

УДК 541.64:543.422.23:547.822.3

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР МЕХАНИЗМА ОТВЕРЖДЕНИЯ
ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПИПЕРИДИНОМ

*М. Л. Цацкин, А. Х. Булагай, Я. Г. Урман,
Б. А. Шипилевский, И. Я. Слоним*

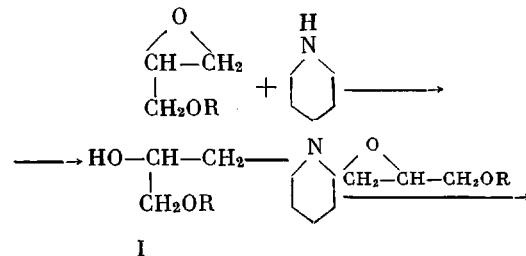
Методом ЯМР высокого разрешения изучено отверждение эпоксидной смолы и модельного соединения — фенилглицидилового эфира — пиперидином с добавками CoCl_2 , CuCl_2 и трисульфидпиперидина. На реакции модельного соединения показано, что отверждение идет через стадии образования третичного амина и его кватернизации. Прибавление трисульфидпиперидина существенно меняет механизм реакции — процесс становится автокатализитическим.

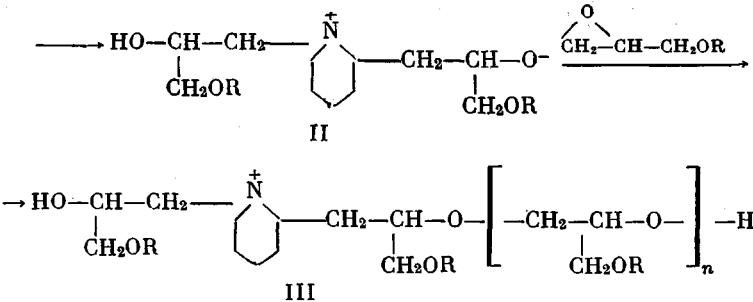
Эпоксидные смолы превращаются в полимеры сетчатой структуры непосредственно в процессе формования изделий при введении химически активных соединений, в частности, аминов [1, 2]. Одним из первых применяющихся в промышленных масштабах отвердителей эпоксидных смол является пиперидин. Композиции, полученные с использованием пиперидина, технологичны при переработке и обладают высокими физико-механическими свойствами после отверждения. Существенное ускорение процесса и улучшение эксплуатационных свойств достигается при использовании системы пиперидин — трисульфидпиперидин [3].

Целью настоящей работы является изучение механизма отверждения эпоксидной смолы методом ЯМР, применимость которого была показана при изучении отверждения ненасыщенных полиэфирных смол [4, 5].

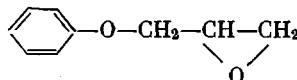
Исследовали эпоксидную смолу на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина марки ЭД-б и фенилглицидиловый эфир (ФГЭ). В качестве отвердителей использовали пиперидин марки х.ч., 1%-ные растворы CoCl_2 , CuCl_2 и 20%-ный раствор трисульфидпиперидина в пиперидине. Отверждение проводили в ампулах непосредственно в датчике спектрометра при 90°. В ампулу с образцом помещали коаксиальный запаянный капилляр с гексаметилдисилоксаном (ГМДС) — для определения химических сдвигов и относительных площадей сигналов. Спектры ЯМР снимали при частоте 60 $M\text{Hz}$ на спектрометре JNM-C-60HL. Площади пиков измеряли электронным интегратором.

Предполагаемая схема реакции. Известно, что отверждение эпоксидной смолы вторичными аминами можно рассматривать как особый случай отверждения третичными аминами, образующимися при взаимодействии вторичных аминов с эпоксигруппой [2]. Можно предположить следующую схему отверждения эпоксидов пиперидином:





Справедливость приведенной схемы была проверена на модельном соединении — фенилглицидиловом эфире



Ниже дано отнесение сигналов в спектре ФГЭ (рис. 1) (в скобках указано положение мультиплетных сигналов, м. д.): протоны групп CH_2 (2,3–2,7) и групп CH оксиранового цикла (2,8–3,2), групп OCH_2 (3,4–4,0), ароматические протоны (6,5–7,2) и внутренний эталон ГМДС (0,06).

