

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1976

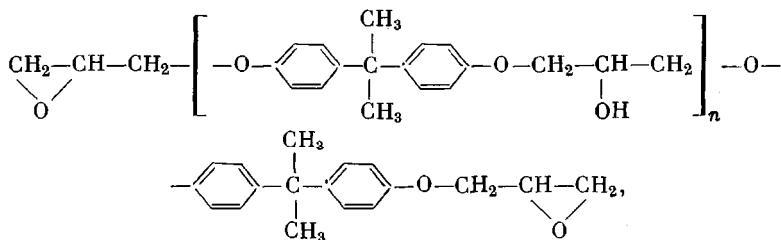
УДК 541.64:547 (431+553)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ
ДИГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ С *m*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ
В РАСТВОРАХ**

E. M. Бляхман, З. А. Шевченко, Э. М. Алексеева

Исследовано взаимодействие первого и второго членов гомологического ряда диглицидиловых эфиров дифенилолпропана (индивидуальных и в составе ряда эпоксиднодифенилолпропановых смол) с *m*-фенилендиамином в растворах в протонодонорном (метилцеллозольв) и аprotонном (диоксан) растворителях. Показано, что во всех случаях начальная скорость превращения гидроксилсодержащего второго члена существенно выше, чем первого. Проанализировано соотношение скоростей реакций этих соединений в зависимости от фракционного состава исходной смеси. Дано объяснение найденных закономерностей с позиций представлений о роли образования ассоциатов олигомеров.

Ранее [1] нами было изучено взаимодействие *m*-фенилендиамина (МФДА) с первым и вторым членами гомологического ряда диглицидиловых эфиров дифенилолпропана



где $n=0$ (соединение А) и $n=1$ (соединение Б). Установлено, что, при наличии в исходной смеси эквимольных количеств соединений А и Б, последнее реагирует с МФДА вдвое быстрее. Этот факт, а также особенности механизма взаимодействия А с МФДА были интерпретированы как результат образования устойчивых ассоциатов гидроксилсодержащих олигомеров, при котором эпоксидные циклы активируются протонами OH-групп.

В связи с этим представлялось интересным исследовать указанные реакции в растворителях, определить влияние природы растворителя и концентрации олигомеров на их относительную реакционную способность.

В качестве объектов исследования были взяты соединения А и Б, а также промышленные эпоксидные смолы на основе дифенилолпропана, фракционный состав которых приведен в табл. 1. Реакцию проводили в протонодонорном (метилцеллозольв) и аprotонном (диоксан) растворителях при 100°; во всех случаях соотношение эпоксидных и аминогрупп было стехиометрическим.

Предварительными опытами было установлено, что при концентрациях с соединения А = 0,025–0,075 моль/l в диоксане при 100° реакция практически не протекает; с заметной скоростью она идет лишь при увеличении исходной концентрации на порядок. В метилцеллозольве реакция наблюдается и при концентрации 0,025 моль/l.

Таблица 1
Фракционный состав исследованных эпоксидных смол

Наименование смолы	Содержание, вес. %		
	соединение А	соединение Б	высшие члены ряда ($n \geq 2$)
ЭД-20	85	15	0
ЭД-16	52	26	22
ЭД-8	15	14	71

Таблица 2
Взаимодействие смеси соединений А и Б с МФДА (метилцеллозольв, 100°)

Время, мин.	А			Б		
	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ² , мин ⁻¹	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ² , мин ⁻¹
0	0,066	8,30	1,26	0,055	11,50	2,40
30	0,042	5,60	1,71	0,029	6,00	2,10
60	0,032	2,08	0,65	0,021	0,74	0,35
120	0,023	0,83	0,36	0,018	0,29	0,16
240	0,018	0,74	0,41	0,015	0,26	0,10
360	0,014	0,21	0,15	0,012	0,24	0,20
720	0,009	0,07	0,08	0,007	0,12	0,10
1440	0,002	0,05	—	0,003	0,06	—

Таблица 3
Взаимодействие А и Б в составе эпоксидных смол с МФДА (метилцеллозольв, 100°)

