

УДК 541.64 : 539.2

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В СПИТАХ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф.

В области валентных колебаний водородных связей исследованы ИК-спектры густосшитых эпоксисаминных сеток и соединений, моделирующих структурные фрагменты этих сеток. В полимерных сетках и модельных соединениях содержатся различные доноры и акцепторы протона (ОН, NH, трет-N, O-фенокси). Все эти группы участвуют в межмолекулярных водородных связях. В кристаллическом состоянии модельных соединений реализуются наиболее сильные взаимодействия по водородным связям, характеризуемые значениями $-\Delta H \approx 6-7 \text{ ккал/моль}$. Средние энергии водородных связей в аморфном состоянии исследованных соединений составляют $\approx 4 \text{ ккал/моль}$. Вторичная аминогруппа участвует в образовании водородных связей и вносит вклад в ассоциацию в обоих фазовых состояниях моделей. Водородные связи в полимерных сетках и аморфной фазе модельных соединений близки по энергии, однако их состав и структура зависят от соотношения и степени конверсии исходных компонентов. Сдвиги частоты полосы OH_{acc} в спектрах модельных соединений при переходах расплав – кристалл и стекло – кристалл указывают на возможность использования спектров водородных связей в качестве критерия упорядоченности полимерной сетки (коэффициент молекулярной упаковки) в стеклообразном состоянии.

При образовании сетчатых полимеров на основе различных диглицидловых эфиров и диаминов всегда происходит раскрытие трехчленного эпоксидного цикла эпоксидаединения, идущее по механизму полиприсоединения [1]. В результате такой реакции на каждый раскрывшийся цикл образуется одна OH-группа. Кроме того, при реакциях диэпоксидов с диаминами, особенно при избытке последних, в спицкой полимерной сетке появляется некоторое количество непрореагировавших NH-групп.

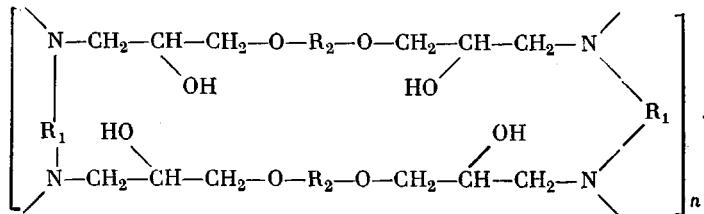
Такие OH- и NH-группы легко образуют водородные связи (Н-связи) с акцепторами протонов, в достаточном количестве имеющимися в образовавшейся полимерной системе. Средняя концентрация различных Н-связей в предельно отверженных диэпокси-диаминных сетках по порядку величины близка к концентрации спивок (точнее превышает ее в 2–4 раза) и для рассматриваемых в настоящей работе систем составляет $\approx 4 \cdot 10^{21} \text{ 1/cm}^3 \text{ сетки}$.

Эти Н-связи могут оказывать существенное влияние на многие макроскопические свойства конечного полимера, такие, например, как статическая и динамическая прочности, модули упругости, плотность, температуры стеклования и другие переходы. С другой стороны, OH-группы, появляющиеся в ходе химической реакции образования сетки, ускоряют раскрытие эпоксидного цикла при нуклеофильной атаке его атомом N, что определяет автокаталитический характер реакции отверждения [2]. Естественно, что от характера течения процесса во времени зависит топологическая структура спицкой системы [3].

Таким образом, очевидно, что Н-связи в большой степени придают специфику эпоксидным густосшитым сеткам по сравнению, например, с олигоэфиракрилатными системами [4].

Полиэпоксидные сетки содержат в своей структуре разнообразные Н-связи, различающиеся по типу входящих в них донорных и акцепторных атомов, по степени ассоциации, а также по совершенству упаковки Н-связей. Эта характеристика непосредственно связана с коэффициентом молекулярной упаковки сеток [5], который, в свою очередь, прямо коррелирует с их механическим поведением в стеклообразном состоянии [6].

В настоящей работе рассмотрены межмолекулярные Н-связи, возникающие в пространственных сетчатых структурах типа



где R_1 и R_2 – ароматические остатки соответствующих диаминов и диглицидиловых эфиров. В рассматриваемых конденсированных системах имеются также внутримолекулярные Н-связи, но их доля составляет менее 1% от количества межмолекулярных Н-связей. Такое соотношение меж- и внутримолекулярных Н-связей позволяет при рассмотрении блочного полимера пренебречь влиянием внутримолекулярных Н-связей. Эти связи будут рассмотрены в другой статье.

