

НОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ  
N,N,N',N'-ТЕТРАГЛИЦИДИЛ-4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛМЕТАНА  
И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОВ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

© В. Н. Нуриев\*, М. У. Агаева, Б. Н. Манкаев, С. В. Тимофеев, Б. Н. Тарасевич,  
А. К. Беркович, С. С. Карлов\*\*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,  
119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
E-mail: \* nvn@org.chem.msu.ru, \*\* s.s.karlov@chemistry.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

*Подобраны условия синтеза ранее не описанных сополимеров диэтилентриамина (ДЭТА) и тетраглицидильного производного бис-(диаминофенил)метана. Подтверждена стехиометрия новых смол, оценена их термостабильность, скорость конверсии при полимеризации в растворе. Методика расширена на производные ДЭТА с заместителями различной природы. Определены структурные и цветовые изменения сополимера при кислых значениях pH.*

Ключевые слова: эпоксидная смола; сополимер с амином; сверхсшитая структура; термостабильность полимеров; ИК-спектроскопия; pH чувствительность полимера

DOI: 10.31857/S0044461824110033; EDN: LCCXKO

Создание новых материалов с улучшенными свойствами за счет варьирования компонентов хорошо изученных полимерных композиций является важной и перспективной задачей. В то же время заметную сложность с точки зрения решения технологических задач представляет подбор условий синтеза новых полимеров, который зависит от структуры варьируемых составляющих. Одним из важных в настоящее время типов полимерных композиций являются эпоксидные смолы, находящие широкое применение в различных отраслях техники. Среди мономеров эпоксидов особое место занимает мономер N-тетраглицидильного производного метилендиамилина (TGDMA). Это производное способно к сополимеризации с широким кругом сомономеров, имеющих промышленное значение, и уже давно используется в производстве полимерных эпоксидных композитов, имеющихши-

рочайший диапазон применения [1–3]. Чаще всего в качестве сомономера (отвердителя) в этих композициях используются ди- и полиамины с итоговым содержанием азотсодержащего мономера в смоле обычно менее 10% по массе. Наиболее популярны для использования в качестве отвердителя производные бис-анилинов. Эти соединения демонстрируют невысокую активность в раскрытии оксиранового кольца, что важно для отвердителя, и имеют структуру, сходную с TGDMA [4, 5].

Однако в последнее время важным направлением исследований становится изучение взаимодействия эпоксидных прекурсоров и алифатических ди- и полиаминов [6–8]. Подобные композиции приводят к созданию «умных» полимерных материалов с ценными свойствами, в частности свойством механохромии — способности обратимо менять цвет после

деформационных воздействий [9]. Одним из наиболее доступных триаминов является диэтилентриамин (DETA). Несмотря на то что в литературе имеются данные по взаимодействию TGDMA и DETA [9], состав и условия синтеза сополимера TGDMA с DETA в широком диапазоне соотношения реагентов, а также поведение в этой реакции структурных аналогов DETA до сих пор оставались не исследованными.

Цель работы — синтез и изучение сополимеров TGDMA и с диэтилентриамином и его производными.

### Экспериментальная часть

В синтезе использовали тетраглицидил-*пара*-метилендианилин (TGDMA) (SAGECHEM LIMITED, чистота, согласно данным ЯМР и ВЭЖХ, более 97%). Диэтилентриамин (Aldrich, 99%) однократно перегнан с гидрида кальция в вакууме водоструйного насоса в атмосфере аргона и хранился при 0°C в герметично запечатанной таре. Амины 1,7-дифенил-4-бензил-1,4,7-триазагептан (DPVTAN), 1,7-ди-*трем*-бутил-4-бензил-1,4,7-триазагептан (DBVTAN) и 1,7-дibenзил-4-этил-1,4,7-триазагептан (DBETAN) были синтезированы непосредственно перед использованием и дополнительно очищены доступными способами [10], диметоксистан (DME) (Alfa Aesar), диметиловый эфир диэтиленгликоля (Acros) и метанол (Merck) перегоняли и использовали непосредственно перед синтезом. Все синтезы проходили в атмосфере аргона марки в.ч. В качестве внутреннего стандарта в реакции и в образцы ЯМР добавлялась точная навеска 1,4-дибромбензола (Lancaster, 99%). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 ( $^1\text{H}$ , 400 МГц) при 27°C в шкале  $\delta$  относительно остаточного сигнала растворителя или внутреннего стандарта в D-хлороформе или метаноле-D<sub>4</sub>. ИК-спектры регистрировали на приборе Thermo Nicolet iS5 FTIR с приставкой ATR, количество сканирований 32, разрешение 4 см<sup>-1</sup>. Кинетические измерения проводили на том же приборе, но между пластиинами фторида кальция. Термическую стабильность образцов изучали с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH). Использовали сенсор ДТА + ТГ. Навеску в тигле из керамики оксида алюминия помещали в печь прибора. Печь 3 раза откачивали и продували большим потоком азота (99.999%, НИИ КМ). Далее печь продували потоком азота 50 мл·мин<sup>-1</sup>, а весовой блок — потоком защитного газа азота 20 мл·мин<sup>-1</sup> и нагревали тигель с образцом со скоростью 1 град·мин<sup>-1</sup> до 40°C, выдерживали 20 мин в режиме ожидания до установления

показаний весов. Затем осуществляли нагрев со скоростью 5 град·мин<sup>-1</sup> до 1000°C, попутно регистрируя сигналы ДТА (дифференциального термического анализа — тепловые эффекты), ТГ (термогравиметрия — изменение веса), ДТГ (дифференциальной термогравиметрии — скорость изменения веса). Для всех измерений осуществляли коррекцию базовой линии по измерению с пустым тиглем. Точность измерений ( $\pm 3^\circ\text{C}$  и 3% для определения энталпии) обеспечена калибровками по температуре и чувствительности с помощью стандартов In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag и Au. Калибровка по весу проведена с использованием внутреннего стандарта прибора. Все калибровки проверены измерением разложения гидрата оксалата кальция. Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили с использованием прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Selb) в диапазоне 20–300°C при постоянной скорости нагрева 10 град·мин<sup>-1</sup> в токе аргона 100 мл·мин<sup>-1</sup>. Эксперимент проводили в корундовых тиглях. Масса образца составляла 20–30 мг. Перед проведением анализов были записаны базовые линии ТГ и ДСК при той же скорости нагрева. Элементный анализ выполнен на приборе EuroEA-3000 (EuroVector). Измерение pH проводили для образцов, приготовленных в тяжелой воде, методом последовательного разбавления из раствора 9.1 мг 96% серной кислоты в 400 мкл D<sub>2</sub>O, pH-метр pH-150, откалиброванный по трем точкам в соответствии со значениями стационарного измерителя pH МАРК-902А (Эталон-прибор). Температуру плавления измеряли на приборе ThermoFischer IA-9000 в запаянных капиллярах 0.8 × 200 мм в атмосфере аргона.

