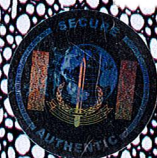


# КЛЕИ. ГЕРМЕТИКИ. ТЕХНОЛОГИИ

**9**  

---

**2015**





УДК 54.057

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУРФУРОЛАЦЕТОНОВЫХ СМОЛ С ПОЛИАМИНАМИ\*

*И.В. Бессонов, М.Н. Копицына, А.В. Полежаев, канд. хим. наук, В.А. Нелюб*

*МГТУ им. Н.Э. Баумана, МИЦ КМ*

*(105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: ivanbessonov@gmail.com)*

*Статья поступила 02.04.2015*

*Представлены результаты изучения реакции фурфуролацетонных смол и их основных компонентов — моно- и дифурфурилиденацетон — с алифатическими полиаминами и ангидридами органических кислот. Показано, что фурфуролацетонные смолы способны отверждаться под действием полиаминов и не реагируют с ангидридами кислот. Предложен вероятный механизм протекания реакции с полиаминами.*

*Ключевые слова: фурфуролацетонные смолы, алифатические полиамины, отверждение*

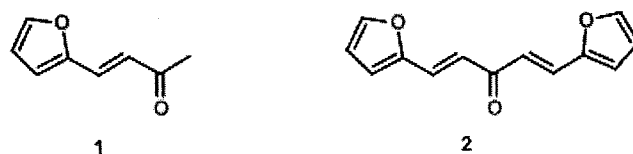
## Введение

**В** настоящее время эпоксидные смолы активно применяют при создании широкого спектра изделий. Как правило, эпоксидные смолы используются в составе сложных композиций, которые должны удовлетворять технологическим требованиям по вязкости, прочности, температурной устойчивости, адгезии к различным материалам и т.д. [1–6]. Процессы формования изделий из полимерных материалов, такие как вакуумная инфузия и RTM, накладывают ограничение на максимально возможную вязкость композиции, которая не должна превышать 400–600 сПз. Ранее [7–10] было показано, что фурфуролацетонные (ФА) смолы являются эффективными активными разбавителями для эпоксидных смол, которые позволяют существенно понизить вязкость последних, не оказывая при этом негативного влияния на температурную стойкость.

Эпоксидные смолы полимеризуются под действием отвердителей. Наиболее распространенными отвердителями эпоксидных смол являются полиамины, ангидриды органических кислот и кислоты Льюиса. Для полимеризации фурфуролацетонных смол также требуется отвердитель, в качестве которого могут выступать сильные минеральные

кислоты, органические кислоты и кислоты Льюиса. Для точного расчета необходимого количества отвердителя и подбора оптимального режима отверждения композиций, состоящих из эпоксидной и фурфуролацетонной смолы, необходимо знать механизмы отверждения этих соединений в присутствии общего отвердителя. В то время как реакции эпоксидных смол с различными отвердителями достаточно подробно изучены [11], информация о механизме совместного отверждения ФА-смол с эпоксидными смолами в литературе отсутствует. В связи с этим изучение механизма реакции отверждения фурфуролацетонных смол в присутствии отвердителей, обычно применяемых для эпоксидных смол, является важной и актуальной с практической точки зрения задачей.

Фурфуролацетонная смола представляет собой смесь олигомерных продуктов конденсации фурфуrolа с ацетоном в различных соотношениях. Основными компонентами ФА-смолы являются монофурфурилиденацетон (1) и дифурфурилиденацетон (2):



Мы синтезировали соединения 1 и 2 и использовали каждое из них в качестве модель-

\* Отдельные результаты работ получены при финансовой поддержке по ГК 02.571.21.0007.

ного для изучения механизма взаимодействия ФА-смолы с отвердителями аминного и ангидридного типов, как наиболее широко применяемых среди отвердителей эпоксидных смол [8]. Кроме того, была синтезирована ФА-смола, содержащая компоненты 1 и 2 в мольном соотношении 1:1.

### Экспериментальная часть

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  были зарегистрированы на приборе BrukerAvance 400. Измерения ДСК проводили на приборе Netzsch DSC 204 F1 Phoenix в негерметичных алюминиевых тиглях в токе аргона со скоростью  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . ИК-спектры регистрировали на приборе Nicolet IS10 с использованием приставки НПВО (ZnSe) в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ .

