

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

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ НА ГЛУБОКИХ СТАДИЯХ

Известно, что реакции ароматических аминов с эпоксидными группами термодинамически 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 (ФГЭ) 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 ФГЭ $\alpha = \frac{[\text{ФГЭ}]_0 - [\text{ФГЭ}]}{[\text{ФГЭ}]_0}$

(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 $A_1/\text{ФГЭ}=0,5$, реакция резко затормаживается при глубине превращения $\text{ФГЭ} \sim 65\%$ (рис. 2, 2). При соотношении $A_1/\text{ФГЭ}=1$ торможение реакции наступает при 80% превращения. При $A_1/\text{ФГЭ} \geq 1,5$ происходит практически полное превращение ФГЭ на стадии «быстрой» реакции.

Следует отметить, что скорость реакции на участке торможения существенно превышает скорость, рассчитанную из предположения протекания лишь некаталитической реакции ($A_1 + \overset{k_1}{\text{Э}} \rightarrow A_2 + \text{С}$) с константой скорости k_1 , оцененной по начальным скоростям процесса. Это означает, что и 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-

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 ФГЭ (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, ассоциированных с гидроксильной группой.

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

Поступило
6 VI 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Dannenberg, W. R. Harp, Chem. and Ind. 28, 86 (1956). ² W. Fiala, M. Lidarik, Makromolek. Chem., 154, 71 (1972). ³ В. А. Григорьева, Э. Ф. Байнштейн и др., ЖФХ, 46, № 8, 2004 (1972).