

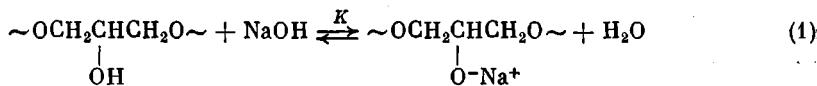
УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗВЕТВЛЕННЫХ  
ДИАНОВЫХ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ГЛУБОКИХ  
СТАДИЯХ СИНТЕЗА**

*Маркевич М. А., Берлин А. Л. А. л., Ошмян В. Г.,  
Сахоненко Л. С., Новиков Д. Д., Владимиро́в Л. В.*

Рассмотрена кинетика синтеза диановых эпоксидных смол в условиях, моделирующих глубокие стадии процесса. Проведено математическое моделирование синтеза с учетом реакций спшивания олигомеров и гидролиза эпоксидных групп. Определены соотношения скоростей этих реакций в зависимости от состава растворителя. Показано, что структура олигомеров зависит от соотношения скоростей этих реакций. Степень разветвленности олигомеров можно регулировать, проводя синтез в соответствующем растворителе.

На начальных стадиях синтеза диановых эпоксидных смол образуются олигомеры, имеющие линейное строение основной цепи. Это находится в полном соответствии с существующими представлениями о механизме образования эпоксидных смол, согласно которым увеличение молекулярной массы олигомерной цепи на начальных стадиях происходит только за счет реакций между концевыми фенольными и эпоксидными группами олигомеров [1, 2]. Вначале весь катализатор находится в виде фенолят-ионов, так как кислотность фенольных групп больше кислотности других OH-кислот, и взаимодействие фенолят-ионов с концевыми эпоксидными группами обусловливает линейное строение эпоксидных олигомеров [3—7]. После исчерпания фенольных групп в системе могут протекать также реакции между концевыми эпоксидными и гидроксильными группами в олигомерной цепи. Возможность существования таких реакций, приводящих к образованию разветвленных олигомеров, появляется лишь на глубоких стадиях синтеза [8, 9]. В этих условиях в соответствии с равновесием



образуются анионы эпоксидных олигомеров, взаимодействие которых с концевыми эпоксидными группами приводит к появлению разветвленных олигомеров [3, 10, 11]. В результате этой реакции увеличивается функциональность эпоксидных олигомеров по эпоксидным группам.

Гидролиз эпоксисоединений, протекающий в растворителях, содержащих подвижный атом водорода, приводит к уменьшению функциональности эпоксидных смол.

В настоящей работе рассмотрен способ проведения синтеза эпоксидных смол, позволяющий получать разветвленные эпоксидные смолы; обсуждено также влияние состава растворителя на скорость побочных реакций гидролиза и спшивания на глубоких стадиях синтеза; предложены методы оценки степени разветвленности диановых эпоксидных смол.

В качестве объекта исследования была выбрана диановая эпоксидная смола (эпоксидное число 5,16%,  $M_n=1480$ ). Смолу растворяли в смеси растворителей толуол — бутанол, взятых в весовом соотношении 2:1, 1:1, 1:2, 1:3 (синтезы I—IV соответственно), выдерживали в присутствии водного раствора щелочи при интенсивном перемешивании при 80° в течение 3—5 ч. Весовое соотношение вода: органический компонент = 1:3. Начальные концентрации реагентов: [эпоксидная смола] = 0,32, [NaOH] = 0,325; [H<sub>2</sub>O] = 6,2 моль/л.

По ходу процесса определяли ММ и эпоксидное число (э.ч.) олигомеров, а также, по данным ГПХ, рассчитывали  $M_n$  и  $M_w$  эпоксидных смол.

ГПХ-анализ эпоксидных смол осуществляли на жидкостных хроматографах «Уотерс ALC-244» (две колонки с микростирогелем 500 Å) и на «Уотерс JPC-200» (колонки — стирогель 3·10<sup>4</sup>, 10<sup>4</sup>, 3·10<sup>3</sup>, 10<sup>3</sup>, 500, 100 Å); элюент ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура комнатная. Детектирование проводили рефрактометрически и по изменению оптической плотности на полосе 254 нм.

