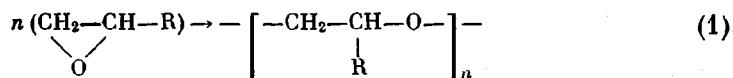


УДК 678.64:543

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА И ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ  
С ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

Л. Н. Пирожная

Одной из основных проблем, возникающих при изучении отверждения эпоксидных смол аминами, является механизм каталитического действия третичных аминов. Известно [1], что под влиянием третичных аминов происходит раскрытие  $\alpha$ -окисных циклов и образование простых эфирных связей



Кинетические исследования влияния различных факторов на этот процесс были выполнены преимущественно для растворов фенилглицидилового эфира (ФГЭ), используемого в качестве дифенилолпропановой эпоксидной смолы [2—4]. Несмотря на ценность полученных данных, следует отметить трудность учета влияния растворителя при перенесении наблюдаемых для модели закономерностей на механизм отверждения эпоксидной смолы. Представлялось интересным рассмотреть химизм и кинетику катализированной аминами полимеризации ФГЭ в массе и сопоставить их с соответствующими характеристиками процесса отверждения эпоксидной смолы. В качестве метода исследования была выбрана ИК-спектроскопия.

Экспериментальная часть

Исследована полимеризация ФГЭ в массе в интервале температур 20—150° в присутствии 10—50 мол.-% (относительно ФГЭ) третичных аминов: триэтиламина (ТЭА), диметилгексиламина (ДМГА) и диметилбензиламина (ДМБА). Отверждение смолы ЭД-5 в присутствии 10—50 мол.-% ДМБА проводили при 45°.

ФГЭ сушили над гидридом Са, разгоняли при пониженном давлении, отбирали фракции, не имеющие полос поглощения ОН-групп вблизи 3400  $\text{cm}^{-1}$  в слое 100 мк. Смола ЭД-5 — техническая, очистке не подвергали; содержание эпоксидных групп — 22 вес.-%, содержание гидроксильных групп 1 вес.-%. Амины\* сушили над КОН и разгоняли. 1-Фенокси-3-бутоксипропанол-2 получен\*\* присоединением *n*-бутинала к ФГЭ; содержание ОН-групп, определенное методом ацетилирования, соответствует теоретическому.

0,25 мл образцов ФГЭ с аминами нагревали в запаянных ампулах, емкостью 0,30 мл. Образцы смолы ЭД-5 с аминами нагревали непосредственно в кюветах для съемки спектров.

ИК-спектры образцов в виде пленок между пластинами NaCl получены в области 4000—650  $\text{cm}^{-1}$  на спектрометре Н-800 с призмой из NaCl; спектры образцов в слое 1 мм между стеклянными пластинами в области 4000—6000  $\text{cm}^{-1}$  получены на спектрометре ИКС-14 с призмой из LiF. Кинетические кривые распада эпоксидных групп рассчитаны по полосе 4500  $\text{cm}^{-1}$  [5], а также по отношению оптических плотностей поглощения эпоксидных групп при 915  $\text{cm}^{-1}$  и ароматических колец при 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Количество образующихся эфирных групп рассчитано по отношению оптических плотностей поглощения при 1110  $\text{cm}^{-1}$  в анализируемом образце и в полимере ФГЭ, полученном в присутствии метилата Na. Толщину образца учитывали по полосе 1590  $\text{cm}^{-1}$ .

\* ДМГА был любезно предоставлен Л. Г. Шодэ.

\*\* 1-Фенокси-3-бутоксипропанол-2 синтезирован Е. М. Бляхманом.

## Результаты и их обсуждение

Качественные изменения в ИК-спектрах поглощения ФГЭ и эпоксидной смолы в присутствии любого из рассмотренных третичных аминов одинаковы и соответствуют литературным данным: наряду с исчезновением полосы эпоксидных групп при  $915 \text{ см}^{-1}$  и ростом полосы групп С—О—С при  $1100 \text{ см}^{-1}$  [1] наблюдается появление поглощения гидроксильных групп в области  $3600\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$  и групп С=С при  $1665$  и  $1640 \text{ см}^{-1}$  [3]. Введение в ФГЭ спирта не влияет на характер спектральных изменений.

