

УДК 541(64+42):547.551

**ИЗУЧЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ АМИНОГРУПП АРОМАТИЧЕСКИХ  
АМИНОВ**

***Когарко Н.С., Тополкараев В.А., Трофимова Г.М.,  
Иванов В.В., Берлин А.Л.А.л.,  
Новиков Д.Д., Ениколопян Н.С.***

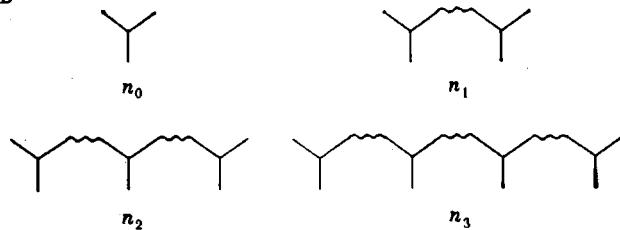
Изучено взаимодействие ароматических аминов (анилина, метафенилендиамина (МФДА)) с эпоксидными соединениями (фенилглицидиловым эфиром (ФГЭ) и диглицидиловым эфиром резорцина (ДГЭР)). Найдено отношение констант скоростей присоединения  $\text{NH}_2$ -групп первичных и вторичных ароматических аминов к эпоксиду. Рассчитаны концентрации промежуточных продуктов реакций ДГЭР с анилином, ФГЭ с МФДА. Определена молекулярная масса продуктов реакции ДГЭР с МФДА.

Изучению взаимодействия диэпоксидных соединений с аминами посвящено большое количество работ [1–7]. Однако вопрос о методе количественной оценки реакционной способности первичной и вторичной аминогрупп до сих пор оставался невыясненным. Изучение этого вопроса непосредственно на высокомолекулярных системах затруднено из-за сложности физико-химического анализа полимерной сетки. Поэтому нами были использованы низкомолекулярные системы, моделирующие соответствующие реакции в полимерных системах. Полученные на моделях результаты являются необходимым звеном для изучения формирования структуры сетчатых полимеров в процессах отверждения диэпоксидов диаминами.

В работе были использованы анилин марки х.ч. (т. кип.  $46^\circ/2$  тор.,  $n_D^{20}$  1,5862), фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) марки х.ч. (т. кип.  $101^\circ/2$  тор.,  $n_D^{20}$  1,5308), метафенилендиамин ((МФДА), т. кип.  $98^\circ/5$  тор.), диглицидиловый эфир резорцина ((ДГЭР), т. кип.  $170^\circ/10^{-2}$  тор.). Исходные вещества чистили по стандартным методикам [8]. Для определения эпоксидных групп использовали метод гидрохлорирования в среде ацетона или диоксана [9]. Для определения молекулярных масс исходных соединений и продуктов реакции использовали метод, основанный на измерении тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) паров растворителя на капле исследуемого вещества [10]. Гель-хроматографический анализ проб проводили на приборе марки G-200 (Waters Ass). Растворитель – ТГФ, скорость потока растворителя 1 мл/мин, 5 колонок (стирогель) с пропицаемостью 100, 250 (2 шт.), 500 (2 шт.), и 1000 Å, температура  $30^\circ$ . Для анализа готовили 0,3–0,7%-ные растворы анализируемых смесей в ТГФ. Реакцию ФГЭ с МФДА и ДГЭР с анилином проводили в стеклянных термостатированных ампулах при различных соотношениях исходных компонентов и  $70^\circ$  до полной конверсии. Анализ состава реакционной смеси осуществляли с помощью метода ГПХ. Реакцию ДГЭР с МФДА проводили аналогичным способом. Содержание эпоксидных групп в образцах определяли методом потенциометрического титрования. Избыток МФДА откачивали на вакуумной установке. Количество откаченного МФДА контролировали методом ГПХ. Анализ состава реакционной смеси проводили с помощью метода ГПХ.

