

УДК 543.422.4:541.64:547.233

ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА  
ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДОВ АМИНАМИ

П. В. Сидякин

Исследованию реакций эпоксидных соединений, в частности эпоксидиановых олигомеров (ЭО), с аминами посвящено значительное количество работ [1—22]. Установлено, что на конечных стадиях отверждения и для анализа отвержденных продуктов традиционные методы химического анализа применимы ограниченно [18, 19]. Удобным методом исследования реакций ЭО с аминами и анализа отвержденных продуктов является метод ИК-спектроскопии [18—20, 23—25]. Чаще всего при исследовании методом ИК-спектроскопии взаимодействия ЭО с аминами принимают во внимание изменение интенсивности спектральной полосы 920 и плеча 870  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания эпоксидного кольца) [18, 19, 25]. Идентификация амина в отверждаемых и отвержденных композициях представляется сложной задачей из-за наложения полос спектра ЭО на характерные полосы амина [20, 23]. При этом удается наблюдать изменение содержания одной из нескольких функциональных групп в смеси ЭО с амином. Контролируемое по интенсивности полосы 920  $\text{см}^{-1}$  изменение во времени содержания эпоксидных групп (ЭГ) не всегда однозначно характеризует процесс, приводящий к «сшиванию» ЭО, так как не учитывает побочных реакций ЭГ, например изомеризацию и некоторые другие. Исследование процесса отверждения ЭО путем рассмотрения большего числа спектральных полос требует однозначного отнесения большинства полос ИК-спектра, что для такой сложной системы как ЭО не является тривиальной задачей. В данной работе была поставлена цель исследовать методом ИК-спектроскопии взаимодействие ЭО с алифатическим амином, а также вторичные реакции, приводящие к изменению свойств отверждаемого олигомера; проанализировать качественный состав отвержденного продукта и выявить идентичность или различия в механизмах отверждения, установленных химическими [1—3, 7—17] и термомеханическими [5] методами, а также методом ИК-спектроскопии [3, 18—20, 25].

## Экспериментальная часть

Исследовали химические превращения в процессе отверждения жидковязкого ЭО марки ЭД-6 (эпоксидное число 17,3, гидроксильное число 1,7, средний молекулярный вес  $M = 480$ ) триэтилтетрамином (ТЭТА) (жидкий технический продукт светло-коричневого цвета с содержанием основного вещества 92%, остальное диэтилентриамин, другие амины и бутанол. Содержание аминоксигрупп около 30%). ИК-спектры были сняты на спектрофотометре UR-10. Для получения хорошо разрешенного спектра использовали тройную смесь ЭО — ТЭТА — толуол. Количество ТЭТА введено из расчета 0,6  $\text{NH}_2$ -группы на одну эпоксигруппу ЭО. Введением толуола (20% от веса ЭО в смеси) снизили вязкость композиции, что дало возмож-

ность получить тонкий фиксированный слой анализируемого вещества и хорошо разрешенный спектр. Спектры композиции записаны через 0,5; 3,5; 8,0 и 17,5 часа с момента введения ТЭТА. Для оценки относительных количественных изменений состава реакционной смеси по ранее описанной методике [26] рассчитывали кажущуюся оптическую плотность  $D$  по основным полосам спектров. Концентрация толуола оставалась постоянной в анализируемой смеси на протяжении всего опыта, что видно по неизмен-

