

УДК 541.64:539.2:547.551

**ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ ЦИКЛИЗАЦИИ НА ТОПОЛОГИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК НА ОСНОВЕ ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

*Чепель Л. М., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. Н.,  
Прут Э. В., Трофимова Г. М., Новиков Д. Д.,  
Берлин А. Л. А.*

Рассмотрена зависимость реакций циклообразования от структуры диглицидиловых эфиров в реакциях с ароматическими аминами. На основе статистической модели проведен анализ структуры сетчатого полимера и конформационной склонности к циклизации рассматриваемых олигомеров. Выявлена взаимосвязь между вероятностью циклообразования и равновесной упругостью сетчатых систем. Экспериментально установлена склонность к образованию циклических структур у систем на основе диглицидиловых *ortho*-эфиров, что согласуется с теоретическим расчетом.

Как известно, структура сетчатого полимера тесно связана с процессом гелеобразования. Даже полностью однородная, предельно отверженная сетчатая структура далека от идеальной и в ней присутствует значительное число дефектов, зависящих от молекулярной природы исходных реагентов, механизма и условий реакции сеткообразования [1]. Особые трудности как расчетного, так и экспериментального характера возникают при попытках оценить долю неэффективных петель в сетчатой системе и роль таких структур в упругом поведении сетчатого полимера. Надо сказать, что в ряде конкретных случаев, а именно при поликонденсационном получении эпоксидных сеток из коротких, но конформационно склонных к циклизации эпоксидных олигомеров, образование неэффективных петель будет являться основной причиной разрыхления сетчатой системы.

**Исходные вещества.** Анилин сушили  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и перегоняли в вакууме (содержание влаги не  $>0,01\%$ ). Диаминодифенилсульфо (ДАДФС) перекристаллизовывали из горячего спирта ( $T_{\text{пл}}=175-176^\circ$ ). *m*-Фенилдиамин (МФДА) перегоняли в токе аргона в вакууме ( $T_{\text{пл}}=63-64^\circ$ ). Диглицидиловый эфир пирокатехина (ДГЭП) получали по методике работы [2],  $T_{\text{кип}}=132-140^\circ/26,6$  Па. Диглицидиловый эфир резорцина (ДГЭР), диглицидиловый эфир дифенилолпропана (ДГЭДФП) и диглицидиловый эфир гексагидрофталевой кислоты (ДГЭГГФК) очищали перегонкой в вакууме; эпоксидные числа (э.ч.) 38,2; 24,9 и 29,8 соответственно (теоретические э.ч. 38,7; 25,3; 30,3).

По данным тонкослойной хроматографии (ТСХ), ГПХ, ИК-спектроскопии и массспектроскопии исходные вещества представляли собой индивидуальные соединения.

Реакцию между диглицидиловыми эфирами и анилином проводили при стехиометрическом соотношении исходных веществ в блоке при  $60^\circ$ , а также в растворах бензола и толуола различной концентрации при температурах кипения растворителей до исчезновения исходных веществ (контроль по ТСХ). Предварительно было показано, что скорость гидролиза эпоксидных групп в условиях эксперимента мала и содержание продуктов гидролиза в холостом опыте ниже предела чувствительности метода ТСХ ( $<0,01\%$ ).

ТСХ проводили на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  III степени активности, элюент хлороформ – ацетон 96 : 4, идентификатор – 0,3%-ный водный раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Гель-хроматограммы снимали на приборе «Waters Associates» с пятью колонками, наполненными микростирогелем с размером пор 250, 250, 500, 1000, 3000 Å, элюент ТГФ, скорость подачи элюента 1 мл/мин. Природу нефункциональной части в продуктах проверяли сравнением гель-хроматограмм с хроматограммой специальными гидролизованными продуктами, сравнением хроматограмм продуктов реакции, полученных при различной продолжительности нагревания, и хроматограмм продуктов, полученных в растворе.

