

УДК 541.11+541.64

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. П. КУЗНЕЦОВА, Г. В. РАКОВА, Е. А. МИРОШНИЧЕНКО,
Ю. А. ЛЕБЕДЕВ, член-корреспондент АН СССР Н. С. ЕНИКОЛОЯН

**ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРВИЧНЫМИ АМИНАМИ**

Тепловой эффект реакции является важной характеристикой как для практического проведения процесса, так и для понимания закономерностей протекания его. При изучении образования трехмерных структур ряд методов, используемых для линейных полимеров, оказывается непригодным, поэтому одним из основных методов исследования является калориметрия.

К настоящему времени теплота реакции взаимодействия эпоксидной группы с первичными аминами определена в следующих системах: бензил-амин, авилин и *m*-фенилендиамин с фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и с рядом эпоксидиановых смол в адиабатическом режиме ^(1, 2) и *n*-бутил-амин — ФГЭ в изотермических условиях ⁽³⁾.

Таблица 1

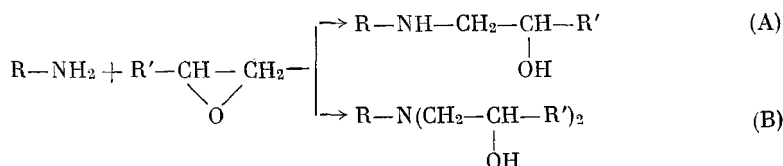
Теплоты реакций эпоксидных соединений с первичными аминами

Эпоксид	Амин	T, °C	Соотноше- ние эпокси- и амино- групп	—ΔH, ккал/моль	Эпок- сид	Амин	T, °C	Соотноше- ние эпокси- и амино- групп	—ΔH, ккал/моль
ФГЭ	Анилин	70	2:1	27,1±0,5	ФГЭ	БА	70	2:1	27,6±0,5
ФГЭ	Анилин	70	1:1	27,1±0,5	ФГЭ	БА	70	1:1	30,7±0,3
ДГЭР	Анилин	70	2:1	28,1±0,5	ФГЭ	БА	25	2:1	28,8±0,5
ДГЭР	Анилин	70	1:1	28,1±0,5	ФГЭ	БА	25	1:1	28,2±0,5
ДГЭФП	Анилин	70	2:1	28,0±0,5	ФГЭ	ГМДА	100	2:1	27,7±0,3
ДГЭФП	Анилин	70	2:1	28,0±0,5	ФГЭ	ГМДА	100	1:1	35,0±1,0
ДГЭР	ДАДФС	150	2:1	26,2±0,4	ФГЭ	ГМДА	80	3:4	27,7±0,3
ДГЭР	ДАДФС	150	1:1	26,2±0,4	ФГЭ	ГМДА	70	2:1	27,0±0,5
ДГЭФП	ДАДФС	150	2:1	26,8±0,5	ФГЭ	ГМДА	70	1:1	34,0±1,0
ДГЭФП	ДАДФС	150	1:1	26,8±0,5	ФГЭ	ГМДА	25	2:1	36,8±1,0
					ФГЭ	ГМДА	25	1:1	36,2±1,0

В данной работе измерены тепловые эффекты реакций эпоксидных соединений различной функциональности с ароматическими и алифатическими аминами и диаминами. Измерения теплот проводились на микрокалориметре типа Кальве («Setaram», Франция).

Реакцию проводили в массе в герметических стеклянных ампулах, общая величина навески компонентов изменялась в различных системах от 0,01 до 1 г в зависимости от скорости тепловыделения. Глубину превращения определяли по содержанию непрореагировавших эпоксидных групп в продуктах реакции методом обратного титрования HCl.

Взаимодействие моноэпоксидов с первичными аминами при отсутствии побочных реакций приводит к образованию моно- и дзамещенных аминов (А) и (В).



При большей функциональности исходных компонентов состав образующихся продуктов значительно шире. В случае взаимодействия диэпоксидных соединений с диаминами образуются трехмерные сетчатые полимеры.

Основные результаты по определению тепловых эффектов в различных системах приведены в табл. 1. Расчет тепловых эффектов проводили на 1 моль эпоксидных групп.

Как видно из данных табл. 1, теплота реакции в большинстве систем равна 27—28 ккал/моль. Вместе с тем, в некоторых системах наблюдаются значительные отклонения от этого значения.

При взаимодействии ароматического амина — анилина как с моноэпоксидом — ФГЭ, так и с диглицидиловыми эфирами тепловые эффекты реакций близки и находятся в хорошем соответствии с данными, полученными для других систем (¹). При этом тепловой эффект мало зависит от исходного соотношения компонентов.

При исследовании взаимодействия ФГЭ с анилином было показано, что в данной системе протекает единственная реакция — присоединение амина к эпоксидному циклу и в результате образуются два продукта: продукт первого (А) и второго замещения атомов водорода в анилине (В) (¹).