На рис. 1, а представлены кинетические кривые изменения эпоксидного числа олигомеров в синтезах I—IV. Эти кривые удовлетворительно спрямляются в координатах  $\lg(\text{э.ч.}_0/\text{э.ч.}) - t$  (щелочь является катализатором и ее концентрация не меняется в процессе синтеза). Из наклона прямых были определены значения эффективных констант скорости расхода эпоксидных групп, равные 0,56·10<sup>-3</sup>; 3,55·10<sup>-3</sup>; 6,75·10<sup>-3</sup> и 11,0·10<sup>-3</sup> л/моль·мин для синтезов I—IV соответственно (рис. 1, б).

Таким образом, скорость побочных реакций в условиях, моделирующих глубокие стадии синтеза эпоксидных смол, существенным образом зависит от состава растворителя: увеличение содержания бутанола приводит к резкому увеличению скорости побочных реакций гидролиза и сшивания в ряду смешанных растворителей IV>III>II>I.

Типичные гель-хроматограммы по ходу синтеза IV приведены на рис. 2. Уже качественный анализ гель-хроматограмм показывает, что в продуктах появляются более высокомолекулярные фракции, и максимум поглощения на гель-хроматограммах смещается в область больших ММ.

Расчет моментов ММР эпоксидных смол по гель-хроматограммам проводили на основании калибровочной прямой [12]

$$\lg \bar{M}_n = \lg D_1 - D_2 V_s,$$

где  $D_1$ ,  $D_2$  — коэффициенты прямой,  $V_s$  — элюентный объем, при котором проявляется соединение, а также на основании данных о коэффициенте приборного уширения.

В случае эпоксидных смол гель-хроматограмма включает в себя как дискретную (малые ММ), так и непрерывную область (большие ММ): гель-хроматограмма имеет резко выраженные максимумы в области высоких элюентных объемов и плавно меняется в области низких  $V_s$ . Гель-хроматограммы такого вида наиболее сложны для математической обработки.

Обсчет гель-хроматограмм проводили на ЭВМ. Зависимость  $M_n$  и  $M_w$  от конверсии по эпоксидным группам при синтезах II—IV приведена на рис. 3.

Гель-хроматограммы эпоксидных смол при больших временах реакции в синтезах I—IV не анализировали на ЭВМ ввиду того, что высокомолекулярная фракция образца не делилась при выбранных условиях хроматографического анализа.

На рис. 3 приведены также значения молекулярных масс, рассчитанные по формулам

$$\bar{M}_w = \frac{\bar{M}_n^0}{m\alpha^2 - 2m\alpha + 1} \quad \bar{M}_n = \frac{\bar{M}_n^0}{1 - m\alpha}, \quad (2)$$

которые были получены нами ранее для сшивания эпоксидных смол в предположении о полном отсутствии реакций гидролиза эпоксидных групп [9].

Как видно из рис. 3, значения ММ в синтезах II—IV с увеличением конверсии возрастают медленнее, чем теоретически рассчитанные. Это означает, что паряду с реакциями сшивания эпоксидных олигомеров происходит также реакция гидролиза концевых эпоксидных групп, причем в синтезах III и IV гидролиз протекает в большей степени, чем в синтезе II. Ширина ММР эпоксидных олигомеров возрастает по ходу процесса во всех синтезах.

Гелеобразование в синтезе II происходит при конверсии по эпоксидным группам 42%, в синтезах III и IV — при 55—60%. Следует отметить, что в отсутствие реакций гидролиза критическая глубина конверсии в гель-точке составляет 29% [9].