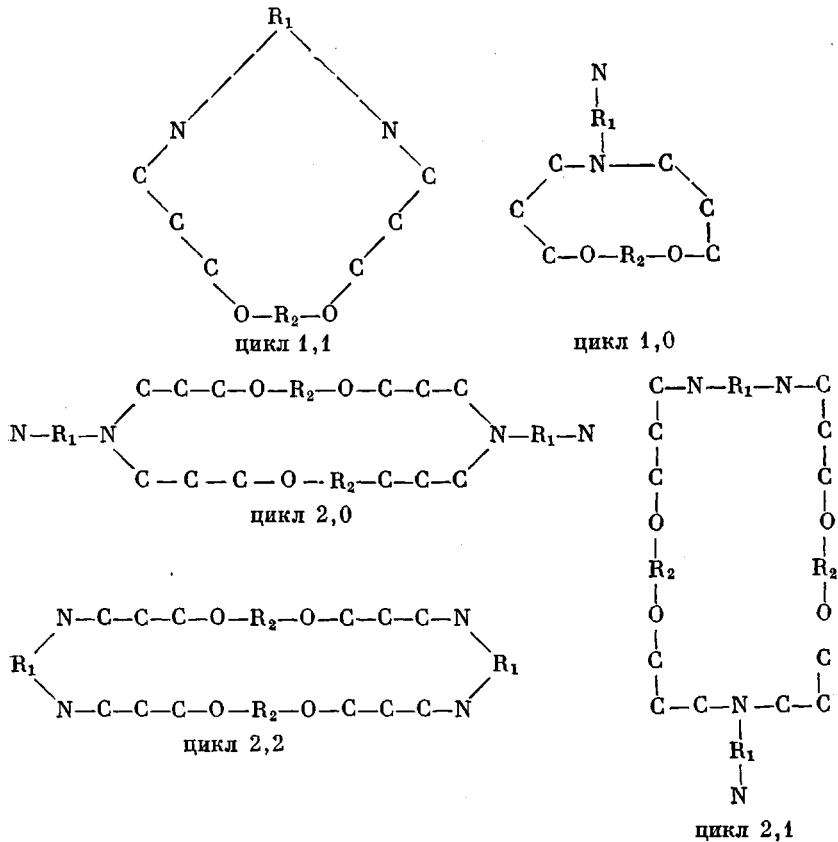
ИК-спектры записывали на спектрометре UR-20.

ММ определяли методом ИТЭК в МЭК. ММ полученных полимеров вычисляли из графика зависимости  $M_n$  от  $c$  ( $c$  – концентрация раствора), выбирая ММ на участке графика, не зависящего от концентрации раствора.

Э.л. определяли методом химического и потенциометрического титрования по известным методикам.

Образцы для динамических испытаний размером  $60 \times 10 \times 1$  мм получали из пластина, отверженных между плоско-параллельными стеклами, покрытыми антиадгезивом (диметилдихлорсилан). Динамический модуль сдвига  $G$  и температуру склонения  $T_c$  определяли методом обратного крутильного маятника в диапазоне температур  $20\text{--}250^\circ$ .

При анализе влияния на топологическую структуру сетки и ее упругое поведение условий процесса сеткообразования весьма плодотворным оказывается использование статистической модели структуры сетчатого полимера (СМССП) [1, 3–5]. В основу модели положено представление сетки в виде набора случайно связанных циклов с некоторым распределением по размерам, причем все циклы поддаются довольно простой классификации. При этом неэффективными, с точки зрения связности сетки, оказываются циклы типа 1,0 и 1,1, которые для краткости мы назвали «моноциклами». Ниже приведены первые члены ряда циклических структур.



Экспериментально возможность образования таких структур была доказана в результате детального спектроскопического и хроматографического анализа систем диглицидиловый эфир дифенилолпропана с алифатическими диаминами различной длины углеводородной цепи [6].

Влияние реакций моноциклизации на топологию сетки учитывали [1] введением в расчет соответствующего вероятностного параметра. Вообще вероятность таких реакций определяется константами скорости бимолекулярного  $k_b$  и внутримолекулярного  $k_{bi}$  присоединения и может быть определена из модельных экспериментов. Соотношение этих скоростей продолжения и обрыва реакции развития сетки зависит, в свою очередь, от конформационной предрасположенности исходных олигомеров к моноциклизации и условий протекания реакции.

