

УДК 541.64; 541.128; 547.7; 542.953

© 1991 г.

ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПРОЦЕССАХ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ*Розенберг Б. А.*

Обобщены результаты исследований роли донорно-акцепторных взаимодействий в процессах поликонденсации. На примерах отверждения эпоксидных олигомеров рассмотрены термодинамические и кинетические аспекты проблемы, особенности механизма реакций, структуры и свойств образующегося полимера, связанные с наличием донорно-акцепторных взаимодействий.

Библиография — 84 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|------|
| I. Введение | 1473 |
| II. Структура реакционной системы | 1474 |
| III. Донорно-акцепторные взаимодействия и кинетика реакций | 1478 |
| IV. Донорно-акцепторные взаимодействия и структура полимера | 1490 |

I. ВВЕДЕНИЕ

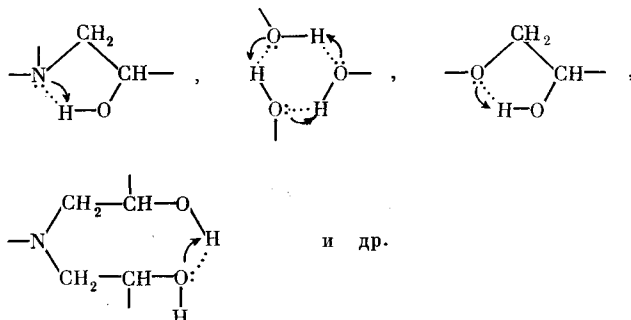
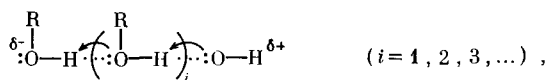
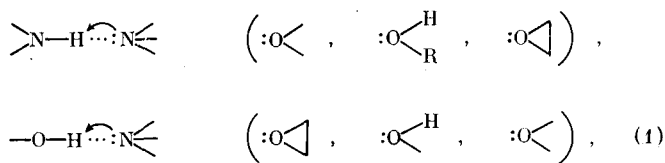
В качестве исходных веществ в процессах поликонденсации обычно используются мономеры, содержащие реакционноспособные функциональные группы электрофильной и нуклеофильной природы. Эти группы способны вступать в различные донорно-акцепторные взаимодействия между собой и с другими компонентами реакционной системы (полимером, растворителем, катализатором, примесями или специально введенными добавками), образуя гомо- либо гетероассоциаты линейной или циклической природы. Таким образом, как исходная, так и развивающаяся системы характеризуются явно выраженной структурной организацией. Хотя сам факт наличия подобных донорно-акцепторных взаимодействий между полярными группами в органической химии давно известен, роль их в процессах поликонденсации при образовании линейных и сетчатых полимеров, равно как и в аналогичных реакциях низкомолекулярных органических соединений, до последнего времени оставалась неясной. Эта проблема стала предметом систематических исследований лишь сравнительно недавно, благодаря, в основном, усилиям двух групп исследователей Института химической физики им. Н. Н. Семенова АН СССР; первая из них изучала вопрос на примерах реакций уретанообразования [1–12], вторая — процессов отверждения эпоксидов [13–31]. На основе этих работ удалось сформулировать достаточно аргументированные концепции о роли донорно-акцепторных взаимодействий в кинетике и механизме исследований процессов, а также в формировании структуры и свойств образующихся полимеров.

Цель настоящей статьи — систематизировать результаты исследований влияния донорно-акцепторных взаимодействий на протекание поликонденсационных процессов, рассматривая главным образом примеры реакций отверждения эпоксидных олигомеров, и привлечь внимание исследователей к данной проблеме. Выяснение роли возможных донорно-акцепторных взаимодействий в реакционной системе — это ключ не только к

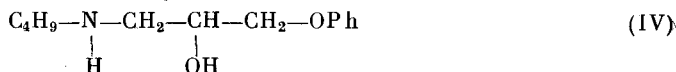
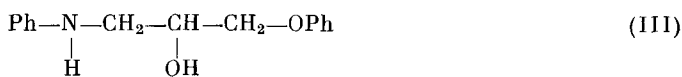
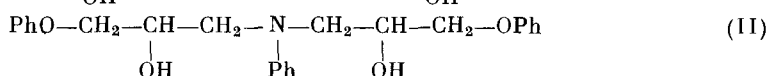
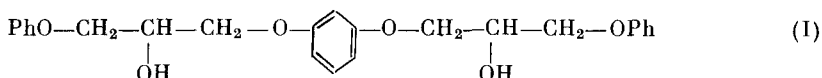
более глубокому пониманию особенностей кинетики и механизма процесса формирования полимера, но и к управлению процессом, а в отдельных случаях — структурой и свойствами образующегося полимера.

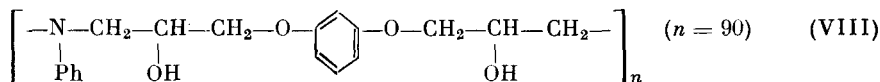
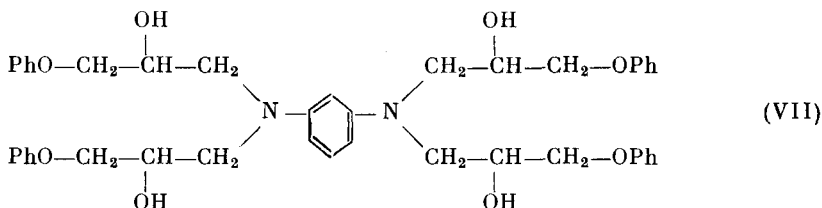
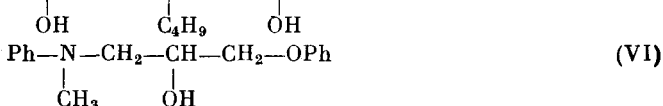
II. СТРУКТУРА РЕАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ

Структура реакционной системы является весьма сложной вследствие протекания различных донорно-акцепторных взаимодействий, и наряду с мономерными формами реакционноспособных функциональных групп в системе содержатся линейные и циклические гомо- и гетероассоциаты. В качестве примера приведем возможные виды донорно-акцепторных комплексов для эпоксиаминной системы, содержащей первичные, вторичные, третичные аминогруппы, а также эпоксидные, вторичные гидроксильные и простые эфирные группы.



Наличие описанных выше донорно-акцепторных взаимодействий было показано с использованием специально-синтезированных и некоторых других модельных соединений с помощью исследований методом ИК-спектроскопии в широком диапазоне концентраций веществ в растворе CCl_4 [13, 20, 26, 27]. Ниже приведены синтезированные модельные соединения:





С помощью методов калориметрии и ИК-спектроскопии определены значения термодинамических параметров для соответствующих реакций комплексообразования [13, 20, 26, 31–33] (табл. 1, 2).

Характерной формой циклических ассоциатов являются пятичленные циклы. В молекулах модельных соединений II и V реализуются также восьмичленные циклы с водородными связями $\text{OH} \dots \text{OH}$, однако общая доля циклических структур ассоциатов в полимере невелика и не превышает 1–2%. Аналогичный вывод был также сделан на основании кинетических исследований [20, 30].

Интересно отметить, что NH-группы принимают участие в образовании водородных связей как в кристаллическом, так и в аморфном состояниях вещества не только в качестве доноров электронов, но и как их акцепторы [26, 32, 33].

Как видно из табл. 2, самоассоциация гидроксильных групп — преобладающий тип ассоциации при комнатной температуре. Как показывают оценки [26], в эпоксиаминных сетках стехиометрического состава доля самоассоциатов гидроксильных групп составляет 85–90%. Самоассоциация гидроксилсодержащих соединений (спиртов, фенолов, кислот) хорошо изучена. Имеющиеся многочисленные литературные данные, систематизированные в обзорах [31, 33, 34], свидетельствуют, что это — довольно сложный процесс, приводящий к образованию равновесной смеси различных линейных и циклических n -мерных самоассоциатов. С точки зрения интересующего нас вопроса об участии подобных структур в катализе нуклеофильного присоединения аминов к эпоксидному кольцу циклические ассоциаты обычно существуют в виде тримеров и, как следует из их строения (см. схему (I)), фактически неактивны в этом процессе, тогда как у линейных ассоциатов активность существенно возрастает по сравнению с активностью мономерного гидроксилсодержащего соединения.