**Синтез компонентов фуфуролацетоновой смолы. Получение монофуффурилиденацетона (МФА).** К раствору, содержащему 48 г (0,5 моль) фуфурола и 46 г (0,8 моль) ацетона, прибавляли заранее приготовленный и охлажденный раствор щелочи (концентрация 1,13 М) так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась более чем на 5 град. выше комнатной. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовали 50%-ным раствором серной кислоты до  $\text{pH} = 5$ , водный слой отделяли, органическую фазу промывали водой до нейтральной реакции, вновь отделяли и сушили в вакууме мембранного насоса 2 ч при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Из полученной смолы выделяли монофуффурилиденацетон вакуумной перегонкой. Собирали фракцию при  $123\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 15 мбар. Продукт представляет собой маслянистую жидкость светло-желтого цвета, которая с течением времени при комнатной температуре превращается в твердое вещество, характеризующееся следующими показателями:

- $T_{\text{пл}} = 36\text{--}37\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta$  (м. д.) = 2,32 (с, 3H); 6,49 (дд, 1H,  $J = 1,7$ ; 3,4 Гц); 6,62 (д, 1H,  $J = 16,0$  Гц); 6,67 (д, 1H,  $J = 3,4$  Гц); 7,28 (д, 1H,  $J = 16,0$  Гц); 7,51 (д, 1H,  $J = 1,7$  Гц);
- ИК-спектр: 3148, 3124, 3030, 2999, 1663, 1610, 1551, 1474, 882 и  $750\text{ см}^{-1}$ .

**Получение дифуффурилиденацетона (ДФА).** К охлажденному до  $16\text{ }^\circ\text{C}$  раствору 19,2 г фу-

фуурола (0,2 моль) и 5,8 г ацетона (0,1 моль) в 20 мл эквимолярной смеси изопропилового спирта и воды медленно добавляли 10%-ный раствор NaOH и перемешивали при комнатной температуре в течение 15 ч. Выпавшие желтоватые кристаллы отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали в вакууме мембранного насоса. Далее определяли характеристики полученного вещества:

- $T_{\text{пл}} = 50\text{--}53\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta$  (м. д.) = 6,50 (дд, 2H,  $J = 1,8$ ; 3,6 Гц); 6,69 (д, 2H,  $J = 3,6$  Гц); 6,91 (д, 2H,  $J = 15,6$  Гц); 7,48 (д, 2H,  $J = 15,6$  Гц); 7,51 (д, 2H,  $J = 1,8$  Гц);
- ИК-спектр: 3136, 3117, 3027, 1640, 1618, 1582, 1548, 1472, 882 и  $740\text{ см}^{-1}$ .

**Получение ФА-смолы.** Реакцию проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой, термометром и обратным холодильником. К раствору, содержащему 96 г (0,9 моль) фуфурола и 46 г (0,8 моль) ацетона, прибавляли заранее приготовленный и охлажденный раствор щелочи (50 мл, концентрация 1,13 М) так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась более чем на 5 град. выше комнатной. После окончания реакции реакционную смесь нейтрализовали 50%-ным раствором серной кислоты до  $\text{pH} = 5$ , водный слой отделяли, органическую фазу промывали водой до нейтральной реакции, вновь отделяли и сушили в вакууме мембранного насоса в течение 2 ч при  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . В результате образуется низковязкая темно-коричневая жидкость [9, 12], обладающая следующими характеристиками:

- $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 МГц):  $\delta$  (м. д.) = 2,30 (с); 6,47 (м); 6,57 (д,  $J = 15,9$  Гц); 6,61 (д,  $J = 15,7$  Гц); 6,66 (дд,  $J = 1,8$ ; 3,4 Гц); 6,90 (д,  $J = 15,7$  Гц); 7,26 (д,  $J = 15,9$  Гц); 7,44 (с); 7,50 (д,  $J = 1,2$  Гц);
- ИК-спектр: 3121, 3047, 1662, 1654, 1614, 1551, 1474, 881 и  $741\text{ см}^{-1}$ .