Реакцию ДГЭР + анилин проводили в блоке при мольных соотношениях ДГЭР : анилин = 0,121; 0,183 и 0,582 и температуре  $70^\circ$  в течение 2 час. Степень завершенности контролировали методом химического тит-

рования эпоксидных групп. По данным химического анализа эпоксидные группы полностью расходуются в течение времени проведения реакции. Исходя из этого, можно предположить, что продуктами реакции в случае ДГЭР+анилина могут быть



и т. д., где

Как видно из хроматограмм (рис. 1), при изменении отношения исходных продуктов положение пиков остается неизменным, меняются лишь их интенсивности. На основании характера изменения исходных компонентов, пики 1–4 отнесены к соответствующим продуктам реакции. При

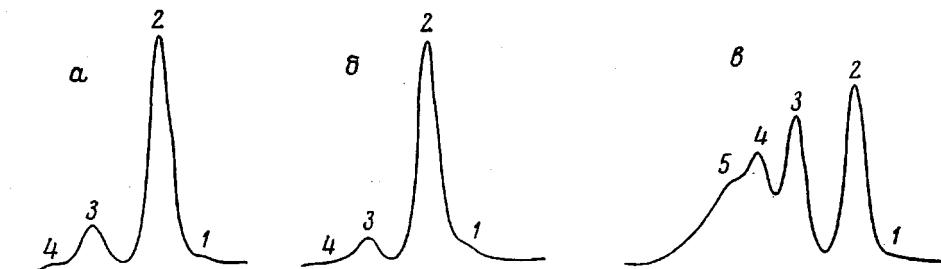


Рис. 1. Гель-хроматограммы продуктов реакции ДГЭР+анилин при их мольном соотношении  $-0,183$  (a),  $-0,121$  (b),  $-0,582$  (c):

1 — продукт реакции 1 молекулы ДГЭР и 2 молекул анилина; 2 — 2 ДГЭР + 3 анилина; 3 — 3 ДГЭР + 4 анилина; 4 — 4 ДГЭР + 5 анилина; 5 — 5 ДГЭР + 6 анилина.

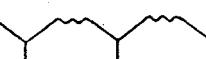
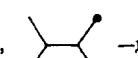
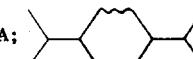
увеличении концентрации вводимой пробы интенсивность всех пиков увеличивается пропорционально весу пробы, т. е. высота пика пропорциональна концентрации соответствующего продукта в навеске. Концентрацию  $i$ -го вещества в пробе ( $g/l$ ) определяли по формуле  $G_i = \alpha h_i$ . При этом коэффициент  $\alpha$  принимали одинаковым для всех веществ. Это предположение оправдано тем, что в использованном методе детектирование осуществляли с помощью дифференциального рефрактометра, т. е. коэффициент  $\alpha$  пропорционален разности рефракций вещества и растворителя. Рассчитанные по аддитивной схеме [11] величины рефракций для продуктов системы ДГЭР+анилин приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для всех веществ разности  $n_p - n_{DГЭ}$  имеют приблизительно одинаковую величину. Подтверждением расчетных данных является совпадение калибровочных кривых для продуктов присоединения к анилину одной и двух молекул ФГЭ.

Для системы ДГЭР+анилин пики продуктов хорошо разделяются, поэтому расчет  $k_2/k_1$  проводили с использованием отношения этих пиков. В случае других систем разделение пиков было неполным, и наблюдалось частичное их перекрывание. Математическая обработка хроматограмм показала, что величины интенсивности пиков можно использовать для расчета концентраций соответствующих веществ. Даже при значительном перекрывании (~70%) поправка в интенсивности не превышала 10%.

Таблица 1  
Рефракции продуктов реакций эпоксидов с аминами

Соединение *	Система	<i>M</i>	<i>n<sub>D</sub></i>	<i>n<sub>D</sub> - n<sub>D<sub>TGF</sub></sub></i>
ТГФ	Растворитель	-	1,4100	-
	ДГЭР + анилин	408	1,4790	0,0690
	То же	723	1,4720	0,0620
	>	1038	1,4694	0,0594
	ФГЭ + МФДА	258	1,4894	0,0794
	То же	408	1,4810	0,0710
	>	558	1,4770	0,0670
	ДГЭР + МФДА	438	1,4680	0,0580
	То же	768	1,4660	0,0560

 — продукт присоединения двух молекул анилина к одной молекуле ДГЭР;  
 — продукт соединения трех молекул анилина и двух молекул ДГЭР и  
 — четырех молекул анилина и трех молекул ДГЭР соответственно;  
 — продукт соединения молекулы МФДА и молекулы ФГЭ (монозамещенный МФДА),  
 —дизамещенный МФДА;  — продукт соединения двух молекул МФДА и одной молекулы ДГЭР и т.д.