*Получение твердых образцов сополимера через отверждение в массе.* В толстостенную виалу на 20 мл помещали 650–750 мкмоль TGDMA и растворяли при перемешивании в сухом диметоксистане в атмосфере аргона так, чтобы концентрация реагента была примерно 1 М, быстро добавляли согласно пропорции количество 1 М растворов ДЭТА в абсолютном метаноле, убирали перемешивание, закрывали сосуд пробкой-септой и термостатировали его в силиконовой бане при 60°C. В качестве отводящей пары растворителя трубки был использован капилляр 0.8 × 200 мм, который заменяли на иглу, подающую инертный газ, во время охлаждения и отбора пробы (через 2, 4, 8, 16 и 24 ч). По окончании реакции смесь перенесли на фильтр Шотта, измельчили и промыли гексаном и метанолом, высушили в вакууме при остаточном давлении не более 8 мм рт. ст. и температуре 60°C до постоянной массы. Описание продуктов приведено в табл. 1.

*Синтез сополимеров со стехиометрией 1:1 и более через раствор.* К 0.125 М раствору TGDMA в

диметоксизетане или диглиме в круглодонной колбе, при перемешивании, в течение 1 мин при капали 0.125–0.25 М раствор ДЭТА в метаноле, снабдили колбу обратным холодильником и грели (с отбором проб, в случае введения в смесь внутреннего стандарта). Раствор охладили в токе аргона, отфильтровали на фильтре Шотта и промыли петролейным эфиром и метанолом. Высушали в вакууме при остаточном давлении не более 8 мм рт. ст. и температуре 60°C до постоянной массы. Более подробное описание условий представлено в табл. 2.

*Оценка кинетики полимеризации методом ИК-спектроскопии.* Аналогично предыдущему эксперименту навеску в колбе на 20 мл охлаждали в токе аргона, отбирали на 6-м, 14-м и 28-м часу нагревания и перемешивания 200 мкл раствора и сравнивали с контрольным экспериментом, в котором такое же количество компонент только перемешивали, но не нагревали. Эксперимент прекратили, как только в колбе появилось значимое количество неотбираемого пипеткой осадка.

*Синтез сополимеров с 1,4,7-замещенными-1,4,7-триазагептанами (ТАН) в соотношении 1:1 и более через раствор.* Аналогично общей методике для ДЭТА смешивали 0.6–0.8 М раствор тетраэпокси-

Найдено (%):

$C_{71}H_{84}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_4$ . Вычислено (%):

*Полимер TGDMA с DPBTAN* (по стехиометрии 1:1). Из 253 мг эпоксида и 251 мг амина после нагревания 96 ч при 80°C было выделено 215 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:0.4 и 165 мг белого масла, застывающего при стоянии, плохо растворимого в органических растворителях. Выход

Найдено (%):

$C_{71}H_{84}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_4$ . Вычислено (%):

*Полимер TGDMA с DBBTAN* (по стехиометрии 1:2). Из 94.1 мг эпоксида и 136 мг амина после нагревания 48 ч при 65–85°C было выделено 58 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2 и 131 мг светло-желтого масла, медленно застывающего при стоянии. Выход (без учета конверсии) 52%. Спектр

Найдено (%):

$C_{63}H_{100}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_3$ . Вычислено (%):

*Полимер TGDMA с DBETAH* (по стехиометрии 1:2). Из 93 мг эпоксида и 140 мг амина после нагревания 40 ч при 65–85°C было выделено 42 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2.1 и 135 мг рыхлого бежевого порошка, темнеющего на воздухе. Выход (без учета конверсии) 55%.  $T_{пл} = 309–315°C$

Найдено (%):

$C_{65}H_{88}N_8O_4 \cdot (CH_3OH)_2$ . Вычислено (%):

да в диглиме или диметоксизетане с 3–4 М раствором амина в метаноле, вводили стандарт и нагревали последовательно при 50, 60, 75, 95, 120°C, если проба показывала минимальные изменения состава. После охлаждения весь растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в смеси петролейного эфира и диметоксизетана 3:1 об. Если осадок не образовывался, но раствор мутнел, то к раствору приливали холодный метанол и декантировали жидкость с выпавшего масла. Декантат упаривали, определяя количества непрозваимодействовавших реагентов. Масло длительное время высушивали в вакууме водоструйного насоса при 4 мм рт. ст. и 75°C.

*Полимер TGDMA с DPBTAN* (по стехиометрии 1:2). Из 97 мг эпоксида и 158 мг амина после нагревания 36 ч при 120°C было выделено 135 мг смеси исходных примерно в соотношении 1:2.2 и 95 мг темного масла полимера, застывающего при стоянии. Выход (без учета конверсии) 33%. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ), δ м. д.: 7.30 уш. м (Bn); 7.02 уш. м (PhNH); 6.71 уш. м (PhNH); 3.73–3.02 уш. м ( $PhCH_2N$ , CHO); 2.82–2.41 уш. м ( $CH_2N$ ). ИК-спектр, ν,  $cm^{-1}$ : 3367, 2904, 1666, 1599, 1514, 1505, 1452, 1359, 1231, 1188, 1098, 1027, 906, 797, 746, 692.

C 71.81, H 6.36, N 9.57.

C 72.55, H 8.12, N 9.02.

(без учета конверсии) 38%. Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.0 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.0 уш. м ( $PhCH_2N$ , CHO); 2.8–2.4 уш. м ( $CH_2N$ ). ИК-спектр, ν,  $cm^{-1}$ : 3379, 2915, 1599, 1514, 1505, 1382, 1337, 1231, 1188, 1098, 1027, 972, 946, 824, 795, 745, 693.

C 71.11, H 7.92, N 10.44.

C 72.55, H 8.12, N 9.02.

ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.1 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.4 уш. м ( $PhCH_2N$ , CHO); 2.8 уш. м ( $CH_2N$ ); 2.65–2.55 уш. м ( $CH_2N$ ); 1.12 уш. с ( $Me_3C$ ). ИК-спектр, ν,  $cm^{-1}$ : 3301, 2962, 1652, 1614, 1515, 1505, 1452, 1387, 1361, 1229, 1190, 1111, 1053, 1027, 959, 906, 825, 797, 733, 698.

C 70.06, H 9.82, N 10.24.

C 70.17, H 9.99, N 9.92.