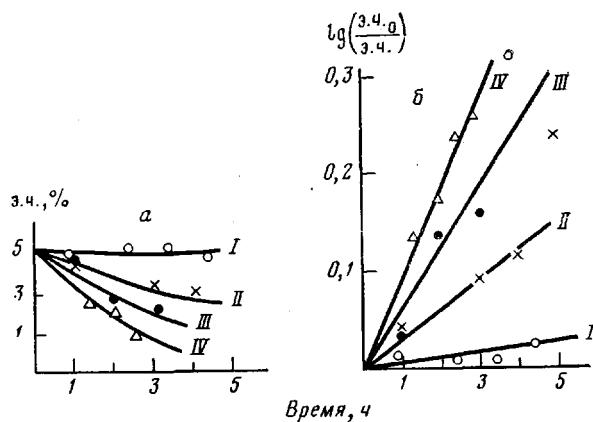


Рис. 1. Кинетические кривые изменения эпоксидного числа в синтезах I-IV (а) и их спрямление в координатах  $\lg(\text{э. ч.}/\text{э. ч.})$  — время (б)

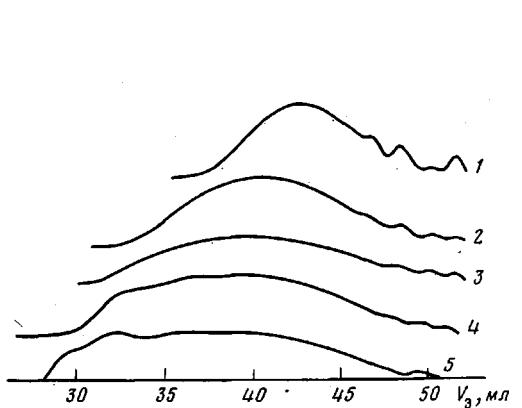


FIG. 2

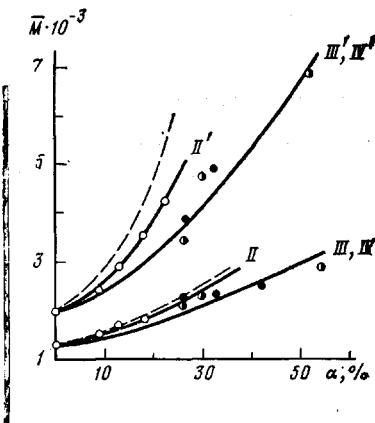


Рис. 3

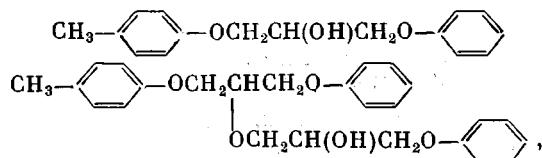
Рис. 2. Типичные гель-хроматограммы эпоксидных олигомеров, полученных в ходе синтеза IV: 1 — исходный олигомер; 2—5 — олигомеры, полученные через 80, 120, 150 и 175 мин соответственно

Рис. 3. Изменение значений  $M_n$  (II-IV) и  $M_w$  (II'-IV') олигомеров от глубины превращения по эпоксидным группам в синтезах II-IV (по данным ГПХ). Штриховые линии — значения ММ, рассчитанные по формулам (2)

Для доказательства разветвленного строения диановых эпоксидных олигомеров, образующихся в ходе синтезов I—IV, были использованы методы ЯМР-С<sup>13</sup> и ИК-спектроскопии.

На рис. 4 приведены спектры ЯМР-С<sup>13</sup> (67,9 МГц) диановых эпоксидных смол — исходной (*a, b*) и через 3 ч реакции при синтезе IV (*c*). Как видно из рис. 4, в ЯМР-С<sup>13</sup> спектре конечной эпоксидной смолы (после 3 ч реакции при синтезе IV) появляются два новых сигнала (при 77,7 и 71,8 м.д.). Отнесение этих сигналов к ядрам углерода С<sup>(1)</sup> и С<sup>(2)</sup> в точках разветвления ~OCH<sub>2</sub>C<sup>(1)</sup>HCH<sub>2</sub>O~ было проведено на основании анализа

спектров ЯМР-С<sup>13</sup> соединений



моделирующих линейные и разветвленные звенья в диановых эпоксидных смолах. Следует отметить, что сигналы при 77,7 и 71,8 м.д. отсутствуют.