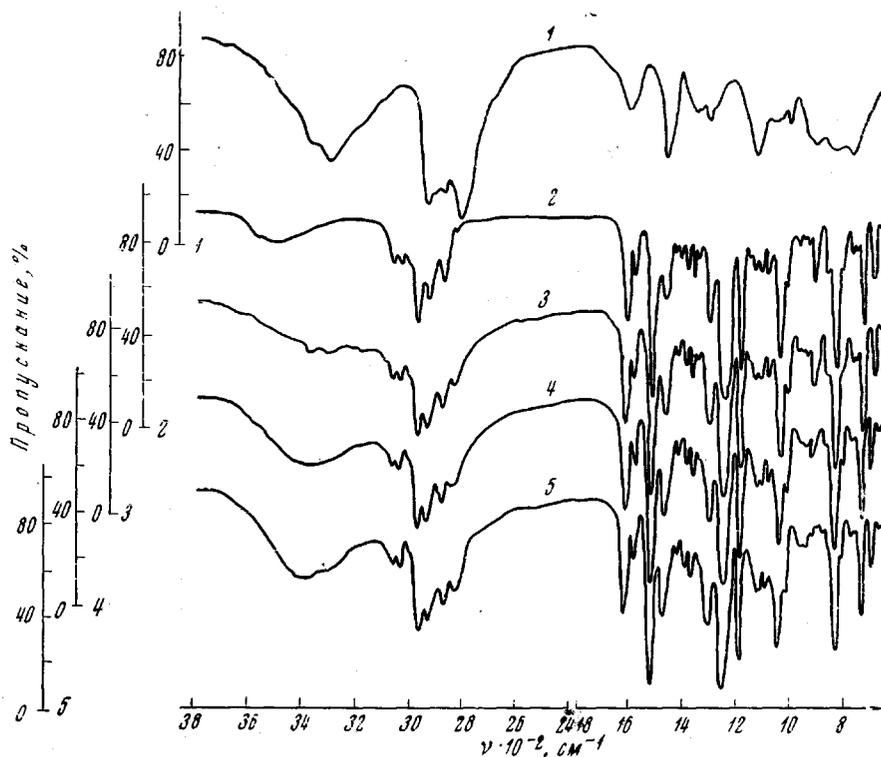


Рис. 1. ИК-спектры ТЭТА (1), ЭО — толуол (2), ЭО — ТЭТА — толуол через 0,5 (3), 3,5 (4) и 17,5 час. (5) после введения ТЭТА

ности интенсивности полос  $695$  и  $730$   $\text{см}^{-1}$  (монозамещенное бензольное кольцо). Спектры исследуемых соединений, характеризующие качественные химические изменения в анализируемой системе в процессе отверждения ЭО, приведены на рис. 1. Отнесение полос в спектрах ТЭТА и раствора ЭО в толуоле дано в табл. 1.

### Результаты и их обсуждение

После смешения реакционных компонентов присутствие амина в смеси ЭО — ТЭТА — толуол (рис. 1, спектр 3) устанавливается по наличию полос  $3360$  и  $3290$   $\text{см}^{-1}$ , а также полосы  $2820$   $\text{см}^{-1}$ . Полоса ОН-группы  $3500$ — $3400$   $\text{см}^{-1}$  выражена неявно из-за наложения полос аминогруппы. Постоянное положение полосы  $3290$   $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о наличии водородной связи между амино- и ОН-группами. Полоса  $1605$   $\text{см}^{-1}$  амина перекрыта полосой  $1615$   $\text{см}^{-1}$  ЭО. Заметно возросла интенсивность полос  $1437$  и  $1110$   $\text{см}^{-1}$  (ОН- и С — О — С-группы). Расчетным путем установлено снижение интенсивности полос  $920$  и  $870$   $\text{см}^{-1}$  (табл. 2). Повышение интенсивности полос  $2970$ ,  $2930$ ,  $2870$ ,  $1470$  и  $1390$   $\text{см}^{-1}$  (табл. 2) объясняется увеличением содержания  $\text{СН}_2$ - и  $\text{СН}_3$ -групп в системе за счет введения ТЭТА в сочетании со спиртом. С увеличением времени выдержки смеси

