

УДК 541.64:547(415+553)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРЕХМЕРНОЙ СЕТКИ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ
С ДИАМИНАМИ

*Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, Н. Л. Зеленина,
З. А. Шевченко*

На основании исследования взаимодействия первого и второго членов гомологического ряда диглицидиловых эфиров дифенилолпропана с *m*-фенилендиамином, проведенного с определением конверсии исходных соединений и эпоксидных групп, предложена схема формирования трехмерной сетки на начальной стадии процесса. Показана связь химического строения исходных диглицидиловых эфиров со скоростью их превращения и последовательностью реакций построения трехмерной сетки.

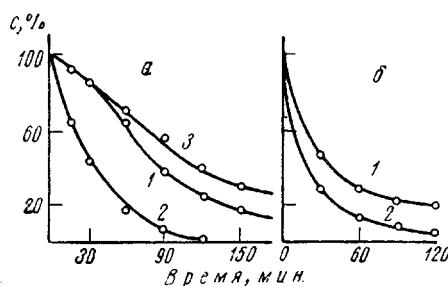
Процесс образования сетчатых полимеров из реакционноспособных олигомеров на стадии до гелеобразования может быть описан на основе сочетания детального знания механизма реакций превращения олигомера и представлений теории гелеобразования, разработанной Флори [1, 2]. Справедливость количественных выводов последней, полученных математическим путем на основе теории вероятности, неоднократно подтверждена на различных объектах.

При этом процесс гелеобразования изучали посредством наблюдения конверсии функциональных групп, в некоторых случаях определяли и МВР продуктов реакции. Однако в случае полифункциональных реагентов анализируемые группы одного типа имеются как у исходных соединений, так и у промежуточных продуктов реакции. МВР представляет собой некоторую среднюю величину, характеризующую весьма сложную смесь исходных олигомеров и продуктов реакции с разной степенью поликонденсации. Поэтому указанные исследования давали лишь общую статистическую картину процесса.

Кроме того, практически во всех случаях превращение олигомеров представляет собой ряд последовательных и параллельных реакций (отверждение фенольформальдегидных, карбамидных и фурановых смол, образование полиуретанов) или цепные процессы с различными механизмами инициирования и обрыва цепей (превращение олигофиракрилатов, сополимеризация ненасыщенных полиэфирных смол с мономерами), полный кинетический анализ которых весьма сложен.

Представляется весьма интересным проследить превращения индивидуальных соединений различного молекулярного веса, входящих в состав олигомерных смесей, и рассмотреть взаимосвязь строения и реакционной способности соединений с позиций общих физико-химических представлений о процессе трехмерной поликонденсации.

С этой целью нами изучено взаимодействие *m*-фенилендиамина (МФДА) с двумя первыми членами гомологического ряда глицидиловых



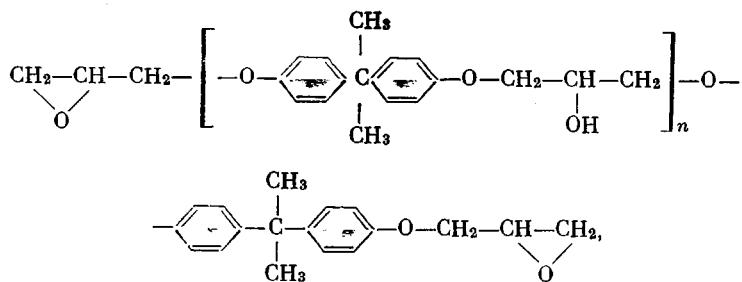
Изменение концентрации диглицидиловых эфиров (1), МФДА (2) и ЭГ (3) в процессе взаимодействия МФДА с эфирами А (а) и Б (б) при 70°. Мольное отношение эфир:МФДА=2:1