Вполне закономерен вопрос: насколько информация о термодинамике низкомолекулярных модельных соединений может быть применима к реальным эпоксиаминным сетчатым полимерам. Четкий ответ дает прямое сопоставление ИК-спектров модельных соединений и полимеров [28]. Частоты максимумов поглощения, величины полуширин линий, относительные интенсивности полос колебаний групп, участвующих в образовании водородных связей, для модельных соединений (расплав или стекло), линейного и сетчатого полимеров в стеклообразном состоянии практически совпадают. Это означает, что структура и средние значения энергий водородных связей для полимерных и низкомолекулярных эпоксиаминных систем близки. Аналогичный вывод можно сделать, сопоставляя термодинамические параметры модельных и полимерных систем (табл. 1–3).

Таблица 1

**Термодинамические параметры реакций образования модельных
донорно-акцепторных комплексов [20]**

| Реакционная система | $-\Delta H$, кДж/моль | $-\Delta S$, Дж/(моль·К) | K_p^* , л/моль | K_p^{**} , л/моль |
|---|---------------------------|------------------------------|---------------------|------------------------|
| Циклогексанол–циклогексанол (СС) | 27,2 | 98,6 | — | — |
| Циклогексанол–фенилглицид- ловый эфир (ЭС) | 14,2 | 46,0 | 1,3/0,5 | 1,5/0,6 |
| Циклогексанол – анилин (А ₁ С) | 18,8 | 67,0 | 1,9/0,5 | 2,0/0,5 |
| Циклогексанол – этиланилин (А ₂ С) | 11,7 | 41,8 | 1,4/0,7 | 1,2/0,6 |
| Циклогексанол – диэтиланилин (А ₃ С) | 3,8 | 8,4 | 0,6/0,6 | 0,3/0,3 |

* В числителе приведены значения констант равновесия K_p (определенных методом калориметрии) при 22° С, в знаменателе — при 98° С.

** В числителе приведены значения K_p (определенных методом ИК-спектроскопии) при 28° С, в знаменателе — при 98° С.

Таблица 2

Термодинамические параметры модельных Н-комплексов [26, 32, 33]

| № соединения | Реакционная система | Тип Н-связи в комплексе | K_p (при 25° С), л/моль | $-\Delta H$, кДж/моль |
|--------------|---|---|---------------------------------|---------------------------|
| I | Изопропанол–изопропанол | ОН...ОН | 2,45 | 17,0÷21,0 |
| II | Изопропанол–фенилглицид- ловый эфир | ОН...O $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{matrix}$ + ОН...ОPh | 1,08 | — |
| III | Изопропанол–анизол | ОН...ОPh | 0,33 | 9,6 |
| IV | По разности систем II и III * | ОН...O $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH} \end{matrix}$ | 0,75 | 12,5 |
| V | Изопропанол–N-диэтил- анилин | ОН... NPh | 0,38 | 9,2 |
| VI | N-метиланилин–N-метил- анилин | $\text{NH} \dots \text{NH}$ | 0,45 | 7,5 |
| VII | N-метиланилин–анизол | $\text{NH} \dots \text{OPh}$ | 0,36 | 7,5 |
| VIII | N-метиланилин – ди-н-про- пиловый эфир | $\text{NH} \dots \text{O} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ | 0,29 | 13,0 |

* K_p вычисляли по разности значений для систем II и III.

Процессы образования донорно-акцепторных комплексов в олигоокси-пропиленгликолях, гидроксиолигобутадиенах и олигоуретанах исследовали методами ИК-спектроскопии и калориметрии [34–36]. Было показано, что термодинамические характеристики Н-комплексов в этих системах

$\left(\begin{matrix} \text{HO} \dots \text{H}-\text{O} \\ | \\ \text{NH} \dots \text{O}=\text{C} \end{matrix} \right)$
 $\text{OH} \dots \text{O} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$,
 $\text{OH} \dots \pi$ -связь,
 $\text{NH} \dots \pi$ -связь,

не зависят от молекулярной массы олигомеров и практически совпадают с таковыми для низкомолекулярных модельных соединений.

**Термодинамические параметры реакций
комплексобразования для ряда эпоксиаминных систем
[13, 17, 18, 23, 24]**

| Система | $-\Delta H$, кДж/моль | $-\Delta S$, Дж/(моль·К) |
|--|------------------------|---------------------------|
| Фенилглицидиловый эфир-анилин [20, 23] | | |
| ЭС | 9,6 | 29,3 |
| A ₁ C | 14,2 | 35,5 |
| A ₂ C | 9,2 | 27,2 |
| Фенилглицидиловый эфир-N-этиланилин [24] | | |
| ЭС | 10,4 | 33,4 |
| A ₂ C | 10,4 | 41,8 |
| A ₃ C | 4,6 | 5,0 |
| Диглицидиловый эфир резорцина-2,5-диаминопиридин [17, 18, 21] | | |
| ЭС | 16,3 | 33,4 |
| A ₁ C | 14,2 | 31,3 |
| A ₂ C | 10,4 | 41,8 |
| A ₃ C | 4,6 | 5,0 |

Все эти результаты свидетельствуют о том, что подход к исследованию донорно-акцепторных взаимодействий на модельных системах вполне оправдан. Более того, только с его помощью можно количественно определить термодинамические и кинетические характеристики многочисленных комплексов, которые образуются в реагирующей системе. Сегодня мы только начинаем исследования термодинамики и кинетики сложных систем. Пока, по существу, удастся сделать оценку лишь эффективных значений термодинамических и кинетических (см. разд. III) характеристик в системах. Важной задачей остается разработка алгоритма как экспериментальных, так и теоретических подходов к исследованию подобных систем.

При исследовании термодинамики рассматриваемых реакций возникает еще одна проблема — корректное определение теплового эффекта раскрытия эпоксидного кольца и обоснование правомерности использования калориметрии для исследования кинетики процесса.

Действительно, при протекании в системе реакций комплексобразования с непрерывно изменяющимися в ходе их концентрациями доноров и акцепторов, наблюдаемое количество выделяемой теплоты (Q) может нелинейно зависеть от глубины превращения (α), поскольку в общем случае

$$Q = q\alpha + \sum q_i(\alpha), \quad (2)$$

где q — тепловой эффект раскрытия эпоксидного кольца; $\sum q_i(\alpha)$ — суммарный тепловой эффект всех донорно-акцепторных взаимодействий в системе, нелинейно зависящий от глубины превращения $\alpha = (\partial_0 - \partial)/\partial_0$ (∂ и ∂_0 — текущая и первоначальная концентрация эпоксида соответственно).

Однако обычно оказывается, что между Q и α , определенной химическим методом или с помощью ИК-спектроскопии, наблюдается четко выраженной линейная зависимость (графически она изображается прямой, исходящей из начала координат). Следовательно, $\sum q_i(\alpha) \rightarrow 0$ и $q\alpha \gg \sum q_i(\alpha)$, т. е. в системах наблюдается явление компенсации тепловых эффектов реакций образования и разрушения различных комплексов в

ходе процесса. Это в свою очередь означает, что метод калориметрии можно использовать как инструмент для исследования кинетики рассматриваемых реакций.

III. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

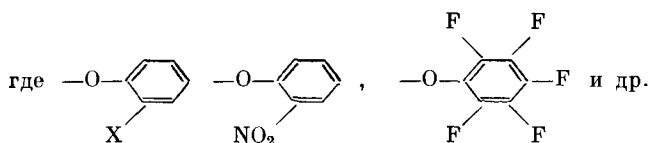
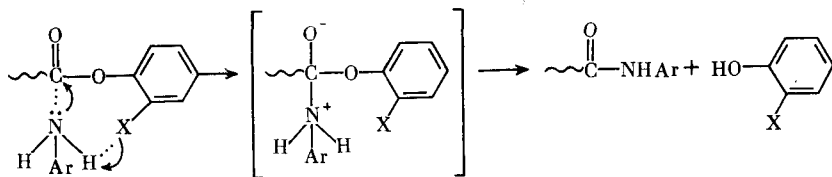
Очевидно, что образование описанных выше комплексов должно привести к изменению реакционной способности исходных молекул реагентов. При этом из-за того, что концентрации функциональных групп и соответственно донорно-акцепторных комплексов непрерывно меняются в ходе поликонденсации, характер кинетических эффектов также может претерпевать изменения с конверсией.

Только на основе представлений об определяющей роли процессов комплексообразования можно понять такие особенности реакций эпокси-соединений с первичными и вторичными аминами, как весьма необычное с точки зрения кинетики одновременное проявление эффектов автоускорения и автоингибирования [13, 20, 30], каталитическое и ингибирующее действие различных растворителей [13, 20, 27–40], явно выраженный орто-эффект электронодонорных заместителей в ароматических аминах и аномально низкая активность первичных аминов полиоксипропиленового ряда [37, 41], ускоряющее влияние добавок третичных аминов [19, 42], высокая реакционная способность ароматических N-диглицидиламинов и o-диглицидиловых эфиров [43, 44] и некоторые другие [20, 29, 45–49].