## Отнесение полос в ИК-спектрах раствора ЭО в толуоле и в спектре ТЭТА

$\nu$ , см <sup>-1</sup>	Отнесение	Литература	Примечание
Эпоксидиановые олигомеры			
3500	$\nu(\text{OH})$ в $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$	[27]	В смеси ЭО — толуол слабо ассоциированная ОН-группа. Образованию водородной связи препятствуют низкая конц. ОН и наличие разбавителя
3040 3030	$\nu(\text{CH})$ в $\text{C}_6\text{H}_6$ и $\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\triangle}-\text{CH}_2$	[20]	Полосы ЭО и толуола
2970 2930 2870	$\nu_{\text{сим}} + \nu_{\text{асим}}$ в $(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$	[20, 26]	»
1615 1585 1520	$\nu(\text{C}=\text{C})$ в $\text{C}_6\text{H}_6$	[20, 26, 27]	»
1470	$\delta(\text{CH}_2 \text{ и } \text{CH}_3)$	[26, 27]	»
1420	$\delta(\text{CH}_2)$ в $\text{CH}_2\text{CO}$ групп $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\triangle}-\text{CH}_2$	[26, 27]	Полоса чувствительна к превращениям ЭО, сопровождающимся потерей молекулярного кислорода или превращениями гидроксильных и эпоксидных групп в карбонильные
1390 1368	$\delta(\text{CH}_3)$ в $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		Дублет чувствителен к изменению «упаковки» звена $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_5\text{H}_6$ и вырождается в одиночную полосу в спектре диоксидифенилпропана
1250 1188	$\nu(\text{C}-\text{O})$ в $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-$	[26, 27]	К этому же структурному элементу следует отнести полосу 1300, имеющуюся в спектре фенилглицидилового эфира, но отсутствующую в спектрах алифатических эпоксидов
1137— 1122	$\nu(\text{CO})$ в $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$	[26, 27]	Перемещается в зависимости от концентрации ОН и характеризует образование водородной связи ОН-групп
1110	$\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ в $\text{HC}-\overset{ }{\text{O}}-\overset{ }{\text{CH}}$	[26, 27]	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ алифатическая — побочный продукт синтеза ЭО, образующийся в результате частичного взаимодействия ОН- и эпоксигрупп
1040	$\nu(-\text{O}-\text{C}-)$ в $\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\overset{ }{\text{C}}-$	[26, 27]	
920 870	$\delta$ $\overset{\text{O}}{\triangle}$ $\text{C}-\text{C}$	[20, 23] [26—28]	Полоса 1250 эпоксиды перекрыта полосой 1250 оксифенила
830	$\delta(=\text{CH})$ в $-\text{C}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}-$	[20, 26, 27]	1,4-Дизамещенное бензольное кольцо. В ЭО низкого $M$ заметно проявляется наложение полосы 830 колебаний эпоксигрупп
730 695	$\delta(=\text{CH})$ в $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{ }{\text{C}}-$	[27]	Полосы толуола. Монозамещенное бензольное кольцо

$\nu, \text{см}^{-1}$	Отнесение	Литература	Примечание
<b>Триэтилентетрамин</b>			
3360 3290	$\nu_{\text{сим}} + \nu_{\text{асим}} (\text{NH}_2)$	[27]	Аминогруппа участвует в водородной связи с OH-группой — сдвиг к низким волновым числам
2820	$\begin{array}{c} \text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}, \text{>}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2, \text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3 \end{array}$	[28]	Взаимодействие аминогрупп с гидроксильными группами
1605 1470	$\delta(\text{NH}_2)$ $\delta(\text{CH}_2 \text{ и } \text{CH}_3)$	[27] [27]	Полоса аминогруппы Полоса амина и спирта
1135	$\nu(\text{CO}) \text{ в } \begin{array}{c} \text{—C—OH} \\   \end{array}$	[27]	Полоса спирта
830	$\delta(\text{NH}_2)$	[27]	Полоса амина

наблюдаются следующие изменения в спектре (рис. 2): снижение интенсивности полос 920 и 870  $\text{см}^{-1}$ , рост интенсивности полос 3400, 1137 и 1110  $\text{см}^{-1}$ , свидетельствующие о снижении содержания ЭГ, а также о повышении содержания OH-групп и групп простого эфира в системе. Смещение максимума полос 3500 на 110  $\text{см}^{-1}$  и 1137 на 15  $\text{см}^{-1}$  в область низких волновых чисел иллюстрирует ассоциацию вновь образованных OH-групп через водородную связь. Повышение интенсивности полосы 2820  $\text{см}^{-1}$  свидетельствует о накоплении в системе положительного комплексного иона аммония. Снижение содержания ЭГ приводит к заметному падению