Изучению Н-связей в реакциях с участием глицидиловых эфиров посвящены работы [7, 8]. В работе [9] приведены также некоторые данные по Н-связям в спиртных полиэпоксидных сетках.

Информацию о водородных связях получали методом ИК-спектроскопии в области валентных колебаний OH- и NH-групп (спектрометр UR-20, призма LiF). Кроме исследованных отверженных сеток на основе диглицидиловых эфиров резорцина (ДГЭР), дифенилолпропана (ДГЭДФП) и ароматических диаминов: *m*-фенилендиамина (МФДА), 4,4'-диаминодифенилсульфона (ДАДФС), 2,6-диаминопиридина (ДАП) изучены спектры соединений, моделирующих структурные элементы вышеупомянутых сетчатых образований. Эти модельные соединения и их химические и молекулярные характеристики приведены в таблице.

Спектры расплавов низкомолекулярных моделей снимали в капиллярном слое между пластинами LiF. Степень аморфности расплавов дополнительно контролировали по спектру в области $700-1500 \text{ см}^{-1}$. Кристаллические образцы моделей готовили медленным охлаждением расплавов. Те же модели в стеклообразном состоянии получали в виде пленок на окнах из монокристаллического кремния при быстром охлаждении расплавов. Закаливание стеклообразных образцов проводили в вакуумированном объеме охлаждением со скоростью $40 \text{ град}/\text{мин}$ от температуры $T = T_{\text{сп}} + 30^\circ$ до температуры жидкого азота. Все спектры снимали при комнатной температуре.

Исходные соединения для получения сеток подвергали очистке по стандартным методикам, и их константы полностью соответствовали приведенным в литературе [1, 13, 14]. Завершенность реакций отверждения проверяли калориметрически — по удельной теплоте раскрытия цикла и спектрально — по относительным интенсивностям полос 909 см^{-1} (всё эпоксидного цикла) и 3006 см^{-1} (всё, цикла). Глубина отверждения во всех исследованных системах не достигала предельного теоретического значения 95% [3], однако была довольно высокой (90%) и не менялась в процессе исследований.

Сетки отверждали в атмосфере воздуха в виде пленок толщиной 15—20 мкм в следующих режимах: ДГЭР+МФДА, 60°, 10 час.; ДГЭР+4,4'-ДАДФС, 100°, 6 час.; ДГЭР + ДАП, 80°, 8 час.; ДГЭДФП + МФДА, 80°, 8 час.

Все исследованные сетки и модельные соединения имеют в ИК-спектрах сильные сложные полосы валентных колебаний ОН- и NH-групп, участвующих в водородных связях.

Соединение I (таблица) содержит один донорный центр (гидроксильную группу) и два акцепторных (ОН-группу и фенокси-кислород), которые способны принимать участие в образовании Н-связей. В спектре кристалла I (рис. 1, кривая *a*) наблюдается интенсивная полоса валентных колебаний ассоциированных гидроксильных групп с максимумом 3375 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{v}_2}=260 \text{ см}^{-1}$). Полоса свободного гидроксила в спектре раствора соединения I в CCl_4 ($0,001 M$) находится при 3614 см^{-1} ($\Delta\nu_{\text{v}_2}=24 \text{ см}^{-1}$). Плечо 3592 см^{-1} относится к $\text{v}_{\text{OH...OCH}_3}$ пятичленного цикла с внутримолекулярной Н-связью (рис. 1, кривая *g*). Положение полосы $\text{v}_{(\text{OH})\text{acc}}$ кристалла соединения I свидетельствует о полимерной форме ассоциата OH...O , поскольку значения сдвигов $\Delta\nu=\nu_{(\text{OH})\text{cb}}-\nu_{(\text{OH})\text{acc}}$, известные

Модельные соединения

Соединение, №	Формула соединения	Характеристика фазового или агрегатного состояния при 25°	Способ получения и выделения
I		Кристалл, $T_{пл} = 60^{\circ}$	[40]
II		» $T_{пл} = 54^{\circ}$	[11]
III		» $T_{пл} = 61^{\circ}$	[11]
IV		» $T_{пл} = 78^{\circ}$	[12]
V		Жидкость	[12]
VI		»	[12]
VII		Стекло	[11]
VIII		»	Получен реакцией фенилглицидилового эфира с 4,4'-ДАДФС в ДМФ
IX		»	Получен конденсацией ДГЭР и анилина