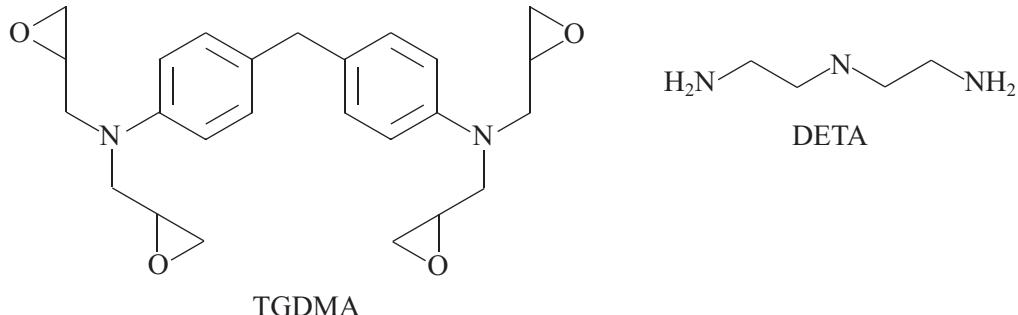
(разл.). Спектр ЯМР  $^1H$  ( $CDCl_3$ ), δ м. д.: 7.3 уш. м (Bn); 7.0 уш. м (PhNH); 6.7 уш. м (PhNH); 3.8–3.2 уш. м ( $PhCH_2N$ , CHO); 3.1 уш. м (NH); 2.8 уш. м (EtN); 2.6 уш. м ( $CH_2N$ ); 1.0 уш. м (EtN). ИК-спектр, ν,  $cm^{-1}$ : 3363, 2815, 2359, 1613, 1514, 1494, 1451, 1362, 1226, 1188, 1073, 1050, 1026, 971, 910, 796, 737, 698.

C 72.40, H 8.15, N 10.55.

C 72.53, H 8.72, N 10.10.

## Обсуждение результатов

При получении сополимеров TGDMA и DETA мы варьировали соотношение сомономеров. Для получения образцов, как уже описанных в литературе, где соотношение TGDMA:DETA составляет 2:1 и



Отметим, что свойства сополимеров с соотношением TGDMA:DETA 8:1 и 4:1 практически не отличаются от свойств гомополимера TGDMA. При увеличении количества триамина до 2:1 и 1:1 меняются механические свойства смолы (она становится более хрупкой).

В соответствии с предлагаемой в работе [13] методикой синтеза мы изменили условия реакции и ввели компоненты в раствор в DME или в диглиме в стехиометрических соотношениях для получения сополимеров с соотношением TGDMA:DETA 1:1 и меньше (до 1:2), оптимизировали условия и получили новые сополимеры согласно разработанной препаративной процедуре. Общая схема сополимеризации представлена на рис. 1, выходы реакций и характеристики продуктов приведены в табл. 2. Время окончания реакции определялось по окончанию расходования DETA (по данным ЯМР).

Кроме того, для более точного установления времени реакции в одном случае был проведен эксперимент с двойным контролем: по остаточной кон-

центрации исходного вещества в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  и по данным ИК-спектров образцов реакционной смеси. Эксперимент проводили для соотношения TGDMA:DETA 1:2 в условиях: DME–метанол, 50°C. Анализ данных ИК-спектра сополимера согласно подходу работы [14] и данные спектров исходных мономеров позволили выбрать характеристическую полосу поглощения, подходящую для оценки степени превращения (рис. 2).

При конверсии мономеров полоса поглощения при  $1514 \pm 2 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебательному переходу фрагмента  $\text{N}-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{N}$ , практически не смещается для растворимой части продуктов и не изменяется даже в спектре твердого продукта, следовательно, не зависит от концентрации и может быть использована в качестве внутреннего стандарта. Тогда как интенсивность полосы  $1044 \pm 2 \text{ см}^{-1}$  для вторичных спиртов  $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{N}-\text{Ph}$  со временем нарастает. Учет изменения ее вклада в суммарный спектр смеси позволил дать прибли-

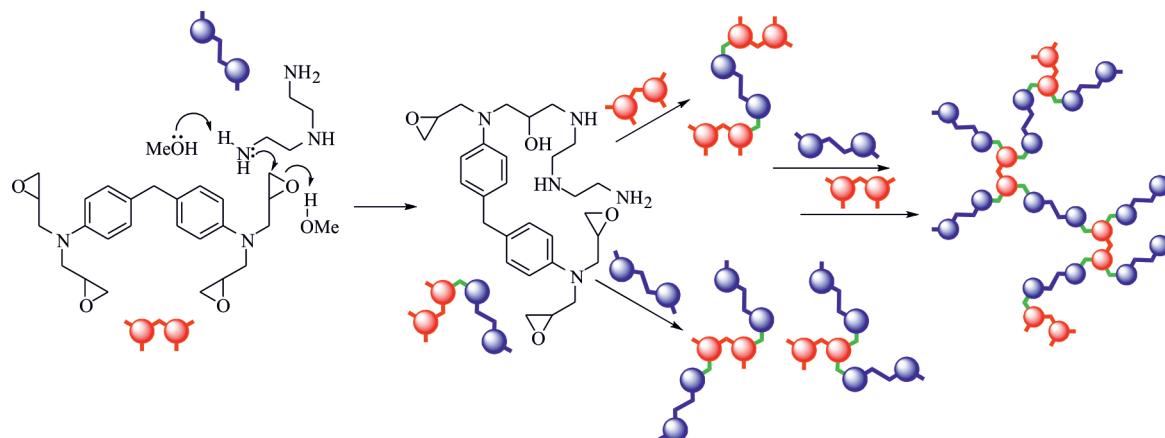


Рис. 1. Общая схема сополимеризации TGDMA и DETA с образованием сверхсшитой структуры полимера.

**Таблица 1**

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA и DETA (от избытка эпоксида до эквимольной стехиометрии), полученных полимеризацией в массе\*

| Сополимер | Соотношение TGDMA:DETA | Условия реакции | Выход, % | Внешний вид полимера                  | Температура разложения, °C | Данные ПМР для экстракта чистого продукта   |
|-----------|------------------------|-----------------|----------|---------------------------------------|----------------------------|---|
| TGDE-81   | 8:1                    | 65°C, 54 ч      | 94       | Прозрачная, твердая бесцветная смола  | 297                        | Сигналы соответствуют чистой эпоксирезине <sup>3</sup>                                |
| TGDE-41   | 4:1                    | 65°C, 24 ч      | 96       | Плотная белая с желтым оттенком смола | 297                        | Все сигналы уширенены, частично соответствуют эпоксирезине                            |
| TGDE-21   | 2:1                    | 65°C, 18 ч      | 95       | Ломкая белая с желтым оттенком смола  | 311                        | Все сигналы уширены, есть сигналы CH <sub>2</sub> N для звена аминомономера           |
| TGDE-11m  | 1:1                    | 65°C, 16 ч      | 91       | Рыхлая белая с желтым оттенком смола  | 332                        | Зарегистрированы только следы TGDMA. Основной продукт нерастворим в CDCl <sub>3</sub> |

\* 1 — выход полимера определяли по весу выделенного, промытого, высушенного в вакууме и доведенного до постоянной массы твердого остатка, без учета поглощенных полимером растворителей; 2 — для измерений в запаянном капилляре в атмосфере аргона; 3 — синтез и выделение полимерного TGDMA проводили аналогично при 65°C, 72 ч.