Топологическая диаграмма сетки, полученная в предположении, что  $\alpha = k_{bi}/k_b \approx 5$ , приведена на рис. 1. Как видно из этого рисунка, моноцик-

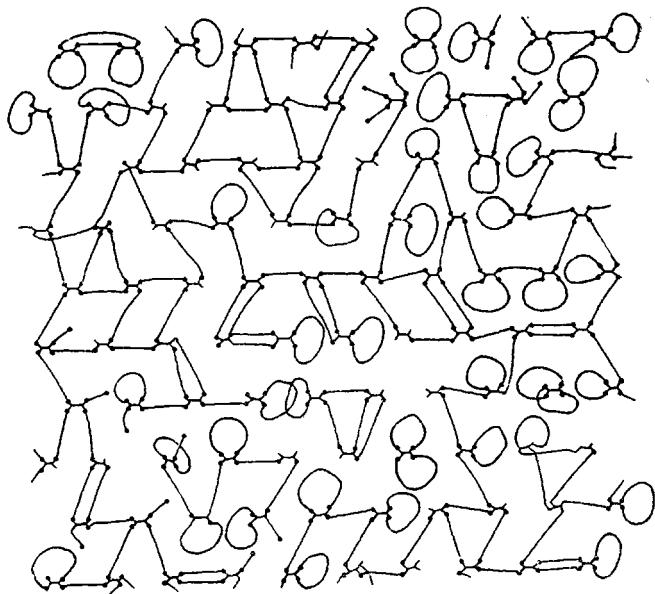


Рис. 1. Топологическая диаграмма сетки с относительной вероятностью моноциклизации  $\alpha=5$

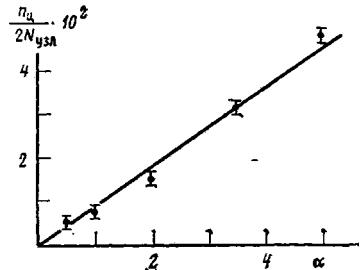


Рис. 2

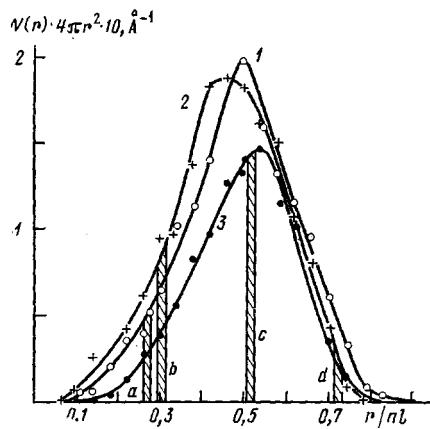


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость доли моноциклов в сетке от относительной вероятности моноциклизации

Рис. 3. Радиальные функции распределения для вектора длины цепи молекул ДГЭР (1), ДГЭП (2) и ДГЭДФП (3). Конфигурации цепей, приводящие к моноциклизации для систем ДГЭР – МФДА (а), ДГЭП – МФДА (б), ДГЭДФП – ДАДФС (в), ДГЭП – ДАДФС (д)

лизация приводит к образованию в сетчатой системе значительного числа неэффективных петель. На рис. 2 приведена зависимость доли моноциклов в сетчатой системе от эффективной вероятности моноциклизации, полученная на основе СМССП. Увеличение числа моноциклов ведет к сильному разрывлению сетки и уменьшению связности системы (рис. 1).

Теоретический расчет равновесной упругости  $E_{\text{равн}}$ , проведенный на основе СМССП [3], показал резкое падение  $E_{\text{равн}}$  с уменьшением связности сетчатой системы и возможность использования величины  $E_{\text{равн}}$  как параметра, характеризующего топологию реальных сетчатых систем.