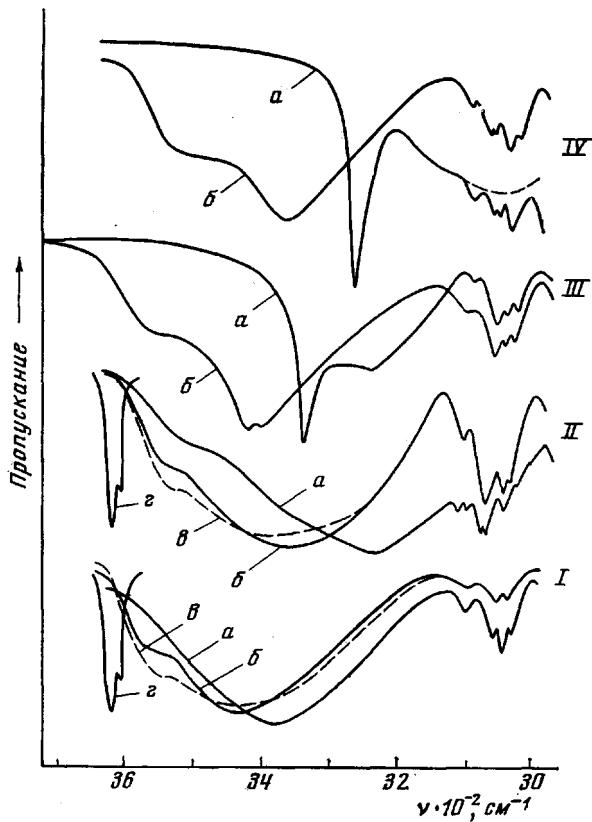


Рис. 1. ИК-спектры модельных соединений I–IV при комнатной температуре в различных фазовых состояниях:
 a — кристалл, b — расплав, γ — стекло, δ — раствор в CCl_4 (0,001 М)

в литературе, составляют для полимерных ассоциатов $\Delta\nu = \nu_{(OH)}^{(OH)_{pol}} \approx 300 \text{ см}^{-1}$, а для димерных $OH \dots OH$ и $OH \dots O-C_6H_5$ $\Delta\nu_{OH} \approx 120 \text{ см}^{-1}$ [15].

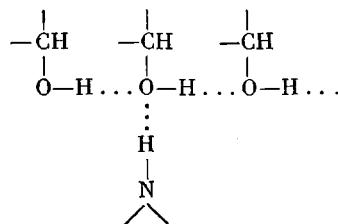
При переходе соединения I из кристалла в расплав или стекло полоса $\nu_{(OH)}^{(OH)_{pol}}$ сдвигается в высокочастотную сторону спектра на $\Delta\nu = 55 \text{ см}^{-1}$ (для стекла 75 см^{-1}) (рис. 1, кривые b , γ). Кроме этого появляется новая полоса 3540 см^{-1} , которая, по-видимому, относится к $OH \dots N_{ap}$. Подобное изменение спектра свидетельствует об уменьшении прочности Н-связей в аморфной фазе соединения I по сравнению с его кристаллом.

В соединении II появляется новый акцептор протона — третичный атом азота ароматического амина (N_{ap}). Как и в случае $O-C_6H_5$, влияние бензольного кольца проявляется в слабой протонно-акцепторной способности атома N_{ap} [15]. Спектр кристалла II (рис. 1) содержит интенсивную полосу 3230 см^{-1} ($\Delta\nu_{1/2} = 290 \text{ см}^{-1}$) и слабое высокочастотное плечо $\approx 3520 \text{ см}^{-1}$. Полоса 3230 см^{-1} относится к наиболее сильным в данной системе Н-связям ассоциата $(OH)_{pol}$. Отношение интегральных интенсивностей полос B_{3520}/B_{3230} составляет $<0,05$. Поскольку кристаллическое состояние вещества предполагает однородный характер Н-связей, и преобладающая часть OH -групп участвует в образовании полимерных ассоциатов, полосу 3520 см^{-1} следует отнести к дефектам кристаллической структуры соединения II — слабым Н-связям $OH \dots O-C_6H_5$ и $OH \dots N_{ap}$.

При переходе соединения II в расплав одновременно с высокочастотным сдвигом полосы $\nu_{(OH)}^{(OH)_{pol}}$ возрастает интенсивность полосы слабых Н-связей.