Исследование механизма реакции отверждения фуфуролацетонových смол проводили на композициях (таблица): ФА-смола + отвердитель; МФА + отвердитель; ДФА + отвердитель. МФА и ДФА предварительно расплавляли, после чего добавляли отвердитель в расплав. Наиболее распространенными при

Рецептуры исследованных композиций и их обозначение

| Мольное соотношение компонентов | Компоненты композиции  |            |                 |                         |                         |                              |
|---------------------------------|------------------------|------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|------------------------------|
|                                 | МФА + ДЭТА             | ДФА + ДЭТА | ФА-смола + ДЭТА | МФА + <i>изо</i> -МТГФА | ДФА + <i>изо</i> -МТГФА | ФА-смола + <i>изо</i> -МТГФА |
|                                 | Обозначение композиции |            |                 |                         |                         |                              |
| 1:1                             | МФА_1а                 | ДФА_1а     | ФА_1а           | МФА_16                  | ДФА_16                  | ФА_16                        |
| 2:1                             | МФА_2а                 | ДФА_2а     | ФА_2а           | МФА_26                  | ДФА_26                  | ФА_26                        |
| 3:1                             | МФА_3а                 | ДФА_3а     | ФА_3а           | МФА_36                  | ДФА_36                  | ФА_36                        |

работе с эпоксидными смолами являются аминные и ангидридные отверждающие агенты. Нами были выбраны наиболее типичные представители каждого класса — это диэтилентриамин (ДЭТА) и *изо*-метилтетрагидрофталевый ангидрид (ИМТГФА).

Полученные композиции подвергали ультразвуковой обработке на приборе Сапфир УЗВ-26 до получения однородной смеси. Затем каждую из композиций делили на три части — пробу для регистрации ИК-спектров, пробу для измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии и пробу для отверждения в термошкафу. При использовании ДЭТА в качестве отвердителя измерения методом ДСК проводили в диапазоне температур 25—150 °С, в случае ИМТГФА — в диапазоне 25—250 °С. Каждое измерение проводили дважды. Отверждение композиции в термошкафу проводили по следующим режимам:

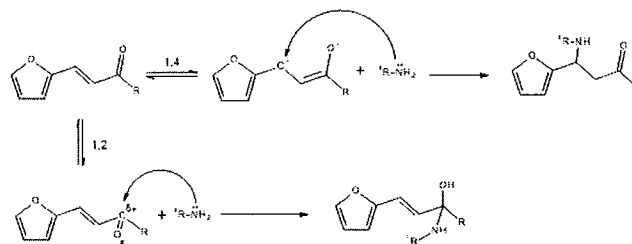
| Отвердитель | Режим отверждения, °С/ч |
|-------------|-------------------------|
| ДЭТА.....   | 25/24 + 100/5           |
| ИМТГФА..... | 100/1 + 120/3 + 150/7   |

После завершения процесса полимеризации вещества измельчали в фарфоровой ступке и регистрировали ИК-спектр отвержденных композиций. Полнота отверждения достигается за счет правильно подобранного режима отверждения, исходя из литературных данных, а также на основании проведенных экспериментов по отверждению в дифференциальном сканирующем калориметре.

Результаты и их обсуждение

Мы предположили несколько возможных путей протекания реакции между амином и фурфуролацетоновыми мономерами — это 1,2- и 1,4-присоединение амина к  $\alpha,\beta$ -

ненасыщенному карбонильному соединению:



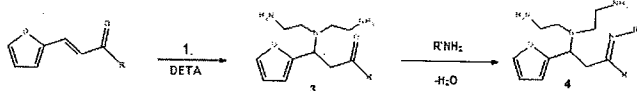
Известно, что амин является мягким нуклеофилом и склонен к 1,4-присоединению к непредельным кетонам, поэтому в ИК-спектрах следовало ожидать появления полосы поглощений несопряженной карбонильной группы в области 1700—1730 см<sup>-1</sup>, исчезновения полос колебаний двойной связи и смещения полос валентных колебаний С=C в фурановом ядре в длинноволновую область спектра. Наиболее характерные сигналы в исследованных фурановых соединениях приведены ниже, ИК-спектр МФА показан на рис. 1:

| Частота, см <sup>-1</sup> | Отнесение полос поглощения  |
|---------------------------|---|
| 3115—3120 .....           | Валентные колебания связей =C—H в фурановых кольцах                                   |
| 3025—3070 .....           | Валентные колебания связей =C—H в двойных связях                                      |
| 1660—1665 .....           | Валентные колебания карбонильной группы, сопряженной с одной кратной связью           |
| 1640—1645 .....           | Валентные колебания карбонильной группы, сопряженной с двумя кратными связями         |
| 1610—1618 .....           | Валентные колебания двойной С=C-связи в боковой цепи                                  |
| 1548—1552 .....           | Скелетные колебания фуранового ядра   |
| 1472—1474 .....           | Валентные колебания С=C-связей в фурановых кольцах                                    |
| 881—882, 740—750..        | Деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания связей =C—H в фурановых кольцах |

Полосы поглощения 700—1400 см<sup>-1</sup> не являются характеристичными, поскольку в этом

диапазоне присутствуют валентные и деформационные колебания связей С—О и углеродного скелета, деформационные колебания связей =С—Н в боковой цепи, а также комбинационные колебания.