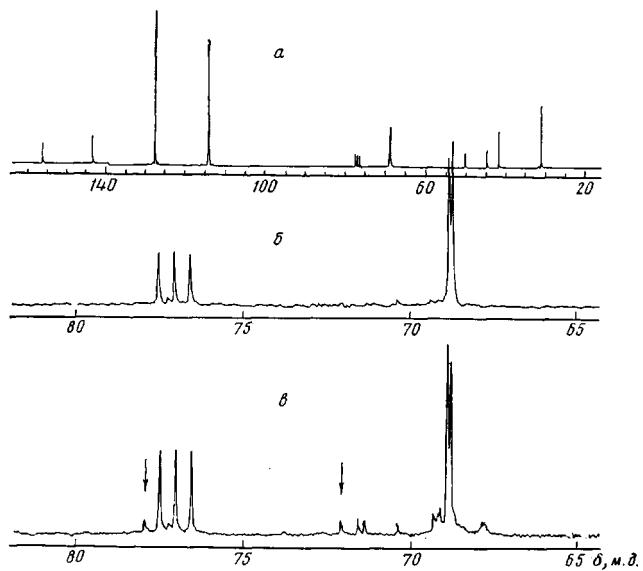


Рис. 4. Спектры ЯМР-С<sup>13</sup> (Брукер НХ-270, 67,9 МГц) исходной эпоксидной смолы с  $M_n=1480$  (а – обзорный, б – фрагмент) и эпоксидной смолы, полученной через 3 ч синтеза в растворителе толуол – бутанол – вода (синтез IV) (в). Стрелками указаны сигналы, относящиеся к атомам углерода в местах разветвления в эпоксидных смолах

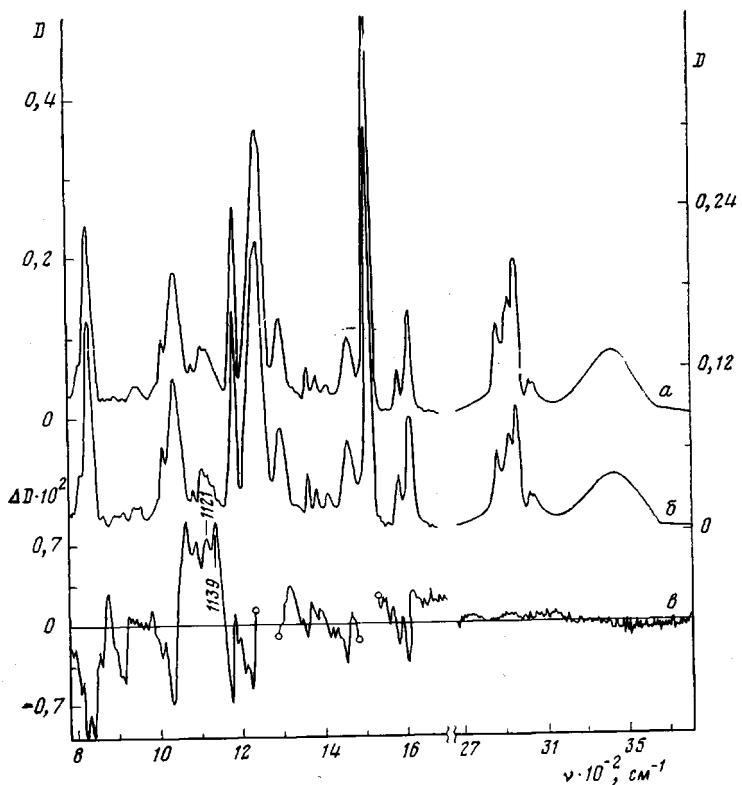


Рис. 5. ИК-спектры смолы, полученной в конце синтеза IV (а) и исходной эпоксидной смолы (б); в – разностный спектр этих смол

вуют в исходных эпоксидных смолах, что является дополнительным подтверждением их линейного строения.

Сигналы при 77,7 и 71,8 м.д. появляются в спектрах ЯМР-С<sup>13</sup> эпоксидных смол также в синтезах I–III, и интенсивность этих сигналов возрастает за счет реакций образования разветвленных олигомеров.

Анализ разветвленности эпоксидных смол проводили также по разностным ИК-спектрам в области частот 1050—1150  $\text{см}^{-1}$  валентных колебаний связей  $\text{C}_{\alpha\beta}-\text{O}-\text{C}_{\alpha\beta}$  [13, 14]. Разностные спектры — результаты вычитания спектра исходной смолы, молекулы которой имеют линейное строение цепей, из спектра смолы, полученной при синтезе. Вычитание ИК-спектров проводили с помощью ЭВМ фурье-спектрометра FTS-15C («Диджилаб») (рис. 5).

