

**ВЛИЯНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА  
ГИДРОХИНОНА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ  
ДАВЛЕНИЕМ**

Индолова Е. Л., Жорин В. А., Зеленецкий А. Н.,  
Ениколопян Н. С.

Среди разнообразных способов инициирования химических реакций в твердой фазе совместное воздействие высокого давления и сдвиговых деформаций, когда исследуемое вещество находится в состоянии пластического течения, имеет ряд характерных особенностей. К числу наиболее интересных и важных можно отнести понижение энергетических барьеров химических процессов [1–3], следствием чего является протекание реакций, не наблюдающихся в обычных условиях [4, 5]; интенсивные процессы массопереноса, позволяющие исследовать химические процессы в многокомпонентных системах (примером могут служить реакции сополимеризации [6] и поликонденсации [7]).

Наиболее интересные результаты при изучении химических превращений в условиях воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций получены на веществах, содержащих легкополяризуемые функциональные группы [8, 9]. Подобные исследования крайне интересны для понимания механизма воздействия высокого давления на структуру электронных оболочек органических молекул. Так, в работе [9] было установлено, что по мере увеличения давления от 1 до 8 ГПа может меняться направление протекания химической реакции и ее механизм. В работе [10] было установлено, что под давлением существенно меняется ряд активности ароматических диаминов при взаимодействии с дицисилоловым эфиром гидрохинона (ДГЭГ). Эти изменения связывали с перестройкой *d*-орбиталей серосодержащих диаминов. В выбранных в работе [10] условиях эксперимента ДГЭГ в отсутствие амина не изменялся. В дальнейшем было установлено, что ДГЭГ под давлением претерпевает химические превращения. Этот факт послужил толчком для детального исследования поведения ДГЭГ при пластическом течении под давлением.

В настоящей работе предпринято исследование закономерностей химического превращения ДГЭГ в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.

Работу проводили на аппаратуре типа наковален Бриджмена при давлениях от 2 до 4 ГПа при комнатной температуре. Глубину превращения исходного ДГЭГ определяли по количеству образовавшейся гель-фракции гравиметрически по отношению к сумме исходных веществ; непрореагировавший исходный продукт отмывали спиртом до постоянного веса. Эпоксидные числа в продуктах реакции определяли титрованием по методике [11]. ИК-спектры сняты на спектрофотометре «Spectord IR-75» (ГДР).

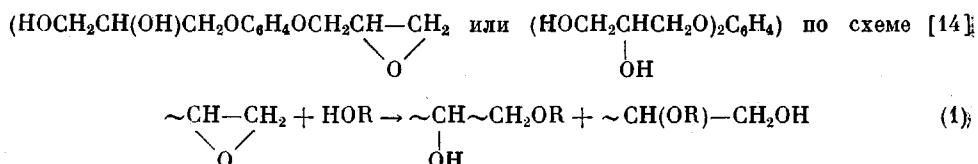
После обработки при высоком давлении со сдвигом исходный белый ДГЭГ превращался в коричневый продукт, нерастворимый в органических растворителях. При этом в ИК-спектре уменьшается интенсивность полосы 915 см<sup>-1</sup>, относящейся к валентным колебаниям C=O в эпоксидной группе [12]. В исходном продукте эпоксидное число составляло 36,8 (теоретическое 37,8), а после обработки при 2 ГПа — 29,6 (угол поворота наковален 100°). В ИК-спектрах продукта превращения ДГЭГ при глубинах конверсии до 30—40% заметных изменений не наблюдали за исключением описанных выше. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что под давлением в ДГЭГ протекают химические изменения, в основном связанные с превращением эпоксидных групп.

На рис. 1 показаны зависимости выхода гель-фракции  $\eta$  от угла поворота наковален при различных давлениях, которые свидетельствуют о том, что превращения в ДГЭГ протекают с индукционным периодом.

(Индукционным периодом будем называть отрезок на оси абсцисс, ограниченный началом координат и гель-точкой.) Величина индукционного периода существенно зависит от давления. Другой характерной особенностью кривых, приведенных на рис. 1, является независимость (или крайне слабая зависимость) скорости образования гель-фракции на участке активного роста выхода гель-фракции от давления. Это может означать, что под давлением уже 2000 МПа энергия активации превращения чрезвычайно мала ( $8-12$  кДж/моль, как это было установлено в работах [3, 10]) и протекание химического процесса определяется подвижностью молекул в момент пластического течения. Как было показано в работе [13] на примере образования твердого раствора Cu-Ni процесс перемешивания на атомарном уровне в момент пластического течения под давлением практически не зависит от давления и скорости поворота наковален, а определяется только углом поворота.