Таблица 1

Характеристика процесса взаимодействия соединения А и МФДА

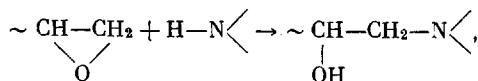
T° , С/период гелеобразования, мин.	Время, мин.	Относительное количество непрореагированного А, %	Расчетное содержание ЭГ в непрореагированном А, отнесенное ко всей системе, %	Содержание ЭГ в реакционной смеси, %	Относительное количество непрореагированного МФДА, %	Соотношение скоростей расхода ЭГ : А : МФДА
60/240	0	100	24,8	24,8	100	—
	30	95,8	20,4	20,6	81,0	1 : 0,9 : 3,8
	60	85,0	18,3	18,1	36,6	1 : 1,0 : 3,7
	90	66,0	14,4	16,3	24,3	1 : 1,3 : 3,0
	120	50,0	10,9	14,7	16,5	1 : 1,6 : 2,6
	150	40,0	8,7	12,5	7,9	1 : 1,8 : 2,1
	180	34,3	7,6	10,0	3,1	1 : 2,0 : 1,7
	240	29,0	6,3	8,7	0	
70/120	15	92,0	20,0	19,8	64,0	1 : 0,9 : 3,9
	30	87,0	18,7	18,5	43,5	1 : 0,95 : 3,8
	45	79,0	17,2	17,2	36,5	1 : 1,1 : 3,0
	60	67,5	14,7	15,5	13,6	1 : 1,1 : 2,9
	90	39,2	8,5	13,9	8,8	1 : 1,7 : 2,5
	120	25,1	5,5	8,1	0	
	150	22,6	4,9	6,9		
	180	13,5	2,9	5,5		
80/90	14	88	19,2	19,0	54,6	1 : 1,0 : 3,7
	30	79	17,3	17,2	23,9	1 : 1,0 : 3,6
	45	58	12,6	14,7	16,3	1 : 1,3 : 2,6
	60	44	9,6	12,9	7,1	1 : 1,3 : 2,5
	90	23,4	4,9	8,2	1,0	1 : 1,5 : 1,6
	120	17,7	3,9	5,1	0	
	150	11,0	2,4	3,6		
	180	7,5	1,6	2,2		
	210	5,5	1,1	1,5		
	240	3,5	0,7	1,1		

эфиров дифенилолпропана, являющимися основными компонентами широко используемых в промышленности эпоксидных смол

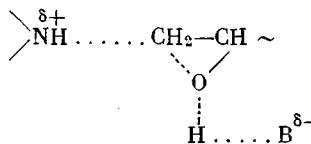


где $n=0$ (соединение А) и $n=1$ (соединение Б).

Исходные соединения доступны в хроматографически чистом виде [3] и при их взаимодействии с ароматическими аминами при температуре ниже 100° протекает только одна необратимая реакция [4, 5]



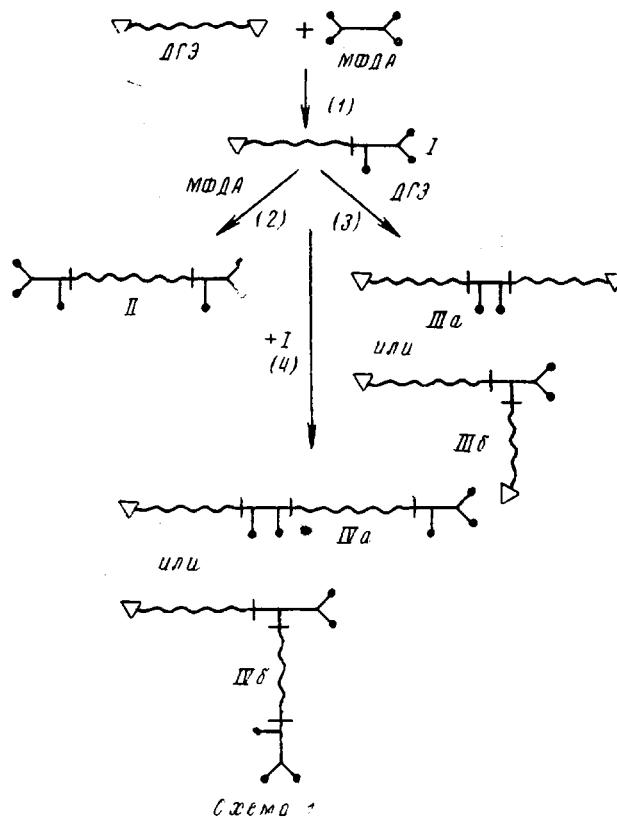
механизм которой изучен подробно [6]. Она протекает через промежуточный комплекс следующего строения:



При отсутствии в исходной реакционной смеси соединений с протонодонорными группами реакция идет автокатализически.