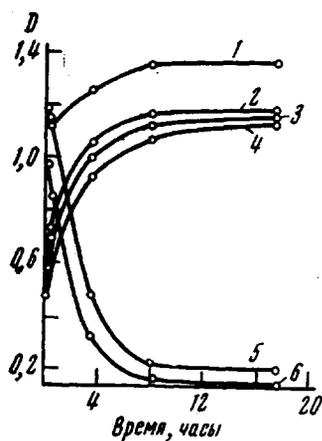


Рис. 2. Зависимость  $D$  полос спектра 2820 (1), 1110 (2), 1137—1122 (3), 3400 (4), 920 (5) и 870  $\text{см}^{-1}$  (6) смеси ЭО — ТЭТА — толуол от времени

интенсивности полосы 830  $\text{см}^{-1}$  (табл. 2) из-за наложения полос эпоксидного и 1,4-дизамещенного бензольного колец [26]. Интенсивность полос 735 и 695  $\text{см}^{-1}$  на протяжении всего опыта не изменяется, т. е. концентрация толуола в реакционной смеси постоянна. Снижение содержания ЭГ и рост содержания OH-групп в системе ЭО — амин отражает процесс взаимодействия первичных и вторичных аминогрупп с ЭГ, приводящий, как известно, к образованию вторичных OH-групп, третичного амина (ТА) и линейному росту молекул ЭО в результате сшивания через аминогруппу. Указанный процесс исследовали [1—20, 22] методами химического анализа, в том числе в работах [2, 8], а также термомеханическим методом в работе [5]. Механизм процесса, предложенный в [2] и уточненный в [8], может быть применен для объяснения повышения содержания OH-групп и снижения содержания ЭГ в исследуемой системе. Контролируемое по изменению интенсивности полосы 1110  $\text{см}^{-1}$  увеличение

содержания в системе групп С — О — С свидетельствует о развитии сшивания через простую эфирную связь наряду со сшиванием через аминогруппу. Отсутствие стадийности (рис. 2) в процессе взаимодействия ЭО с ТЭТА, наблюдаемой, например, в работе [3], дает основание говорить о благоприятных начальных условиях для одновременного развития двух процессов сшивания: через аминогруппу и простую эфирную связь — этерификацию.

Сшивание ЭО через эфирную связь осуществляется в результате реакции между ЭГ и OH-группами, протекающей в присутствии катализато-



под влиянием активного водорода аммониевого комплекса. Таким образом происходит передача  $\dot{H}$  активированной ЭГ и завершающие этапы стадии 3 — образование  $OH$ -,  $C-O-C$ -групп и восстановление ТА — проходят без затруднений. Анализ развития процесса отверждения исследуемого ЭО при помощи ТЭТА приводит к выводу о том, что первоначальные условия благоприятны для осуществления реакции этерификации, приводящей к пространственному сшиванию ЭО. Наличие в аминном продукте, наряду с первичными, вторичных аминогрупп способствует образованию ТА в начальной стадии процесса, а содержащиеся в ЭО  $OH$ -группы способны взаимодействовать с ТА, образуя комплексный ион аммония. Наличие достаточного количества комплексного иона аммония и  $OH$ -групп в начальной стадии процесса способствует тому, что реакция этерификации проходит с хорошим выходом, а нарастание стерических затруднений в связи с развитием конкурирующей реакции между эпокси-, первичными и вторичными аминогруппами не успевает ее затормозить. Реакции первичных, а затем вторичных аминогрупп с ЭГ приводят к линейному росту молекул ЭО. При этом количество поперечных сшивок, теоретически необходимое для образования трехмерной молекулярной структуры в системе ЭС — ТЭТА, снижается, что способствует повышению выхода гель-продукта. Дальнейшее развитие реакций создает пространственные трудности для осуществления этерификации, что иллюстрируется рис. 2. В то время, как содержание ЭГ в интервале времени от 8 до 17,5 час. продолжает снижаться, выходы реакций этерификации (кривая 2) и образования комплексного иона аммония (кривая 1) почти равны нулю.