Близкие значения тепловых эффектов получены при образовании трехмерных продуктов. Так, при взаимодействии диглицидиловых эфиров резорцина (ДГЭР) и дифенилолпропана (ДГЭФП) с бифункциональным амином — 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС) при разных исходных соотношениях реагентов значения теплот равны соответственно — 26,2 и 26,8 ккал/моль при 150° С.

При реакции эпоксидных соединений с алифатическими аминами наблюдается зависимость тепловых эффектов от условий проведения реакции — исходного соотношения компонентов и температуры реакции.

Теплота реакции ФГЭ с *n*-бутиламином (БА) при стехиометрическом соотношении компонентов (одна эпоксидная группа на один атом водорода аминогруппы), так же как в выше рассмотренных системах, равна $27,6 \pm 0,5$ ккал/моль, тогда как при избыточном по сравнению со стехиометрией содержании амина, а именно одна эпоксигруппа на два атома водорода, теплота реакции увеличивается до $30,7 \pm 0,3$ ккал/моль при 70° С. При комнатной температуре тепловые эффекты для обоих соотношений близки 28,2 и 28,8 ккал/моль.

Причины возрастания теплоты взаимодействия при использовании алифатического амина в некотором избытке (по активным водородам) могли быть самые различные. С одной стороны, образование комплексов за счет водородных связей, но в этом случае следовало ожидать еще большего значения теплового эффекта при понижении температуры реакции, однако этого не наблюдается. С другой стороны, возможность протекания побочных реакций, которые также могут привести к изменению теплового эффекта.

Как показал гель-хроматографический анализ и данные тонкослойной хроматографии, конечные продукты реакции ФГЭ с БА, полученные при разных соотношениях исходных компонентов, различаются по составу. В случае стехиометрического соотношения продукт реакции представляет собой дизамещенный бутиламин с небольшой примесью исходных соединений (рис. 1а). Значение молекулярного веса, оцененного методом паровфазной осмометрии, точно соответствует молекулярному весу дизамещенного продукта (мол. вес. 373). Из хроматограммы видно, что при избыточном содержании амина продукт представляет собой в основном смесь двух соединений с примесью низкомолекулярных продуктов (рис. 1б). Молекулярный вес его оказался средним между молекулярными весами моно- и дизамещенных соединений (мол. вес 270).

В качестве алифатического диамина в системе с ФГЭ использовали гексаметилендиамин (ГМДА). Значения теплового эффекта реакции определяли при нескольких температурах. Из данных табл. 1 видно, что зна-

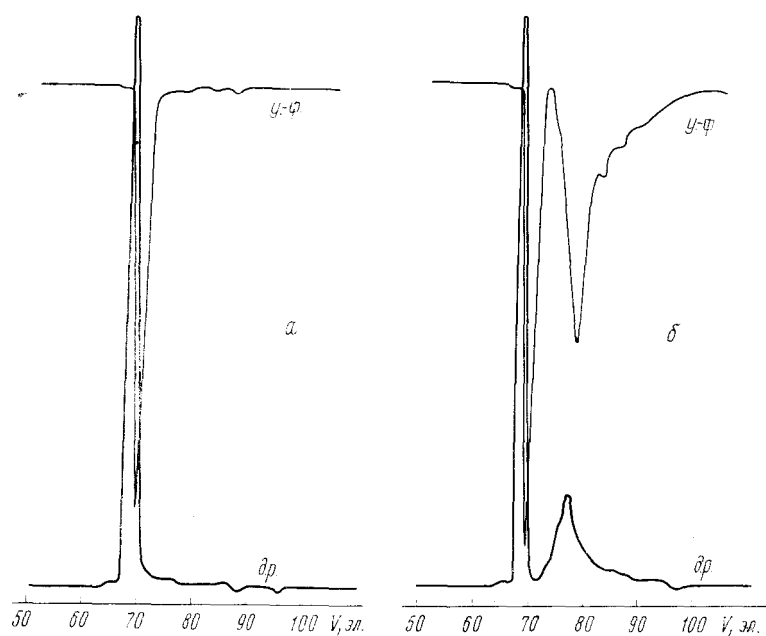


Рис. 1. Гель-хроматограммы продуктов реакции ФГЭ с БА. Условия хро-
матографирования здесь и на рис. 2: стиролдивинилбензолный гель,
5 колонок 8×1200 мм, элюент — ТГФ, $C=0,3$ г на 10 мл ТГФ, детекторы —
дифференциальный рефрактометр и у.-ф. анализатор. Исходное соотно-
шение эпоксигрупп и аминогрупп (здесь и на рис. 2): а — 2 : 1; б — 1 : 1