Смола	Время, мин.	А			Б		
		c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ² , мин ⁻¹	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ² , мин ⁻¹
ЭД-20	0	0,06	1,28	0,21	0,011	0,80	0,72
	60	0,052	1,28	0,24	0,008	0,50	0,62
	120	0,044	1,25	0,28	0,006	0,25	0,41
	180	0,037	1,10	0,30	0,005	0,18	0,36
	240	0,030	1,10	0,36	0,004	0,12	0,36
	360	0,021	0,65	0,31	0,002	0,08	0,01
	540	0,016	0,18	0,11	0,002	0	—
	720	0,014	0,09	0,06			
	1440	0,008	0,08	0,01			
ЭД-16	0	0,061	2,90	0,47	0,020	1,50	0,75
	60	0,047	1,94	0,41	0,015	0,66	0,44
	120	0,037	1,21	0,32	0,010	0,50	0,42
	180	0,032	0,83	0,26	0,008	0,41	0,41
	240	0,027	0,71	0,26	0,006	0,27	0,33
	360	0,020	0,44	0,22	0,004	0,16	0,27
	540	0,015	0,15	0,10	0,003	0,05	0,12
	720	0,013	0,13	0,10	0,003	—	—
	1440	0,007	0,09	0,12			
ЭД-8	0	0,016	0,39	0,25	0,008	0,38	0,46
	180	0,010	0,19	0,18	0,004	0,13	0,30
	360	0,008	0,12	0,14	0,003	0,05	0,18
	720	0,004	0,05	0,11	0,002	0,04	0,16

Результаты определения удельной v и относительной v/c скоростей превращения соединений А и Б в метилцеллозольве представлены для модельной смеси в табл. 2 и для смол — в табл. 3.

Анализ приведенных данных показывает следующее. Во-первых, во всех случаях начальная скорость превращения соединения Б существенно

Таблица 4

Соотношение скоростей взаимодействия соединений А и Б с МФДА в модельной смеси и смолах (метилцеллозольв, 100°)

Время, мин.	Соотношение $[A]_0 : [B]_0$ (моль/л) в составе			
	модельная смесь 0,66:0,55	ЭД-20 0,060:0,011	ЭД-16 0,060:0,020	ЭД-8 0,016:0,009
	Отношение скоростей превращения (v/c) $[B] : [A]$			
0	1,66	3,40	1,60	1,44
30	1,25	—	—	—
60	0,53	2,50	—	—
120	0,44	1,50	1,30	—
180	—	1,20	—	1,66
240	0,24	1,00	1,28	—
360		0,03		1,28
720				1,45

но выше по сравнению с А (наглядное представление об этом дает табл. 4), причем отношение скоростей расходования Б : А особенно велико для ЭД-20, где концентрация Б наименьшая (по сравнению с ЭД-16 и ЭД-8). Таким образом, даже в сильном протонодонорном растворителе — метилцеллозольв, в растворах сравнительно малой концентрации (порядка 0,05 моль/л) и высокой температуре (100°) образование ассоциатов гидроксилсодержащих олигомеров играет важную роль и определяет относительную реакционную способность глицидиловых эфиров. Во-вторых, на скорость превращения соединений А и Б в различных композициях значительное влияние оказывает фракционный состав исходной смеси. Так, скорости расходования А в модельной смеси, смолах ЭД-20, ЭД-16 и ЭД-8 относятся как 6 : 1 : 2,5 : 1, а скорости расходования соединения Б как 3 : 1 : 1 : 0,7 соответственно (для начальных стадий реакции). Гораздо меньшая скорость превращения А в ЭД-20 по сравнению с модельной смесью и ЭД-16 при равной во всех случаях исходной концентрации А (~0,06 моль/л) свидетельствует о том значении, которое имеет образование ассоциатов молекул глицидиловых эфиров между собой. Несмотря на присутствие метилцеллозольва со значительно более кислыми первичными ОН-группами по сравнению с вторичным гидроксилом соединения Б, небольшое увеличение концентрации последнего (на величину 0,01 моль/л) дает резкое увеличение скорости расходования А (при переходе от ЭД-20 к ЭД-16).

Оптимальным соотношением А и Б с точки зрения скорости их превращения является, очевидно, соотношение, близкое к единице.

Естественно, что скорость превращения глицидиловых эфиров в диоксане при той же температуре оказалась гораздо меньшей, чем в метилцеллозольв. Так, при нагревании модельной смеси А и Б (концентрация каждого 0,06 моль/л) в течение 24 час. при 100° соединение А реагирует на 15%, а Б — на 28% (в метилцеллозольв такая степень превращения достигается за ~15 мин.).

При концентрации 0,6 моль/л соединение А реагирует с МФДА медленно, причем реакция имеет автокатализический характер (табл. 5). При наличии даже небольшого количества соединения Б (смола ЭД-20) скорость превращения А возрастает в 5 раз.

