

УДК 541(64+545)

© 1991 г. Е. М. Готлиб, О. М. Воскресенская, Л. В. Верижников,  
А. Г. Лиакумович, П. А. Кирпичников

## РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛФЕНОЛАМИ

Показано, что свободнорадикальные превращения могут вносить определенный вклад в отверждение эпоксиолигомеров третичными аминами. На базе использования управляемых радикальных реакций разработан принципиально новый подход к направленному регулированию структуры и эксплуатационных характеристик эпоксидных полимеров.

В настоящее время радикальные превращения в традиционных технологиях получения пространственно сшитых материалов на основе эпоксидных олигомеров практически не используют. В то же время известна возможность протекания свободнорадикальных реакций мономерных окисей алкиленов [1–4] и установлено, что процессы деструкции отверженных эпоксиполимеров также могут проходить по радикальному механизму [5, 6]. Это позволяет предположить, что радикальные процессы могут играть определенную роль в формировании пространственной структуры эпоксидных полимеров.

В связи с этим большой интерес представляло изучение роли радикальных реакций в процессе отверждения эпоксиолигомеров.

**Свободнорадикальные превращения фенольных оснований Манниха и влияние на них инициаторов и ингибиторов радикальных процессов.** В работах [7, 8] установлено, что в результате термоокислительного разложения фенольных оснований Манниха (ФОМ) образуются относительно стабильные диметилнитроксильные и нитроксильные радикалы [8]. Образование активных свободных радикалов в результате гомолиза ФОМ позволило предположить участие радикальных процессов в отверждении ими эпоксиолигомеров.

С целью регулирования свободнорадикальных превращений ФОМ в ходе отверждения эпоксиолигомеров были изучены добавки инициаторов и ингибиторов радикальных процессов. В работе [9] показано, что небольшие количества (0,03–0,06 вес. ч.) ингибиторов на 30–40% понижают деформационно-прочностные характеристики отверженных ФОМ эпоксиполимеров (рис. 1). Аналогичное влияние оказывают пространственно-затрудненные фенолы и стабильный иминокислый радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил. Эти результаты показывают, что ингибирование радикальных процессов в ходе отверждения эпоксиолигомеров ФОМ нежелательно [9]. Более того, представляло интерес использовать модифицирующие добавки инициаторов радикальных процессов.

Показано [10, 11], что соединения хиноидной структуры (производные хинониминов) при введении их в количествах 0,05 вес.% значительно улучшают деформационно-прочностные и другие эксплуатационные показатели эпоксидных полимеров (рис. 1).

При исследовании модельных реакций методом ЭПР установлено [7, 8], что интенсивность спектра бинарных смесей ФОМ + хинонимин увеличивается в 10 раз по сравнению с ФОМ, а значения *g*-фактора и характерных констант сверхтонкой структуры не изменяются. Кроме того, в присутствии хинониминов растет эффективная константа скорости термоокислительного разложения ФОМ, а природа образующихся радикальных

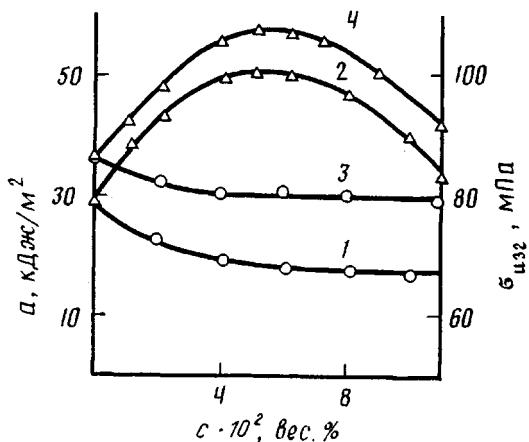
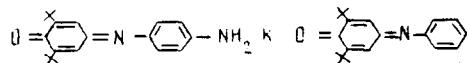


Рис. 1. Зависимость ударной прочности  $a$  (1, 2) и разрушающего напряжения при изгибе (3, 4) отверждений 2-диметиламинометилфенолом эпоксидно-диановых полимеров от содержания с добавок – ионола (1, 3) и фенил-3,5-ди-трит-бутилхинонмоноимина (2, 4)

частиц не изменяется [12, 13]. Следовательно, хинонимины катализируют радикальный распад ФОМ.

Концентрация свободных нитроксильных радикалов, образующихся в системах ФОМ + хинонимин, зависит от химического строения соединений хиноидной структуры и растет при переходе от



[10, 11]. Это соответствует характеру влияния химического строения модификаторов на деформационно-прочностные свойства отверждений эпоксиполимеров. Интенсивность сигналов ЭПР систем ФОМ + хинонимин, записанных при одинаковых условиях и количествах хинониминов, и ударная прочность полимеров симбатно изменяются с температурой (рис. 2).