Нормирование спектров на единицу толщины образца проводили следующими способами: 1) по величинам оптических плотностей в максимумах полос 1511 и 1608  $\text{см}^{-1}$ ; 2) по интегральной интенсивности дублета полос 1579/1608  $\text{см}^{-1}$  (пределы интегрирования  $\Delta\nu=1550-1700 \text{ см}^{-1}$ ); 3) по стандартной программе автоматического вычитания спектров ( $\Delta\nu=-800-3800 \text{ см}^{-1}$ ). В качестве внутренних стандартов использовали полосы колебаний  $\nu_{\text{C-C}}$  бензольных ядер — 1511 и 1579/1608  $\text{см}^{-1}$  (рис. 5).

Значения коэффициентов нормирования, полученные способами 1—3, совпадали с точностью  $\pm 6\%$ . Образцы для записи спектров готовили в виде пленок толщиной 3—10 мкм на оптических стеклах из NaCl. Необходимое для количественных измерений соотношение сигнал : шум  $> 5$  (при разрешении спектров  $\leq 4 \text{ см}^{-1}$ ) достигалось при числе сканирований  $> 100$ .

Как видно из рис. 5, сравниваемые спектры исходной эпоксидной смолы (б) и полученной в синтезе IV (а) практически не различаются в представляющей интерес области частот 1050—1150  $\text{см}^{-1}$ . Однако в разностном спектре (рис. 5, в) в этой же области частот наблюдается полоса с несколькими максимумами. Необходимо подчеркнуть, что (в отличие от этой полосы) остальные полосы разностного спектра, также превосходящие по интенсивности уровень шума, имеют отрицательные значения оптической плотности  $\Delta D$ .

Таким образом, наблюдаемые в области 1050—1150  $\text{см}^{-1}$  изменения являются единственными, характеризующими структурные различия в сравниваемых образцах смол.

Различия в спектре в области 1050—1150  $\text{см}^{-1}$  могут быть обусловлены либо разветвленностью олигомерных цепей, либо изменением структуры водородных связей. Однако из разностного спектра в области частот колебаний  $\nu_{(\text{OH})\text{acc}}$  3100—3600  $\text{см}^{-1}$  видно (рис. 5, в), что структура водородных связей сохраняется неизменной: изменение оптической плотности  $\Delta D$  в этой области спектра близко к нулю.

Отметим также, что наличие нескольких максимумов в области 1050—1150  $\text{см}^{-1}$  является характерной особенностью полос колебаний  $\nu_{\text{COC}}$  в эфирах с разветвленным строением цепей [14].

Перечисленные факты в совокупности позволяют утверждать, что поглощение в области частот 1050—1150  $\text{см}^{-1}$  полностью обусловлено разветвленным строением цепи эпоксидных олигомеров.

При расчете концентрации точек разветвления  $[\text{COC}]$  в эпоксидных смолах использовали усредненное значение  $\Delta D$  полос 1121 и 1139  $\text{см}^{-1}$ . Оцененная на основании спектральных данных величина относительной концентрации разветвлений

$$[\text{COC}] = \Delta D / \epsilon_{\text{coct}} \quad (3)$$

составляет не менее 10% от концентрации гидроксильных групп  $[\text{OH}]$ . Однако точность этой оценки невелика, поскольку истинное значение коэффициента экстинкции  $\epsilon_{\text{COC}}$  для таких систем не известно. При расчете было использовано значение  $\epsilon_{\text{COC}}=200$  [14].

Таким образом, на основании данных ЯМР-С<sup>13</sup> и ИК-спектроскопии установлено, что образующиеся эпоксидные смолы (синтезы I—IV) в условиях, моделирующих глубокие стадии процесса, имеют разветвленное строение.

Как было показано выше, скорость побочных реакций гидролиза, а также степень разветвленности эпоксидных смол существенным образом зависят от состава используемого растворителя толуол — бутанол.