В случае взаимодействия ЭД-16 с МФДА относительная скорость превращения Б в 4 раза больше, чем А (табл. 6), тогда как в метилцеллозольв отношение скоростей превращения Б : А составляет 1,4. Таким образом, в аprotонном растворителе, как и следовало ожидать, эффект ассоциирования гидроксилсодержащих олигомеров и его влияние на относительную реакционную способность соединений проявляются особенно четко.

Таблица 5

Взаимодействие А с МФДА (диоксан, 100°)

Время, мин.	Индивидуальное соединение А			А в составе смолы ЭД-20		
	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль·мин	$\frac{v}{c} \cdot 10^3$, мин ⁻¹	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль·мин	$\frac{v}{c} \cdot 10^3$, мин ⁻¹
0	0,62	1,20	0,2	0,61	5,95	1,0
60	—	—	—	0,57	5,88	1,0
120	0,60	1,20	0,2	0,54	5,77	1,1
180	—	—	—	0,50	5,68	1,1
240	—	—	—	0,47	5,39	1,1
360	0,57	1,60	0,3	0,41	3,43	0,8
540	—	—	—	0,37	1,30	0,3
720	0,53	1,60	0,3	0,35	0,45	0,1
1080	0,45	2,10	0,5	—	—	—
1440	0,37	3,00	0,8	0,34	—	—

Таблица 6

Взаимодействие ЭД-16 с МФДА (диоксан, 100°)

Время, мин.	Скорость превращений А			Скорость превращений Б			Отношение скоростей расходования Б:А
	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ³ , мин ⁻¹	c, моль/л	v·10 ⁵ , моль/л·мин	v/c·10 ³ , мин ⁻¹	
0	1,50	15,1	1,0	0,54	20,0	3,7	3,7
60	1,40	15,1	1,0	0,40	10,4	2,6	2,6
120	1,30	15,1	1,2	0,34	10,4	1,8	1,5
180	1,24	15,1	1,2	0,31	4,2	1,3	1,1
240	1,18	15,1	1,3	0,29	3,8	1,4	1,1
360	0,92	14,0	1,5	0,26	2,0	0,8	0,5
540	0,76	5,9	0,8	0,24	1,4	0,6	—
720	0,68	3,6	0,5	0,22	1,2	0,5	—
1080	0,52	3,5	0,7	0,18	1,1	0,6	—
1440	0,40	3,5	0,7	0,13	1,1	—	—

Метилцеллозольв сушили над сернокислым магнием и перегоняли на ректификационной колонке; т. кип. 124–125°. Диоксан освобождали от перекисей длительным кипячением с порошкообразным едкимカリ (70 г/л диоксана). Затем диоксан кипятили над металлическим натрием 6–8 час. и перегоняли над металлическим натрием, т. кип.–100–101°. Перегнанный диоксан хранили над металлическим натрием.

Соединение Б выделяли с помощью препаративной тонкослойной хроматографии (ТСХ) из смолы ЭД-16. Выделение осуществляли на насыщенных слоях окиси алюминия, подвижная фаза хлороформ, с дополнительной очисткой на насыщенном слое силикагеля ТСХ (фирма «Lachema») в системе хлороформ:эфир=6:1. Элюцию вещества с сорбента проводили хлороформом. Растворитель отгоняли при пониженном давлении, и остаток высушивали при 1 тор в течение 6–8 час. МФДА перекристаллизовывали из смеси центана и эфира; т. пл.–75–76°.

Навески реагентов помещали в 10-миллилитровые калиброванные пикнометры и растворяли в соответствующем растворителе. Приготовленный раствор с помощью шприца переносили в ампулы по 1 мл. Ампулы продували сухим аргоном, запаивали и помещали в терmostat. Через требуемые промежутки времени реакционную смесь охлаждали во льду. Содержимое ампулы количественно переносили в калиброванный 5–10-миллилитровый пикнометр и доводили до метки хлороформом, с помощью шприца определенный объем раствора наносили на пластинку с насыщенным слоем окиси алюминия, предварительно промытую хлороформом. В качестве подвижной фазы использовали хлороформ. Количественное определение диглицидиловых эфиров проводили спектрофотометрически после элюции хлороформом [2].

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, Н. Л. Зеленина, З. А. Шевченко, Высокомолек. соед., A16, 1031, 1974.
2. Е. М. Бляхман, А. А. Никитина, З. А. Шевченко, Л. А. Ремизова, И. А. Фаворская, Вестник ЛГУ, 1970, № 22, 147.