Весьма характерной кинетической особенностью поликонденсационных систем, связанной с наличием донорно-акцепторных взаимодействий, является существенно нелинейная, а иногда даже немонотонная зависимость скорости реакции от концентрации реагентов при значительном варьировании последней [3–6, 46, 48].

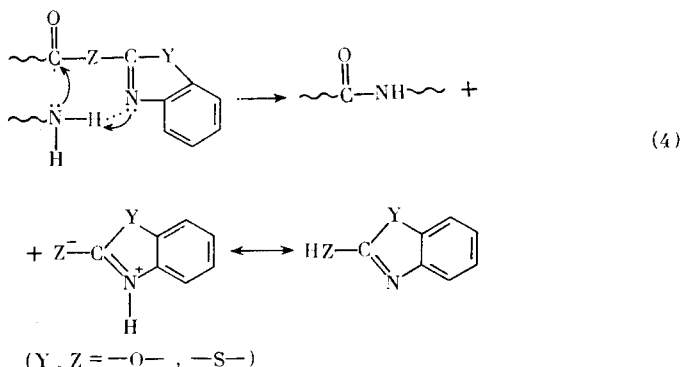
В реакциях уретанообразования при взаимодействиях изоцианатов со спиртами, катализируемом соединениями четырехвалентного олова, влияние донорно-акцепторных взаимодействий проявляется через экстремальный характер зависимости каталитической константы скорости от прочности комплекса катализатора со спиртами [50], резкое снижение значения параметра ρ Гаммета по сравнению с таковым для некаталитического процесса [51], нивелирование реакционной способности гидроксильных групп, различных по природе [3, 4].

В реакциях так называемой «активированной» поликонденсации высокая активность o-замещенных сложных фениловых эфиров обусловлена не только и даже не столько стабилизацией уходящей группы, которая возрастает с уменьшением pK_a соответствующей кислоты, но, главным образом, каталитическим влиянием o-заместителя за счет образования внутримолекулярной водородной связи с аминами в реакции получения полиамида [52, 53]:



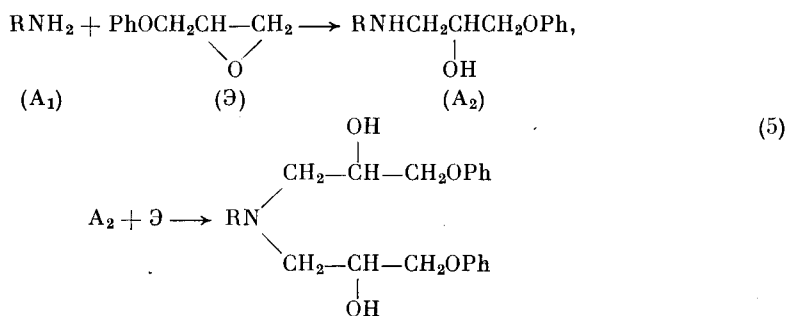
Как и следовало ожидать, каталитический эффект *o*-заместителя (например, NO₂) особенно отчетливо проявляется в протоноинертной или слабо протоноакцепторной среде (хлорбензол, бензол), где *o*-нитрофениловый эфир в два — четыре раза активнее *n*-замещенного аналога. В сильной протоноакцепторной среде (ГМФА), препятствующей реализации внутримолекулярной водородной связи, наблюдается обратная картина — *n*-нитрофениловый эфир в восемь раз активнее *o*-замещенного изомера [53].

Аналогично было установлено, что производные бензолов весьма эффективны в качестве уходящей группы вследствие образования внутримолекулярной водородной связи при взаимодействии активированных эфиров с аминами [54]:



В недавно вышедшей в свет монографии [55] приведены многочисленные примеры, иллюстрирующие определяющую роль внутримолекулярной водородной связи и других типов донорно-акцепторных взаимодействий реагирующих групп в катализе различных реакций нуклеофильного замещения — присоединения.

Рассмотрим более подробно особенности кинетики процесса отверждения эпоксидов аминами, связанные с проявлением донорно-акцепторных взаимодействий. Основу этого процесса составляют следующие реакции:

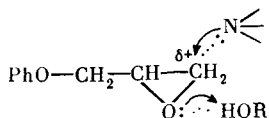


(R=Ar или Alk).

Третичная аминогруппа, образующаяся при отверждении эпоксидов алифатическими аминами, в отдельных случаях может катализировать процесс полимеризации эпоксидных групп. Если в качестве отверждающих агентов используются ароматические амины, то при температурах ниже ~150°С подобная реакция не наблюдается.

Хорошо известно, что добавки гидроксилсодержащих соединений (вода, спирты, фенолы, кислоты) значительно ускоряют взаимодействие эпоксидов с аминами и другими нуклеофильными реагентами [18—24, 56—63].

При этом имеет место существенная активация углеродного атома эпоксидного кольца к нуклеофильной атаке. Реакция протекает через тримолекулярное переходное состояние, впервые описанное Смитом [62, 63] для взаимодействия эпоксидных соединений с аминами¹:

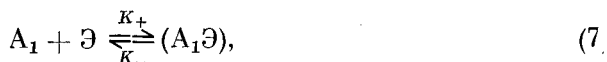


Именно вследствие накопления гидроксильных групп в ходе реакции (см. схему (5)) процесс отверждения эпоксидных олигомеров под действием аминов обладает явно выраженным автокаталитическим характером.

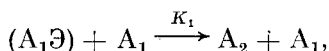
Использование специальной методики прецизионной очистки исходных веществ и реакционных сосудов от следов влаги и других гидроксилсодержащих соединений [22] позволило снизить концентрацию гидроксилсодержащих примесей в расчете на воду до 10^{-6} моль/л и менее.

Оказалось [22], что и в этих условиях имеет место реакция фенилглицидилового эфира (ФГЭ) с анилином, однако начальная скорость ее в 40—50 раз ниже, чем у реакции, катализируемой донорами протонов, и зависит от концентрации анилина не линейно, а квадратично. Наличие даже небольших количеств влаги снижает порядок реакции по амину.

Квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации амина (A_1) означает, что последний выступает и как электрофильная частица, образуя с эпоксидным соединением (Э) промежуточный комплекс ($A_1Э$)



и как нуклеофильный реагент



в результате чего получается продукт присоединения (A_2).

Снижение порядка реакции по амину при наличии гидроксилсодержащих примесей связано с частичным протеканием ее по каталитическому механизму, когда в роли донора протонов выступает значительно более кислое, нежели амин, гидроксилсодержащее соединение. Следует отметить, что при обычной методике очистки реагентов и используемых сосудов содержание влаги в реакционной смеси еще достаточно велико и порядок реакции по анилину существенно отличается от квадратичного [23, 24]. Так, в работе [25] показано, что реакция ФГЭ с бутиламином имеет дробный порядок ($1 \leq n \leq 2$), зависящий от температуры ее проведения. Этот случай хорошо описывается, если учесть, что в системе одновременно протекают две реакции: характеризующаяся первым порядком по амину (каталитическая реакция) и обладающая вторым порядком по амину (некаталитическая реакция). Вклад каждой из них в наблюдаемую скорость зависит от температуры, поскольку энергии активации их различны, и от концентрации протонодонорных примесей.

Отметим, что в целом нет принципиальных различий² между каталитической реакцией, когда активация эпоксидного кольца осуществляется гидроксилсодержащим компонентом, и некаталитической, где в роли электрофильного реагента (донора протонов) выступает сам амин. Важно от-

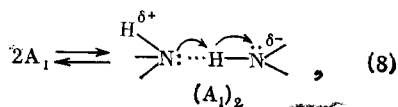
¹ В качестве донора протонов и нуклеофильного реагента могут служить не только мономерные, но и ассоциированные формы гидроксилсодержащих соединений и аминов.

² Различается лишь масштаб активации эпоксидного кольца.

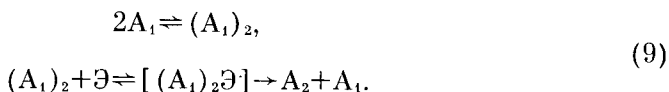
метить, что для раскрытия эпоксидного кольца такими слабонуклеофильными реагентами, как амины, необходимо электрофильное содействие. Этот вывод был распространен и на другие известные реакции нуклеофильного присоединения к эпоксидному кольцу [13], он является ключевым для понимания кинетических закономерностей подобных процессов.