**Таблица 2**

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA:DETA (от стехиометрии 1:1 к избытку амина), полученных полимеризацией через раствор\*

| Сополимер | Соотношение TGDMA:DETA | Условия реакции                     | Выход, % | Внешний вид полимера        | Температура разложения, °C | Данные ПМР для экстракта чистого продукта  |
|-----------|------------------------|-------------------------------------|----------|-----------------------------|----------------------------|--|
| TGDE-11sa | 1:1                    | 51°C, 72 ч, только DME              | 83       | Светло-желтая плотная смола | 341                        | Зарегистрированы только следы TGDMA.   |
| TGDE-11sb | 1:1                    | 48–51°C, 14 ч, DME–MeOH 4:1 об.     | 82       | Светло-желтая плотная смола | 340                        | Основной продукт нерастворим в CDCl <sub>3</sub> . Зарегистрированы только следы TGDMA.    |
| TGDE-12sa | 1:2                    | 48–51°C, 14 ч, DME–MeOH 4:1 об.     | 87       | Светло-желтая рыхлая смола  | 337                        | Основной продукт нерастворим в CDCl <sub>3</sub> . Зарегистрированы только следы DETA.     |
| TGDE-12sb | 1:2                    | 60°C, 72 ч, диэтиламин–MeOH 4:1 об. | 77       | Светло-желтая рыхлая смола  | 335                        | Основной продукт нерастворим в CDCl <sub>3</sub> . Зарегистрированы только следы полимера. |
| TGDE-14s  | 1:4                    | 48–51°C, 74 ч, DME–MeOH 4:1 об.     | 62       | Светло-желтая плотная смола | 322                        | Основной продукт нерастворим в CDCl <sub>3</sub> . Зарегистрированы только следы DETA.     |

\* 1 — выход полимера определяли по весу выделенного, промытого, высушенного в вакууме и доведенного до постоянной массы твердого остатка, с учетом поглощенных полимером растворителей; 2 — для измерений в запаянном капилляре в атмосфере аргона.

зительную оценку скорости накопления продукта полимеризации (рис. 2).

Важной характеристикой полимера является молекулярная масса. К сожалению, оценить среднюю молекулярную массу полимера таким методом, как гельпроникающая хроматография, в случае сверхсшитого полимера практически невозможно, так как растворимость такого рода полимера в органических растворителях крайне низкая. Для подтверждения того, что полученный полимер в соотношениях TGDMA:DETA 1:1 и 1:2 относится к типу сверхсшитых, мы провели оценку степени набухания образцов сополимера в ацетонитриле, ДМФА, метаноле и воде.

Результаты представлены в табл. 3. Отметим крайне малую степень набухания, что свидетельствует от сверхсшитости сополимеров, а также тот факт, что изученные сополимеры более склонны к взаимодействиям с протонными растворителями, чем с полярными аprotонными (табл. 3). Последнее можно объяснить как повышением степени гидрофилизации полимера за счет введения в его структуру фрагментов полиаминного типа, так и за счет обмена абсорбированного метанола и диметоксигетана на большее число молекул воды.

Для выделенных в ходе серии экспериментов сополимеров при соотношениях TGDMA:DETA (1:1, 1:2 и