Максимальный комплекс деформационно-прочностных свойств эпоксиполимеров достигается при отверждении их ФОМ в присутствии 0,05 вес.% хинониминов, не содержащих в своих молекулах активных функциональных групп с подвижным атомом водорода, а именно фенил-3,5-ди-трит-бутилхинонмоноимина [10, 11]. При этом образуется наибольшее количество нитроксильных радикалов [8]. Эффективность действия хинониминов на свойства эпоксидных полимеров зависит от основности диметиламинометилфенолов. Так, с увеличением числа аминометильных заместителей в молекуле отвердителя величина модифицирующего эффекта соединений хиноидной структуры растет. Это связано с повышением концентрации образующихся в системе ФОМ + хинонимин активных свободных радикалов [14].

Аналогичное влияние на деформационно-прочностные показатели отверждений ФОМ эпоксиполимеров оказывают другие инициаторы образования активных свободных радикалов, в частности, диазоаминобензол, добавки которого в количестве 0,05 вес.% приводят к двукратному росту ударной прочности полимеров.

Таким образом, данные работ [7–13] показывают, что радикальные процессы могут играть существенную роль при отверждении эпоксиполимеров под действием ФОМ. При этом с помощью добавок традиционных инициаторов и ингибиторов радикальных процессов, регулирования режимов отверждения и химического строения фенольных оснований Манниха можно управлять радикальными реакциями в ходе структурообразования эпоксиполимеров, а следовательно, их эксплуатационными свойствами.

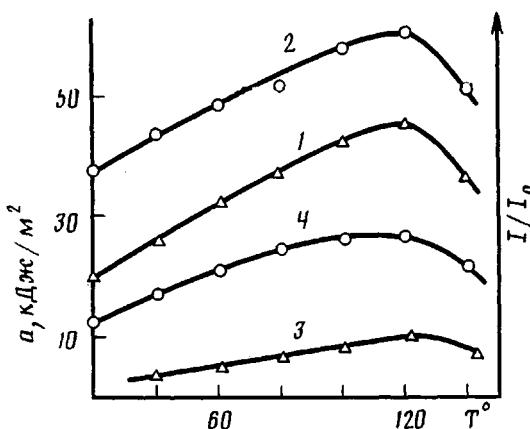
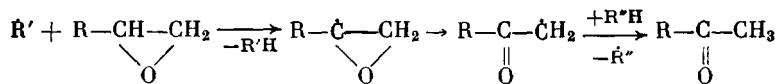


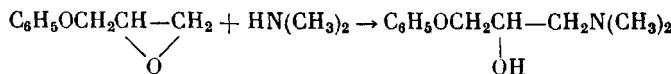
Рис. 2. Зависимости ударной прочности (1, 2) от температуры отверждения и относительной интенсивности сигналов ЭПР (3, 4) от температуры для эпоксидных композиций без инициатора (1, 3) и с фенил-3,5-ди-трет-бутилхинонмоноимином (2, 4)

**Химическое моделирование процесса отверждения эпоксиолигомеров диметиламинометилфенолами.** В работах [12, 13, 15] механизм отверждения эпоксиолигомеров с помощью ФОМ изучали на модельной реакции олигомеризации фенилглицидилового эфира (ФГЭ) под действием 2-диметиламинометилфенола (ФОМ-1). В составе легких фракций обнаружены фенол, крезол, феноксиацетон и 2-диметиламинометилфенол.

Выделение феноксиацетона в кетонной форме позволило авторам работ [12, 13] предположить, что он образуется в результате изомеризации ФГЭ по радикальному механизму, которая может происходить по следующей схеме [16]:



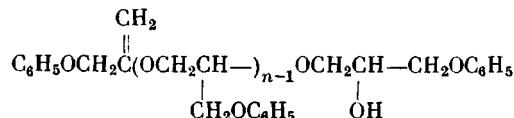
Методом масс-спектроскопического анализа идентифицирован 1-диметиламино-3-феноксипропан-2-ол, наиболее вероятным путем образования которого является конденсация ФГЭ с выделяющимся в результате термолиза ФОМ диметиламином



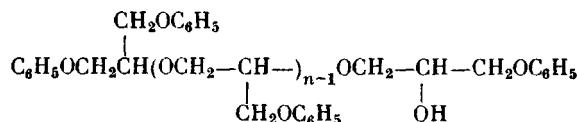
Зафиксировано также наличие 1,3-дифеноксипропан-2-ола, который, как и при олигомеризации под действием третичных аминов [14, 17], может образовываться в результате реакции распада ФГЭ и взаимодействия получающегося фенола с фенилглицидиловым эфиром. В реакционной смеси обнаружен и 1-феноксипропан-2,3-диол, образование которого связано с наличием в ФГЭ примесей воды [17–20].