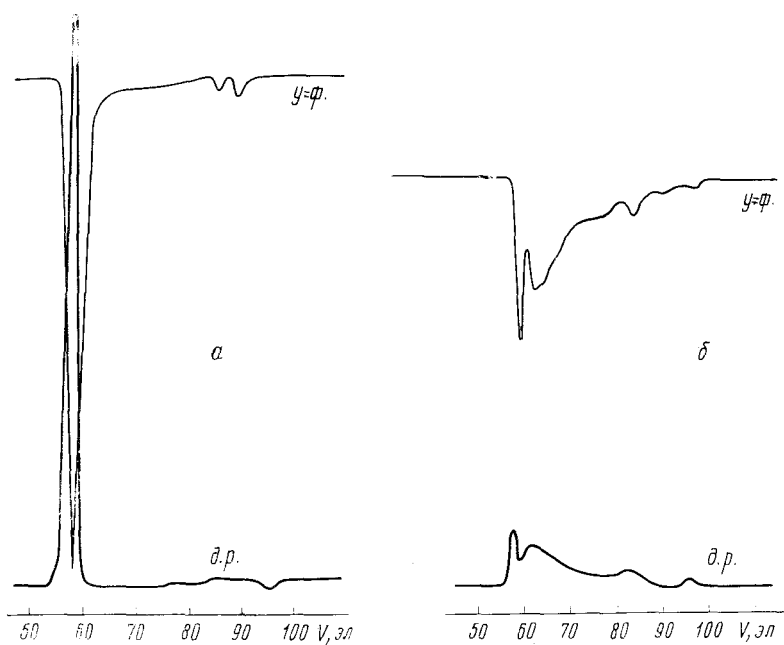


Рис. 2. Гель-хроматограммы продуктов реакции ФГЭ с ГМДА

чение $-\Delta H$ при 100 и 70° для стехиометрического соотношения компонентов равно 27—27,7 ккал/моль, а при избытке амина (одна эпоксидная группа на два атома водорода) $-\Delta H$ равно 35—34 ккал/моль. При 25° тепловой эффект процесса составляет 36,5 ккал/моль независимо от соотношения. Было обнаружено, что в случае аномально больших значений теплоты реакции имеет место кристаллизация продукта в процессе реакции.

Чтобы исключить теплоту кристаллизации из общего теплового эффекта процесса мы провели реакцию в диметилформамиде (ДМФА) при 70°. Значение $-\Delta H$ в ДМФА оказалось равным $28,1 \pm 1,0$ ккал/моль для обоих исследованных соотношений. Растворение исходных веществ в ДМФА при температуре реакции протекает с незначительными тепловыми эффектами. Так, при растворении ФГЭ выделяется 0,17 ккал/моль, а при растворении ГМДА поглощается 0,11 ккал/моль.

Растворение продукта реакции, полученного при стехиометрическом соотношении компонентов протекает с выделением 0,9 ккал/моль ФГЭ. С учетом этого для стехиометрического соотношения компонентов получаем величину $-\Delta H$ равную 27,2 ккал/моль, т. е. совпадающую с теплотой реакции в блоке.

Продукт реакции, полученный при избытке амина, растворяется в ДМФА с поглощением 2,5 ккал/моль ФГЭ тепла, следовательно, теплота реакции ФГЭ с ГМДА при избытке амина в исходной смеси составляет величину порядка 31—32 ккал/моль.

При исходном стехиометрическом соотношении ФГЭ и ГМДА гель-хроматограмма показывает наличие в конечном продукте практически одного компонента (рис. 2а), молекулярный вес которого совпадает с молекулярным весом тетразамещенного ГМДА (мол. вес 720). В случае избыточного количества амина хроматографически обнаруживается смесь продуктов (рис. 2б).

Таким образом, можно заключить, что тепловой эффект реакции при взаимодействии как моно- так и диэпоксидов с ароматическими и алифатическими аминами и диаминами равен 27—28 ккал/моль. Вместе с тем в системах с алифатическими аминами теплота реакции может существенно изменяться с исходным соотношением компонентов, кроме того, значительный вклад могут вносить теплоты некоторых фазовых переходов для реагентов и продуктов реакции. Поэтому при изучении реакции в подобных системах термохимическим методом необходимо знать тепловой эффект для каждой конкретной системы, так как изменение компонентов системы и их концентрации влечет за собой целый ряд существенных изменений в тепловыделении.

Выражаем благодарность доктору Ю. Чоупеку (ЧССР) и О. Б. Саламатиной за проведение гель-хроматографического анализа образцов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
27 VII 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. H. Klute, W. Wiehman, J. Appl. Polymer Sci., v. 5, № 13, 86 (1961).
² X. A. Арутюнян, С. П. Давтян и др., Высокомолек. соед., т. А15, № 9, 2115 (1974); т. А17, № 2, 289 (1975). ³ K. Horie, H. Niura et al., J. Polymer Sci., v. 8, A-1, 1357 (1970). ⁴ Тез. докл. 11-го съезда Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, Алма-Ата, 1975.