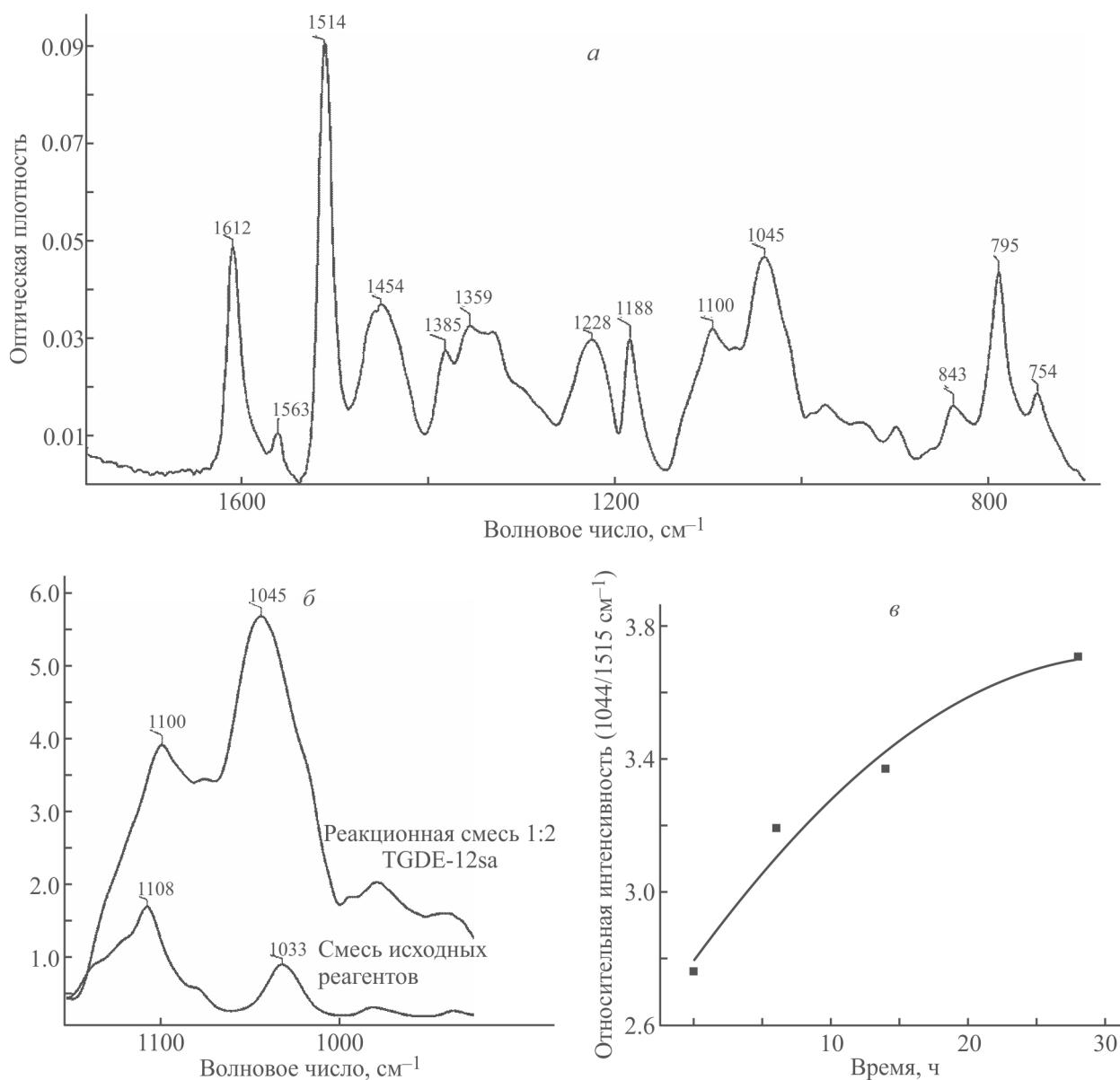


Рис. 2. Фрагмент ИК-спектра TGDE-12sa с соотнесенными полосами, выбранными для наблюдения (a), сравнение фрагментов ИК-спектров в стартовой и конечной точках (продукт полимеризации) (б), зависимость относительной интегральной интенсивности  $A_{1044}/A_{1515} \text{ cm}^{-1}$  от времени протекания реакции (в).

Таблица 3

## Оценка степени набухания синтезированных полимеров в различных растворителях при 23°C, % от загруженной массы ( $\pm 2\%$ )

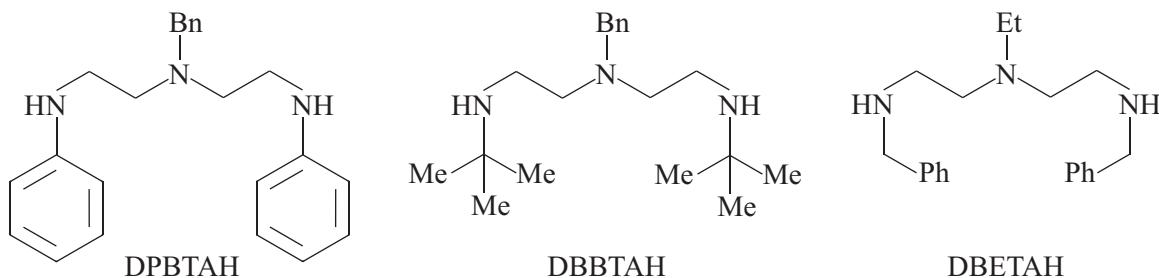
| Сольвент    | TGDE-11sb | TGDE-12sa | TGDE-14s | поли-TGDM |
|-------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| Ацетонитрил | 4         | 5         | 5        | нет       |
| ДМФА        | 5         | 5         | 6        | 2         |
| Метанол     | 3         | 5         | 6        | нет       |
| Вода        | 5         | 6         | 10       | нет       |

1:4) был изучен элементный состав, который подтвердил практически стехиометрический состав образцов в соответствии с соотношением, но с некоторыми отклонениями в составе, которые указывают в пользу побочно протекающей реакции амина со свободными эпоксидными фрагментами, а также в пользу захвата молекул растворителя сополимером (табл. 4).

По данным термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии, образцы полимеров состава 1:1 и 1:2 начинают терять растворитель уже примерно при 80–100°C, превращаясь в еще более сверхсшитый полимер [12] (рис. 3–5). Свободные аминогруппы в полимере способны дополнительно участвовать в реакции нуклеофильного раскрытия эпоксидного цикла, образуя сложные сшивки как внутри одного блока сополимера, так и с соседними, а также близлежащими остатками (рис. 1). Этот процесс не настолько экзотермичен, как сам процесс отверждения эпоксидной смолы, и композит остается

стабилен вплоть до температуры 200°C и более. Один из образцов состава 1:1 TGDE-11sa был специально получен в отсутствие метанола, что, по данным ДСК, не привело к значительным изменениям в энергиях переходов, а скорее сепарировало процессы перестройки структуры полимера и десорбции менее прочно связанного с ним диметоксисэтана. По данным ТГ-ДТА, изменения массы для образцов TGDE-12sb и TGDE-11sa в диапазоне 80–260°C составили ~9 и 4%, что приходится на потерю полимером молекул диглима и метанола соответственно. Изученные сополимеры разлагаются выше 340°C и имеют примерно одинаковую стабильность.

С целью понимания роли и влияния заместителей при нуклеофильных центрах, их стереоэлектронной природы на кинетику образования сополимера и на состав высокомолекулярных продуктов использовали серию соединений на базе семейства дизамещенных аминов, ранее описанных нами [10].



**Таблица 4**

| Сополимер | Стехиометрия сополимеров<br>TGDMA:DETA | Найденный мольный<br>избыток <sup>1</sup> DETA | Найденный растворитель,<br>содержание в полимере <sup>2</sup> |
|-----------|--|--|---|
| TGDE-11sa | 1:1                                    | 15   | MeOH (10%)  |
| TGDE-12sa | 1:2                                    | 6  | MeOH (13%)  |
| TGDE-12sb | 1:2                                    | нет  | Диглим (21%)  |
| TGDE-14s  | 1:4                                    | нет  | MeOH (3%)<br>DME (7%)   |

\* 1 — мольный процент свыше предполагаемого состава, заложенного стехиометрией реагентов; 2 — по отношению к общей массе полимера.