В связи с вышесказанным представляло интерес проанализировать процесс моноциклообразования и его влияние на равновесный модуль ряда реальных композиций эпоксидодержащий олигомер – ароматический амин, различающихся молекулярной структурой олигомерного блока.

Предварительно была оценена конформационная расположенностъ к моноциклизации различных диглицидиловых эфиров. С помощью молекулярных моделей Бриглеба — Стюарта строили элементарные циклические структуры типа 1,0 и 1,1 из различных диэпоксидов и диаминов: ДГЭР, ДГЭДФП, ДГЭП, ДАДФС и МФДА. Оказалось, что расположенностъ системы к моноциклообразованию зависит от химической структуры диэпоксида и диамина, а точнее, от их конформационного набора.

На основе анализа сделаны следующие выводы: 1) при реакции ДГЭР с ДАДФС образование моноциклов маловероятно, так как цикл 1,1 сильно напряжен, а 1,0 не реализуется из-за геометрии цепей; 2) в системе ДГЭР+МФДА цикл 1,1 менее напряженный; 3) системы ДГЭП+ДАДФС и ДГЭП+МФДА конформационно расположены к образованию цикла 1,1,

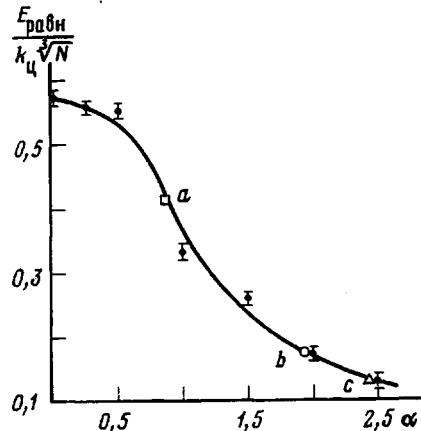


Рис. 4. Теоретическая зависимость модуля топологической упругости сетки от вероятности моноциклизации. Экспериментальные данные:  
— a — ДГЭР — МФДА,  
— b — ДГЭДФП — ДАДФС,  
— c — ДГЭП — МФДА

а цикл 1,0 напряжен; 4) для системы ДГЭДФП+ДАДФС цикл 1,1 характеризуется большим числом конформаций.

Проведенный анализ показал необходимость оценки доли конфигураций цепи у различных диэпоксидов, способных приводить к образованию моноциклов типа 1,1, т. е. конфигураций с расстоянием между концами цепи, близкими к расстоянию между атомами азота в соответствующих молекулах диамина. Конфигурационное поведение цепей моделировали методом Монте-Карло по методике, предложенной в работе [4]. На рис. 3 приведены радиальные функции распределения вектора длины цепи трех глицидиловых эфиров: ДГЭР, ДГЭДФП и ДГЭП. Численные функции распределения получали на ЭВМ. Заштрихованные площади на рисунке фактически пропорциональны доле конфигураций того или иного диэпоксида, благоприятных для образования моноциклов типа 1,1 с данным амином. Зависимости, приведенные на рис. 3, подтверждают предположе-

Таблица 1

Физико-механические характеристики композиций на основе ДГЭР, ДГЭП, ДГЭДФП (стехиометрия) \*

Композиция	$\rho \cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>	$N \cdot 10^{-21}$ , 1/см <sup>3</sup>	$G_{25} \cdot 10^{-3}$ , МПа	$T_c^0$	$G_{\text{равн}}$ , МПа	$\frac{3G_{\text{равн}}}{k_{\text{ц}} \sqrt{N}}$	$\alpha_k / \alpha_{\text{ДГЭДФП}}$	
							конформационный расчет	корреляционная зависимость
ДГЭР + ДАДФС	1,340	1,166	1,5	172	23,0	0,58	0	0
ДГЭР + МФДА	1,291	1,408	1,8	120	17,0	0,42	0,2	0,3
ДГЭДФП + ДАДФС	1,238	0,803	1,7	110	3,0	0,18	1,0	1,0
ДГЭП + МФДА	1,299	1,420	1,6	115	5,8	0,12	0,3	1,3