Раскрытие окисных колец. Кинетические кривые распада эпоксидных групп в ФГЭ и в ЭД-5 (рис. 1) S-образны, скорость процесса возрастает с повышением температуры и с увеличением концентрации амина. При одинаковом мольном соотношении амина и  $\alpha$ -окиси распад эпоксигрупп в смоле происходит быстрее, чем в ФГЭ. При введении в ФГЭ 1-фенокси-3-бутоксипропанола-2 (ФБП), моделирующего спиртовые группы смолы, в количестве, эквивалентном содержанию этих групп в ЭД-5, скорость процесса увеличивается и становится примерно равной максимальной скорости распада эпоксигрупп в смоле (рис. 1, б). В ФГЭ раскрытие окисных колец продолжается до полного их исчезновения, а в смоле вследствие нарастания вязкости реакция прекращается при значительном количестве остаточных эпоксидных групп. Рост температуры или увеличение доли амина в смоле понижает вязкость системы и приводят к более полному израсходованию эпоксидных групп. Таким образом, система ФГЭ + ФБП является хорошей моделью смолы ЭД-5, если рассматривать только линейные участки кинетических кривых.

Скорость распада эпоксидных групп ФГЭ при введении в него разных третичных аминов возрастает в порядке: ТЭА < ДМБА < ДМГА (рис. 2, а), в то время как по значениям  $pK_a$  амины располагаются в ряд: ДМБА (9,02) < ДМГА (10,10) < ТЭА (10,87). В молекулах ДМБА и ДМГА пространственные факторы заместителей примерно одинаковы [6], и большему значению основности соответствует большая реакционная способность. Относительно малая скорость раскрытия окисных колец в присутствии ТЭА в значительной степени может быть объяснена большей экранировкой атома N в этом соединении. Наряду с основностью и пространственными факторами, на реакционную способность аминов должно влиять их участие в побочных реакциях.

Образование простых эфирных связей. В ИК-спектрах продуктов превращения ФГЭ, полученных в разных условиях, при одинаковой конверсии окиси наблюдаются различия в интенсивности поглощения простых эфирных связей вблизи  $1100 \text{ см}^{-1}$ . По интенсивности этой полосы можно оценить содержание эфирных связей в продуктах превращения  $\alpha$ -окиси\*. За 100% было принято содержание эфирных групп в полимере

\* Эта оценка может оказаться несколько завышенной в результате образования других продуктов, поглащающих вблизи  $1100 \text{ см}^{-1}$ , например вторичных спиртов, и является правомерной, если спиртовых групп (у которых коэффициент поглощения в этой области ниже, чем у эфиров) образуется меньше, чем эфирных.

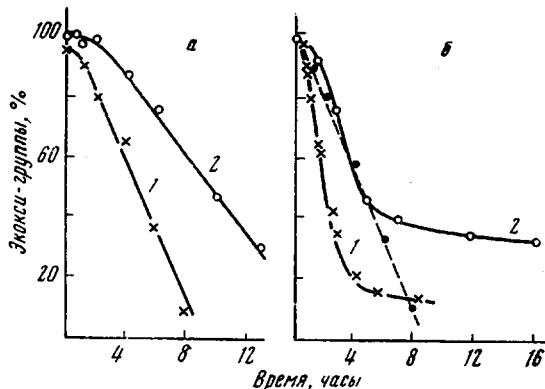
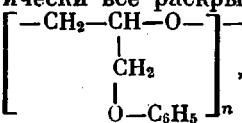


Рис. 1. Кинетические кривые исчертывания эпоксидных групп в системах ФГЭ + ДМБА (а) и ЭД-5 + ДМБА (б) при  $45^\circ$

Мольное соотношение: а — ФГЭ : ДМБА = 1 : 0,5 (1); 1 : 0,1 (2); б — ЭД-5 : ДМБА = 1 : 0,5 (1); 1 : 0,1 (2) (пунктирная кривая — модельная система ФГЭ : ДМБА : ФБП = 1 : 0,5 : 0,12)

ФГЭ, полученным в присутствии метилата  $\text{Na}$ , в котором по ИК-спектру и по литературным данным [4] практически все раскрывшиеся эпоксидные группы образуют полигликоль



где  $n$  обратно пропорционально концентрации катализатора. В присутствии третичных аминов ФГЭ переходит в олигомеры с  $n \leq 7$  [3, 4]. Необходимо было выяснить, насколько велико влияние числа звеньев в цепи на коэф-