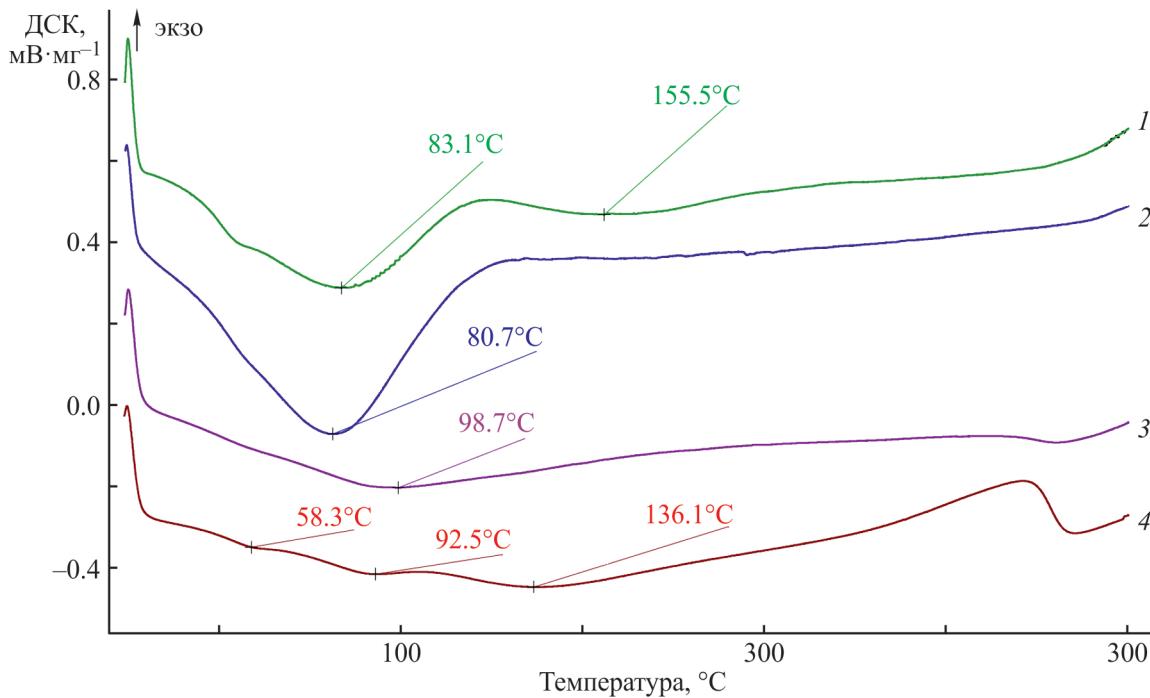


Рис. 3. Кривые ДСК для образцов полимеров TGDE-12sb (1), TGDE-12sa (2), TGDE-11sb (3), TGDE-11sa (4).

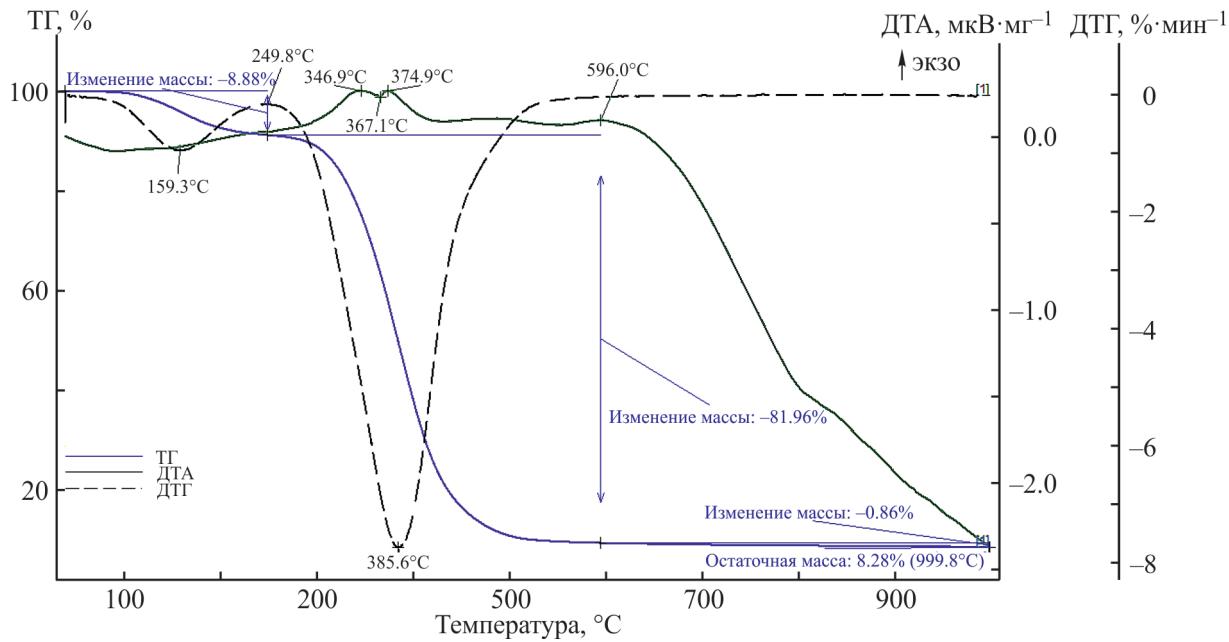


Рис. 4. Кривые ТГ-ДТА для TGDE-12sb.

Синтез и выделение проводили аналогично незамещенному амину, однако реакции требуют более жестких условий. Были изучены следующие соотношения: DPBTAN:TGDMA 1:1 и 2:1, DPBTAN:TGDMA 2:1 и DBETAN:TGDMA 2:1. Найдено, что реакция для DPBTAN протекает быстрее при большем количестве амина. Все четыре полученных полимера представляют собой масла, которые при сушке и по-

следующем охлаждении медленно стекловались. За счет гидрофобизации аминосодержащего фрагмента все полимеры хорошо высаживаются из неполярных растворителей метанолом. Выход конечного продукта составляет от среднего до хорошего с учетом конверсии исходных (см. Экспериментальную часть). Все сополимеры относятся к растворимым в полярных органических жидкостях и, по всей видимости, име-

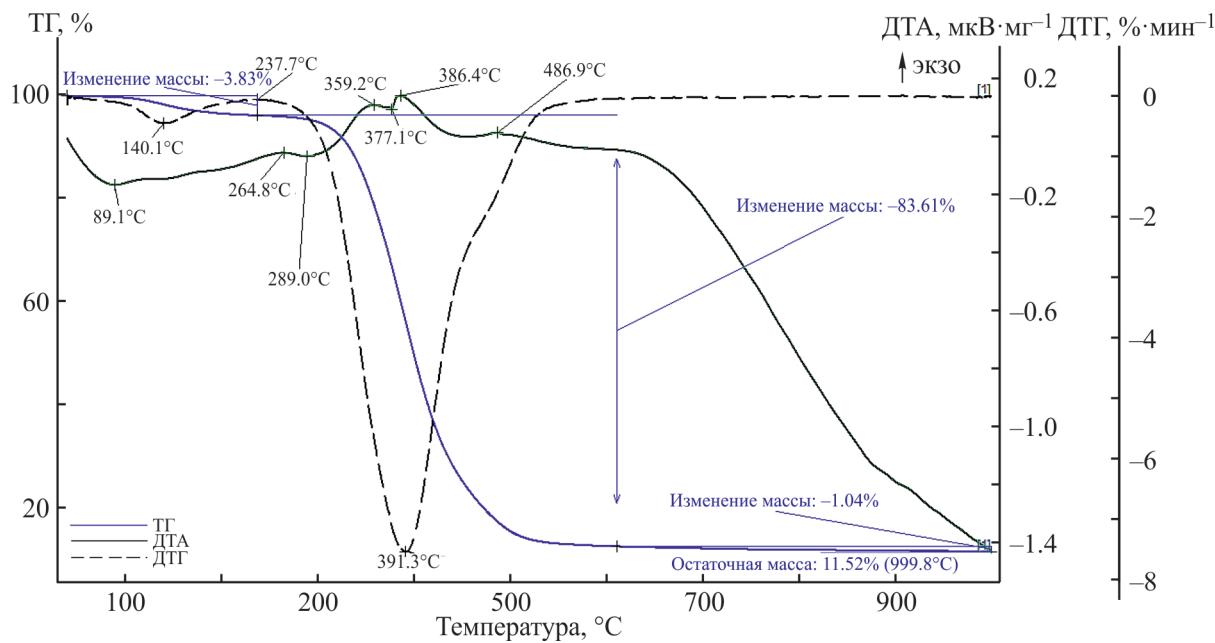


Рис. 5. Кривые ТГ-ДТА для TGDE-11sa.