В спектре кристалла соединения III, содержащего два типа протонодоноров, группы OH и NH, на фоне полосы $\nu_{(OH)}$ пол. 3245 см^{-1} появляется интенсивная резкая полоса 3335 см^{-1} ($\Delta\nu_{12}=24 \text{ см}^{-1}$). Скорее всего, эта полоса соответствует колебаниям $\nu_{NH\ldots O}$, так как величина низкочастотного сдвига $\Delta\nu_{NH}=109 \text{ см}^{-1}$ ($\nu_{NH_{CB}}=3444 \text{ см}^{-1}$ в N-метиланилине [16]) хорошо согласуется с данными [17], где для кристаллических комплексов с участием связей $N_{ap}-H\ldots O$ наблюдали сдвиги этой полосы порядка $100-110 \text{ см}^{-1}$.

Контуры полос H-связей в спектрах расплавов соединений II и III отличаются друг от друга. Это объясняется тем, что вторичная аминогруппа принимает участие в образовании ассоциатов с H-связями и в кристаллическом и в аморфном состояниях соединения III. В расплавах вторичных ароматических аминов ассоциация групп NH приводит к образованию димеров NH...N, полос которых по данным [16] в N-метиланилине имеет частоту 3415 см^{-1} ($\Delta\nu_{12}=48 \text{ см}^{-1}$). В расплаве соединения III в этой области спектра присутствуют две полосы с максимумами 3400 и 3410 см^{-1} . Изменение контура (сужение) полосы 3400 см^{-1} $\nu_{(OH)}$ пол. по сравнению с полосами расплавов соединений I и II объясняется наложением «узкой» полосы 3410 см^{-1} димеров NH...N. В спектре расплава соединения III в области $3530-3560 \text{ см}^{-1}$ появляются полосы $\nu_{OH\ldots O-C-H}$ и $\nu_{OH\ldots N_{ap}}$. Таким образом, в расплаве соединения III присутствуют разные по энергии и составу формы ассоциатов с H-связями, а при переходе к кристаллу идет отбор сильных H-связей типов OH...OH... и NH...O. В соответствии с принципом максимального насыщения H-связей [5] можно предположить образование в кристаллическом соединении III следующей структуры H-связей:



Замена слабого акцептора протона N_{ap} (соединение III) сильным акцептором $-N_{al}$ (IV) приводит к изменению состава H-связей. В кристаллическом соединении IV полоса ассоциированных OH-групп смещается к низким частотам ($\Delta\nu_{OH}=540 \text{ см}^{-1}$), где она накладывается на полосы валентных колебаний C-H бензольного кольца. Такая величина сдвига характерна для систем с H-связью OH...N_{al} [15]. Полоса 3272 см^{-1} ($\Delta\nu_{12}=21 \text{ см}^{-1}$) спектра кристаллического соединения IV по форме контура аналогична полосе 3335 см^{-1} $\nu_{N_{ap}-H\ldots O}$ (соединение III) и относится соответственно к H-связям N_{al}-H...O.

Полоса 3370 см^{-1} расплава соединения IV, содержащего атом N_{al}, попадает в интервал частот 3370 (II) – 3400 см^{-1} (III) полос $\nu_{(OH)}$ пол. расплавов соединений на основе ароматических аминов. Это означает, что в отличие от кристаллического состояния, в аморфной фазе соединения IV прочности связей OH...N_{al} и OH...OH... сравнимы. Полоса этого сложного ассоциата перекрывает область $3330-3370 \text{ см}^{-1}$ проявления колебаний $\nu_{(NH)}$ acc.

Образование H-связей в соединениях I–IV происходит с участием OH-групп, причем в кристаллическом состоянии этих соединений реализуются наиболее сильные взаимодействия OH... акцептор: OH...OH... (I–III) и OH...N_{al} (IV). Энергии H-связей, в образовании которых участвуют OH-группы, рассчитаны по сдвигам полос [18] для линейных H-связей и составляет ~ 5 ; 6 ; 6 и 7 ккал/моль для кристаллов соединений I, II, III и IV соответственно. Сдвигам полос $\Delta\nu_{NH}$ в спектрах кристал-

лических соединений III и IV соответствуют $-\Delta H \approx 3$ ккал/моль для каждого из этих соединений.

Найденные значения $-\Delta H$ хорошо согласуются с известными из литературы [19] данными по средним энергиям межмолекулярных Н-связей $\text{OH} \dots \text{N}_{\text{ал}}$; $\text{OH} \dots \text{O}$ и $\text{NH} \dots \text{O}$, которые оцениваются в 7, 6 и 2–3 ккал/моль соответственно.