Выход условий гелеобразования и уравнений для  $M_n$  и  $M_w$  по ходу процесса с учетом реакций сольволиза эпоксидных групп при самосшив-

ний эпоксидных смол может быть проведен по методу, рассмотренному в работе [9]. При таком способе расчета каждое из кинетических уравнений для концентраций олигомеров среднечисленной молекулярной массы  $M_n$  следует разбить на  $n+2$  уравнений, учитывающих различную степень гидролиза концевых эпоксидных групп в  $n$ -мерах. Однако получаемая при этом система кинетических уравнений не поддается аналитическому решению.

В связи с указанными причинами моделирование образования полимерных сеток было проведено на ЭВМ методом Монте-Карло. При моделировании учитывали протекание следующих реакций: 1) расход концевых эпоксидных групп в реакциях гидролиза (скорость  $w_1$ ); 2) соединение

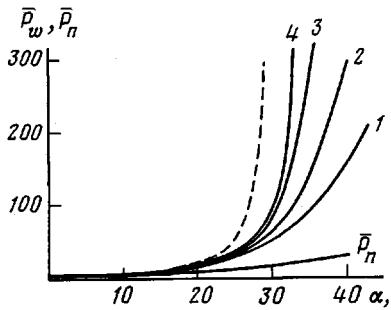


Рис. 6

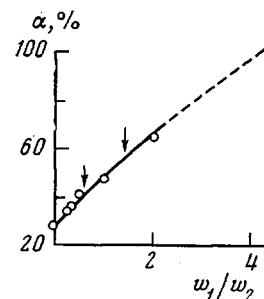


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость  $\bar{P}_n$  и  $\bar{P}_w$  олигомеров при сшивании эпоксидных смол в отсутствие реакций гидролиза от глубины превращения по эпоксидным группам для различного начального числа олигомерных молекул:  $N_0=50$  (1), 200 (2), 300 (3), 500 (4).

Штриховая линия – расчет по формулам (2) из работы [9]

Рис. 7. Зависимость предельной конверсии эпоксидных групп в гель-точке при сшивании эпоксидных смол с учетом реакций гидролиза эпоксидных групп от соотношения скоростей гидролиза и сшивания эпоксидных олигомеров  $w_1/w_2$ . Стрелки соответствуют синтезам II (левая) и III и IV (правая)

ние двух олигомерных молекул при взаимодействии эпоксидной и гидроксильной групп различных молекул (скорость  $w_2$ ); в результате этой реакции эпоксидные группы расходуются, а гидроксильные регенерируются.

Вначале расчет был проведен для случая сшивания эпоксидных смол, при котором реакции гидролиза отсутствуют, т. е.  $w_1=0$ . При этом была проверена правильность предложенного подхода расчета ММ, а также были сравнены полученные значения с теоретическими, рассчитанными по формулам (2).

Результаты расчета зависимости среднечисленной и средневесовой степени полимеризации от глубины превращения  $\alpha$  по эпоксидным группам для различного начального числа олигомерных молекул  $N_0$  представлены на рис. 6 (приведены средние значения  $\bar{P}_w$  пяти расчетов для каждого  $N_0$ ). Значения  $\bar{P}_n$  совпадают с рассчитанными по формуле (2) независимо от  $N_0$ , тогда как значения  $\bar{P}_w$  возрастают с увеличением  $\alpha$  тем сильнее, чем больше исходное число олигомерных молекул, на основе которых проводили расчет (рис. 6). Однако даже для  $N_0=500$  рассчитанная на ЭВМ зависимость  $\bar{P}_w-\alpha$  существенно отличается от теоретической, вычисленной по формуле (2). Эти различия связаны с тем, что при моделировании на ЭВМ сшивания эпоксидных смол в расчетах принимает участие конечное число молекул. Это число относительно невелико ( $N_0=50-500$ ) и неизмеримо меньше числа молекул в реальных системах. Следует отметить, что при изменении начального числа олигомерных молекул от 50 до 500 время расчета на ЭВМ возрастает в ~300 раз; дальнейшее увеличение числа олигомерных молекул, информацию о которых можно заложить в память ЭВМ и использовать для расчета, затруднительно из-за резкого увеличения машинного времени.