При изучении образцов МФА\_1а и МФА\_2а сигналы в области 3025—3070 см<sup>-1</sup>, соответствующие валентным колебаниям связей =С—Н в двойных связях боковых цепей, перекрываются сигналами валентных колебаний N—H в области 2920—3000 см<sup>-1</sup>, а полосы поглощения колебаний двойной С=C-связи в области 1610—1618 см<sup>-1</sup> значительно уменьшаются в интенсивности и сдвигаются в длинноволновую область на 10—15 см<sup>-1</sup>. Сразу после смешивания фурановой компоненты и амина во всех образцах наблюдается появление нового сигнала в области 1710—1713 см<sup>-1</sup>, соответствующего колебаниям несопряженной карбонильной группы. Однако для образцов, отвержденных в печи, сигналов в этой области не наблюдалось. Во всех образцах независимо от соотношения компонентов появлялся новый сигнал в области 1503 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения в этой области соответствует колебаниям фуранового кольца, не сопряженного с двойными связями. На основании этих данных было сделано предположение, что в начальный момент происходит 1,4-присоединение вторичного амина по двойной связи с образованием соединения с несопряженной карбонильной группой (3), которое вступает в реакцию с первичным амином с образованием основания Шиффа (4):



Таким образом, в случае избытка фурановой компоненты по отношению к амину должен наблюдаться сигнал свободной карбонильной группы и после отверждения. Это предположение было подтвержде-

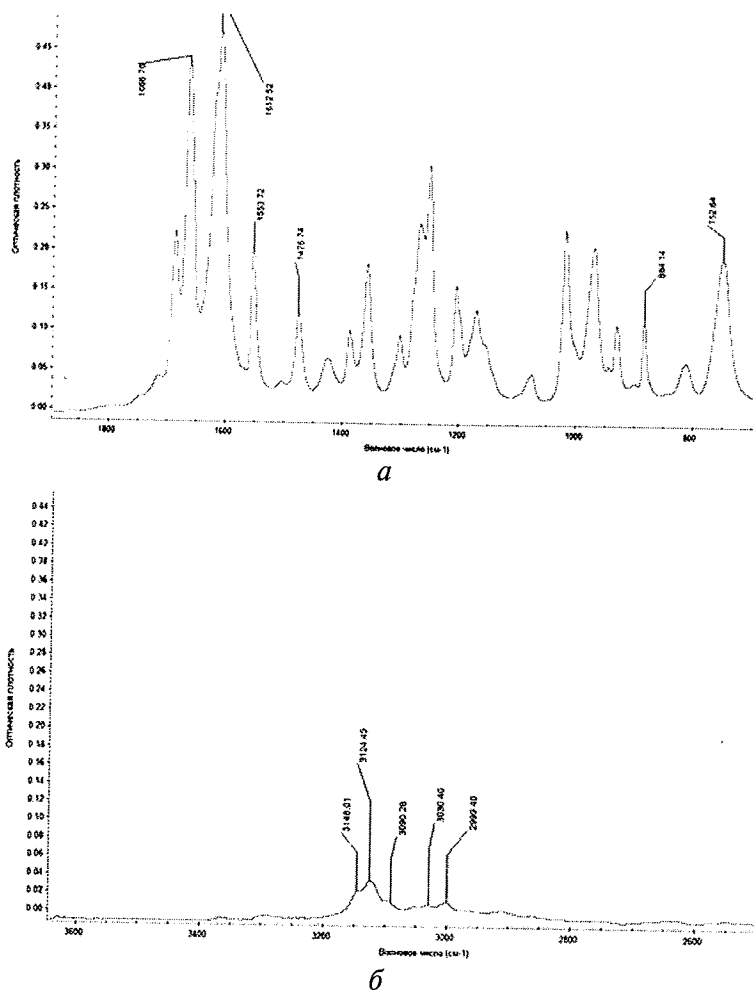


Рис. 1. ИК-спектры МФА в областях 500—1800 см<sup>-1</sup> (а) и 2000—3000 см<sup>-1</sup> (б)

но с помощью образца МФА\_3а (рис. 2): сигнал в области 1711 см<sup>-1</sup> наблюдается и в конечном спектре отвержденной композиции. Дополнительным подтверждением нашей гипотезы служит появление сигнала в области 1648 см<sup>-1</sup>, которая соответствует валентным колебаниям N=C-связей.