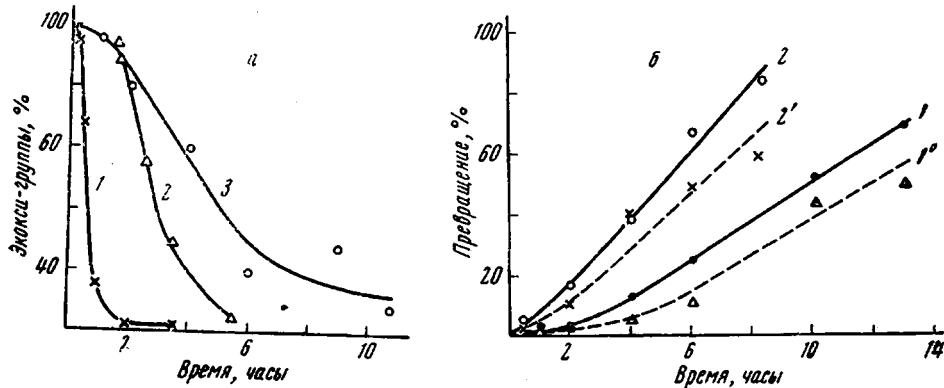


Рис. 2. Кинетические кривые исчерпывания эпоксидных групп (а) и образования простых эфирных связей (б):

а — ФГЭ в присутствии третичных аминов при 67°: 1 — ДМГА, 2 — ДМВА, 3 — ТЭА (мольное соотношение ФГЭ : амин = 1 : 0,1); б — ФГЭ + ДМВА при 45°: 1, 2 — конверсия эпоксидных групп, 1', 2' — образование эфирных связей (мольное соотношение ФГЭ : ДМВА = 1 : 0,1; 1, 2 — ФГЭ : ДМВА : ФБП = 1 : 0,1 : 0,12 (2))

фициент поглощения эфирных связей. Были получены ИК-спектры растворов в дихлорэтане три-, тетра- и полиэтиленгликолов, ди- и полипропиленгликолов. При различной форме полосы поглощения все эти соединения имеют близкие коэффициенты поглощения при  $1110 \text{ см}^{-1}$  в пересчете на одну эфирную связь (разброс величин не превышает 10%). В полученных в данной работе олигомерах при полимеризации в разных условиях (20—100°, концентрация аминов 10 и 50 мол. %) и на разных стадиях полимеризации форма полосы поглощения в районе  $1100$ — $1160 \text{ см}^{-1}$  изменяется незначительно и очень близка к форме полосы полимера ФГЭ, синтезированного в присутствии метилата  $\text{Na}$ . Расчет количества эфирных групп в продуктах реакции ФГЭ, содержащего ФБП, можно производить так же, как и для образца без спирта, поскольку при взаимодействии ФГЭ и ФБП образуются продукты такого же строения.

Полученные цифры показывают (таблица), что в рассмотренных условиях значительная часть окисных колец (тем большая, чем выше темпе-

#### Влияние условий полимеризации на содержание эфирных групп в продуктах превращения ФГЭ в присутствии третичных аминов в ФБН

Температура, °С	Амин, мол. %*	Начальная концентрация ФБП, мол. %*	Концентрация связей С—О—С в продуктах превращения ФГЭ **, %	Температура, °С	Амин, мол. %*	Начальная концентрация ФБП, мол. %*	Концентрация связей С—О—С в продуктах превращения ФГЭ **, %
20	ДМВА, 50	0	74	67	ТЭА, 10	0	77
45	» 10	0	70	67	ДМГА, 10	0	68
45	» 10	12	75	67	ДМВА, 10	0	71
55	ТЭА, 50	0	68	67	» 50	0	56
55	» 50	20	85	100	» 10	0	63

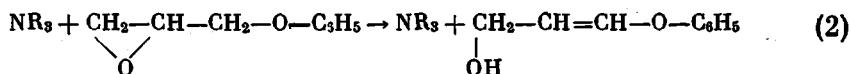
\* Концентрация амина и спирта по отношению к исходному количеству ФГЭ.

\*\* Концентрация простых эфирных связей по отношению к количеству прореагировавших эпоксидных групп.