Предлагаемая схема механизма процесса сшивания ЭО через эфирную связь в присутствии ТА позволяет выявить роль катализатора — ТА и сокатализатора — спирта или другого донора  $H$ . Каталитическое действие ТА заключается в передаче  $H$  от  $\dot{H}$ -донорного соединения к ЭГ, а также в раскрытии эпоксидного кольца путем воздействия на него активным водородом аммониевого комплекса. Передача  $\dot{H}$  осуществляется через образование положительного комплексного иона аммония и промежуточное состояние с водородной связью.  $\dot{H}$ , переданный эпоксигруппе через комплекс аммония, взаимодействуя с кислородом раскрытой ЭГ, участвует в образовании новой  $OH$ -группы. Если в качестве  $\dot{H}$ -донора выступает гидроксил ЭО, сшивание через эфирную связь происходит в результате завершения первого цикла реакции на стадиях 1—3. Если эпоксид не содержит  $OH$ -групп, первый цикл заканчивается образованием продукта присоединения спиртового остатка из аммониевого комплекса к раскрытому эпоксидному кольцу. Возникающие при этом вторичные  $OH$ -группы могут участвовать в реакции этерификации, приводя к образованию пространственно сшитого продукта. Для создания полной характеристики процесса отверждения ЭО амином целесообразно рассмотреть не только химические превращения в системе ЭО — амин, но и изменения пространственной молекулярной структуры образующихся продуктов и физических свойств системы. При этом необходимо учитывать взаимосвязь указанных факторов.

Из анализа предлагаемого механизма процесса пространственного сшивания ЭО в присутствии ТА легко определить благоприятные условия осуществления указанного процесса.

1. Наличие достаточного количества ТА, а также  $OH$ -групп или другого  $H$ -донора в начальной стадии процесса. Выполнение этого условия представляется важным, если учесть, что любая реакция амина с эпоксидом, приводящая к линейному росту молекул ЭО, неизбежно вызывает пространственные затруднения и является с этой точки зрения конкурирующей по отношению к сшиванию через эфирную связь. Конкуренция может быть подавлена, если в системе в начальной стадии процесса содержится или

образуется достаточное количество ТА и Н-донора — спирта, воды, фенола или кислоты, что способствует осуществлению всех трех стадий процесса.

2. Отсутствие стерических затруднений со стороны ТА и Н-донора. Влияние стерического фактора должно сказаться на стадиях 1 и 2 процесса, причем требование отсутствия пространственных затруднений в равной мере относится к ТА и к Н-донору.

3. Активность Н-донора и основность амина. Чем легче отдает атом водорода Н-донорное соединение, тем легче осуществляется образование положительного комплексного иона аммония — стадия 1, передача Н эпоксигруппе — стадия 2 и восстановление ТА — стадия 3. Активность Н-донора — важный фактор осуществления сшивания через простую эфирную связь. Чем более основным является амин, тем легче проходит образование положительного комплекса аммония, что должно привести к ускорению процесса за счет стадии 1 [12, 17]. Однако с ростом основности амина следует ожидать понижения способности комплексного иона аммония к передаче Н, что может привести к обратной зависимости скорости реакции от основности амина [5].

4. Подвод тепла извне к системе ЭО — амин является желательным с точки зрения осуществления сшивания через простую эфирную связь. Действие тепла ускоряет стадию 3, проходящую с разложением аммониевого комплекса. Таким образом, экзотермический эффект от раскрытия эпоксидного кольца может явиться фактором, ускоряющим стадию 3. Чем активнее Н-донор и чем интенсивнее образуется аммониевый комплекс в процессе реакции, тем выше экзотермический эффект от раскрытия эпоксидного кольца и тем благоприятнее условия для осуществления стадии 3. Кроме того, нагревание может в значительной степени снизить стерические затруднения, облегчив завершение стадий 1 и 2.