Рассмотрим подробнее механизм присоединения аминов к эпоксидному кольцу. Каталитическое присоединение аминов протекает в две стадии: предварительное образование достаточно устойчивых донорно-акцепторных комплексов эпоксидного соединения с гидроксилсодержащим реагентом и последующая нуклеофильная атака амина на этот комплекс, т. е. такая квазитримолекулярная реакция фактически представляет собой две последовательные бимолекулярные реакции с реализацией пушпульного механизма в переходном состоянии. Подчеркнем, что в образующихся в этом процессе донорно-акцепторных комплексах амина с гидроксилсодержащим соединением ($A_1 \dots \text{HOR}$) амин фактически дезактивирован как нуклеофильный реагент, и в качестве последнего выступают лишь свободные, не связанные в комплекс молекулы амина.

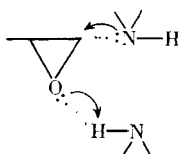
Что касается вопроса о детальном механизме некаталитической реакции эпоксидных соединений с аминами, то он пока остается открытым. Кроме механизма, представленного на схеме (7), можно предположить также альтернативный, заключающийся в первоначальном образовании более реакционноспособного димера амина



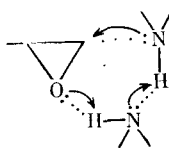
В соответствии со схемой (8) следует ожидать повышения как электрофильной, так и нуклеофильной активности димера по сравнению с мономерным амином. Кинетическая схема в этом случае может быть представлена в виде:



Соответствующие переходные состояния для альтернативных механизмов (7) и (9) приведены на схемах (10) и (11):



(10)

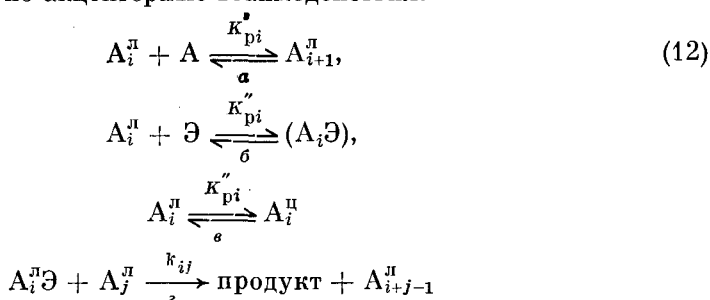


(11)

На основании имеющихся в настоящее время экспериментальных данных дискриминировать эти механизмы невозможно, однако нам представляется более предпочтительным второй (схема (11)), так как согласно этой схеме, реакция присоединения амина протекает через образование циклического переходного состояния и полностью завершается в один акт, тогда как при реализации схемы (9) необходимо осуществить еще перенос протона.

Не исключено также, что образованию одного и того же переходного состояния (см. схему (11)) могут предшествовать различные механизмы (см. схемы (7) и (9)). Более подробно вопрос о природе переходного состояния при нуклеофильном присоединении амина к эпоксидному кольцу будет рассмотрен ниже.

Кинетика конденсации первичных и вторичных аминов с эпоксидами хорошо описывается, если учесть основную особенность этих процессов — образование в системе различных гетеро- и аутокомплексов, характеризующихся разной реакционной способностью. Интерпретация физического смысла определяемых при этом эффективных значений тримолекулярных констант скорости остается еще очень приближенной. Такая ситуация, очевидно, характерна для жидкофазных реакций, в которых важную роль играют различные донорно-акцепторные взаимодействия всех компонентов реакционной системы. Например, даже наиболее простая некаталитическая (в отсутствие доноров протонов) реакция эпоксидного соединения с амином в общем случае должна описываться кинетической схемой, учитывающей все донорно-акцепторные взаимодействия:



где A — первичный или вторичный амин, верхние индексы «л» и «ц» обозначают линейный (реакционноспособный) и циклический (нереакционноспособный) аутоассоциаты соответственно. Для реакций $\alpha, \delta, \epsilon, i=1, 2, 3, \dots$, для реакции ζ $i=2, 3, \dots, j=1, 2, 3, \dots$. $K_{pi}'', K_{pi}', K_{pi}'''$ — константы равновесия, k_{ij} — истинные константы скорости.

В случае использования в качестве эпоксидного соединения глицидиловых эфиров и электронодонорного растворителя кинетическая схема (12) будет дополнена реакциями комплексообразования аминов с внекольцевым атомом кислорода в молекуле глицидилового эфира и с электронодонорным атомом молекулы растворителя. При этом амин должен выступать в роли донора протонов:



Наблюдаемая экспериментально константа скорости некаталитической реакции k_1 определяется из уравнения

$$W_0 = k_1 \Theta_0 A_0^2 \quad (14)$$

где W_0 — начальная скорость реакции, A_0, Θ_0 — концентрации соответствующих функциональных групп; индекс «0» относится к значениям параметров при $t=0$.

На основании кинетической схемы (12) можно получить следующее выражение:

$$W_0 = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} k_{ij} (A_i^{\text{л}}\Theta) A_j^{\text{л}} \quad (15)$$

где $(A_i^{\text{л}}\Theta)$ и $A_j^{\text{л}}$ — равновесные концентрации соответствующих комплексов. Найти решение этого уравнения, т. е. определить структуру наблюдаемой эффективной константы скорости в общем виде не представляется возможным.

В действительности ситуация, конечно, проще, так как концентрация всех комплексов быстро уменьшается с увеличением степени аутоассоциации. Что касается зависимости $k_{ij}=f(i, j)$, то она может оказаться немонотонной, поскольку раскрытие эпоксидного кольца с наибольшей вероятностью будет протекать через циклическое переходное состояние, реализация которого зависит от значений i и j .

В настоящее время окончательный ответ на вопрос о структуре наблюдаемой константы скорости при раскрытии эпоксидного кольца амином остается не известным. В качестве первого приближения можно пренебречь реакциями аутоассоциации амина. В этом случае вид выражения для наблюдаемой константы скорости некаталитической реакции в предположении $(A_1\mathcal{E}) \ll \mathcal{E}_0$ совершенно ясен (см. схему (7)):

$$k_{\text{набл}} = k_{\text{ист}} K_p \quad (16)$$

где $k_{\text{ист}}$ — константа скорости элементарной реакции раскрытия эпоксидного кольца (см. схемы (10), (11)), K_p — константа равновесия реакции $A_1 + \mathcal{E} \rightleftharpoons (A_1\mathcal{E})$.

Структура $k_{\text{набл}}$ будет аналогичной и в случае, если предположить, что реакция протекает по схеме (9) через циклическое переходное состояние (см. схему (11)). Здесь K_p — константа равновесия реакции $2A_1 \rightleftharpoons (A_1)_2$, причем $A_{10} \gg 2(A_1)_2$ и циклические формы димеров отсутствуют.

Приведенное выше рассмотрение показывает, что при интерпретации физического содержания наблюдаемой константы скорости мы встречаемся с большими трудностями, связанными с отсутствием полноценной количественной информации о термодинамике реакций образования Н-комплексов и их реакционной способности. Дальнейшие детальные исследования донорно-акцепторных взаимодействий в изучаемых системах позволяют решить эту задачу более точно, чем мы сегодня это представляем.

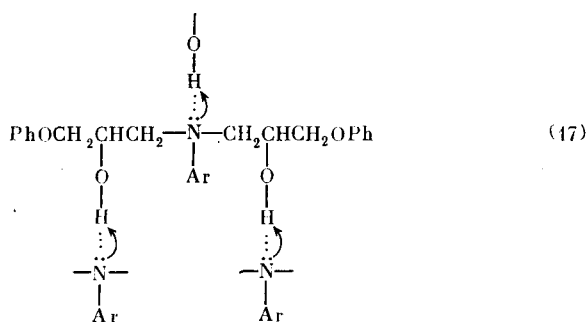
К вопросу о структуре эффективной константы скорости очень тесно примыкает и затронутый выше вопрос о механизме компенсации. Без установления этого механизма нельзя понять, почему в такой сложной системе, как рассматриваемая эпоксиаминная, где имеют место многочисленные донорно-акцепторные взаимодействия и реакционная способность Н-комплексов существенно различна, часто реализуются сравнительно простые кинетические закономерности, а именно: слабая зависимость эффективной константы скорости от глубины превращения, простые зависимости начальной скорости от концентрации реагентов, линейная зависимость интегрального количества выделяемой теплоты от глубины превращения и близость значения Q к энтальпии раскрытия эпоксидного цикла. Последние две проблемы были уже рассмотрены, суть первых двух может быть вскрыта, например при исследовании некаталитической реакции.