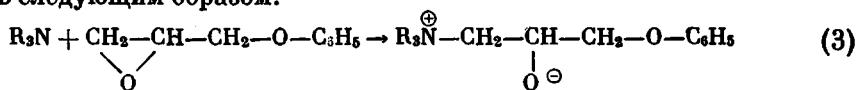
ратура), раскрываясь, не дает простых эфирных связей. Очевидно, эти молекулы ФГЭ переходят либо в концевые группы олигомера, либо в некоторые мономерные продукты. Из сопоставления кинетических кривых распада эпоксигрупп и накопления эфирных связей следует (рис. 2, б), что превращение эпоксигрупп в побочные продукты происходит в течение всего процесса. Выход побочных продуктов (при 67° и 10 мол. % катализатора) при введении в ФГЭ различных аминов возрастает в ряду: ТЭА < ДМБА < ДМГА, совпадающем с рядом скоростей раскрытия окисных колец.

Возникает вопрос, происходят ли побочные реакции в эпоксидной смоле или они специфичны только для ФГЭ. Гидроксильные группы смолы могут не только влиять на скорость процесса, но и изменять направление реакций. Съемки спектров и расчет количества образующихся связей показали, что при полимеризации ФГЭ в присутствии ФБП побочные продукты также образуются, хотя и в меньшем количестве (таблица). Аналогичные расчеты были выполнены для системы ЭД-5 + ДМБА. При 45° и мольном соотношении амина и эпоксигрупп смолы 1 : 2 эфирные связи образуются из 80% прореагировавших эпоксигрупп, а при соотношении 1 : 10 — из 90%.

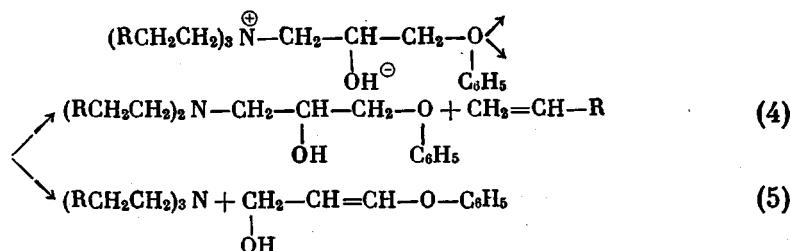
**Образование групп —OH и C=C.** Итак, в присутствии амина значительная часть окисных колец раскрывается с образованием продуктов неэфирного строения. В ИК-спектре ФГЭ при этом появляется поглощение OH-групп в области 3600—2400 см<sup>-1</sup> и связей C=C при 1665 и 1640 см<sup>-1</sup>, что было объяснено [3] изомеризацией ФГЭ



Наши измерения показывают, что накопление групп OH и C=C происходит в течение всего процесса распада окисных циклов. Кроме того, в системе α-окись + ТЭА происходит сильное газовыделение (также в течение всего процесса). При высокой конверсии в ампуле накапливается большое количество газа, и смесь сильно вскучивается при вскрытии ампулы. ИК-спектр выделяющегося газа совпадает со спектром этилена. За 13 час. при 45° из образца, содержащего 50 мол. % ТЭА, выделилось около 5 мол. % этилена. В смесях ФГЭ с ДМБА и ДМГА газовыделение не наблюдается. Эти факты можно объяснить образованием в системе четвертичных аммониевых соединений и их последующим разложением. По одной из принятых схем [1], первую стадию взаимодействия ФГЭ с ТЭА можно записать следующим образом:



Образовавшийся аллоксианион непосредственно или косвенно участвует в реакции полимеризации. Однако известно, что четвертичные основания склонны к распаду, причем соединения, имеющие атом водорода в β-положении, распадаются с образованием олефина [7]. Следовательно, можно предположить два пути распада образовавшегося в результате реакции (3) внутрикомплексного соединения



Реакция (4) объясняет появление этилена в образцах, содержащих ТЭА; в общем случае из триалкиламина, видимо, должен образоваться соответствующий алкилен. В работе [7] показано, что среди четвертичных аммониевых оснований наименее стабильны соединения с этильными заместителями. По-видимому, и в изучаемом случае реакция (4) более вероятна для соединений, полученных из ТЭА, чем из ДМГА; ДМБА не имеет атома водорода при  $\beta$ -углеродном атоме, значит для продукта его взаимодействия с ФГЭ возможен только путь распада (5), либо менее вероятный распад на исходные молекулы. Следует отметить, что реакционная способность третичного амина, образовавшегося в результате реакции (4), должна быть ниже, чем у ТЭА вследствие большого объема нового заместителя и уменьшения подвижности молекулы. Еще ниже должна быть реакционная способность продукта реакций (3) и (4), если вместо ФГЭ в них участвует эпоксидная смола. Следовательно, каталитическое воздействие ТЭА на полимеризацию  $\alpha$ -окисей должно быть понижено в результате участия этого амина в реакции (4).