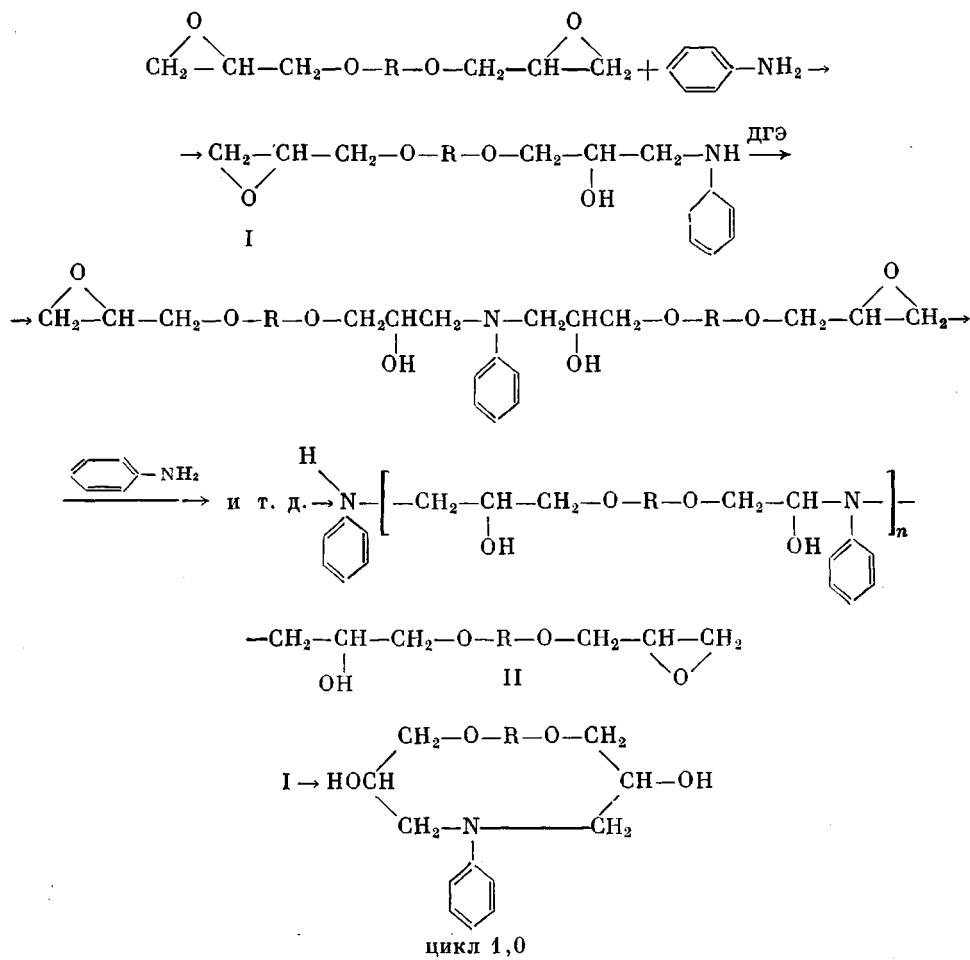
\*  $\rho$  — плотность композиции,  $N$  — плотность узлов,  $G$  — модуль сдвига,  $k_{\text{ц}}$  — жесткость цепи молекул диэпоксидов,  $3G_{\text{равн}} = E_{\text{равн}}$ ,  $\alpha_k$  — рассчитанная вероятность моноциклизации композиций в относительных единицах,  $T_c^0$  — температура стеклования.