В результате олигомеризации ФГЭ происходит образование следующих олигомеров:

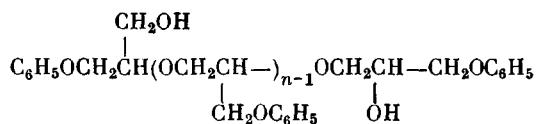
с концевой ненасыщенной группой винилиденовой структуры (тип А) [17, 19]



с концевыми феноксильными группами (тип Б)



с двумя концевыми OH-группами (типа В)

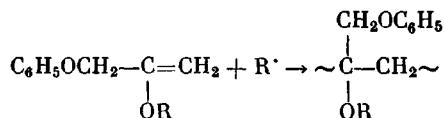


Таким образом, аналогично олигомеризации ФГЭ под действием типичного третичного амина — диметилбензиламина (ДМБА) [14], продуктами модельной реакции являются олигомеры типов А, Б и В [12, 13]. Это свидетельствует о том, что при отверждении эпоксиолигомеров ФОМ основной реакцией является ионная полимеризация. Однако в отличие от олигомеризации ФГЭ под действием ДМБА в аналогичных температурных условиях [14], при использовании ФОМ-1 основную массу вещества (60,6%) составляет олигомер типа В. При этом доля олигомера типа Б невелика (3,4%), а типа А — составляет 31,7%.

Таким образом, по сравнению с ДМБА, где основным продуктом реакции олигомеризации ФГЭ является олигомер типа А (82%), в случае ФОМ-1 в основном образуются олигомеры типа В [13].

При олигомеризации ФГЭ под действием ФОМ-1 по сравнению с ДМБА образуются более высокомолекулярные продукты, появляется дополнительный пик на гель-хроматограмме [13].

Различие состава и молекулярно-массовых характеристик продуктов олигомеризации ФГЭ под действием ДМБА и ФОМ-1 связано, очевидно, с существенным вкладом радикальных процессов в реакцию анионной полимеризации. Об этом свидетельствует исчезновение сигнала ЭПР нитроксильных радикалов при совмещении ФОМ-1 с ФГЭ на начальной стадии реакции, что, очевидно, связано, с раскрытием концевых непредельных связей [12].



Так, в результате шестичасового прогревания олигомера типа А в присутствии ФОМ-1 при 120° полностью исчезают характерный дублет в области 1630–1680 см<sup>-1</sup> в ИК-спектрах и сигналы ЯМР с хим. сдвигом 4,4 м. д., обусловленные наличием в олигомере типа А ненасыщенных групп винилиденовой структуры [17].

Вследствие этого в пространственной сетке образуются более гибкие молекулярные цепи типа олигомеров виниловых эфиров и увеличивается возможность конформационных перестроек межузловых участков в условиях деформирования [21]. Одновременно уменьшается число топологических дефектов пространственной структуры, а именно концов цепей. Кроме того, раскрытие концевых ненасыщенных связей при применении ФОМ должно приводить к росту концентрации и функциональности узлов [22], а следовательно, доли эластически активных цепей [23].

В результате этого при участии радикальных процессов в отверждении эпоксиолигомеров происходит рост густоты и уменьшение дефектности формируемой пространственной сетки [24, 25].

Описанные изменения сетчатой структуры обеспечивают более высокий комплекс деформационно-прочностных и других эксплуатационных свойств эпоксиолигомеров, отверженных ФОМ, по сравнению с ДМБА [25].

Диметиламинофенолы вследствие специфики химических свойств [26] наряду с основной функцией катализаторов ионной полимеризации по хорошо установленному механизму [17, 20] являются генераторами активных свободных радикалов [7, 8]. При этом рост цепи идет как по традиционному при отверждении третичными аминами направлению — присо-

единению эпоксидных молекул по гидроксильным группам [14, 17, 18], так и в результате раскрытия концевых ненасыщенных связей [12].

Важно отметить, что свободнорадикальные инициаторы можно эффективно использовать для повышения деформационно-прочностных свойств эпоксидных полимеров, отверждаемых не только ФОМ, но и традиционными третичными аминами [27–29].