Согласно кинетической схеме (12), начальная скорость реакции будет снижаться по сравнению с той, которая была бы в отсутствие каких-либо донорно-акцепторных взаимодействий, вследствие уменьшения общего количества нуклеофильных частиц за счет аутоассоциации аминогрупп и возрастать из-за увеличения нуклеофильности ассоциированных аминогрупп, а также некоторого роста кислотности аутокомплексов амина (по сравнению с таковой для неассоциированных молекул). Подобное сочетание положительных и отрицательных факторов должно привести к определенному нивелированию роли донорно-акцепторных взаимодействий при изменении концентраций реагентов и продуктов реакции, т. е. к эффекту компенсации. Его проявлением и объясняется наличие линейной зависимости между текущими концентрациями реагентов и концентрациями их свободных, не связанных в комплексы, форм. Степень эффекта компенсации в общем случае зависит от природы реагентов и конкретных условий проведения реакции.

Одним из кинетических проявлений образования Н-связей в эпокси-аминной системе обусловлено не только ускорение, но и торможение этой реакции на глубоких стадиях.

Эффект торможения при глубоких степенях превращения связан с образованием нереакционноспособных комплексов (A_iC_n). Комплексообразование, с одной стороны, снижает концентрацию свободных гидроксильных групп и тем самым уменьшает концентрацию реакционноспособного комплекса ($ЭC_n$), а с другой стороны, уменьшает концентрацию свободного амина и этим приводит к торможению процесса. Следует подчеркнуть, что торможение реакции может проявляться лишь в случае, когда основность образующихся вторичных или третичных аминогрупп (либо их обоих) превысит основность исходной первичной аминогруппы. Только в этом случае будет происходить прогрессивное относительное уменьшение концентрации свободных гидроксильных групп, а следовательно, и скорости всего процесса в целом [13, 19, 20, 30].

Комплексообразование аминогрупп с гидроксильными группами четко проявляется в том, что вязкость реакционной системы на глубоких стадиях процесса существенно увеличивается вследствие образования сетки с лабильными водородными связями в узлах разветвления, поскольку появление третичных аминогрупп приводит к возникновению в системе трехфункционального реагента (одна третичная аминогруппа и две гидроксильных группы):



В полном соответствии с ожидаемым, эффект увеличения вязкости системы в ходе реакции возрастает с уменьшением отношения A_{10}/ϑ_0 , где индекс «0» означает концентрации реагентов в начальный момент времени. При этом растет и предельное достижимое значение вязкости. Так, при A_{10}/ϑ_0 1,8; 1,0; 0,45 $\eta_{\text{отн}} t \rightarrow \infty$ равно 3,5; 14,0; 32,5 соответственно. Введение в прореагировавшую систему более сильного основания вызывает резкое падение вязкости системы вследствие разрушения полифункциональных ассоциатов.

Повышение температуры реакции приводит к уменьшению доли аминов, ассоциированных с гидроксильными группами, и, как следствие, к возрастанию глубины реакции, при которой наступает торможение процесса. Проведением реакции в адиабатическом режиме достигается 100%-ная конверсия эпоксидных групп без какого-либо эффекта автоингибирования [23].

Таким образом, роль гидроксильной группы в рассматриваемой реакции двойственна: с одной стороны, она приводит к существенной активации эпоксидного кольца, вследствие возникновения комплекса ($ЭC_n$), с другой стороны, при образовании нереакционноспособных комплексов (A_iC_n) скорость реакции снижается из-за уменьшения концентраций как первичных и вторичных аминов, так и свободных, не связанных в комплексы (A_iC_n) гидроксильных групп, которые катализируют реакцию. Второй фактор, естественно, влияет на снижение скорости намного больше,

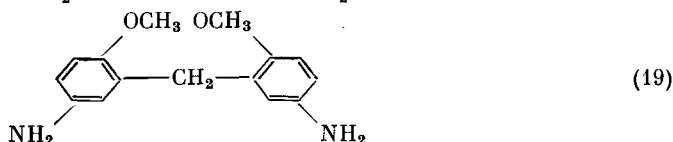
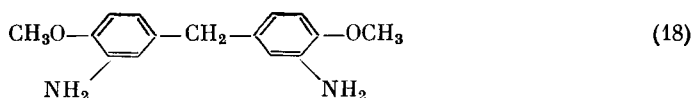
чем первый, что подтверждается также результатами эксперимента [20, 30]. Добавки модельного вторичного спирта — циклогексанола приводят не только к увеличению скорости взаимодействия, но и к росту глубины превращения, при которой наступает резкое торможение реакции.

Таким образом, изложенные выше данные свидетельствуют о том, что механизм реакции эпоксидных соединений с аминами дает принципиальную возможность проявления в подобных системах не только автокатализа, но и эффекта автоингибирования реакции на глубоких стадиях. Однако последний может возникать лишь при условии, что относительная концентрация свободных гидроксильных групп уменьшается в ходе реакции из-за роста константы комплексообразования гидроксильной группы с аминогруппой в процессе превращения первичной аминогруппы во вторичную, а затем в третичную.

При внесении в эпоксиаминные системы агентов электрофильного содействия (спиртов, фенолов, карбоновых и льюисовских кислот) с целью активации эпоксидного кольца донорно-акцепторные взаимодействия могут вызывать двойственный кинетический эффект: как ускорение, так и ингибирование этой реакции в зависимости от концентрации и кислотности добавок [13, 64, 65]. При использовании активаторов с достаточно высокой кислотностью (карбоновые и льюисовские кислоты) зависимость скорости реакции от концентрации добавки имеет экстремальный характер.

Собственно эффект активации эпоксидного кольца к реакции с нуклеофильными реагентами возрастает с увеличением кислотности агента электрофильного содействия. В то же время повышение кислотности и концентрации добавки приводит к связыванию амина в нереакционноспособный комплекс вплоть до полного ингибирования реакции в случае связывания всего амина. Это явление иногда используется для регулирования скорости отверждения подобных систем. Подобные так называемые латентные системы характеризуются большой жизнеспособностью при низких температурах, но начинают реагировать с высокой скоростью при нагревании, приводящем к разрушению нереакционноспособных комплексов амин—кислота [13].

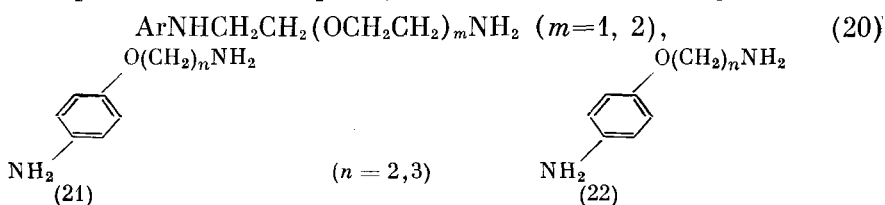
Учет донорно-акцепторных взаимодействий дает возможность также понять кинетические эффекты, связанные со строением исходных реагентов. Имеется ряд фактов, свидетельствующих об аномально низкой реакционной способности ароматических аминов, содержащих в орто-положении электронодонорные группы. Так, реакционная способность аминогруппы, имеющей *o*-заместитель — SCH_3 , в 21 раз ниже, чем у аминогруппы, не содержащей этого заместителя [56]. Аналогичная картина наблюдается и для ароматических аминов с метоксильными группами в *o*-положении [37].



Реакционная способность диамина (18) при взаимодействии его с ди-глицидиловым эфиром резорцина примерно в 10 раз ниже, чем (19). Для обоих аминов, содержащих электронодонорные заместители в *o*-положении, установлено наличие внутримолекулярной водородной связи, в которой аминогруппа выступает в качестве донора протонов. Кажется бы, что нуклеофильная способность рассматриваемой аминогруппы должна воз-

растать как вследствие индуктивного эффекта электронного заместителя, так и за счет образования внутримолекулярного донорно-акцепторного комплекса, хотя в действительности она падает. Это противоречие может быть легко снято, если учесть, что при образовании ассоциата связываются атомы водорода аминогруппы, т. е. концентрация амина как донора протонов в реакционной системе уменьшается. Очевидно, что с точки зрения развиваемых представлений об обязательном электрофильном содействии для нуклеофильной атаки эпоксидного кольца такое понижение концентрации донора протонов в условиях прецизионно-очищенных систем (когда на начальной стадии реакции сам амин является донором протонов), должно приводить к снижению скорости реакции. Это и наблюдается в действительности.

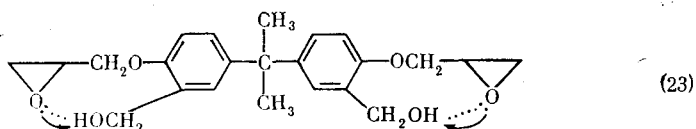
На основе указанных выше представлений была синтезирована целая серия алифатических и смешанных (алифатически-ароматических) жидких олигомеров с пониженной реакционной способностью [41]:



Использование подобных аминов в качестве отвердителей обеспечивает существенные технологические преимущества, повышая жизнеспособность композиций.