Расчет концентраций продуктов реакции ДГЭР+анилин проводили следующим образом. Введены обозначения:  — В и  — С (где В — суммарная концентрация монозамещенного анилина во всех продуктах, С — концентрация серединных звеньев). Кинетические уравнения имеют

вид

$$-\frac{dA}{dt} = 4k_1 A \Theta + 2k_1' A \Theta_1 \quad (1)$$

$$-\frac{dB}{dt} = -4k_1 A \Theta - 2k_1' A \Theta_1 + 2k_2 B \Theta + k_2' B \Theta_1 \quad (2)$$

$$-\frac{dC}{dt} = -2k_2 B \Theta - k_2' B \Theta, \quad (3)$$

где  $\Theta$ ,  $A$  — концентрация ДГЭР и амина,  $\Theta_1$  — концентрация ДГЭР с одной прореагировавшей эпоксигруппой,  $k_1$ ,  $k_1'$ ,  $k_2$  и  $k_2'$  — константы скоростей (произведения истинных констант на  $[OH]$ ) в расчете на одну группу N—H и одну эпоксидную группу для реакций  $A+\Theta$ ,  $A+\Theta_1$ ,  $B+\Theta$  и  $B+\Theta_1$  соответственно. Тот факт, что величина  $k$  меняется по ходу превращения, не существен, так как ниже используются лишь отношения констант. Примем, что  $k_2/k_1=k_2'/k_1'$ , т. е., что относительная реакционная способность групп N—H во вторичном и первичном аминах не изменяется при переходе от диэпоксида к моноэпоксиду.

Тогда

$$\frac{dB}{dA} = -1 + \beta \frac{B}{A} \quad (4)$$

$$\frac{dC}{dA} = -\beta \frac{B}{A} \quad (5)$$

$$2A_0 = 2A + B + 2\Theta_0, \quad (6)$$

где  $\beta=k_2/2k_1$ .

Подстановка  $B/A=u$  позволяет решить уравнение (4)

$$B = \frac{A}{\beta-1} \left[ 1 - \left( \frac{A}{A_0} \right)^{\beta-1} \right] \quad (7)$$

Подставив (7) в (5) и проинтегрировав, получим

$$C = \frac{\beta}{\beta-1} \left( A_0 - A + \frac{1}{\beta} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} - \frac{1}{\beta} A_0 \right) \quad (8)$$

Уравнения (6)–(8) позволяют рассчитать  $[C]/[B]$  для конкретных значений  $A_0$ ,  $\Theta_0$  в зависимости от  $\beta$  и сравнить полученные значения с экспериментальными. Из экспериментальных данных соотношение  $C/B$  можно рассчитать по формуле

$$\frac{C}{B} = \frac{n_2 + 2n_3 + \dots}{2(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)} = \frac{\frac{h_2}{M_2} + \frac{h_3}{M_3} + \dots}{2 \left( \frac{h_1}{M_1} + \frac{h_2}{M_2} + \frac{h_3}{M_3} + \dots \right)}$$

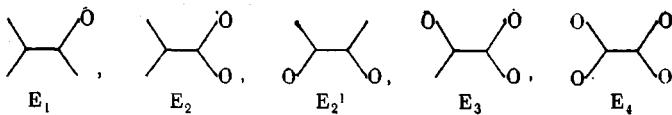
где  $M_i$  — молекулярная масса,  $n_i$ ,  $n_i$  — продукт реакции  $i$  молекул диэпоксида и  $(i+1)$  — молекулы анилина.

В табл. 2 приведены экспериментальные и теоретические данные ( $k_2=0,5 k_1$ ;  $\beta=0,25$ ) для системы ДГЭР+анилин.

Таким образом, экспериментальные данные в случае реакции ДГЭР+анилин хорошо согласуются с расчетом при  $k_2=0,5 k_1$ .

Реакцию ФГЭ+МДФА проводили в блоке при мольных отношениях 1, 2 и 4 и температуре 70° в течение 2 час. В течение указанного времени эпоксидные группы расходуются полностью. Так же как и для реакции ДГЭР+анилин, анализ продуктов реакции осуществляли методом ГПХ. Полученные хроматограммы прореагировавших смесей приведены на рис. 2. При полностью прореагировавшем ФГЭ и использованных соот-

ношениях ФГЭ : МФДА в системе возможно образование следующих продуктов:



где  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  — МФДА,  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{C} \end{array}$  — продукт присоединения к МФДА одной молекулы ФГЭ и т. д.

На основании изменения соотношения величины пиков при увеличении отношения ФГЭ : МФДА пики 2, 3, 4, 5 отнесены к продуктам  $\text{E}_1$ ,  $\text{E}_{(2+2')}$ ,  $\text{E}_3$  и  $\text{E}_4$  соответственно.