В спектрах аморфной фазы соединений I–VI (рис. 1, 2) присутствует широкая полоса 3370–3430 cm^{-1} (так называемая полоса 3400 cm^{-1}) с плохо разрешенным плечом 3520–3560 cm^{-1} . При переходе соединений I–IV из кристаллического состояния в расплав происходит высокочастотный сдвиг центров тяжести полос $\nu_{(\text{ОН}) \text{ acc}}$. Это свидетельствует о структурных изменениях в системе, приводящих к перераспределению Н-связей. В сред-

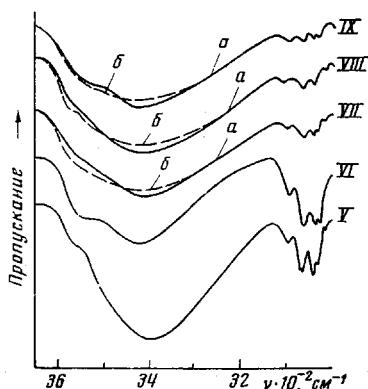


Рис. 2

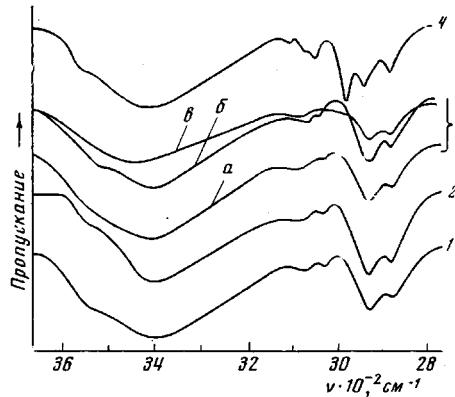


Рис. 3

Рис. 2. ИК-спектры аморфной фазы (жидкость, стекло) модельных соединений V–IX при комнатной температуре:

а — медленное, *б* — резкое охлаждение от $T = T_c + 30^\circ$. Температура измерения 25°

Рис. 3. ИК-спектры полимерных сеток при комнатной температуре:

1 — ДГЭР+МФДА (стехиометрия); 2 — ДГЭР+ДАП (стехиометрия); 3 — ДГЭР+4,4'-ДАДФС: *а* — стехиометрия, *б* — избыток амина 25 мол.%; *в* — избыток смолы 25 мол.%; 4 — ДГЭДФП+МФДА (стехиометрия)

нем происходит ослабление Н-связей за счет увеличения $\bar{r}_{\text{ср}}$ между донорными и акцепторными атомами связей, а также уширение функции распределения по этим расстояниям $\bar{r}_{\text{ср}}$. Кроме того, возможно образование ассоциатов с другим типом связей и (или) другого состава (полимер — олигомер — димер).

Таким образом, сдвиг полос Н-связей и их контур отражают изменение в степени порядка системы, и спектр Н-связей может служить тестом на упорядоченность.

Полосы Н-связей стеклообразных соединений VII–IX (рис. 2) и сеток (рис. 3) попадают в интервал частот 3370–3430 cm^{-1} , характерный для аморфной фазы модельных соединений. В ряду состояний кристалл — расплав — стекло средняя энергия Н-связей убывает. Так, при резком охлаждении расплавов соединений I и II переход в стеклообразное состояние (рис. 1, кривые *г*) сопровождается высокочастотным сдвигом полосы $\nu_{(\text{ОН}) \text{ пол}}$ на 20 и 35 cm^{-1} соответственно. Кроме того, в спектре стекла возрастает интенсивность полосы 3520–3560 cm^{-1} , т. е. увеличивается доля слабо ассоциированных OH-групп. Такому изменению характера спектра соответствует уменьшение энергии Н-связей приближенно на 0,5 ккал/моль. Спектры стеклообразных соединений VII–IX, полученных медленным и резким охлаждением (закалка) от высокой температуры, не дают существенного различия в частоте «полосы 3400 cm^{-1} ». Однако