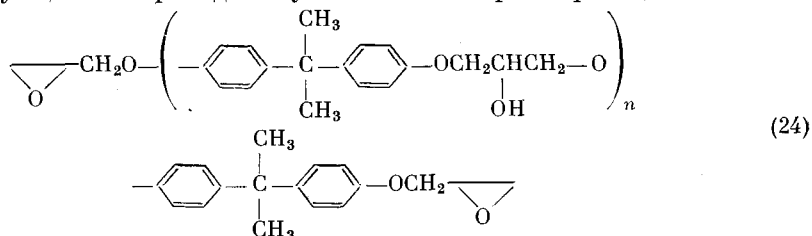
Высокую реакционную способность *o*-диглицидиловых эфиров фенолов, ароматических карбоновых кислот и *N*-диглицидиламинов можно объяснить лишь на основе предположения об участии в катализе вторичных гидроксильных групп, примесные количества которых присутствуют в этих соединениях [13, 43, 44, 66–67].

Наличие внутримолекулярных водородных связей в 3,3'-диоксиметил-4,4'-диглицидиловом эфире диана



обуславливает его значительно более высокую (~ в 10 раз) реакционную способность, чем у диглицилового эфира, не содержащего гидроксиметильные группы в *o*-положениях [68].

Скорость отверждения эпоксидиановых олигомеров (24) аминами увеличивается с ростом молекулярной массы олигомера, хотя концентрация эпоксидных групп при этом уменьшается [13, 20, 29, 45]. Этот на первый взгляд парадоксальный результат совершенно ясен, если учесть, что с ростом молекулярной массы олигомера повышается концентрация гидроксильных групп, что и приводит к увеличению скорости реакции

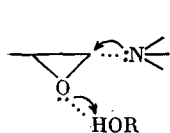


Определение реакционной способности эпоксидных групп в олигомерах различной молекулярной массы (с учетом концентрации содержащихся в них гидроксильных групп) показало, что она одинакова и не зависит от молекулярной массы олигомера.

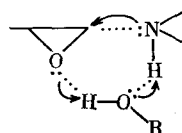
Еще в ранних работах по исследованию реакций эпоксидов с аминами [56–63] было отмечено, что как протонодонорные, так и электронодонорные растворители оказывают существенное влияние на кинетику реакции. Протонодонорные растворители уменьшают индукционный период и увеличивают скорость реакции тем больше, чем выше кислотность растворителя, тогда как электронодонорные снижают и начальную, и текущую скорости реакции, причем с увеличением глубины превращения эпоксидных групп эффект торможения возрастает [19, 20, 37, 39, 40]. Такое поведение растворителей полностью согласуется с рассмотренным выше механизмом реакции. Ингибирующий эффект электронодонорных растворителей обусловлен уменьшением концентрации доноров протонов в реакционной системе в результате связывания их молекулами растворителя: на начальной стадии — аминов, а в ходе реакции — гидроксильных групп [37].

Скорость реакции в сильно ассоциированных системах может легко варьировать в довольно широких пределах под действием не только растворителя, но и других факторов; температуры, внешнего механического или электромагнитного полей, способных изменять степень и характер ассоциации реагирующих групп [13, 69–71].

В заключение этого раздела вернемся к вопросу о механизме присоединения аминов к эпоксидному кольцу. На схемах (10), (11) представлены возможные переходные состояния для некаталитического раскрытия эпоксидного кольца амином. Аналогично можно записать такие схемы и для реакции, катализируемой какими-либо донорами протонов, например ROH:



(25)



(26)

Различить эти две альтернативные схемы на основании имеющихся кинетических и структурных данных не представляется возможным. Вместе с тем детальные кинетические и структурные исследования некоторых других реакций нуклеофильного присоединения к эпоксидному кольцу (фенолов и карбоновых кислот) позволяют сделать выбор в пользу циклического переходного состояния (схема (26)) [13, 46–48].

При взаимодействии ФГЭ с фенолом [46] был обнаружен переменный порядок реакции по фенолу, при малых концентрациях фенола, близкий к первому, и при больших — возрастающий до четвертого. Высокие значения порядка реакции по гидроксилсодержащему реагенту были получены также при присоединении спиртов к пропиленоксиду [72] или изоцианатам [3], что связано с повышением реакционной способности гидроксилсодержащих соединений при образовании автоассоциатов. Квантовомеханический расчет линейного димера фенола

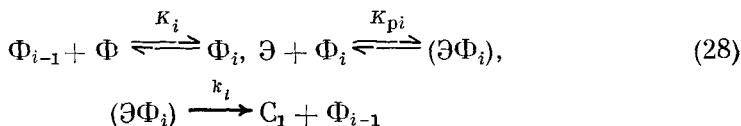


(27)

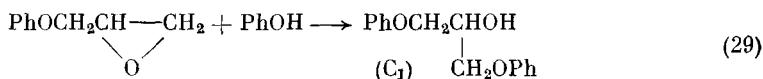
выявил существенное понижение электронной плотности на атоме водорода H^α и повышение электронной плотности на атоме кислорода O^β по сравнению с «мономерным» фенолом [73]. Естественно, что это должно при-

вести к увеличению протонодонорной способности и нуклеофильности димера фенола. Подобные изменения в распределении электронной плотности еще характернее для более высокомолекулярных ассоциатов.

С учетом различных возможных гомо- и гетероассоциатов начальную скорость реакции фенола (Ф) с эпоксидом (Э) можно в широком температурном интервале удовлетворительно описать следующей упрощенной схемой, предполагающей, что все аутоассоциаты фенола имеют лишь линейное строение,



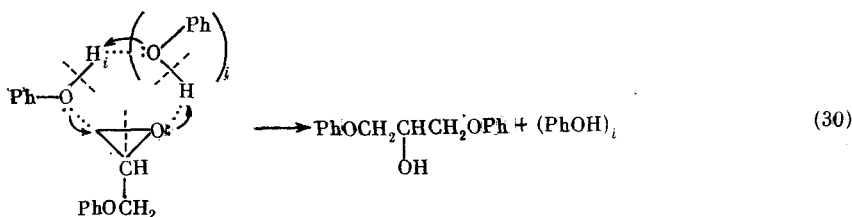
где C_1 — первый продукт присоединения ФГЭ к фенолу



K_i и K_{pi} — константы равновесия соответствующих реакций, k_i — константы скорости образования C_1 .

Мономолекулярное превращение гетероассоциата ($\text{Э}\Phi_i$) в продукт реакции в соответствии со схемой (28), по существу, предполагает циклическое переходное состояние. Найденные из этой схемы значения кинетических параметров показали, что скорость образования C_1 определяется в основном процессами ассоциации эпоксида с высшими формами аутоассоциатов фенола (Φ_4 и Φ_5).

Обнаруженный факт определяющей роли ассоциатов фенола может быть понят только в рамках кинетической схемы (28), предполагающей мономолекулярное расщепление гетероассоциата ($\text{Э}\Phi_i$) через циклическое переходное состояние, более вероятное по стерическим причинам для Н-комплексов ФГЭ с высшими формами ассоциатов фенола.

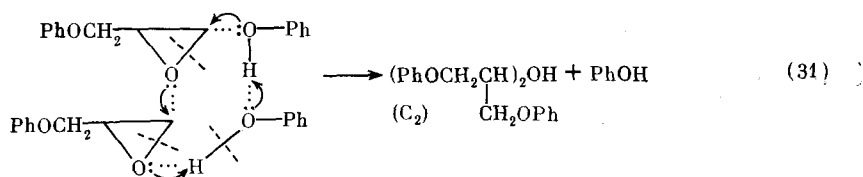


В переходном состоянии донорно-акцепторные связи, обозначенные стрелками, превращаются в ковалентные, а ковалентные связи, перечеркнутые штриховой линией, синхронно рвутся с образованием конечных продуктов реакции. Возникновению переходного состояния, представляющего собой сложный циклический гетероассоциат, предшествует процесс «сборки» отдельных его фрагментов, каждый из которых является более простым гомо- или гетероассоциатом. При этом основной определяющий канал реакции, как показывают кинетические исследования, — гетероассоциаты ($\text{Э}\Phi_i$), где $i=4, 5$.