Система ФГЭ — пиперидин. Спектр ЯМР продукта, образующегося при добавлении к ФГЭ эквимольного количества пиперидина (рис. 1, б), подтверждает структуру I ($\text{R}=\text{Ph}$). Сигнал протонов оксиранового цикла отсутствует. Отношение интенсивностей сигналов β - и γ -протонов пиперидинового цикла (1,3 м.д.), протонов групп CH_2 в α -положении к азоту (2,3 м.д.), групп OCH_2 , OCH и OH (3,4–4,0 м.д.) и ароматических протонов (7 м.д.) в согласии со структурой I равно 6 : 6 : 4 : 5. Продукт такой же структуры образуется и при реакции ФГЭ с пиперидином (1 : 1) в присутствии 1%-ного CoCl_2 или CuCl_2 .

Для изучения механизма последующих стадий кватернизации и роста цепи снимались (с интервалом 15 мин.) спектры ЯМР реакционной смеси ФГЭ — пиперидин (1 : 0,22). На рис. 1, в приведен спектр, снятый через 4 часа после начала реакции. Отнесение сигналов аналогично указанному выше (рис. 1, а, б). Площади сигналов спектра обозначены: S_1 (β , γ - CH_2); S_2 (α - CH_2 , оксирановые CH_2); S_3 (оксирановые CH); S_4 (CHO , CH_2O , OH); S_5 (C_6H_5).

Как было показано ранее [4, 5], изменения интенсивности и ширины линий в спектрах ЯМР в процессе отверждения могут быть обусловлены двумя факторами: изменением концентрации реагирующих функциональных групп и уменьшением сегментальной подвижности — иммобилизацией. Для системы ФГЭ — пиперидин вплоть до полного раскрытия эпоксигрупп (6 час., 90°) S_1 и S_5 не изменялись, что указывает на сохранение молекуллярной подвижности. В начале процесса (в первые 45 мин.) S_2 также не меняется, так как при образовании промежуточных продуктов типа I и II уменьшение количества оксирановых групп CH_2 компенсируется ростом групп CH_2 в α -положении к азоту. На стадии роста цепи, при образовании олигомера III S_2 уменьшается. Площадь сигнала S_3 непрерывно убывает, а S_4 растет за счет раскрытия эпоксидных циклов.

На рис. 2 показана зависимость доли N раскрытых эпоксигрупп от времени отверждения. Для отношения ФГЭ : пиперидин = 1 : 0,22 максимально возможная N с образованием продуктов I и II равна 0,44. Остальные эпоксигруппы раскрываются в результате роста цепи с образованием олигомера III. Из сравнения кривых 1 и 2 видно, что введение 1% CoCl_2 практически не меняет кинетику процесса.

Таким образом, качественное рассмотрение спектров подтверждает приведенный выше механизм отверждения. Однако отношение площадей