В ходе исследования процесса взаимодействия А и Б и их смеси с МФДА определяли содержание в реакционной смеси непрореагировавших диглицидиловых эфиров и диамина, а также эпоксидных групп (ЭГ).

Полученные данные представлены в табл. 1–4 и на рисунке. Для их интерпретации рассмотрим схему процесса.



Первым актом может быть, естественно, только реакция (1). Продукт этой реакции I может взаимодействовать с МФДА по реакции (2), с диглицидиловым эфиром (ДГЭ) — по реакции (3а) и (3б), либо с самим собой по реакциям (4а) и (4б). Продукты каждой из этих реакций могут в дальнейшем реагировать с ДГЭ, МФДА, I и между собой в различных сочетаниях, причем в двух вариантах — по первичной или по вторичной аминогруппе. Таким образом, ход процесса чрезвычайно усложняется. Тем не менее начальную стадию его оказалось возможным расшифровать.

Как видно из представленных в табл. 1 данных, при всех трех температурах до ~20%-ной конверсии ЭГ относительная скорость расхода последних совпадает с таковой для А и в четыре раза меньше относительной скорости расхода МФДА. Этим условиям удовлетворяет только последовательность реакций (1) → (2). Поясним расчет.

По реакции (1) на каждый грамм-эквивалент по ЭГ расходуется 1 г-моль ДГЭ и 1 г-моль МФДА; по реакции (2) дополнительно расходуется 1 г-экв ЭГ и 1 г-моль МФДА, что дает в сумме расход 2 г-экв ЭГ, 1 г-моля ДГЭ и 2 г-молей МФДА. По отношению к исходным количествам (2 г-моля ДГЭ или 4 г-экв ЭГ на 1 г-моль МФДА) это дает пропорцию скоростей превращения ЭГ : ДГЭ : МФДА = 0,5 : 0,5 : 2 (для удобства это соотношение представлено как 1 : 1 : 4). Аналогично для реакции (1) → (3) 1 : 2 : 2 и для последовательности реакций (1) → (4) 1 : 1 : 2. Таким образом, только соотношение скоростей расхода для последовательности реакций (1) → (2) соответствует экспериментальным данным для первой стадии процесса — до 20%-ной конверсии ЭГ. Кроме того, как видно из табл. 1, на этой стадии все неизрасходованные ЭГ находятся в составе непрореагировавшего ДГЭ, что исключает возможность присутствия сколько-нибудь существенных количеств соединений I, III и IV, т. е. продуктов реакций (1), (3) и (4). Остается предположить, что как только в реакционной смеси появляются молекулы соединения I, они сразу вступают в реакцию (2) с МФДА.

Отмеченную селективность процесса можно объяснить тем, что в реакцию вступают только ЭГ, активированные протонодонорным агентом.

В отсутствие добавок донором протонов является только само соединение I. Вероятно, его молекулы образуют ассоциаты, как указано на схеме 2, и в реакцию с МФДА вступают именно ЭГ ассоциата, активированные водородной связью.

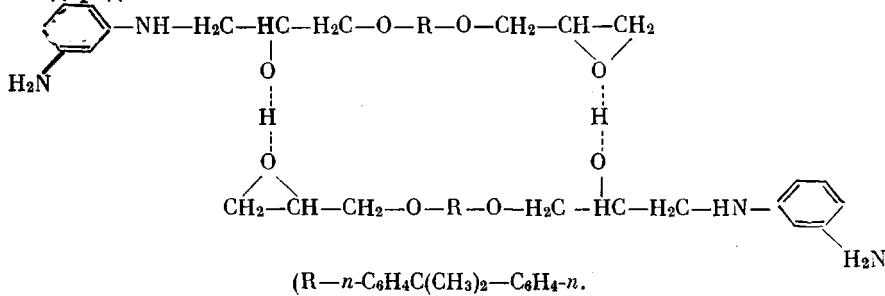


Схема 2

В дальнейшем по мере накопления соединения II последнее может выполнять роль донора протонов для разнообразных реакций, указанных на схеме. При этом в соответствии с последней относительная скорость расхода ДГЭ возрастает, а МФДА — уменьшается.