Установленные в многочисленных экспериментальных работах особенности процессов сшивания эпоксидных соединений, в том числе ЭО, в присутствии аминов, а также влияния различных соединений и условий на характер процессов могут быть объяснены с позиций предложенного в данной работе механизма и четырех условий благоприятного развития процесса сшивания через эфирную связь. Исследуя реакцию фенилглицидного эфира с диэтиламином и диэтаноломином, авторы работы [2] отмечали, что реакция этерификации не выражена сколько-либо заметно, что, по-видимому, следует объяснить отсутствием в исходном эпоксидном соединении ОН-групп, способных на начальной стадии процесса привести к сшиванию через эфирную связь. Несмотря на то, что каждый акт взаимодействия ЭГ со вторичным амином приводит к образованию ОН-группы и ТА, количество ТА и ОН-групп еще недостаточно для того, чтобы в начальной стадии реакции этерификации составила заметную конкуренцию реакции эпоксида с амином. На конечных стадиях условия также неблагоприятны для осуществления сшивания через эфирную связь, так как и ТА, и вторичные ОН-группы входят в состав растущих разветвленных молекул, что создает пространственные затруднения в осуществлении стадии передачи Н от Н-донора к ЭГ. Положение резко меняется, когда в систему вводят активный Н-донор — фенол. Значительно ускоряется стадия 1 образования аммониевого комплекса, а также стадия 2 передачи Н к ЭГ и стадия 3, заканчивающаяся образованием эфирной связи и выделением ТА. В результате реакция эпоксида с фенолом, а также реакция вторичной ОН-группы с эпоксидом становятся ярко выраженными. Влияние состава и пространственной структуры амина, отверждающего ЭО, иллюстрируется экспериментальными данными работ [3, 5, 20] и настоящей работы, в которых исследовали отверждение полужидких ЭО ( $M=380$  и  $500$ ) этилендиамином (ЭДА) и полиамидом (ПА) [3], диэтилентриамином (ДЭТА) [20], ТЭТА, диметиланилином (ДМА) и триэтаноломином (ТЭА)

[5]. Этерификация в случае применения ЭДА проходит медленно, а образование гель-продукта не следует непосредственно за исчезновением ЭГ [3]. Авторы объясняют наблюдаемый эффект тем, что вторая стадия (образование гель-продукта в системе ЭО—ЭДА) в ограниченной степени соответствует реакции ЭГ со вторичными аминогруппами. Однако лучшее объяснение наблюдаемых результатов может быть дано с позиций первого условия благоприятного развития процесса сшивания через эфирную связь. В присутствии ПА [3], а также ТЭТА, содержащих несколько вторичных аминогрупп, количество ТА, достаточное для осуществления этерификации, образуется в начальной стадии процесса, причем остальные условия благоприятствуют развитию реакции этерификации. В итоге сшивание через эфирную связь проходит без затруднений. В работе [20] отмечено, что этерификация в присутствии ДЭТА проходит с заметной скоростью лишь при нагревании до 120°, что легко объяснить, исходя из первого условия. Так как в ДЭТА на две первичные аминогруппы приходится одна вторичная, количество ТА, образующегося в начальной стадии реакции, недостаточно, а линейный рост молекул ЭО за счет реакции первичных аминогрупп с ЭГ создает пространственные трудности. Сравнение характеров процессов пространственного сшивания ЭО в присутствии ДМА и ТЭА [5] иллюстрирует влияние основности и пространственной структуры ТА, а также роль Н-донора в сочетании с ТА. Образование плотной трехмерной молекулярной структуры в ЭО в присутствии ДМА происходит лишь при 150—200°. В данном случае низкая реакционная способность ТА объясняется его развитой пространственной молекулярной структурой и высокой основностью, что создает затруднения в осуществлении всех трех стадий. Кроме того, ОН-группы ЭО являются слабым Н-донором. Нагревание устраняет пространственные трудности, чем способствует развитию стадий 1 и 2, а также непосредственно ускоряет стадию 3. Высокую активность ТЭА легко объяснить, если учесть, что наличие в начальной стадии реакции достаточного количества ТА в сочетании с активным Н-донором — гидроксилами ТЭА — и отсутствие стерических затруднений со стороны амина и Н-донора значительно облегчает все стадии реакции этерификации. В итоге сшивание проходит весьма интенсивно. Влияние активности донора Н на процесс сшивания ЭО через эфирную связь иллюстрируется аномальным действием фенола, обнаруженным в [2], а также экспериментами автора, в которых установлено, что свежеприготовленный *m*-фенилендиамин (МФДА) отверждает ЭО за 120—150 час., раствор МФДА в спирте — за 36 час., раствор в смеси этанола с водой — за 24 час., а жидкий полиамин на основе МФДА и диаминодифенилметана с добавкой салициловой кислоты — за 8—12 час.