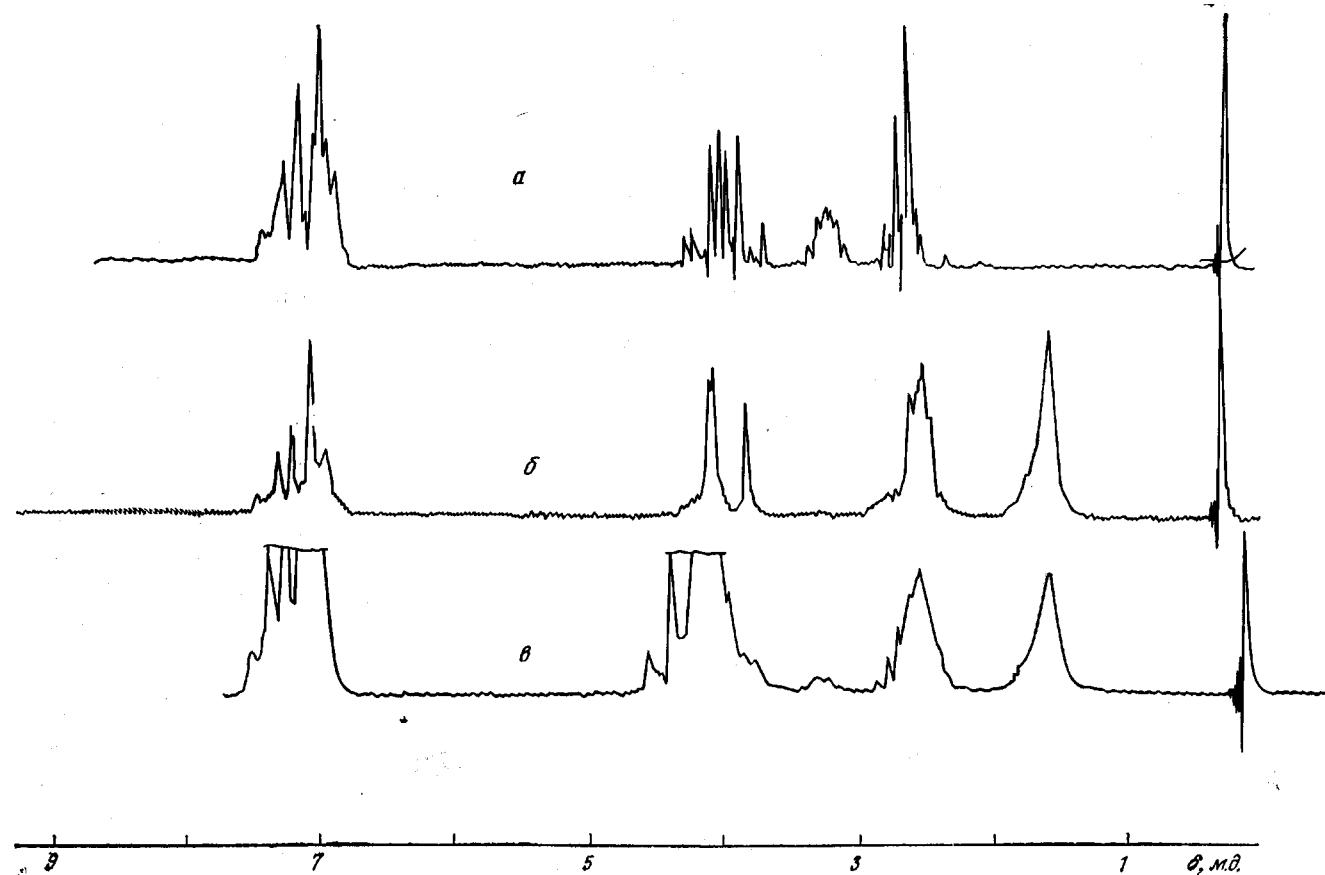


Рис. 1. Спектры ЯМР ФГЭ (а), эквимольной смеси ФГЭ – пиперидин (б) и реакционной смеси ФГЭ – пиперидин (1,0:0,22) через 4 часа после начала реакции (в). Спектры а и б – с внутренним и в – внешним эталоном (частота 60 Meg , 90°)

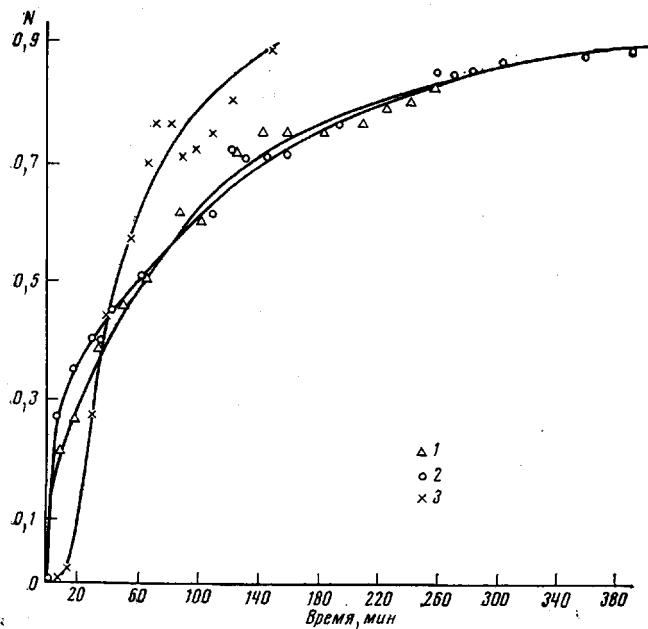


Рис. 2. Зависимость мольной доли N раскрытия эпоксигрупп от времени отверждения при 90° для систем:

1 — ФГЭ — пиперидин (1,0 : 0,22); 2 — ФГЭ — 1%-ный раствор CoCl_2 в пиперидине (1,0 : 0,28); 3 — ФГЭ — 20%-ный раствор трисульфид-пиперидина в пиперидине (1,0 : 0,25)

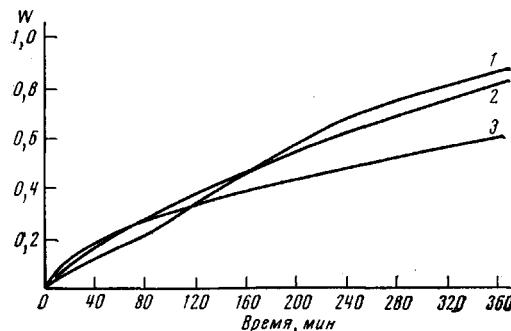


Рис. 3. Зависимость доли иммобилизованных групп (W) от времени отверждения смолы ЭД-6 при 90° :

