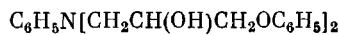


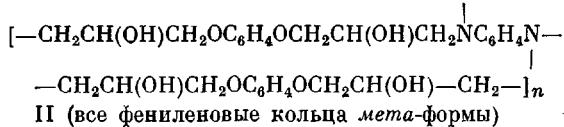
**О РЕАКЦИЯХ ГИДРОКСИЛ-ЭПОКСИД  
В СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ — ПРОДУКТАХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
ГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ**

**Жорина Л. А., Кнунянц М. И., Нечволоводова Е. М.,  
Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В.,  
Николопая Н. С.**

При исследовании реакций образования сетчатых полимеров из диглицидиловых эфиров дифенолов и ароматических аминов было показано отсутствие побочных и вторичных реакций в условиях формирования сетки [1]. Однако известно, что в ходе отверждения эпоксидных смол алифатическими аминами возможна реакция образующихся вторичных OH-групп с оставшимися эпоксидными группами [2]. Такая реакция в отсутствие катализаторов протекает только при высокой температуре ( $>200^\circ$ ), чем объясняется малое количество исследований в этой области. В присутствии катализаторов (например, щелочей, трет.алифатических аминов) эта реакция осуществляется и при умеренных температурах с достаточно высокими скоростями и может являться одной из главных побочных реакций при синтезе эпоксисодержащих олигомеров [3, 4]. На примере реакций модельного соединения I, воспроизводящего своей структурой строение основного элемента сетчатого полимера, который образуется из диглицидиловых эфиров дифенолов и *m*-фенилендиамина (ФДА), с фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и реакций в сетчатых полимерах (структуре II) на основе диглицидилового эфира резорцина (ДГЭР) и ФДА определены температурные границы реакции гидроксильных и эпоксидных групп и ее влияние на физико-механические свойства сетчатых полимеров



I



N, N-ди-(2-окси-3-феноксипропил)анилин (I) (т. пл. 54–55°, т. кип. 260–272°/(10<sup>-2</sup> torr) получен по методике, описанной ранее [1], масс-спектр – молекулярный пик *m/e* 393, тонкослойная хроматография на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> третьей степени активности, элюент хлороформ – ацетон (96 : 4) дает одно пятно с *R<sub>f</sub>* = 0,1. ФГЭ, ФДА и ДГЭР очищали перегонкой под вакуумом по известным методикам. По данным тонкослойной хроматографии, ГПХ и масс-спектров они представляли собой индивидуальные соединения.

Сетчатые полимеры из ДГЭР и ФДА получали при различных соотношениях исходных реагентов нагреванием их смеси в инертной атмосфере по ступенчатому режиму: 60–80–100° по 2 часа. Реакцию I с ФГЭ в мольном соотношении 1 : 2 проводили в запаянных ампулах при температурах 170–200°.

Гель-хроматограммы получали на приборе «Waters associates» с четырьмя колонками, наполненными микростирогелем с размером пор 500, 250, 100 и 60 Å, элюент ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин.

Информацию о химических изменениях в системе ФДА – ДГЭР получали методом ИК-спектроскопии (спектрометр UR-20), спектры исходной смеси до термообработки снимали в капиллярном слое между стекол из КВг, спектры термообработанных пленок получали методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (оптические кристаллы из KRS-5 и Ge, угол падения излучения 45°, 20 отражений).

Диаграммы растяжения сетчатых полимеров получали на испытательной машине «Инстрон», скорость деформации 5 %/мин.

Масс-спектры реакционной смеси после откачки ФГЭ снимали на масс-спектрометре с полевой ионизацией СН-5 «Varian» МАТ при температурах образца 70–400° и вакууме 10<sup>-6</sup> torr. Предварительно показано отсутствие фрагментации молекулярных ионов, аналогичных структуре I.

Реакция I с ФГЭ при 170–200° приводит к продуктам присоединения эпоксигруппы к гидроксильной группе оксиамина. Наличие такой реакции показано сравнением данных хроматограммы продуктов реакции I с ФГЭ (рис. 1) с данными масс-спектров полевой ионизации той же смеси, которое позволило установить, что основной продукт реакции имеет структуру

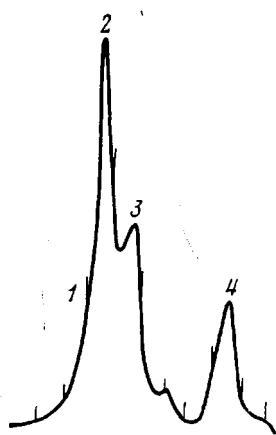
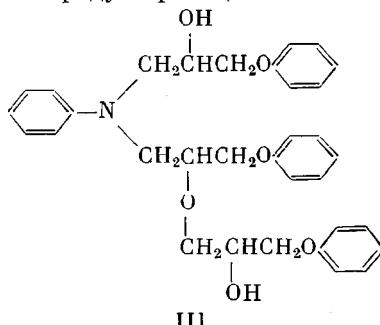
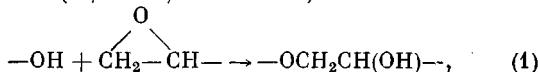


Рис. 1. Гель-хроматограмма продуктов реакции N,N-ди-(2-окси-3-феноксипропил)-анилина с фенилглицидиловым эфиром после нагревания при 180° 55 час.: 1 – область высокомолекулярных продуктов, 2 – III, 3 – I, 4 – ФГЭ



(молекулярный пик m/e 543) и содержит незначительное количество более высокомолекулярных продуктов дальнейшего взаимодействия III с ФГЭ (m/e 693, 843 и 993) по схеме



содержание которых в смеси уменьшается с увеличением их молекулярной массы.