При реализации циклического переходного состояния одновременно происходит образование продуктов реакции и перенос протона от нуклеофильного реагента к молекуле, которая осуществляет электрофильное содействие. При этом последняя, по существу, выполняет две функции: активирует эпоксидное кольцо к нуклеофильной атаке и увеличивает активность нуклеофильного реагента, т. е. имеет место бифункциональный катализ и реализуется «пушпульный» механизм реакции. Очевидно, что

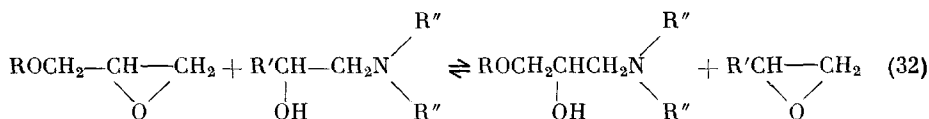
подобный механизм предопределяет более низкую, чем в случае нециклического переходного состояния, энергию активации реакции, но накладывает более жесткие ограничения на энтропийный фактор.

Концепция циклического переходного состояния дает возможность понять и факт параллельного образования второго продукта присоединения (C_2) непосредственно из исходных реагентов [74]. Эту реакцию можно представить в виде:

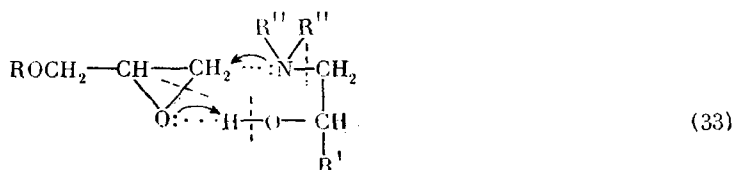


Образованию подобного переходного состояния, очевидно, предшествует возникновение более простых гетероассоциатов типа (ЭФ). Интересно обратить внимание на тот факт, что, как показывают кинетические исследования, в данной реакции принимают участие всего лишь две молекулы фенола, а не более, как при образовании C_1 .

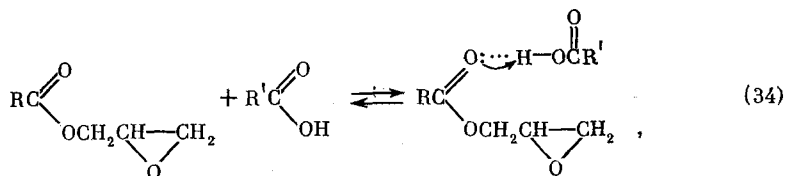
По существу, аналогичные результаты были получены и при взаимодействии эпоксидных соединений с карбоновыми кислотами [47]. И, наконец, приведем последние два примера. Недавно открыта новая реакция, а именно: аминоспирты, взаимодействуя с эпоксидными соединениями, могут подвергаться переэпоксидированию [49]:



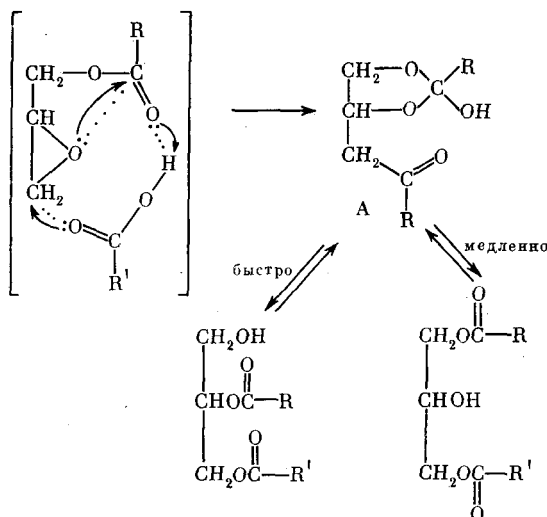
Очевидно, что наиболее вероятный механизм его заключается в следующем:



Без привлечения представлений о циклическом переходном состоянии невозможно понять и протекание реакции между глицидиловыми эфирами карбоновых кислот с карбоновыми кислотами, приводящей к образованию продукта «аномального» присоединения [74], тогда как при взаимодействии глицидиловых эфиров фенолов с карбоновыми кислотами получаются продукты «нормального» присоединения. В первом случае, очевидно, в качестве «активного» комплекса будет выступать продукт донорно-акцепторного взаимодействия оксигруппы кислоты с карбонильной группой сложного эфира:



который образует циклическое переходное состояние



Представленная схема дает возможность понять не только образование «аномального» продукта присоединения, но и последующее медленное превращение последнего в более устойчивый продукт «нормального» присоединения через промежуточный продукт А.

Таким образом, рассмотренные выше примеры модельных реакций отверждения эпоксидных олигомеров показывают, что присоединение нуклеофильных реагентов к эпоксидному кольцу протекает весьма сложно и включает предварительное возникновение гомо- и гетероассоциатов. Последние в свою очередь могут образовывать еще более сложные реакционноспособные циклические гетероассоциаты, являющиеся своеобразными микрореакторами, в которых за счет мономолекулярной перегруппировки с синхронным переносом электронов в системе получают продукты реакции [1—4, 13].

Наличие циклического переходного состояния весьма характерно для многочисленных реакций в жидкой фазе, в которых возможны различные донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами системы [55]. Структурная организация подобной реакционной системы, обусловленная донорно-акцепторными взаимодействиями ее компонентов (исходных реагентов и продуктов реакции), определяет, с одной стороны, множественность путей прохождения реакции, а с другой стороны, немногочисленные каналы преимущественного ее развития.

Дальнейшие исследования, направленные на поиски связи кинетических закономерностей химических реакций и структурной организации жидкофазных систем с участием полярных реагентов, должны привести к пересмотру механизма многих реакций, которые сегодня кажутся нам хорошо изученными.

IV. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРА ПОЛИМЕРА

Донорно-акцепторные взаимодействия, существующие в реакционной системе, определяют не только кинетические закономерности процесса, но и в отдельных случаях могут влиять на структуру образующегося полимера. Так, топологическая структура эпоксиаминного сетчатого полимера в значительной мере зависит от протекания реакций неэффективной циклизации в процессе его получения, которые приводят к обра-

зованию так называемых моноциклов, снижающих в конечном счете концентрацию эластически активных цепей сетки [13, 15, 31, 44]. Доля таких неэффективных циклов определяется соотношением констант скоростей внутри- и межмолекулярной реакций, которое в свою очередь зависит от соотношения внутри- и межмолекулярных водородных связей в диэпоксидах.

В многочисленных работах [13–16, 31, 43, 76–82] показано, что высокой склонностью к образованию неэффективных циклов обладают *о*-диглицидиловые эфиры дифенолов или ароматических дикарбоновых кислот, а также *N*-диглицидиламины. Важным фактором, способствующим возникновению неэффективных циклов, в этих случаях является образование прочной внутримолекулярной связи в продуктах первичного присоединения амина к диэпоксиду, приводящей к активации соседней эпоксидной группы. Именно с данным обстоятельством связан эффект повышенной реакционной способности указанных диглицидиловых эфиров и положительный эффект замещения в этих мономерах [13, 43, 44].

Естественно, что образование сетчатых полимеров с дефектной топологической структурой сказывается на их физических и механических свойствах в высокоэластическом и стеклообразном состояниях [77–82]. Ряд интересных наблюдений о влиянии донорно-акцепторных взаимодействий на структуру и свойства образующихся полимеров имеется и в работах, посвященных исследованиям процессов образования полиуретанов [83, 84].

Таким образом, наличие донорно-акцепторных взаимодействий между компонентами реакционной системы в процессах поликонденсации в значительной мере определяет реакционную способность образующихся гомо- и гетероассоциатов и, как следствие, механизм элементарных актов конденсации и кинетические закономерности процесса. При трехмерной поликонденсации донорно-акцепторные взаимодействия могут влиять на протекание реакций внутримолекулярной циклизации, приводящей к образованию неэффективных циклов и соответственно на структуру и свойства образующихся сетчатых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Энгелис С. Г. // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. С. 1716.
2. Берлин П. А., Бондаренко С. П., Тигер Р. П., Энгелис С. Г. // Хим. физика, 1984. Т. 3. С. 722.
3. Тигер Р. П. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
4. Берлин П. А., Тигер Р. П., Чирков Ю. Н., Энгелис С. Г. // Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1448.
5. Григорьева В. А., Батулин С. М., Энгелис С. Г. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. С. 1404.
6. Григорьева В. А., Комратова В. В., Бехли Л. С. и др. // Там же. 1972. Т. 13. С. 653.
7. Комратова В. В., Григорьева В. А., Ольхов Ю. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения. А. 1983. Т. 25. С. 1169.
8. Гафурова М. П., Черный Г. И., Батулин С. М. // Там же. 1984. Т. 26. С. 1976.
9. Гафурова М. П., Черный Г. И., Лодыгина В. П., Батулин С. М. // Там же. 1986. Т. 28. С. 948.
10. Гафурова М. П., Батулин С. М., Черный Г. И. // Там же. 1986. Т. 28. С. 1744.
11. Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Б., Батулин С. М. // Там же. 1984. Т. 26. С. 1681.
12. Стовбун Е. В., Лодыгина В. П., Батулин С. М. // Там же. 1990. Т. 32. С. 1244.
13. Rozenberg B. A. // Adv. Pol. Sci. 1983. V. 75. P. 113.
14. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. С. 273.
15. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопан Н. С. Сетчатые полимеры: синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1979.
16. Розенберг Б. А. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 2. Черноголовка, 1977. С. 392.
17. Ениколопан Н. С. // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 2. Черноголовка, 1977. С. 272.

18. Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. С. 298.
19. Rozenberg B. A., Enikolopjan N. S. // Polymery. 1980. V. 25. P. 215.
20. Розенберг Б. А. // Композиционные полимерные материалы/Под ред. Ю. С. Липатова. Киев: Наук. думка, 1975. С. 39.
21. Rozenberg B. A. // Fibre Sci. and Technol. 1983. V. 19. P. 77.
22. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П. и др. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214. С. 832.
23. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П. и др. // Высокомолекуляр. соединения А. 1975. Т. 17. С. 1647.
24. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П. и др. // Журн. физ. химии. 1974. Т. 48. С. 2896.
25. Мутин И. И., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2828.
26. Владимиров Л. В., Артеменко С. А., Иванов В. В. и др. // Высокомолекуляр. соединения А. 1980. Т. 22. С. 225.
27. Арутюнян Х. А., Джавадян Э. А., Давтян С. П. и др. // Журн. физ. химии. 1976. Т. 50. С. 2016.
28. Владимиров Л. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф. // Высокомолекуляр. соединения А. 1977. Т. 19. С. 2104.
29. Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. // Там же. 1975. Т. 17. С. 289.
30. Арутюнян Х. А., Тоноян А. О., Давтян С. П. и др. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 212. С. 1128.
31. Зеленецкий А. Н. Дис. ... д-ра хим. наук. М., 1989.
32. Lady H., Whetsel K. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. P. 1421.
33. Пиментел Дж., Мак-Клеллан О. // Водородная связь. М.: Мир, 1964.
34. Атовян Е. Г., Батурич С. М., Федотова Т. Н. // Высокомолекуляр. соединения Б. 1982. Т. 24. С. 137.
35. Атовян Е. Г., Батурич С. М., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. // Там же. 1982. Т. 24. С. 131.
36. Атовян Е. Г., Андрианова З. С., Батурич С. М. и др. // Высокомолекуляр. соединения А. 1984. Т. 26. С. 1479.
37. Мутин И. И., Арутюнян Х. А., Давтян С. П., Розенберг Б. А. // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. С. 1567.
38. Fedtke M., Tarnow M. // Plaste und Kautsch. 1981. V. 8. P. 444.
39. Fiala V., Lidarik M. // Makromol. Chem. 1972. V. 154. P. 81.
40. Бляхман Е. М., Шевченко З. А., Александрова Э. М. // Высокомолекуляр. соединения А. 1976. Т. 18. С. 2208.
41. Комаров Б. А., Баева И. Г., Житарь Б. Е., Розенберг Б. А. // Пласт. массы. 1984. № 6. С. 44.
42. Мутин И. И., Куш П. П., Комаров Б. А. и др. // Высокомолекуляр. соединения А. 1980. Т. 22. С. 1828.
43. Ефремова А. И., Джавадян Э. А., Юречко Н. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 1112.
44. Dusek K. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1987. V. 7. P. 37.
45. Бляхман Е. М., Никитина А. А., Зеленина Н. Л., Шевченко З. А. // Высокомолекуляр. соединения А. 1974. Т. 16. С. 1031.
46. Волков В. П., Найдювский Е. С., Комаров Б. А. и др. // Там же. 1982. Т. 24. С. 2520.
47. Саратовских Б. А., Гильмуханова Ф. Г., Дудина Л. А., Розенберг Б. А. // Высокомолекуляр. соединения Б. 1982. Т. 24. С. 365.
48. Rozenberg B. A. // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1987. V. 7. P. 17.
49. Fedtke M., Tarnow M. // Plaste und Kautsch. 1983. V. 30. P. 70.
50. Нестеров О. В., Забродин О. В., Чирков Ю. Н., Энгелис С. Г. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. С. 805.
51. Энгелис С. Г., Нестеров О. В., Тигер Р. П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. С. 661.
52. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Avalishvili L. M. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1984. V. 35. P. 585.
53. Katsarava R. D., Kharadze D. P., Bendishvili T. M. et al. // Acta Polymerica. 1988. V. 39. P. 523.
54. Олейник Н. М., Литвиненко Л. М., Садовский Ю. С. и др. // Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 1469.
55. Савелова В. А., Олейник Н. М. // Механизмы действия органических катализаторов. Бифункциональный и внутримолекулярный катализ. Киев: Наук. думка, 1990.
56. Ли Х., Невилл К. // Справочное руководство по эпоксидным смолам/Пер. с англ. под ред. Н. В. Александрова. М.: Энергия, 1973. С. 415.
57. Малиновский М. С. // Окиси олефинов и их производные. М.: Госхимиздат, 1961.
58. May C. A., Tanaka Y. Epoxy resins. Chemistry and technology. N. Y.: Dekker, 1973.

59. *Пакен А. М.* // Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы/Пер. с нем. под ред. Л. С. Эфроса. Л.: Госхимиздат, 1962.
60. *Brojer Z., Hertz Z., Penczek P.* *Zwice epoksydowa*. Warszawa: WNT, 1972.
61. *Parker R. E., Isaacs N. S.* // *Chem. Rev.* 1959. V. 59. P. 737.
62. *Smith J. T.* // *Polymer*. 1961. V. 2. P. 95.
63. *Gouh L. J., Smith J. T.* // *J. Appl. Polymer. Sci.* 1961. V. 5. P. 86.
64. *Назарова Э. Ф., Евтушенко Г. А., Палачушкина Л. А., Артемова В. В.* // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 2522.
65. *Takashi K.* Кобунси ромбунсю. 1985. V. 42. P. 577; РЖХим. 1986. 4С 389.
66. *Scribner J. P., Miller J. R.* // *J. Org. Chem.* 1967. V. 32. P. 2348.
67. *Grenier-Loustalot M. F., Cazaux F., Bercoechea J., Grenier P.* // *Eur. Polym. J.* 1986. V. 22. P. 457.
68. *Lohse F.* // *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* 1987. V. 7. P. 1.
69. *Берлин А. А.* // Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физико-химии полимеризационноспособных олигомеров. Т. 1. Черноголовка, 1977. С. 8.
70. *Каримов А. А.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1985.
71. *Хозин В. Г., Каримов А. А., Дементьева И. М., Френкель С. Я.* // Высокомолекуляр. соединения Б. 1983. Т. 19. С. 819.
72. *Лебедев Н. Н., Савельянов В. П., Баранов Ю. И., Швец В. Ф.* // Журн. орган. химии. 1969. Т. 5. С. 1542.
73. *Remko M.* // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 104. P. 177.
74. *Supagawa S., Doi M.* // *Polymer J.* 1975. V. 7. P. 604.
75. *Клебанов М. С., Кирьзов Ф. Ю., Червинский А. Ю., Шологон И. И.* // Журн. общ. химии. 1984. Т. 20. С. 2407.
76. *Богданова Л. М., Домашнева Г. С., Иржак В. И. и др.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1976. Т. 18. С. 1100.
77. *Тополкараев В. А., Жорина Л. А., Владимиров Л. В. и др.* // Там же. 1979. Т. 21. С. 1655.
78. *Чепель Л. М., Кнунянц М. И., Тополкараев В. А. и др.* // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 415.
79. *Чепель Л. М., Тополкараев В. А., Зеленецкий А. Н. и др.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1982. Т. 24. С. 1646.
80. *Nata N., Kumanotani J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1971. V. 15. P. 2371.
81. *Ore S., Tijugut O. G.* // *Acta Chem. Scand.* 1970. V. 24. P. 2397.
82. *Юречко Н. А., Липская В. А., Шологон И. М. и др.* // Высокомолекуляр. соединения А. 1977. Т. 19. С. 357.
83. *Стовбун Е. В., Лодыгина В. П., Батурич С. М.* // Там же. 1990. Т. 32. С. 1244.
84. *Ольхов Ю. А., Калмыков Ю. Б., Батурич С. М.* // Там же. 1984. 1984. Т. 26. С. 1681.

Отделение Института химической физики им. Н. Н. Семенова,
Черноголовка