## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Х. А. АРУТЮНЯН, А. О. ТОНОЯН, С. П. ДАВТЯН, Б. А. РОЗЕНБЕРГ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОПЯН

## ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ

Известно, что реакции ароматических аминов с эпоксидными группами термодипамически необратимы, и казалось бы, что эти реакции должны протекать до полного исчерпания одного из исходных реагентов. Однако, как следует из литературных данных  $(^1,^2)$ , процесс отверждения эпоксидных олигомеров под действием ароматических аминов прекращается иногда задолго до полного расходования какого-либо из исходных веществ. Можно было думать, что причиной подобного торможения реакции при отверждении эпоксидных олигомеров ароматическими аминами являются диффузионные затруднения вследствие образования трехмерного сетчатого полимера. Однако нами было обнаружено, что аналогичный эффект торможения реакции задолго до полного расходования реагентов имеет место и в гомогенной системе при взаимодействии фенилглицидилового эфира ( $\Phi$ ГЭ) с апилином ( $A_1$ ).

В настоящей работе, на примере исследования этой реакции, выяснены причины торможения реакции эпоксидных соединений с ароматическими аминами. В качестве растворителя использован о-дихлорбензол (о-ДХБ). Кинетику реакции изучали на изотермическом калориметре (типа Кальве) конструкции ИХФ АН СССР. Методика работы на приборе описана в работе (3). Концентрацию непрореагировавших эпоксидных групп определяли и.-к. спектроскопически. Относительную вязкость реакционной среды определяли по ходу реакции в запаянном вискозиметре.

Кинетические кривые израсходования  $\Phi \Gamma \vartheta$   $\alpha = \frac{[\Phi \Gamma \vartheta]_{0} - [\Phi \Gamma \vartheta]}{[\Phi \Gamma \vartheta]_{0}}$ 

(рис. 1, 1) имеют обычный s-образный характер, связанный с самоускорением процесса, вследствие катализа реакции взаимодействия эпоксидного кольца с амином, образующимся в ходе реакции, гидроксильными группами.

Однако при соотношении  $A_1/\Phi\Gamma \ni = 0.5$ , реакция резко затормаживается при глубине превращения  $\Phi\Gamma \ni \sim 65\,\%$  (рис. 2, 2). При соотношении  $A_1/\Phi\Gamma \ni = 1$  торможение реакции наступает при  $80\,\%$  превращения. При  $A_1/\Phi\Gamma \ni \geqslant 1.5$  происходит практически полное превращение  $\Phi\Gamma \ni$  на стадии «быстрой» реакции. Следует отметить, что скорость реакции на участке торможения суще-

ственно превышает скорость, рассчитанную из предположения протекания лишь некаталитической реакции  $(A_1+3 \xrightarrow{k_1} A_2+C)$  с константой скорости  $k_1$ , оцененной по начальным скоростям процесса. Это означает, что п на участке резкого падения скорости реакции существенный вклад в общую скорость процесса вносит реакция амина с эпоксидом, катализируемая образующимися гидроксильными группами. Нами было сделано предположение, что явление торможения реакции эпоксидов с ароматическими аминами на глубоких стадиях связано с обратимой дезактивацией амина вследствие образования комплекса амина (первичного, вторичного) с об-

разующимися гидроксильными группами за счет водородной связи. Следствием указанного предположения должно было быть существенное увеличение вязкости реакционной системы на глубоких стадиях, вследствие образования сетки \* с лабильными водородными связями в узлах разветвления. В полном согласии с этим выводом находятся полученные нами данные о кинетике изменения относительной вязкости в ходе реакции

(рис. 1, 2), причем в соответствии с ожилаемым. увеличения вязкости системы возрастает с уменьшением веотношения  $A_1/\Phi\Gamma \vartheta$  $[A_1]/[\Phi\Gamma \vartheta] = 1.8,$ 0.454,  $\eta_{\text{отн}} = 3.5$ , 14, 32,5 соответственно). Как и следовало ожидать, введение более сильного основания чем имеющиеся в реакционной системе амины, приводит к резкому падению вследствие системы разрушения образующихся ассоциатов. Специальными опытами было показано, что эффект вязкости системы **VВЕЛИЧЕНИЯ** не связан с образованием полифенилглицидилового эфира на глубоких стадиях \*\*.