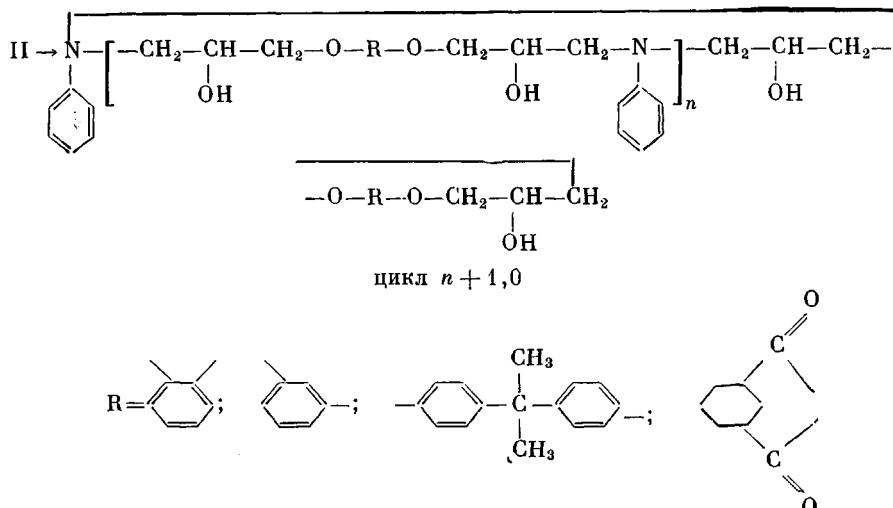
ние, что системы ДГЭДФП+ДАДФС и ДГЭП+МФДА конформационно расположены к образованию циклов 1,1, в то время как для ДГЭР образование таких циклов менее вероятно.

В табл. 1 даны основные физико-механические характеристики композиций, определенные методом обратного крутильного маятника [7]. Из таблицы видно, что наиболее чувствительным к молекулярной структуре рассмотренных сетчатых систем оказывается модуль высокомодульной упругости сеток, приведенная к единичной жесткости межузловой цепи (способ применения описан в работе [8]) от вероятности моноциклизации в системе. Сопоставление теоретического расчета и приведенных значений  $E_{\text{пр}} = \frac{E_{\text{равн}}}{k_{\text{ц}} \sqrt[3]{N}}$  для реальных сеток позволяет оценить вероятности моноциклизации в рассмотренных системах (табл. 1).

Следует отметить несоответствие относительных значений  $\alpha_{\text{к}}/\alpha_{\text{дгэдфп}}$  для диэпоксидов на основе ДГЭДФП и ДГЭП, полученных из корреляционной зависимости (рис. 4), и на основе конформационного анализа (табл. 1). Причиной наблюдаемого расхождения, видимо, явилась сложность учета при статистическом анализе конфигураций цепей с очень малыми значениями  $r/nl$  (рис. 3), соответствующими циклам типа 1,0. В реальной системе из-за специфических взаимодействий, характерных для рассмотренных соединений, вероятность таких конфигураций может существенно возрастать.

Для ответа на этот вопрос были поставлены специальные модельные эксперименты на системах диглицидиловый эфир — монофункциональный амин





При отсутствии циклизации в такой системе полиприсоединение приводит к образованию линейных полимеров. Тип концевых групп в полимерах можно определять спектрально и химически. Сравнение ММ, определенных химическим анализом концевых групп,  $\bar{M}_{nf}$  и  $\bar{M}_n$  позволяет оценить долю циклических молекул в системе.

Структура амина определяет, что циклизация, если она имеет место, может быть типа  $n, 0$ . Из табл. 2 видно, что  $\alpha$ -глицидиловые эфиры дают значительную долю циклических продуктов. На примере реакции диглицидиловых эфиров и амилового спирта в присут-