за счет роста интенсивности ее высокочастотного плеча центр тяжести полосы $\nu_{(ОН)}$ в спектрах соединений VII–IX, полученных закалкой, смещается на 20–30 см^{-1} . Большие значения $\Delta\nu_{\nu}$, полосы ассоциата не позволяют, однако, получить количественную зависимость энергий Н-связей от температурного режима обработки образцов. По интенсивностям, частотам максимумов и форме контуров полос ассоциата спектры полимерных сеток (рис. 3) совпадают со спектрами аморфной фазы исследуемых моделей. Это предполагает также сходство строения и средних энергий Н-связей. В ряду использованных для отверждения аминов в 2,6-диаминоизопирдине циклический атом N наиболее основен. Однако в спектрах сеток со стехиометрическим соотношением диэпоксид:диамин частота максимума полосы ассоциата практически не зависит от природы использованных аминов и имеет значения 3405, 3400 и 3415 см^{-1} для МФДА, ДАП и 4,4'-ДАДФС соответственно, т. е., как и в аморфной фазе модельных соединений энергетический вклад структур (ОН)_{пол} в систему Н-связей сетки является определяющим. С другой стороны, отклонение от стехиометрии в сторону избытка диамина делает Н-связи в системе в среднем более прочными: избыток же исходного диэпоксида приводит к высокочастотному сдвигу полосы ассоциата сетки. Так, при избытке ДГЭР (25 мол. %) полоса $\nu_{(ОН)}$ имеет максимум 3445 см^{-1} , а при равном избытке 4,4'-ДАДФС – 3385 см^{-1} (рис. 3, кривые б, в). Соответствующая разность энергий Н-связей при этом составляет 0,4–0,5 ккал/моль. Структурам сетки, содержание которых увеличивается при избытке диамина, соответствуют модельные соединения III и IV. Участие NH-групп в образовании Н-связей в аморфной фазе позволяет объяснить влияние избытка диамина на структуру сеток. Более того, если Н-связи вносят заметный вклад в некоторые физико-механические характеристики полимерных сеток, то, учитывая роль NH-групп в образовании Н-связей сетки, можно предположить, что экстремальные физико-механические свойства сетки не обязательно должны соответствовать предельной степени отверждения. Такие свойства, как, например, статическая прочность и температура стеклования сетки, должны возрастать при некотором избытке диамина за счет появления NH...N-связей, что подтверждается данными по прочности на растяжение и модулю упругости [20].

Таким образом, на основании вышеизложенного можно заключить, что в эпоксиаминных полимерных сетках имеется множество различных межмолекулярных Н-связей, которые всегда полностью насыщены. Однако их состав и средняя энергия существенным образом зависят от относительных концентраций OH- и NH-групп, т. е. от соотношения исходных компонентов, образующих сетку; от степени завершенности химической реакции отверждения, а также от совершенства молекулярной упаковки.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 II 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Lee, K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, N. Y., 1967.
2. I. T. Smith, *Polymers*, 2, 95, 1961.
3. В. А. Тополкараев, В. Г. Ошмян, А. Л. Ал. Аль. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 225, 1124, 1975.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, *Полиэфиракрилаты*, «Наука», 1967.
5. А. И. Китайгородский, *Молекулярные кристаллы*, «Наука», 1971.
6. Е. С. Соловьева, А. Д. Бернацкий, Р. А. Турсунов, Э. Ф. Олейник, Г. Д. Андреевская, Н. С. Ениколопян, Тезисы научн.-техн. конференции «Модификация, структура и свойства эпоксидных полимеров», Казань, 1976.
7. J. Dobas, J. Eichler, V. Novak, Collection, 39, 3461, 1974.
8. Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Дастан, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 212, 1128, 1973.
9. J. F. Harrod, J. Polymer Sci., A1, 385, 1963.

10. М. А. Щебланова, С. З. Роговина, Л. В. Владимиров, А. Н. Зеленецкий, М. А. Маркевич, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 226, 390, 1976.
 11. Н. С. Когарко, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
 12. В. П. Кузнецова, Кандидатская диссертация, Москва, ИХФ АН СССР, 1976.
 13. R. G. Weatherhead, Analyst, 91, 445, 1966.
 14. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
 15. Л. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971.
 16. M. C. Bernard-Houplain, G. Belanger, C. Sandorfy, J. Chem. Phys., 57, 530, 1972.
 17. В. Е. Волков, В. П. Кириллова, В кн. Спектроскопия и ее применение в геофизике и химии, «Наука», 1975, стр. 318.
 18. А. В. Йогансен, Г. А. Куркчи, Б. В. Рассадин, Ж. прикл. спектроскопии, 11, 1054, 1969.
 19. L. N. Ferguson, The Modern Structural Theory of Organic Chemistry, New Jersey, 1963.
 20. В. А. Тополковаев, В. Г. Ошмян, Ал. Ал. Берлин, А. Н. Зеленецкий, Э. В. Прут, Н. С. Ениколопян, Тезисы II Всесоюзной конференции по эпоксидным мономерам и эпоксидным смолам, Днепропетровск, 1974.
-