Если учесть, что  $D$ , вычисленная по ИК-спектрам системы ЭО—ТЭТА — толуол, однозначно связана с концентрацией функциональных групп в системе, то величины  $D$  могут быть использованы для построения кинетических кривых реакции сшивания (рис. 2). Кинетический анализ реакции этерификации показал, что она имеет порядок, близкий к третьему по ЭГ и дробный по С—О—С и ОН-группам, что указывает на протекание реакции в несколько этапов с соизмеримыми скоростями, а также на одновременное влияние нескольких факторов на скорость реакции.

Из рассмотрения функции ТА, являющегося переносчиком Н от Н-донора к ЭГ, можно заключить, что сшивание через эфирную связь в принципе осуществимо в ЭО и при отсутствии катализатора — ТА, а также специально вводимого донора Н. Такая возможность показана на примере радиационного отверждения ЭО [26], когда раскрытие эпоксидного кольца происходит в результате поглощения энергии излучения, а роль Н-донора выполняет процесс отрыва Н от алифатической или ароматической частей молекулы ЭО. Важным фактором при этом является независимость выхода

сшивания от стерического фактора, что видно при сравнении эффектов радиационного отверждения полужидких низкомолекулярных и твердых ЭО повышенного молекулярного веса. Выход сшивания в твердом ЭО выше, несмотря на то, что стерические затруднения выражены сильнее, чем в полужидких ЭО. Независимость выхода сшивания в данном случае объясняется тем, что необходимое для осуществления реакции этерификации переходное состояние с водородной связью между эпоксидными и ОН-группами легко обеспечивается в твердом ЭО, а раскрытие эпоксидного кольца и передача Н осуществляются без участия переносчика Н, каким при отверждении ЭО аминами является ТА. Из сказанного можно заключить, что влияние стерического фактора в процессе сшивания ЭО через эфирную связь в присутствии ТА сказывается именно на стадиях установления контакта ЭГ с комплексным ионом аммония, например через водородную связь, а также передачи Н к эпоксигруппе.

Предлагаемый механизм каталитического действия ТА может быть применен для объяснения ускоряющего действия ТА в процессе синтеза ЭО [30]. Действительно, если в стадии 1 предлагаемой схемы механизма в роли активного Н-донора представить гидроксил дифенилолпропана, ускоряющее действие ТА, посредством образования комплексного иона аммония и передачи Н к ЭГ, становится очевидным.

Предлагаемый механизм согласуется с экспериментальными данными работ [1—10, 12—17, 20] и не предполагает образования цвиттер-иона [1], возможность участия которого в процессе сшивания ЭО в присутствии ТА обоснованно оспаривается [2, 17], а также исключает, как маловероятный, тримолекулярный механизм реакции [16, 17], включающий как обязательную стадию процесса этерификации образование алкоголята четвертичного аммония в результате реакции ТА с ЭГ в присутствии спирта.