Цель вышеописанных экспериментов – проследить влияние изучаемой реакции на механические свойства полимеров. Получены температурные зависимости модуля Юнга, определяемого из диаграмм  $\sigma$ – $\epsilon$ , и прочности на разрыв сетчатых полимеров, полученных при соотношениях эпокси- и NH-групп в исходных веществах, равных 1 и 1,3 (полимер А и Б соответственно), а также полимера Б, термообработанного в инертной атмосфере при 200° в течение 5 час. (полимер В).

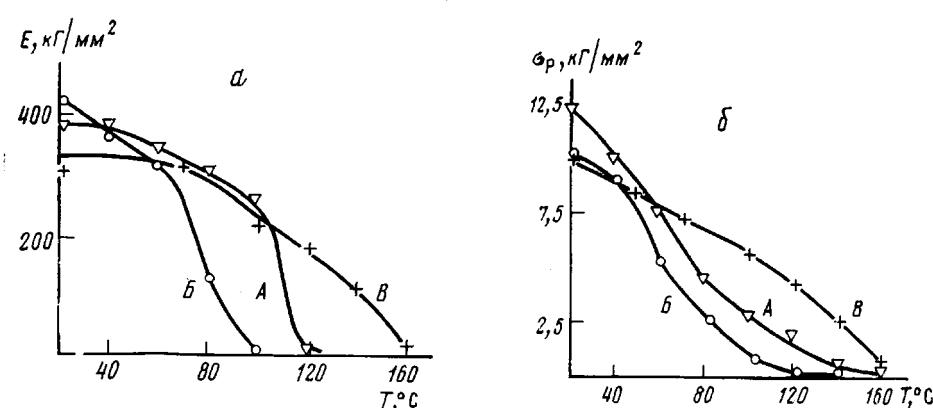


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга (а) и разрывной прочности (б) от температуры для полимеров А – В

у полимеров А и Б наблюдало резкое падение модуля при 115 и 60° соответственно, то у полимера В модуль падает медленнее и, начиная с 110°, превышает модули первых двух (рис. 2, а). Аналогичную зависимость от температуры наблюдали и для предельной прочности на разрыв (рис. 2, б). Такое поведение полимера В, по-видимому, связано с образованием более плотной полимерной сетки за счет дополнительных хими-

ческих связей, возникающих в результате вторичных реакций. Это подтверждается данными по температурам стеклования  $T_c$ , определенным динамическим методом по максимуму тангенса потерь: полимеры А, Б и В имеют  $T_c$  135, 106 и 167° соответственно. С целью доказательства наличия вторичных реакций в сетчатом полимере была взята композиция с большим избытком диэпоксида (эпокси: NH=3,67). После ступенчатого режима отверждения получили вязкую жидкую систему (отсутствие сетчатого полимера находится в соответствии со статистической природой реакции сеткообразования). По данным ИК-спектроскопии в реакцию вступило ~25% эпоксидных групп, что соответствует полному расходу аминогрупп. Затем полученную смесь нагревали при 200° в течение 6 час., что привело к образованию твердого полимера. Концентрация эпоксидных групп, по данным ИК-спектроскопии, при этом уменьшалась по сравнению с исходной на 60%. Следовательно, около 35% эпоксидных групп вступило в реакцию по схеме (1).

Из вышеизложенного следует, что при температурах выше 170° протекает реакция эпоксидных групп с OH-группами и образуются дополнительные химические связи в сетке.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, А. Н. Зеленевский, Г. В. Ракова, Л. А. Плохоцкая, А. Т. Пономаренко, Н. С. Ениколопян. Изв. АН СССР, серия химич., 1976, 1956.
2. L. Shechter, I. Wynstra, R. P. Kurkju, Ind. Engng Chem., 48, 94, 1956.
3. С. З. Роговина, М. А. Стаховская, М. А. Маркевич, А. Н. Зеленецкий, Д. Д. Новиков, Н. С. Ениколопян. Докл. АН СССР, 235, 140, 1977.
4. K. Dušek, M. Blena, S. Luhak, J. Polymer Sci., Polymer Chem., Ed., 15, 2393, 1977.

---

УДК 541.64 : 547.39

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И АКРИЛОНИТРИЛА ПРИ ГЛУБОКИХ СТЕПЕНЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Абрамова Л. И., Зильберман Е. Н., Чугунова Л. С.

В последние годы доказано, что константы сополимеризации определяются не только природой мономеров, но в значительной степени зависят от условий проведения процесса, от природы растворителя, его способности образовывать автоассоциаты и ассоциаты с молекулами мономеров, pH среды, наличия в системе комплексообразователя и некоторых других факторов [1]. Поэтому можно было ожидать, что появление в реакционной смеси при проведении процесса до глубоких степеней превращения больших количеств полимера, приводящего к изменению характеристик среды, должно отразиться на относительных активностях мономеров; однако в литературе этому вопросу не удалено достаточного внимания. Особенности глубокой сополимеризации были изучены нами на примере сополимеризации акриламида и акрилонитрила в воде.

Известно [2], что в зависимости от состава мономерной смеси сополимеризация акриламида и акрилонитрила может протекать как в гомогенных, так и в гетерогенных условиях. Имеющиеся в литературе данные о константах сополимеризации акриламида и акрилонитрила, как правило, относятся ко всему интервалу соотношений мономеров, несмотря на то, что полимерная фаза может оказывать влияние на протекание сополимери-