ют невысокие значения среднемолекулярной массы, что позволяет регистрировать для них спектры ЯМР. Выходы, результаты элементного анализа этих соединений и их спектральные данные представлены в табл. 5. N-Арилзамещенный аналог диэтилентриамина показал худшую реакционную способность, в то время как оба алифатических амина прекрасно реагируют с TGDMA.

При проведении эксперимента по набуханию для полимеров серии TGDE-12 и TGDE-11 было обнаружено обратимое изменение окраски водных растворов с бесцветной на голубую при переходе в диапазон кислых значений pH. При этом растворимость соединения значительно улучшалась, особенно для TGDE-12, что согласуется с составом и количеством введенных в полимер гидрофильных остатков. Серия

Таблица 5

Характеристики продуктов сополимеризации TGDMA и 1,4,7-тризамещенных производных ТАН, полученных полимеризацией через раствор

| Амин   | Стехиометрия TGDMA:ТАН | Условия реакции                            | Выход, % | Конверсия, % | Состав полимера по данным ЭА | Найденный растворитель, содержание в полимере* |
|--------|------------------------|--|----------|--------------|------------------------------|--|
| DPBTAN | 1:2                    | 120°C, 36 ч, дигли-<br>лим–MeOH<br>5:1 об. | 33       | 50           | 1:2                          | CH <sub>3</sub> OH (10%)                       |
| DPBTAN | 1:1                    | 80°C, 96 ч,<br>DME–MeOH<br>5:1 об.         | 38       | 51           | 1:2                          | CH <sub>3</sub> OH (10%)                       |
| DBBTAN | 1:2                    | 65–85°C, 48 ч,<br>DME–MeOH<br>5:1 об.      | 52       | 75           | 1:2                          | CH <sub>3</sub> OH (8%)                        |
| DBETAN | 1:2                    | 65–85°C, 40 ч,<br>DME–MeOH<br>5:1 об.      | 55       | 82           | 1:2                          | CH <sub>3</sub> OH (5%)                        |

\* По отношению к общей массе полимера.

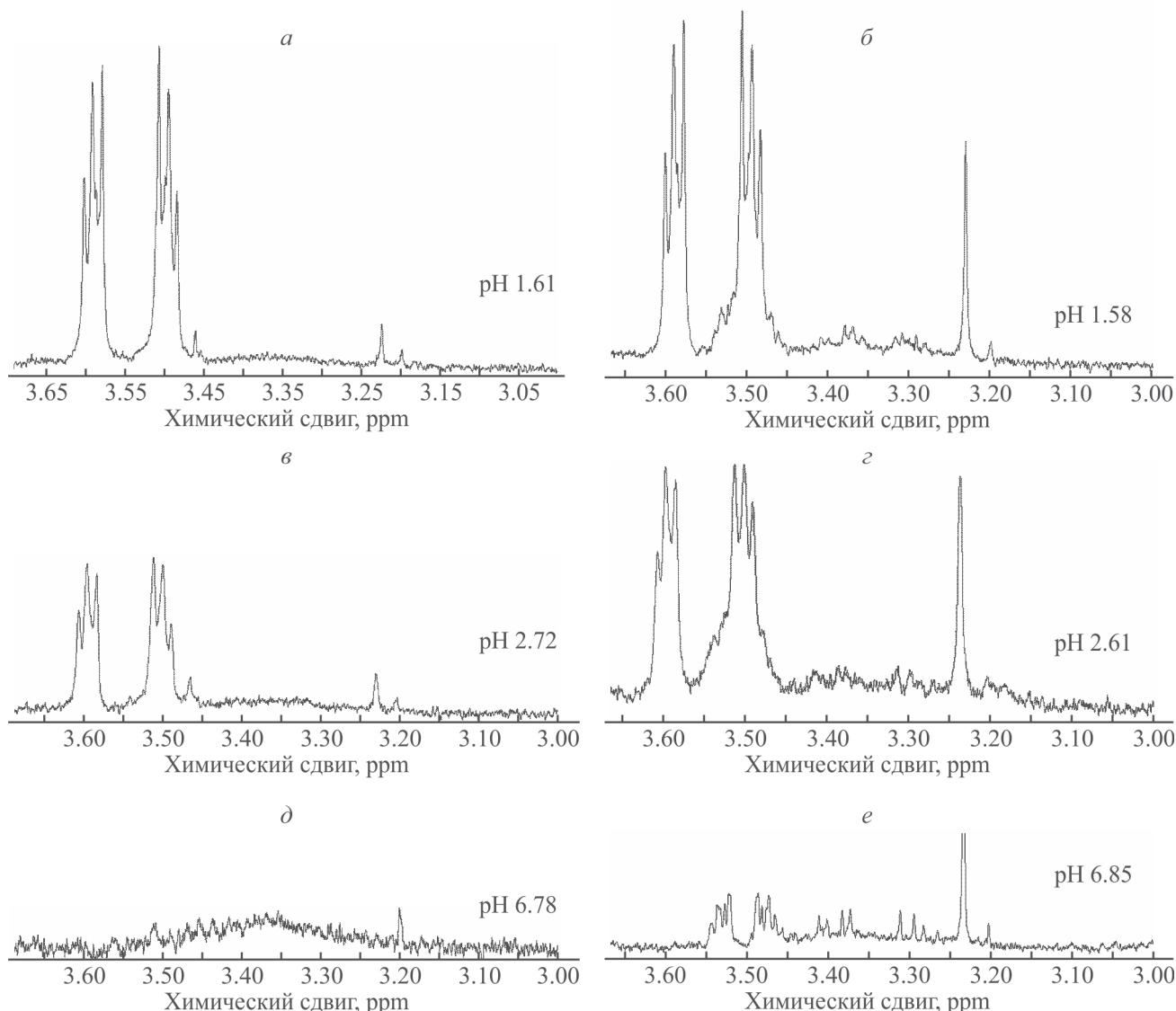


Рис. 6. Фрагменты спектров ЯМР  $^1\text{H}$  с сигналами  $\text{CH}_2\text{N}$  TGDE-11sb (a) и TGDE-12sb (b) в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $27^\circ\text{C}$  для трех значений pH,  $c_{\text{max}}$  полимера в образцах 0.44 и 0.35 mM соответственно.

