛, 高分子通讯, 1981(3), 206.

DISCUSSION OF "ANCHIMERIC EFFECT" OF HYDROXYMETHYL EPOXY RESIN

JIN Shijiu and CU Juying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

o- and *p*-Hydroxymethyl phenyl glycidyl ethers were synthesized as model compounds of hydroxymethyl diglycidyl ether bisphenol A type epoxy resin. It was reported to give more rapid cures at lower temperatures with amines for having a hydroxymethyl activating group. The reactions of these compounds with methylene dianiline (MDA) were investigated by means of DTA and IR for the discussion of "anchimeric effect" suggested by Schwarzer.