На данном этапе возникла необходимость разграничить влияние физических (насыщение структурными дефектами, изменение диэлектрических параметров и т. д.) и химических изменений в обрабатываемых образцах. С этой целью ДГЭГ обрабатывали при 2000 МПа и угле поворота наковален  $900^\circ$ ; затем полученное вещество растворяли в спирте, сушили и снова подвергали обработке под давлением (угол поворота  $200^\circ$ ). Выход гель-фракции был такой же, как и при непрерывном повороте наковален на угол  $1100^\circ$ . При этом обнаружено, что в области углов поворота наковален, соответствующих индукционному периоду, при всех выбранных давлениях в веществе появляются растворимые в ацетоне продукты. Таким образом, уже при малых углах поворота в ДГЭГ протекает химическое превращение, которое затрагивает эпоксидные группы, так как уже на этой стадии наблюдается уменьшение эпоксидного числа на  $10-12\%$ .

ДГЭГ в обычных условиях не изменяется при нагревании до  $150^\circ$ . Реакция превращения этого эфира может быть вызвана действием примесей гидроксилсодержащих веществ: воды или гидролизованного эфира



В отсутствие основных или кислотных катализаторов эти реакции при комнатной температуре протекают крайне медленно [15] (константа скорости гидролиза окисей этилена, пропилена и изобутилена  $10^{-8}$  моль $^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Возможно, что спирты несколько более активны, однако высокая скорость взаимодействия примесей гидроксилсодержащих веществ с эпоксидом, которая наблюдается в наших условиях, является нетривиальным фактором. Возможно, что поляризация гидроксильной и эпоксидной групп в условиях высокого давления со сдвигом является причиной такого уско-

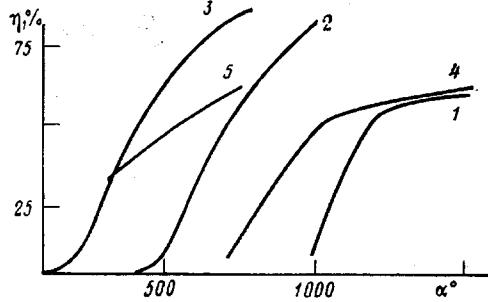
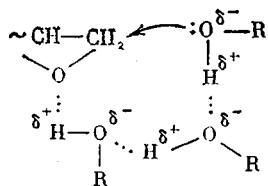


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции, % от угла поворота наковален  $\alpha^\circ$  для ДГЭГ при давлениях 2 (1), 3 (2) и 4 ГПа (3) и 20%-ного гидрохинона при давлении 2 (4) и 4 ГПа (5)

рения и благоприятствует реакции, протекающей по схеме с активным тримолекулярным комплексом или комплексом более высокого порядка [16], например



Для установления роли OH-групп на участке инициирования превращения ДГЭГ его обрабатывали фенилизоцианатом. После такой обработки превращение ДГЭГ при 2 ГПа не наблюдали, в то время как при 4 ГПа скорость гелеобразования не изменилась.

Ионное раскрытие связи  $C=O$  кольца требует большой энергии, а дальнейшее взаимодействие биполярного иона непосредственно с кольцом затруднено из-за близости зарядов  $\overset{+}{C}=\overset{-}{O}$ . Гомолитическое раскрытие кольца возможно лишь по связи  $C=C$  [17], рост молекулярной цепи при этом осуществлялся бы путем рекомбинации образовавшихся достаточно активных радикалов, которые, однако, должны вступать и в реакцию передачи цепи с образованием карбонильных групп [18]. Эти группы отсут-

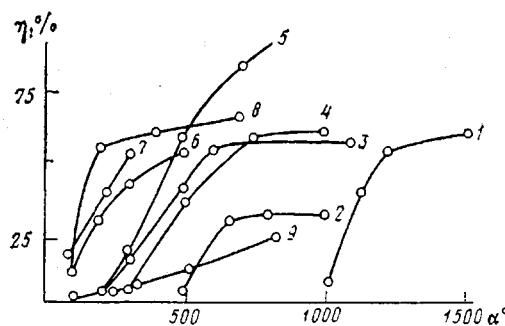


Рис. 2. Зависимость  $\eta(\alpha)$  при 2 (1-4) или 4 ГПа (5-9) для чистого ДГЭГ (1, 5), а также ДГЭГ с добавками 20%-ной адипиновой (2, 6); 20%-ной малоновой (3, 7) и 27%-ной фталевой кислот (4, 8) или 10%-ного пентаглутамата дегидроэритрита (9).