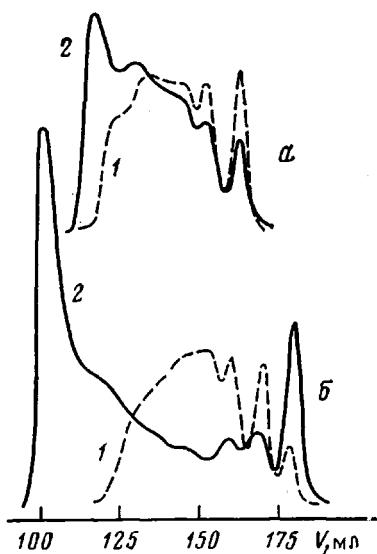


Рис. 5

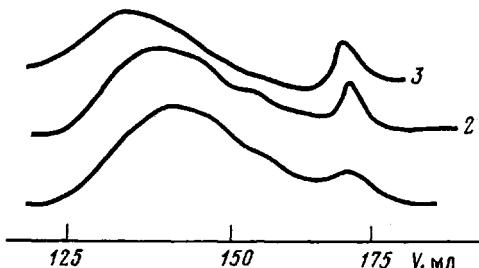


Рис. 6

Рис. 5. Гель-хроматограммы продуктов реакции:  $a$  – ДГЭДФП – анилин,  $b$  – ДГЭП – анилин. Стехиометрия, температура реакции  $60^\circ$ ; 1 – продолжительность реакции 280 ч, 2 – 600 ч

Рис. 6. Гель-хроматограммы продуктов реакции эквивалентных количеств ДГЭГФК и анилина. 1 – реакция в блоке,  $60^\circ$ , продолжительность реакции 6 ч (до исчезновения исходных веществ), 2 – реакция в 10%-ном растворе бензола,  $80^\circ$ , 90 ч; 3 – реакция в блоке,  $60^\circ$ , 20 ч

ствии диэтиланилина, моделирующих оксиамин, который образуется в результате реакции, показано, что до  $130^\circ$  содержание эпоксидных групп диглицидиловых эфиров практически не изменяется за 16 ч, что позволяет исключить реакцию гидролиза и алкоголиза эпоксидной группы как побочную реакцию, поникающую функциональность образующегося полимера. О том, что мы имеем дело с циклизацией, а не с гидролизом функциональных групп, свидетельствует и тот факт, что при разбавлении системы доля нефункциональных продуктов возрастает, а при повышении температуры реакции в растворе на  $30^\circ$  их доля уменьшается.

Таблица 2

**Оценка доли линейных молекул в продуктах реакции  
диглицидиловый эфир – анилин**

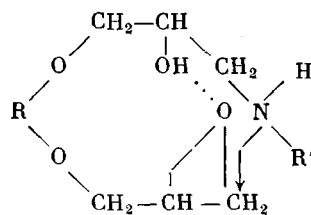
Исходное эпоксидное соединение	Среднее число г-молей в 1 г полимера с·10 <sup>4</sup>		Доля линейных молекул *
	рассчитано из $\bar{M}_n$	рассчитано из э. ч.	
ДГЭДФП	10,0	10,0	1
ДГЭР	7,2	7,1	1
ДГЭП	18,2	16,1	0,89
ДГЭГГФК	8,1	6,2	0,75
Догревали 20 ч	8,1	6,2	0,75
10%-ный раствор в бензоле	9,0	4,1	0,44
10%-ный раствор в толуоле	7,2	5,3	0,71

\* Относительная ошибка при определении доли линейных молекул 7%.

Гель-хроматографический анализ реакционных систем показал наличие модальности в ММР полимеров, полученных на основе *ортого*-эфиров (рис. 5). Сравнение с гель-хроматограммами специально гидролизованных исходных эфиров показало, что они выходят при больших элюентных объемах. Таким образом, модальность не определяется примесью гидролизованных мономеров. При увеличении времени реакции наблюдается смещение максимума кривой в сторону больших масс, при этом положение максимума, отвечающего нефункциональной части полимеров, не изменяется (рис. 5). Доля циклических продуктов, вычисленных из площадей пиков на гель-хроматограмме, для реакций в блоке и в растворе коррелирует с данными таблицы, однако общее содержание циклов, вычисленных из хроматограммы, несколько ниже, чем полученное из функционального анализа систем (рис. 6). Следует допустить наличие циклов и большого размера типа  $n=0$ , пики которых не разрешаются.