### Выводы

Методом ИК-спектроскопии исследованы химические превращения в системе эпоксидиановый олигомер (ЭО) — триэтилентетрамин (ТЭТА) — толуол в процессе отверждения ЭО. Уточнение отнесения отдельных полос ИК-спектра ЭО и композиции ЭО с ТЭТА позволило привлечь для анализа процесса отверждения большую часть ИК-спектральных полос исследуемой системы. На основании данных спектрального анализа предложена схема механизма процесса сшивания ЭО через простую эфирную связь в присутствии третичного амина (ТА). Схема раскрывает функции катализатора — ТА и сокатализатора — донора атомов водорода, а также объясняет действие регулирующих факторов процесса сшивания ЭО через простую эфирную связь.

Поступила в редакцию  
16 I 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Narracott, Brit. Plast., 26, 120, 1953.
2. L. Shechter, J. Wynstra, R. Kurkju, Industr. and Engng Chem., 48, 86, 94, 1956.
3. L. A. O'Neill, C. P. Cole, J. Appl. Chem., 6, 356, 399, 1956.
4. М. Ф. Сорокин, Е. С. Венкова, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1957, вып. 25, 58.
5. Л. И. Голубенкова, Б. М. Коварская, И. И. Левантовская, М. С. Акутин, Высокомолек. соед., 1, 103, 1959.
6. O. Lissner, Farbe und Lack, 66, 14, 1960.
7. L. I. Gough, I. T. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 3, 362, 1960.
8. I. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
9. И. И. Иси, Кагаку то корё, 15, 833, 1962.
10. E. Z. Wittman, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg, 18a, 1969, 1963.
11. С. Сакаи, Т. Сугияма, И. Иси, Корё кагаку дзасси, 66, 51, 355, 1963; 67, 333, 1964.

12. F. Patat, R. Erlmeier, Makromolek. Chem., 91, 231, 1966.
13. R. Erlmeier, F. Patat, Makromolek. Chem., 99, 202, 1966.
14. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Ж. органич. химии, 2, 1463, 1469, 1966; 4, 666, 1968.
15. Y. Tanaka, M. Tomio, M. Kakiuchi, J. Macromolec. Sci., A1, 471, 1967.
16. М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, А. Б. Штейнпресс, Высокомолек. соед., B11, 172, 1969.
17. Л. Г. Шодэ, М. Ф. Сорокин, А. Б. Штейнпресс, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 3, 78.
18. C. E. Feazel, E. A. Verchot, J. Polymer Sci., 25, 351, 1957.
19. H. Dannenberg, W. R. Harp, Analyt. Chem., 28, 86, 1956.
20. G. Serboli, Brown Boveri Mitt., 52, 590, 1965; Kunststoffe-Plast., 1966, № 3, 110.
21. Т. Какураи, Т. Ногутти, Когё кагаку дзасси, 65, 878, 1962.
22. М. Лидаржик, Пласт. массы, 1963, № 3, 11.
23. T. Sugita, M. Ito, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1620, 1965.
24. H. Lee, Plastic. Technology, 7, 47, 1961.
25. К. Моримото, А. Накано, А. Инами, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Soc., 67, 848, 1964.
26. П. В. Сидякин, В. Л. Карпов, Б. Н. Егоров, З. С. Егорова, Высокомолек. соед., A13, 2195, 1971.
27. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, изд-во «Мир», 1965.
28. Применение спектроскопии в химии, под ред. И. Веста, Изд-во иностр. лит., 1959.
29. П. Каррер, Курс органической химии, Госхимиздат, 1960, стр. 159.
30. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.

---

## IR-SPECTROSCOPIC STUDY OF THE CURING OF EPOXY POLYMERS WITH AMINES

*P. V. Sidiyakin*

### Summary

The chemical transformations occurring during the process of curing of the system diphenylol propane-based epoxy resin (ER)-triethylene tetraamine (TETA)-toluene have been studied by IR-spectroscopy. The assignment of the IR-spectrum bands of ER and TETA has been verified. From the analysis of spectral data a mechanism of ER curing through the ether link in the presence of tertiary amines (TA) is suggested. It follows from this mechanism that the catalyst-TA acts as a carrier of the hydrogen atom (H) from the H-donating compound to the epoxy group. The role of the factors controlling the curing of ER through the ether link is also elucidated.

---