Водородная связь в комплексах амина с гидроксильной группой может образовываться как внутримолекулярно Ar—NH—CH<sub>2</sub>, так и межмо-

лекулярно Ar—NH—CH<sub>2</sub>—CH—Ar ; НО ОН

Ar-CH-CH<sub>2</sub>-NH-Ar

Опыты с разбавлением реакционной системы *о-*дихлорбензолом при поддержании постояпного соотношения реагентов

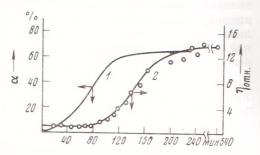


Рис. 1. Кинетика расходования  $\Phi \Gamma \vartheta$  (1) и изменения относительной вязкости (2) при взаимодействии  $\Phi \Gamma \vartheta$  с анилином:  $[\Phi \Gamma \vartheta]_0 = 4,44$  мол/л,  $[A_1]_0 = 4,4$  мол/л,  $T = 90^\circ$  С

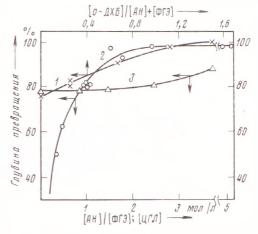


Рис. 2. Зависимость «предельной» глубины превращения  $\Phi \Gamma \ni (\alpha \infty)$  от разбавления (1), соотношения  $\Lambda_1/\Phi \Gamma \ni (2)$  и начальной концентрации добавок циклогексанола (3)

(рис. 2, 1) показали, что глубина превращения, при которой наступает резкое падение скорости, увеличивается с разбавлением системы. Этот результат указывает на превалирующий вклад реакций межмолекулярной ассоциации и хорошо согласуется с данными по кинетике изменения относительной вязкости в ходе процесса.

Увеличение температуры реакции приводит к уменьшению доли аминов, ассоциированных с гидроксильными группами и, как следствие, к возрастанию глубины реакции, при которой происходит торможение процесса. Проведение реакции  $A_1$  с  $\Phi\Gamma \partial$  в адиабатическом режиме приводит к  $100\,\%$  конверсии  $\Phi\Gamma \partial$ .

\* Образование третичных аминогрупп приводит к возникновению в системе трехфункционального реагента (одна третичная аминогруппа и две гидрокспльные группы).

Таким образом, на основании приведенных выше результатов видно, что образующиеся в ходе реакции гидроксильные группы приводят как к

самоускорению, так и к самоингибированию процесса.

Результаты исследования добавок циклогексанола на «предельную» конверсию при взаимодействии  $A_1$  с  $\Phi\Gamma \partial$  (рис. 2, 3) показывают, что с увеличением начальной концентрации спирта глубина превращения, при которой наступает торможение реакции, возрастает. Это означает, что влияние гидроксильной группы на увеличение скорости вследствие катализа реакции присоединения амина к эпоксидному циклу превалирует над эффектом ингибирования этой реакции из-за дезактивации аминов, ассоципрованных с гидроксильной группой.

Филиал Института химической физики Академии наук СССР п.о Черпоголовка Моск. обл.

Поступило 6 VI 1973

## ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> H. Dannenberg, W. R. Harp, Chem. and Ind. 28, 86 (1956). <sup>2</sup> W. Fiala, M. Lidarik, Makromolek. Chem., 454, 71 (1972). <sup>3</sup> B. A. Григорьева, Э. Ф. Вайнштейн и др., ЖФХ, 46, № 8, 2004 (1972).