экспериментов показала, что ни исходный мономер, ни чистая эпоксидная смола, а также прекурсоры не приводят к значимому изменению окраски раствора вследствие плохой растворимости органического соединения или низкой скорости раскрытия эпоксидных фрагментов. При значениях  $\text{pH} < 1$  твердая структура TGDE-12 и TGDE-11 начинает ощутимо разрушаться, вещества солюбилизируются, при  $\text{pH} > 8$  происходит седиментация бесцветного порошка полимера из раствора.

На рис. 6 представлены изменения химических сдвигов протонов диэтилентриаминового остова, которые заметно сдвигаются в слабое поле относительно внутреннего стандарта, нечувствительного к изменению pH среды. Также хорошо видно увели-

чение интенсивности сигнала в протонном спектре ЯМР вследствие возросшей растворимости полимера. Время появления окраски для полимеров разного состава практически не различается.

## Выходы

Найдены условия для получения новых сополимеров тетраглицидил-*пара*-метилендиамина с диэтилентриамином состава 1:1, 1:2 и 1:4 соответственно. Определены границы термостабильности этих полимеров. Показано, что вторичные бис-замещенные (аминоэтил)бензил- или этиламины также способны давать полимерные композиты, но в более жестких условиях и с меньшими выходами продукта.

## Благодарности

Авторы выражают признательность научному сотруднику кафедры физической химии МГУ им. М. В. Ломоносова к.х.н. Я. Б. Платоновой за подбор условий эксперимента, выполнение и расшифровку анализа термической стабильности образцов.

## Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках КНТП, утвержденной Распоряжением Правительства Российской Федерации от 04.07.2023 г. №1789-р. по мероприятию «Новые композиционные материалы: технологии конструирования и производства» при финансовой поддержке Минобрнауки России по Соглашению от 28 августа 2023 г. № 075-15-2023-616 (внутренний номер 14.1789.23.0014/КНТП) с использованием оборудования ЦКП МГУ имени М. В. Ломоносова.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## Информация о вкладе авторов

В. Н. Нуриев выполнил синтез полимеров, анализ данных термостабильности, состава полимеров и спектральных характеристик, сбор литературы, написание текста; М. У. Агаева — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА; Б. Н. Манкаев — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА, анализ спектров ЯМР; С. В. Тимофеев — синтез тризамещенных аналогов ДЭТА, анализ спектров ЯМР; Б. Н. Тарасевич — регистрация и интерпретация данных ИК-спектров и кинетического эксперимента, написание текста; А. К. Беркович — регистрация ДСК, анализ данных ТГ-ДТА, написание текста; С. С. Карлов — написание текста и критический пересмотр содержания, утверждение окончательного варианта статьи для публикации.

## Информация об авторах

*Нуриев Вячеслав Назимович*, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0915-7894>

*Агаева Милана Умуд кызы*  
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1881-4579>

*Манкаев Бадма Николаевич*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6749-4568>

*Тимофеев Сергей Вячеславович*, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6699-7910>

*Тарасевич Борис Николаевич*, к.х.н., доцент  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7420-7934>

*Беркович Анна Константиновна*, к.х.н.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6909-0791>

*Карлов Сергей Сергеевич*, д.х.н., проф.  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5243-5397>

## Список литературы

- [1] *van Innis C., Budzik M. K., Pardoen T.* Ultra-tough architected adhesive joints for integrated composite processing and bonding // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 177. P. 107949.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107949>
- [2] *Sterligov G. K., Rzhevskiy S. A., Isaeva D. K., Belov N. M., Rasskazova M. A., Drokin E. A., Topchiy M. A., Minaeva L. I., Babkin A. V., Erdni-Goryaev E. M., Kepman A. V., Asachenko A. F.* The physicochemical characterization of new «green» epoxy-resin hardener made from PET waste // Polymers. 2022. V. 14. N 20. 4456.  
<https://doi.org/10.3390/polym14204456>
- [3] *Cheng X., Han Q., Yue B., Shi M., Yang C.* Self-assembled nano-polymers modified water-based sizing agent for enhancing the dual interfacial properties of carbon fibre/epoxy resin composites // Composites. Part B: Engineering. 2023. V. 262. 110828.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110828>
- [4] *Markley F., Forster G. A., Booth R.* Radiation damage studies of zero gradient syncrotron magnet insulation and related materials // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1969. V. 16. N 3. P. 606–610.  
<https://doi.org/10.1109/TNS.1969.4325312>
- [5] *Maierhofer T., Loukaides E. G., Carr C., Bisagni C., Butler R.* Resistance-welded thermoset composites: A Bayesian approach to process optimisation for improved fracture toughness // Composites. Part A: Applied Science and Manufacturing. 2024. V. 177. 107894.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2023.107894>
- [6] *Patel S. R., Patel R. G.* Glass fiber-reinforced epoxy composites // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1992. V. 197. N 1. P. 141–147.  
<https://doi.org/10.1002/apmc.1992.051970112>
- [7] *Patel S. R., Patel R. G.* Properties of glass-fibre-reinforced composites of epoxy resins cured with different amines // High Performance Polymers. 1993. V. 3. N 4. P. 231–236.  
<https://doi.org/10.1088/0954-0083/3/4/002>
- [8] *Patel K. J., Amin K. G., Patel R. G., Patel V. S.* Properties of glass-fibre reinforced epoxy composites of tetrafunctional epoxy resin // Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater. 1998. V. 41. N 1–2. P. 37–44.  
<https://doi.org/10.1080/00914039808034852>

[9] *Toivola R., Lai P. N., Yang J., Jang S. H., Jen A. K. Y., Flinn B. D.* Mechanochromic fluorescence in epoxy as a detection method for barely visible impact damage in CFRP composites // Composites. Sci. Technol. 2017. V. 139. P. 74–82.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.11.026>

[10] *Agaeva M. U., Mankaev B. N., Filippenko V. I., Serova V. A., Egorov M. P., Karlov S. S.* A convenient synthesis of *N,N',N"-trisubstituted diethylenetriamines* // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. N 2. P. 157–159.  
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2023.02.003>

[11] *Patel S. R., Patel R. G.* Comparative studies on the curing kinetics and thermal stability of tetrafunctional epoxy resins using various amines as curing agents // J. Thermal Analysis. 1993. V. 39. N 2. P. 229–238.  
<https://doi.org/10.1007/bf01981736>

[12] *Yu S., Li X., Zou M., Guo X., Ma H., Wang S.* Effect of the aromatic amine curing agent structure on properties of epoxy resin-based syntactic foams // ACS Omega. 2020. V. 5. N 36. P. 23268–23275.  
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03085>

[13] Pat. US 7985424 B2 (publ. 2005). Dendritic polymers with enhanced amplification and interior functionality.

[14] *Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E.* Introduction to Infrared and Raman spectroscopy. 3rd Ed. Acad. Press, INC., 1990. P. 327–339.