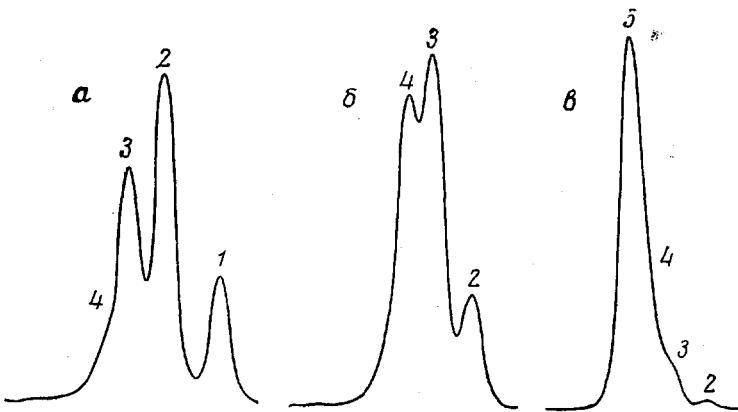


Рис. 2. Гель-хроматограммы продуктов реакции ФГЭ+МФДА при мольном соотношении 1 (а), 2 (б) и 4 (с): 1 — МФДА, 2–5 — продукты реакции, содержащие остатки ФГЭ и МФДА (соответственно) 1 и 1 (2), 2 и 1 (3), 3 и 1 (4), 4 и 1 (5)

Кинетические уравнения, соответствующие реакции ФГЭ с МФДА, имеют вид

$$-\frac{dA}{dt} = 4k_1 A \Theta \quad (1')$$

$$\frac{dE_1}{dt} = 4k_1 A \Theta - (k_2 + 2k_1) E_1 \Theta \quad (2')$$

$$\frac{dE_2}{dt} = k_2 E_1 \Theta - 2k_1 E_2 \Theta \quad (3')$$

$$\frac{dE_2'}{dt} = 2k_1 E_1 \Theta - 2k_2 E_2' \Theta \quad (4')$$

$$\frac{dE_3}{dt} = 2k_2 E_2' \Theta - k_2 E_3 \Theta + 2k_1 E_2 \Theta \quad (5')$$

$$\frac{dE_4}{dt} = k_2 E_3 \Theta \quad (6')$$

Последовательное решение системы уравнений (1')–(6') приводит к следующим выражениям для  $A$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_2'$ ,  $E_3$  и  $E_4$ :

$$A = A_0 e^{-t} \quad (7')$$

$$E_1 = \frac{1}{\beta-1} \left( A - \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} \right) \quad (8')$$

$$E_2 = -2 \frac{\beta-1/2}{\beta-1} A + \frac{1}{\beta-1} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} + 2\sqrt{AA_0} \quad (9)$$

$$E_{2'} = \frac{1}{4} \frac{A}{(\beta-1)^2} - \frac{1}{2} \frac{1}{(\beta-1)^2} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} - \frac{1}{4} \frac{1}{(\beta-1)^2} \frac{A^{2\beta-1}}{A_0^{2\beta-2}} \quad (10)$$

$$E_3 = \frac{2\beta-1}{4(\beta-1)^2(\beta-3/2)} A + \frac{(2\beta-1)}{(\beta-1)^2} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} - \frac{1}{2(\beta-1)^2} \frac{A^{2\beta-1}}{A_0^{2\beta-2}} - \frac{2}{(\beta-3/2)} \frac{A^{\beta-1/2}}{A_0^{\beta-3/2}}, \quad (11)$$

где  $\tau = \int_0^t 4k_1 \Theta dt$ ,  $\beta = k_2/4k_1 + \frac{1}{2}$ ;  $E_4$  можно найти из баланса

$$2\Theta_0 = E_1 + 2E_2 + 2E_{2'} + 3E_3 + 4E_4 \quad (12)$$

Значения  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_{2'}$  и  $E_3$  в конце реакции находятся следующим образом. Уравнение баланса

$$4A_0 = 4A + 3E_1 + 2(E_2 + E_{2'}) + E_3 + 2\Theta_0 \quad (13)$$

после подстановки в него выражений (8')—(11) для  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_{2'}$ ,  $E_3$  переходит в следующее:

$$\begin{aligned} 4A_0 - 2\Theta_0 = & 4A + \frac{3}{\beta-1} A - \frac{3}{\beta-1} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} - 4 \frac{\beta-1/2}{\beta-1} A + \\ & + \frac{2}{\beta-1} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} + 4\sqrt{AA_0} + \frac{1}{2(\beta-1)^2} A - \frac{1}{(\beta-1)^2} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} + \\ & + \frac{1}{2(\beta-1)(\beta-3/2)} A + \frac{2}{\beta-1} \frac{A^\beta}{A_0^{\beta-1}} - \frac{2}{\beta-3/2} \frac{A^{\beta-1/2}}{A_0^{\beta-3/2}}, \end{aligned} \quad (14)$$

где  $A$  — концентрация свободного МФДА в системе после реакции.