В связи с этим для получения известного критического значения  $\alpha_c^\infty=29\%$  по рассчитанным на ЭВМ зависимостям  $\bar{P}_w-\alpha$  при различных  $N_0$  были проведены экстраполяции  $\bar{P}_w$  в  $\infty$  при данном  $N_0$  (полученные

таким способом глубины гелеобразования обозначим  $\alpha_c^{N_0}$ ), а затем экстраполяция  $N_0$  в  $\infty$  по набору полученных значений  $\alpha_c^{N_0}$ .

Удовлетворительное спрямление зависимости  $\bar{P}_w - \alpha$  удалось получить в координатах  $1/\alpha - 1/\bar{P}_w$  для всех  $N_0$ . Экстраполяция зависимостей  $\bar{P}_w - \alpha$  для различных  $N_0$  в координатах  $1/\alpha - 1/\bar{P}_w$  при  $1/\bar{P}_w \rightarrow 0$  ( $\bar{P}_w \rightarrow \infty$ ) дает возможность получить при машинном расчете значения гель-точек ( $\alpha_c^{N_0}$ ), равные 33,5, 36,5, 45,0 и 65% для исходного числа олигомерных молекул  $N_0 = 500, 300, 200$  и 100 соответственно, на основе которых был проведен расчет.

Экстраполяция линейной аноморфозы полученных значений  $\alpha_c^{N_0}$  в координатах  $1/\alpha_c^{N_0} - 1/N_0$  при  $1/N_0 \rightarrow (N_0 \rightarrow \infty)$  отсекает на оси ординат отрезок, при котором  $\alpha_c^{\infty} = 29\%$ .

Полученное значение конверсии в гель-точке (29%) путем двойной экстраполяции ( $\bar{P}_w \rightarrow \infty$  и  $N_0 \rightarrow \infty$ ) равно значению предельной конверсии по эпоксидным группам в гель-точке при самосшивании эпоксидных смол, рассчитанному по формуле (2).

Аналогичные расчеты зависимостей  $\bar{P}_w - \alpha$  от глубины превращения по эпоксидным группам были проведены с учетом реакций гидролиза эпоксидных групп для следующих соотношений скоростей реакций сшивания  $w_2$  и гидролиза  $w_1$  ( $w_2 : w_1 = 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1$  и  $1 : 2$ ). Рассчитанные значения  $\bar{P}_w$  с увеличением конверсии эпоксигрупп возрастают тем медленнее, чем больше скорость их гидролиза.

На основании рассчитанных зависимостей  $\bar{P}_w - \alpha$  для различных соотношений  $w_2 : w_1$  была проведена двойная экстраполяция ( $\bar{P}_w \rightarrow \infty$  и  $N_0 \rightarrow \infty$ ) в координатах  $1/\alpha - 1/\bar{P}_w$  при  $1/\bar{P}_w \rightarrow 0$  и в координатах  $1/\alpha_c^{N_0} - 1/N_0$  при  $1/N_0 \rightarrow 0$ .

Значения предельных конверсий по эпоксидным группам в гель-точке с учетом реакций гидролиза эпоксидных групп составляют 35,2, 36,9, 41,5, 48,2 и 68,3% для соотношения  $w_2 : w_1 = 4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1$  и  $1 : 2$  соответственно. Как и следовало ожидать, гель-точка смещается в область высоких конверсий по эпоксидным группам при увеличении вклада побочных реакций гидролиза.

Зависимость предельной конверсии эпоксидных групп в гель-точке при сшивании эпоксидных смол с учетом реакций гидролиза эпоксидных групп от соотношения скоростей  $w_1 : w_2$  представлена на рис. 7. При соотношении  $w_1 : w_2$  большем, чем  $4 : 1$ , в системе не образуется гель-фракция, тогда как при меньших соотношениях  $w_1 : w_2$  происходит сшивание эпоксидных смол.