Кроме того, идея использования свободнорадикальных превращений в процессах отверждения эпоксидных смол, развитая в работах [7–13], оказалась плодотворной для проведения сополимеризации их с тиоколами [30, 31].

Авторы благодарят Б. А. Розенберга за ценные замечания при обсуждении этой работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gritter R. I., Wallace T. J. // J. Organ. Chem. 1961. V. 26. № 3. P. 282.
2. Wallace T. J., Gritter R. I. // Tetrahedron Letters. 1963. № 19. P. 657.
3. Tramontini M., Angiolini L., Ihedini N. // Polymer. 1988. V. 29. № 5. P. 771.
4. Сорокин М. Ф., Джуркина Т. И. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1983. № 5. С. 6.
5. Жорина Л. А., Захарин Л. С., Зеленецкий А. П., Прут Э. В., Тополкараев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2799.
6. Захарина Г. С., Захарин Л. С., Зеленецкий А. И., Прут Э. В., Тополкараев В. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 11. С. 2429.
7. Кирпичников П. А., Ильясов А. В., Кадиров М. А., Лиакумович А. Г., Нефедьев Е. С., Верижников Л. В., Готлиб Е. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 12. С. 28.
8. Кирпичников П. А., Ильясов А. В., Лиакумович А. Г., Кадиров М. А., Нефедьев Е. С., Готлиб Е. М., Верижников Л. В. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296. № 4. С. 910.
9. Готлиб Е. М., Воскресенская О. М., Хамитов И. К., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Пласт. массы. 1988. № 6. С. 58.
10. Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Ильясов А. В., Лиакумович А. Г., Кирпичников П. А. // Пласт. массы. 1988. № 1. С. 39.
11. Ахметова Р. К., Готлиб Е. М., Соколова Ю. А., Лиакумович А. Г., Кирпичников П. А., Верижников Л. В. А. с. 1182056 СССР // Б. И. 1985. № 35. С. 101.
12. Воскресенская О. М., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 180.
13. Voskresenskaya O. M., Gotlib E. M., Sharafutdinova D. R., Efremov I. A., Veriznikov L. V., Liakumovich A. G. // Plaste und Kauchuk. 1989. № 9. P. 294.
14. Федте М., Сорокин В. М., Тэнцер В. К. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1275.
15. Воскресенская О. М., Готлиб Е. М., Ефремов Ю. Я., Шарафутдинова Д. Р., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г., Иванов Б. Е. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 785.
16. Фурукава Д. Ж., Саеггуса Г. Полимеризация альдегидов и окисей. М., 1965. С. 273.
17. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1697.
18. Кущ П. П. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1981. 17 с.
19. Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 2. № 8. С. 1469.
20. Кущ П. П., Комаров Б. А., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 312.
21. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 54. № 2. С. 273.
22. Закиров Н. И., Ланцов В. М., Дериновский В. С., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1719.
23. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 248.
24. Юсупова Т. Н., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. № 1. С. 93.
25. Воскресенская О. М., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 28.
26. Воскресенская О. М., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Лиакумович А. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. № 8. С. 25.
27. Ахметова Р. К., Готлиб Е. М., Верижников Л. В., Соколова Ю. А., Лиакумович А. Г. // Изв. вузов. Стр-во и архитектура. 1988. № 1. С. 64.
28. Sokolova I. A., Achmetova R. K., Gotlib E. M., Liakumovich A. G., Veriznikov L. V., Zelenev U. V. // Plaste und Kautschuk. 1989. № 12. P. 461.
29. Готлиб Е. М., Корсукова О. Г., Воскресенская О. М. // Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. конф. «Применение полимерных материалов в сельском строительстве». Челябинск, 1988. С. 38.

30. Нефедьев Е. С., Ашихмина Л. И., Исмаев И. Э., Кадиров М. К., Аверко-Антонович Л. А., Ильясов А. В., Кирпичников П. А. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 304. № 5. С. 1181.  
31. Ашихмина Л. И., Ямашева Л. Н., Нефедьев Е. С., Аверко-Антонович Л. А. // Каучук и резина. 1988. № 12. С. 19.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
21.06.90

Ye. M. Gotlib, O. M. Voskresenskaya, L. V. Verizhnikov,  
A. G. Liakumovich, P. A. Kirpichnikov

**RADICAL PROCESSES IN CURING OF EPOXY OLIGOMERS  
WITH DIMETHYLAZINOMETHYL PHENOLS**

**S u m m a r y**

Free-radical transformation are shown to contribute into the curing of epoxy oligomers with tertiary amines. The principally new approach to the directed regulation of the structure and service characteristics of epoxide polymers using the controlled radical reactions is proposed.