Химический анализ функциональных групп проводили сразу после исчезновения исходных веществ, т. е. при относительно малых степенях превращения. При этом наиболее вероятно образование низших полимеров и соответственно наименьших по размеру циклов. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что для *ортого*-систем склонность к образованию наименьших циклов ярко выражена. *Пара*- и *мета*-системы такой тенденции не проявляют. Сопоставление  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_{n_f}$  на ранних стадиях реакции не исключает образования больших циклических систем у любой из рассмотренных пар диглицидиловый эфир – анилин. На рис. 5 сопоставлено изменение гель-хроматограмм систем ДГЭДФП – анилин (а) и ДГЭП – анилин (б), которое отчетливо указывает, что при больших временах прогревания реакционной смеси первой системы изменение хроматограммы соответствует увеличению ММ поликонденсационной системы, в частности, за счет исчерпания низших полимеров, в то время как у второй системы продолжается образование циклических продуктов (увеличение доли низкомолекулярной составляющей) при одновременном сдвиге высокомолекулярной части в область низших элюентных объемов. Эти данные свидетельствуют о возможности образования и высших циклов из *ортого*-эфиров.

Мы предполагаем, что замыкание таких циклов типа 1,0 при реакциях как в блоке, так и в растворе, вероятно, определяется внутримолекулярной водородной связью между эпоксидной и гидроксильной группой



Константа ассоциации такой связи при  $25^\circ \sim 0.1-0.5$ . Доля указанной водородной связи в меж- и внутримолекулярных связях невелика [9], однако ранее показано [10], что связь OH — эпоксид резко повышает реакционноспособность эпоксидного цикла и вследствие благоприятного расположения нуклеофильного и электрофильного центров в таком хелатном соединении, по-видимому, растет вероятность внутримолекулярного взаимодействия замещенного атома N и C<sub>(1)</sub>-атома оксиранового кольца. Найденное ранее [11] повышение реакционной способности второй эпоксидной группы ДГЭП по сравнению с реакционной способностью первой группы в реакциях с анилином объясняли наличием такой внутримолекулярной водородной связи. Анализ моделей Бриглеба — Стюарта качественно подтверждает правильность такого предположения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Нисиченко В. П., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1515.
2. Stephenson O. J. Chem. Soc., 1954, № 5, p. 1571.
3. Тополкараев В. А., Ошмян В. Г., Добродумов А. В., Ельяшевич А. М., Прут Э. В., Зеленецкий А. Н., Берлин Ал. Ал., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 880.
4. Тополкараев В. А., Руднев С. Н., Ошмян В. Г., Берлин Ал. Ал., Олейник Э. Ф., Прут Э. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1013.
5. Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В., Берлин Ал. Ал., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1655.
6. Ore S., Tjugut O. G. Acta chem. scand., 1970, v. 24, p. 2397.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 110.
8. Тополкараев В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МФТИ, 1977, с. 91.
9. Жорина Л. А., Кнуянц М. И., Стаковская М. А., Зеленецкий А. Н., Иванов В. В., Прут Э. В., Саламатина О. Б., Владимиров Л. В., Трофимова Г. М., Ениколопян Н. С. В кн.: Тез. докл. II Всес. конф. по химии и физикохимии олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1979, с. 85.
10. Веденяпина Н. С., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Плохоцкая Л. А., Ракова Г. В., Пономаренко А. Т., Шевченко В. Г., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, № 9, с. 1956.
11. Саламатина О. Б., Тарасова Г. М., Иванов В. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 6, с. 1289.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9.IV.1981

## INFLUENCE OF REACTIONS OF CYCLIZATION ON TOPOLOGICAL STRUCTURE AND PROPERTIES OF POLYMER NETWORKS ON THE BASIS OF DIGLYCIDYL ETHERS AND AROMATIC AMINES

*Chepel' L. M., Topol'karaev V. A., Zelenetskii A. N., Prut E. V., Trofimova G. M., Novikov D. D., Berlin Al. Al.*

### Summary

The dependence of cyclization reactions on the structure of diglycidyl ethers in reactions with aromatic amines is discussed. On the basis of statistical model the structure of network polymer and conformational capacity of oligomers to cyclization are analysed. The mutual relation between the probability of cyclization and equilibrium elasticity of network systems is shown. The tendency of the systems on the basis of diglycidyl o-ethers to the formation of cyclic structures is experimentally established being in accordance with theoretical calculation.