Для композиций с ДФА и ФА-смолой мы наблюдали похожую картину. Незначительные отличия заключались в том, что при изучении ИК-спектра ДФА полоса карбонильной группы, сопряженной с двумя кратными связями, изначально находилась в области 1640—1645 см<sup>-1</sup>, где наблюдаются и полосы, соответствующие валентным колебаниям N=C-связей в иминах. Поэтому сделать однозначное заключение, что это не оставшийся сигнал сопряженной карбонильной группы, а новая полоса 1650 см<sup>-1</sup>, мы смогли только по аналогии с ИК-спектрами композиций

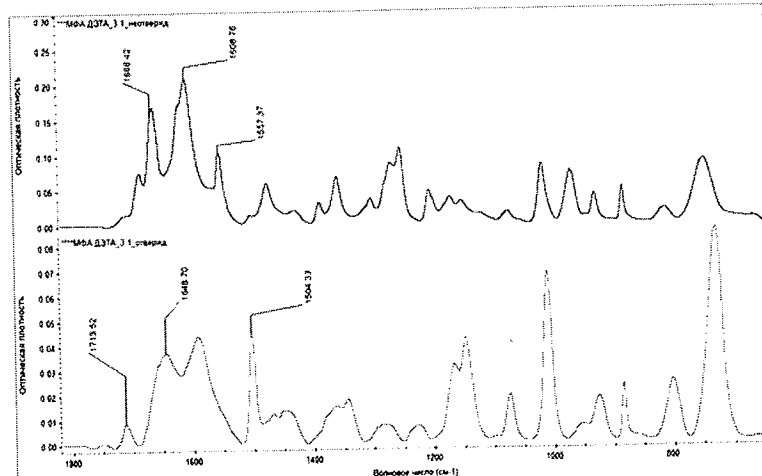


Рис. 2. ИК-спектры образца композиции МФА\_3а до и после отверждения. Область 500—1800 см<sup>-1</sup>

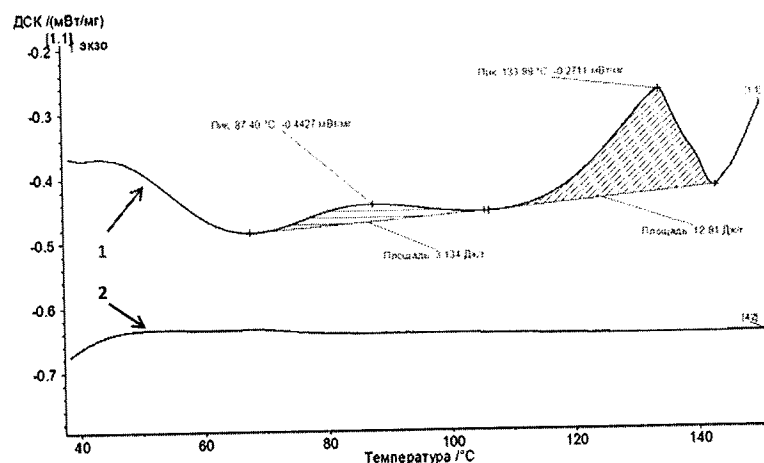


Рис. 3. Результаты ДСК для образцов композиций МФА\_1а (1) и МФА\_16 (2)

с МФА. Помимо этого, в отвержденных композициях с ДФА и ФА-смолой появлялись новые полосы в области 1706—1710 см<sup>-1</sup> и полоса 1505 см<sup>-1</sup>, соответствующая колебаниям фуранового кольца, не сопряженного с двойными связями.

Реакции отверждения фурановых соединений под действием аминов были изучены методом ДСК (табл. 2 и рис. 3). В случае МФА\_1а (см. рис. 3, кривая 1) видны два экзотермических пика отверждения. Мы предполагаем, что в диапазоне температур от 65 до 105 °С происходит первая реакция присоединения по механизму 1,4, а второй пик соответствует процессу образования имина. По завершении реакции кривая не выходит на плато вследствие того, что при температурах выше 150 °С происходит испарение непрореагировавшего

диэтилентриамина. Анализ массы образцов, отвержденных в печи, до и после полимеризации показал уменьшение массы после отверждения, вызванного испарением воды в процессе реакции, что согласуется с нашей гипотезой об образовании основания Шиффа в процессе отверждения.