Рассмотренные соотношения не зависят от температуры в исследуемом диапазоне, что свидетельствует об идентичности механизма процесса для всех трех температур. Кривые конверсии ЭГ, ДГЭ и МФДА имеют характерный для автокаталитических процессов S-образный вид с первым перегибом в области 20%-ной конверсии ЭГ (рисунок, а).

Если приведенные выше рассуждения справедливы, то для соединения Б, содержащего в молекуле гидроксильную группу, последовательность реакций на первой стадии процессов должна быть иной. Действительно, как показал эксперимент (табл. 2), соотношение скоростей расхода Б и МФДА и на первой стадии резко отличается от эфира А — оно колеблется в пределах 1,5—1,2 (в отличие от 3,5—4 для последнего). Такое соотношение близко к расчетному для последовательности реакций (1) → (3). Вид кривой конверсии Б также существенно отличается (рисунок, б), скорость расхода Б значительно выше (табл. 2).

При наличии в исходной реакционной смеси эквимольных количеств А и Б скорость расхода А на начальных стадиях вдвое меньше скорости расхода Б (табл. 3). Этот результат служит еще одним доказательством важности образования ассоциатов молекул ДГЭ между собой или с пер-

вичными продуктами реакции, как указано на схеме 1. При ассоциации двух молекул Б активируются две ЭГ, если же молекула Б ассоциируется с молекулой А, активируется только одна ЭГ. Соответственно и конверсия Б за первые 15 мин. вдвое больше. Если бы образование ассоциатов с одновременной активацией двух эпоксигрупп не имело значения, расход соединений А и Б, присутствующих в исходной смеси в эквимольных количествах, с самого начала должен был быть одинаковым. На последующих стадиях, когда накапливается много гидроксилсодержащих продуктов реакции, происходит выравнивание скоростей расхода обоих соединений (табл. 3).

Существенное увеличение скорости превращения А на первой стадии при реакции его в смеси с Б по сравнению со случаем чистого А (табл. 4) вполне понятно. Рост же скорости конверсии Б здесь объясняется, видимо, тем, что А уменьшает вязкость реакционной смеси в начальный период.

Таблица 2
Взаимодействие эфира Б с МФДА
(Мольное отношение Б : МФДА = 2 : 1, 70°)

Время, мин.	Количество непрореагированного Б, %	Количество непрореагированного МФДА, %	Соотношение скоростей расхода Б : МФДА
0	100,0	100,0	—
15	63,7	42,0	1 : 1,5
30	43,4	30,5	1 : 1,2
60	36,3	14,0	1 : 1,3
90	23,0	10,0	1 : 1,1

Таблица 3
Относительная скорость превращения при взаимодействии смеси А и Б с МФДА
(Мольное соотношение реагентов 1 : 1 : 1, 70°)

Время, мин.	Количество непрореагировавших эфиров, %		Соотношение скоростей расхода А : Б
	А	Б	
0	100	100	—
15	62,6	31,6	1,9 : 1
30	40,4	20,2	1,3 : 1
45	12,5	4,5	1,1 : 1

Таким образом, фракционный состав реальных олигомерных систем (смол) должен оказывать весьма существенное влияние как на общую скорость процесса гелеобразования, так и на последовательность его стадий и структуру трехмера.

Полученные результаты представляют также интерес в том отношении, что они показывают связь химических реакций и физико-химических взаимодействий олигомеров с механизмом образования физической структуры трехмера.