ствуют в ИК-спектре нашего продукта. Видимо, уменьшение количества гидроксильных групп при реакции уретанообразования является причиной резкого замедления реакции при 2 ГПа; при 4 ГПа, возможно, скорость полимеризации, обусловленная поляризацией цикла, настолько велика, что компенсирует изменение концентрации OH-групп, или в реакцию вступают уретановые NH-группы.

Добавление гидроксилсодержащих веществ показало, что уменьшение индукционного периода протекает в соответствии с ростом их кислотности. Скорость катализируемых

рости реакций при этом намного превышают скорости катализируемых кислыми реагентами реакций в отсутствие давления со сдвигом.

На рис. 1 показано влияние гидрохинона на процесс превращения ДГЭГ, из которого видно, что при 2000 и при 4000 МПа уменьшается индукционный период и, кроме того, скорость гелеобразования. Таким образом, добавка гидрохинона оказывает влияние на все характерные участки кинетической кривой. Полученные данные подтверждают предположение о том, что гидроксильные группы принимают участие в инициировании превращения ДГЭГ при воздействии высокого давления. Уменьшение скорости гелеобразования в случае введения фенольных гидроксильных групп в ДГЭГ можно объяснить протеканием конкурирующих реакций — взаимодействием эпоксидных групп с фенольными и вторичными алифатическими гидроксилами (реакция (1)). Эти реакции определяют структуру сетки. В первом случае образуется рыхлая слабосцепленная сетка, скорость образования которой может быть значительно меньше, чем для жесткой сетки (с большим количеством узлов). При

2000 МПа индукционный период снижается при действии кислот, даже монофункциональных, значительно сильнее, чем под действием гидрохинона (рис. 2), и практически исчезает при 4 ГПа при добавлении фенолов и кислот.

Отчетливо прослеживается влияние силы кислоты на период индукции в ряду двухосновных кислот (малоновой, фталевой, адииновой), где наблюдается полное соответствие значений индукционного периода силе кислоты (чем сильнее кислота, тем меньше индукционный период). Перечисленные факты подтверждают гипотезу о влиянии поляризации карбоксильных групп, которые как было показано в работе [8] значительно диссоциируют в условиях совместного воздействия высокого давления и сдвиговых деформаций.

Скорость накопления гель-фракции зависит и от функциональности добавленного гидроксилодержащего вещества: она выше для дифункциональных соединений, чем для монофункциональных.

Особо проявляет себя в изученных реакциях присоединения пентаэритрит, который даже снижает скорость превращения ДГЭГ (рис. 2), как мы полагаем, из-за наличия в пентаэритrite сильных циклических внутримолекулярных связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казакевич А. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1975, с. 90.
2. Жорин В. А., Кушнерев М. Я., Шашкин Д. П., Нагорный В. Н., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 665.
3. Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1985, т. 285, № 3, с. 643.
4. Жорин В. А., Соловьева А. Б., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, № 1, с. 125.
5. Дзамукашвили В. Г., Жаров А. А., Чистотина Н. П., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1977, т. 215, № 1, с. 127.
6. Жорин В. А., Жаров А. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 647.
7. Жорин В. А., Чеснокова А. Е., Берестнева Г. Л., Коршак В. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 2, с. 140.
8. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Криницкая Л. А., Киссин Ю. В., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 5, с. 1161.
9. Соловьева А. Б., Жорин В. А., Ениколопян Н. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, № 3, с. 717.
10. Жорин В. А., Зеленецкий А. Н., Соловьева А. Б., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 866.
11. Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В., Берлин А.л. А.л., Зеленецкий А. Н., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 7, с. 1655.
12. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976, с. 180.
13. Жорин В. А., Шашкин Д. П., Ениколопян Н. С. Докл. АН СССР, 1984, т. 278, № 1, с. 144.
14. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. Л.: Госхимиздат, 1962, с. 615.
15. Pritchard J. G., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, № 10, p. 2365.
16. Лебедев Н. Н., Савельянов В. П., Баранов Ю. И., Швец В. Ф. Журн. орган. химии, 1969, т. 5, № 9, с. 1542.
17. Мадиновский М. С. Окиси олефинов и их производных. М.: Госхимиздат, 1961, с. 419.
18. Зархина Т. С., Зеленецкий А. Н., Зархин Л. С., Кармилова Л. В., Прут Э. В., Ениколопян Н. С. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 584.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
6.VII.1985