1 — метильные группы дифенилолпропана; 2 — простые эфирные группы CHO , CH_2O ; 3 — эпоксидные группы CH

сигналов S_2/S_1 в спектре после полного раскрытия оксиранового цикла меньше, чем должно быть для структуры III. Очевидно, в системе остаются молекулы некватернизированного амина I. Долю кватернизованных молекул x можно рассчитать по спектру

$$x = 3S_2/S_1 - 3 \quad (1)$$

Зная x , можно также определить среднюю степень полимеризации \bar{n}

$$\bar{n} = \frac{6S_4 - 4(x+1)S_1}{5xS_1} \quad (2)$$

В таблице приведены значения x и \bar{n} для трех различных смесей.

Из таблицы видно, что степень полимеризации определяется в основном не общим содержанием пиперидина, а содержанием кватернизированного пиперидина, т. е. алкоокси-аниона II. Очевидно, образующийся в ходе

реакции алcoxи-анион взаимодействует с эпоксидными группами намного активнее, чем третичный амин I.

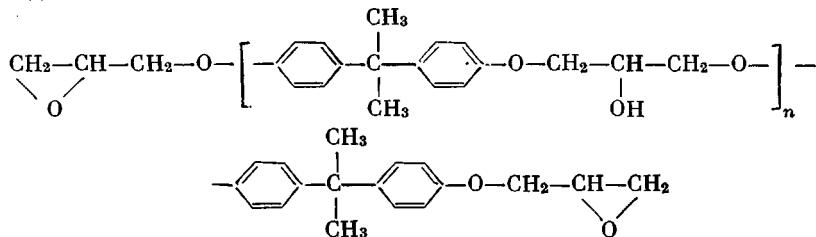
Система ФГЭ — трисульфидпиперидин. Спектры ЯМР продуктов взаимодействия ФГЭ с раствором трисульфидпиперидина аналогичны рис. 1, однако имеется дополнительный сигнал при 3,0 м.д., который растет с увеличением концентрации трисульфида пиперидина и, по-видимому, принадлежит протонам групп CH_2S . В ходе реакции интенсивность этого сигнала

**Состав и степень полимеризации продуктов реакции
ФГЭ с пиперидином**

Пиперидин:ФГЭ (мольное отно- шение)	Доля кватерни- зированного пи- перидина x	Кватернизован- ный пипери- дин : ФГЭ (мольное отно- шение)	Степень полимериза- ции n
0,068	1,0	0,068	12
0,22	0,3	0,066	8
0,5	0,12	0,060	10

непрерывно растет. Вероятно, в присутствии трисульфидпиперидина помимо реакций, приведенных на схеме, происходит образование сульфидных мостиков аналогично процессам вулканизации. Изменение хода процесса в присутствии трисульфидпиперидина подтверждается также кинетическими данными (рис. 2). В отличие от кривых 1 и 2 кривая 3 имеет S-образную форму, что указывает на автокатализический характер процесса.

Система эпоксидная смола ЭД-6 — пиперидин. Процесс отверждения эпоксидной смолы



пиперидином изучали в бензоле методом, аналогичным [4, 5]. По спектрам ЯМР рассчитаны доли иммобилизованных метильных групп дифенилпропана и суммарное изменение содержания групп CHO , CH_2O и групп CH оксирианового цикла как за счет химической реакции, так и за счет иммобилизации.

Если принять во внимание, что в ходе химической реакции количество эпоксидных групп CH уменьшается, а количество простых эфирных групп CHO и CH_2O увеличивается, то, исходя из расположения кривых 1—3 (рис. 3), можно сделать вывод, что степень иммобилизации уменьшается в ряду $\text{CHO} > \text{CH}_2\text{O} > \text{CH}$ (эпоксидные) и соответствует удалению от узлов спивки при образовании трехмерной сетки.

Ташкентский политехнический
институт

Поступила в редакцию
8 VII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, Эпоксидные клеи, «Химия», 1970.
2. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
3. Б. А. Шипилевский, М. Л. Цацкин, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 233.
4. И. Я. Слоним, Л. Н. Седов, Т. С. Храмова, Г. М. Авдеева, О. И. Савичева, А. Х. Булат, Международный симпозиум по макромолекулам, Хельсинки, 1972, препринт, т. 3, стр. 457.
5. Я. Г. Урман, А. Х. Булат, Н. В. Михелева, Л. Н. Седов, О. И. Савичева, И. Я. Слоним, XVIII конференция по высокомолекулярным соединениям, Казань, 1973, стр. 171.