В работе [7] дан подробный и убедительный анализ процесса формирования физической структуры полиуретанов, начиная со стадии жидкой смеси олигомера и сшивющего агента, доказано наличие областей различной плотности уже на этой стадии, а также то обстоятельство, что первоначально превращение олигомеров происходит главным образом внутри ассоциатов молекул (областей с большей плотностью).

Мы видели, что образование ассоциатов с водородной связью при раскрытии эпоксидного цикла в элементарном акте реакции влияет на относительную скорость превращения отдельных индивидуальных олигомеров. Реакции «шивания» действительно должны происходить внутри ассоциатов, поскольку не содержащие OH-групп и менее способные по этой причине к ассоциации молекулы диглицидилового эфира А оказываются в значительной мере (25–30% от исходного количества) непрореагировавшими к моменту гелеобразования, когда фиксируется глобулярная структура. Анализ данных табл. 1 показывает, что и после гелеобразования вплоть до завершающих стадий процесса большая часть непрореагировавших эпоксидных групп принадлежит соединению А, которое находится в межглобулярной фазе и может быть отделено от гель-фракции.

Возвращаясь к оценке изученных систем с точки зрения теории гелеобразования, можно отметить хорошее совпадение экспериментальных данных с расчетными: независимо от температуры реакции количество

Таблица 4

Скорости превращения диглицидиловых эфиров А и Б при раздельном и совместном взаимодействии их с МФДА при 70°

Время, мин.	Скорость превращения $v \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹				Время, мин.	Скорость превращения $v \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹				
	при совместном взаимодействии		при совместном взаимодействии			при совместном взаимодействии		при совместном взаимодействии		
	А	Б	А	Б		А	Б	А	Б	
3	2,0	40,0	50,0	95,4	30	8,3	14,3	28,5	17,7	
6	5,3	38,5	45,1	61,2	45	11,4	7,1	15,2	13,2	
9	6,2	35,5	39,3	47,0	60	16,2	2,8			
15	6,6	30,0	36,7	26,6						

прореагировавших эпоксигрупп к моменту гелеобразования составляет 60–61%, расчет по Флори для случая стехиометрического соотношения тетра- и бифункционального реагентов дает значение 58%.

Энергия активации процесса взаимодействия ДГЭ с МФДА, определенная методом трансформации кинетических кривых, составила 12 ккал/моль, что соответствует литературным данным для реакции глицидиловых эфиров с ароматическими аминами [8].

Экспериментальная часть

Навески реагентов (в сумме ~100 мг) помещали в пробирку, которую после вытеснения воздуха сухим аргоном закрывали и помещали в терmostat. Через требуемые промежутки времени реакционную смесь охлаждали, растворяли в ацетоне, и раствор наносили на пластинку с насыщенным слоем окиси алюминия III–IV степени активности; в качестве подвижной фазы использовали смесь хлороформ : ацетон (4 : 1). После проявления в УФ-свете диглицидиловые эфиры элюировали хлороформом, и количество их определяли спектрофотометрически [3]. МФДА экстрагировали с сорбентом метанолом и также определяли спектрофотометрически (коэффициент мольной экстинкции $\epsilon_{\text{макс}}=2360$ при $\lambda_{\text{макс}}=295 \text{ нм}$).

ЭГ в реакционной смеси определяли титрованием раствором НВг в ледяной уксусной кислоте.

Научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
14 VII 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 63, 3083, 3091, 3096, 1941.
2. P. Flory, J. Renner, J. Chem. Phys., 11, 512, 1943.
3. Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, З. А. Шевченко, Л. А. Ремизова, И. А. Фаворская, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 147.
4. S. Christie, Mod. Plast., 42, 134, 1965.
5. А. Д. Савельева, В. Б. Жарков, Пласт. массы, 1969, № 3, 64.
6. М. М. Смирнова, Н. Н. Лебедев, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1963, вып. 42, стр. 84.
7. Т. Э. Липатова, Е. Г. Мойся, С. А. Зубков, Г. М. Семенович, Высокомолек. соед., A14, 287, 1972.
8. L. Gough, T. Smith, J. Appl. Polymer Sci., 3, 362, 1960.