При использовании *изо*-МТГФА в качестве отвердителя также были получены твердые и хрупкие образцы, для которых не наблюдалось новых сигналов в ИК-спектре ни в момент смешивания, ни после температурной обработки в печи. Из этого следует предположить, что реакции между фурановой составляющей и ангидридом не происходит. Дополнительным подтверждением отсутствия реакции служит кривая 2 на рис. 3.

### Заключение

Изучение механизма реакции отверждения фурфуrolацетонových смол отвердителями аминного и ангидридного типа, применяемыми обычно для эпоксидных смол, позволило сделать следующие выводы. В начальный момент времени после добавления диэтилентриамина к фурфуrolацетоновой смоле происходит 1,4-присоединение к компонентам ФА-смолы с образованием не сопряженной карбонильной группы, которая, в свою очередь, вступает в реакцию с первичным амином с образованием основания Шиффа. Таким образом, фурфуrolацетонoвая смола реагирует с алифатическими аминами, что необходимо учитывать при расчете количества отвердителя в композициях с эпоксидной смолой. Взаимодействие амина с карбонильной группой и присоединение по двойной связи происходит с участием активного водорода аминогруппы. Теоретически, каждая первичная аминогруппа способна вступить в реакцию с одной карбонильной группой или двумя двойными связями, а каждая группа вторичного амина с одной двойной связью. Исходя из этих соображений, мож-

но рассчитать требуемое количество отвердителя в каждом конкретном случае. Однако следует помнить, что в большинстве случаев используется нестехиометрическое количество отвердителя, которое определяется исходя из технологических требований к процессу формования изделия.

В случае ИМТГФА реакции ни с компонентами фурфуролацетоновой смолы (МФА и ДФА), ни с самой фурфуролацетоновой смолой не происходит. Возможно, в присутствии эпоксидной смолы будет протекать совместное отверждение за счет раскрытия ангидридного цикла с образованием кислоты, но это предположение требует дополнительного изучения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бородулин А.С., Малышева Г.В., Романова И.К. Оптимизация реологических свойств связующих, используемых при формовании изделий из стеклопластиков методом вакуумной инфузии // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 40—44.
2. Бородулин А.С. Пластификаторы для эпоксидных клеев и связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 7. С. 31—35.
3. Чуднов И.В. Исследование свойств полимерных связующих термоаналитическими методами // Энциклопедия инженера-химика. 2013. № 4. С. 30—35.
4. Малышева Г.В. Физическая химия адгезивов // Материаловедение. 2005. № 3. С. 9—14.
5. Bodrykh N. V., Malysheva G. V. Repair of starter storage batteries // Polymer Science — Series D. 2010. 3 (1), pp. 70—73.
6. Буянов И.А., Чуднов И.В. Разработка новых материалов на основе термопластов и эпоксидных олигомеров и исследование их свойств методами термического анализа // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 4. С. 42—45.
7. Бессонов И.В., Полежаев А.В., Кузнецова М.Н., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Реологический и термический анализ низковязких эпоксифурановых композиций // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 4. С. 29—33.
8. Нелюб В.А., Карасева А.А., Боченкова А.А. Конструкционные стеклопластики на основе полиэфирной матрицы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С. 46—49.
9. Бессонов И.В., Копицына М.Н., Нелюб В.А. Синтез фурфуролиденацетонов и их использование в качестве активных разбавителей при получении эпоксидных смол // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. № 12. С. 2023—2028.
10. Бессонов И.В., Нелюб В.А., Буянов И.А., Чуднов И.В., Бородулин А.С. Разработка технологической базы для производства синтетических связующих на основе растительного биовозобновляемого сырья // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 8. С. 47—48.
11. Gonzalez M. G., Cabanelas J. C., Baselga J. // Infrared Spectroscopy — Materials Science, Engineering and Technology. 2012. N 4. P. 261—285.

### КОНФЕРЕНЦИИ В МОСКВЕ, ОРГАНИЗУЕМЫЕ КОМПАНИЕЙ CREON ENERGY

#### Древесно-Полимерные композиты 2015

Дата проведения: 21 декабря 2015

#### Полимеры в дорожном строительстве 2015

Дата проведения: 13 ноября 2015

С программами мероприятий можно ознакомиться на сайте компании:

[www.creonenergy.ru](http://www.creonenergy.ru)