Найденная зависимость  $\alpha_c = f(w_1/w_2)$  позволяет оценить соотношение скоростей реакций сшивания эпоксидных смол и гидролиза эпоксидных групп при синтезах II–IV, моделирующих глубокие стадии синтеза эпоксидных смол. Как уже было отмечено, гелеобразование при синтезах II и III, IV происходит при конверсии 42 и 55–60% по эпоксидным группам. Таким образом, с учетом зависимости, приведенной на рис. 7, при синтезе II соотношение  $w_1 : w_2 = 0,6$ , а при синтезах III и IV  $w_1 : w_2 = 1,4$ .

Оценим соотношение констант скорости реакций гидролиза и образования разветвленных олигомеров. Отношение скоростей этих реакций  $w_1$  и  $w_2$  равно

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{k_{\text{гидр}}[\text{э.г.}][\text{OH}^-]}{k_{\text{сшив}}[\text{э.г.}][\text{RO}^-]}, \quad (4)$$

где  $[\text{RO}^-]$  — концентрация анионов олигомерных эпоксидных молекул строения  $-[-\text{C(CH}_3)_2-\text{OCH}_2\text{C(O}^-\text{)CH}_2\text{O}-]-$ , [э.г.] — концентрация эпоксидных групп в олигомерах. Выразим отношение концентрации анионов через константу равновесия  $K$  (реакция (1)), которая равна отношению констант кислотности воды и гидроксильных групп в эпоксидных олигомерах, и подставим полученное отношение в уравнение (4). Соотношение констант  $K \cdot k_{\text{гидр}}/k_{\text{сшив}}$  составляет 0,15 и 0,33 для синтезов II и III, IV. Полученные значения соотношений констант приближаются к значениям соотношений констант скоростей сольволиза

и образования разветвленных олигомеров, полученных на модельных соединениях [8].

Таким образом, на глубоких стадиях синтеза протекают реакции спиривания олигомеров и гидролиза эпоксидных групп. Структура олигомеров зависит от соотношения скоростей этих реакций. Степень разветвленности олигомеров можно регулировать, проводя синтез в соответствующем растворителе.

Разработанный метод расчета может быть использован для анализа структуры других олигомеров (например, фенолформальдегидных смол).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы/Под ред. Эфроса Л. С. Л.: Госхимиздат, 1962. 964 с.
2. Banthia A. K., McGrath J. E. Polymer Preprints, 1979, v. 20, № 2, p. 629.
3. Alvey F. B. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 7, p. 1473.
4. Son P. N., Weber C. D. J. Appl. Polymer Sci., 1973, v. 17, № 8, p. 2415.
5. Rokicki G., Kuran W., Nowinski A. Makromolek. Chem., 1978, v. 179, № 7, p. 1661.
6. Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Брусиловский М. Г., Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 2, с. 399.
7. Маркевич М. А., Сахоненко Л. С., Ошмян В. Г., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1979, т. 249, № 3, с. 654.
8. Роговина С. З., Стаховская М. А., Маркевич М. А., Зеленецкий А. Н., Новиков Д. Д., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 1, с. 140.
9. Маркевич М. А., Берлин А. А., Роговина С. З., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, № 5, с. 1128.
10. Mak H., Rogers M. G. Analyt. Chem., 1972, v. 44, № 5, p. 837.
11. Batzer H., Zahir S. A. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 2, p. 601.
12. Маркевич М. А., Новиков Д. Д. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 626.
13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул/Под ред. Пентика Ю. А. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
14. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений/Под ред. Мальцева А. А. М.: Мир, 1965. 216 с.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
14.V.1984

## STUDY OF REACTIONS OF THE FORMATION OF BRANCHED DIANE EPOXIDE OLIGOMERS ON LATE STAGES OF SYNTHESIS

*Markevitch M. A., Berlin A. A., Oshmyan V. G., Sakhonenko L. S.,  
Novikov D. D., Vladimirov L. V.*

### Summary

The kinetics of the synthesis of diane epoxide resins in conditions modelating the late stages of the process has been studied. The mathematical simulation of the process of synthesis taking into account the reactions of crosslinking of oligomers and hydrolysis of epoxide groups was performed. The ratios of rates of these reactions depending on the composition of the solvent were determined. The dependence of the structure of oligomers on these ratios was shown. The possibility to regulate the degree of branching of oligomers by the choice of corresponding solvent was shown.