Через реакции (3) и (5) может осуществляться изомеризация  $\alpha$ -окиси под влиянием третичного амина. При разложении четвертичного аммониевого соединения в случаях реакций (4) и (5) появляются гидроксильные группы. Необходимость присутствия OH-групп для полимеризации  $\alpha$ -окиси подчеркивали многократно. Одна из наиболее вероятных структур катализического комплекса с участием амина и спирта предложена в работах [4, 8]. В этих работах постепенное нарастание скорости распада  $\alpha$ -окиси в начале процесса объясняется накоплением каталитических комплексов, что вполне верно для систем, содержащих спирт. Но значительно более длительный индукционный период в системах ФГЭ + третичный амин, не содержащих спирта, прежде всего связан с образованием в системе необходимых гидроксильных групп, по мере накопления которых скорость процесса возрастает.

### Выводы

1. Изменения, происходящие в ИК-спектрах поглощения систем фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) + третичный амин, ФГЭ + третичный амин + спирт и ЭД-5 + третичный амин на разных стадиях реакции, при разных температурах и концентрациях амина качественно одинаковы.

2. Скорость распада  $\alpha$ -окиси возрастает с увеличением концентрации амина и спирта и при переходе к более основным и менее экранированным аминам.

3. ФГЭ с добавкой 1-фенокси-3-бутоксипропанола-2 в количестве, эквивалентном содержанию OH-групп в эпоксидной смоле, является удовлетворительной моделью этой смолы при количественном рассмотрении процесса в пределах линейного участка кинетических кривых распада  $\alpha$ -окиси.

4. Содержание простых эфирных связей в продуктах реакции увеличивается с понижением температуры, с уменьшением концентрации амина и с увеличением концентрации вводимого спирта.

5. Предложена схема реакций  $\alpha$ -окиси с третичными аминами, протекающих с образованием групп  $-\text{OH}$  и  $\text{C}=\text{C}$ .

Научно-производственное объединение  
«Пластполимер»

Поступила в редакцию  
4 VIII 1969

### Литература

1. H. Lee, K. Neville, Epoxy Resins, their applications and technology, N. Y., 1957.
2. L. Shechter, J. Wynstra, R. Kurkju, Industr. and Engng Chem., 48, 94, 1956.
3. Y. Tanaka, M. Tomio, H. Kakiuchi, J. Macromolec. Sci., A1, 471, 1967.
4. А. Б. Штейнпресс, Диссертация, 1969.
5. Л. Н. Пирожная, Пласт. массы, 1961, № 6, 56.

6. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966, стр. 328.
  7. G. A. Nagel, Analyt. Chem., 34, 1487, 1962.
  8. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шоде, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., Би, 172, 1969.
- 

**REACTION OF PHENYLGLYCIDYL ETHER AND EPOXYRESIN  
WITH TERTIARY AMINES AS STUDIED BY MEANS  
OF IR-SPECTROSCOPY**

**L. N. Ptrozhnaya**

**S u m m a r y**

Curing of epoxyresin ED-5 and oligomerization of phenylglycidyl ether (PGE) caused by tertiary amines have been studied by means of IR-spectroscopy. Kinetic curves of opening of  $\alpha$ -oxyde rings and of rising of ether bonds have been obtained. The rate of the first process is increased with the amine concentration, at coming to the more basic and less sterically hindered amines and in presence of alcohol. PGE with addition of 4-phenoxy-3-butoxypropanol-2 in quantity equivalent on OH-group content in the resin is the model for the calculation of the rates of epoxygroups opening on the slope of linear parts of the kinetic curves. The scheme of  $\alpha$ -oxyde reaction with the tertiary amines resulting in appearance of OH- and C=C-groups is proposed.

---