Уравнение (14) решали на ЭВМ относительно  $A$  для серии значений  $\beta$  от 0,525 до 3, что соответствует отношению  $k_2/k_1$  в интервале значений 0,1—10. Затем полученные значения  $A$  подставляли в формулы (8')—(11) и определяли отношение

$$\frac{G_{E_4+E_{2'}}}{G_{E_1}} = \frac{(E_2 + E_{2'}) \cdot M_{E_2}}{E_1 \cdot M_{E_1}}$$

( $G_{E_x}$  — весовая доля продукта,  $M_{E_x}$  — молекулярная масса), которое сравнивали с экспериментальными значениями

$$\frac{h_{E_2} + h_{E_{2'}}}{h_{E_1}},$$

где  $h_{E_x}$  — высота пика на хроматограмме.

Ниже приведены экспериментальные и теоретические ( $\beta=0,75$ ) значения отношения  $(G_{E_4+E_{2'}})/G_{E_1}$  при ФГЭ : МФДА = 1 (при этом соотношении пики веществ хорошо разделяются)

$$\frac{G_{E_4+E_{2'}}}{G_{E_1}} = 0,72 \text{ (эксп) и } 0,7 \text{ (теор)}$$

Как видно из приведенных данных, для системы ФГЭ+МФДА отношение  $k_2/k_1$  близко к единице.

Реакцию ДГЭР+МФДА проводили в блоке при мольных соотношениях 0,125; 0,150 и 0,200 и 70° в течение 2 час. За время проведения реак-

Таблица 2

Экспериментальные и теоретические значения С/В для реакции ДГЭР + анилин  
( $A_0$  и  $\varnothing_0$  – исходные мольные концентрации анилина и ДГЭР соответственно)

$A_0$	$\varnothing_0$	$\varnothing_0/A_0$	$(C/B)_{\text{эксп}}$	$(C/B)_{\text{теор}}$ (для $k_2=0,5k_1$ )
8,67	1,04	0,121	0,037	0,036
7,87	1,45	0,183	0,062	0,068

ции эпоксидные группы расходуются полностью. Анализ продуктов реакции осуществляли методом ГПХ. Избыток МФДА откачивали на вакуумной установке.

Хроматограммы продуктов реакции ДГЭР+МФДА приведены на рис. 3. В результате реакции бифункциональных молекул ДГЭР с тетрафункцио-

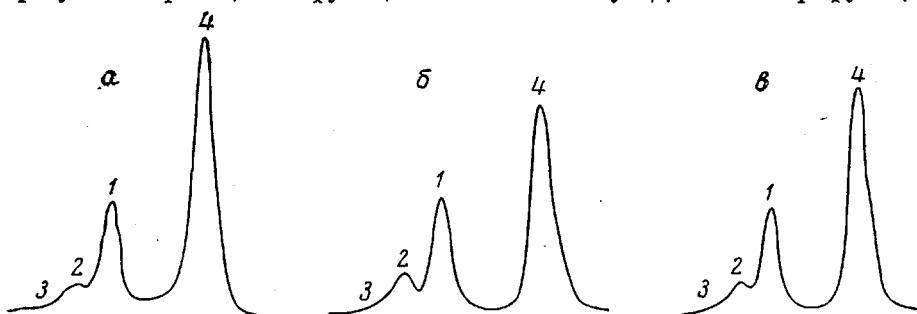
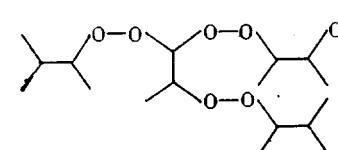
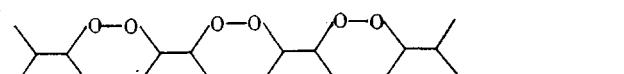
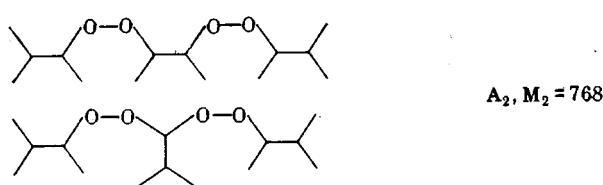
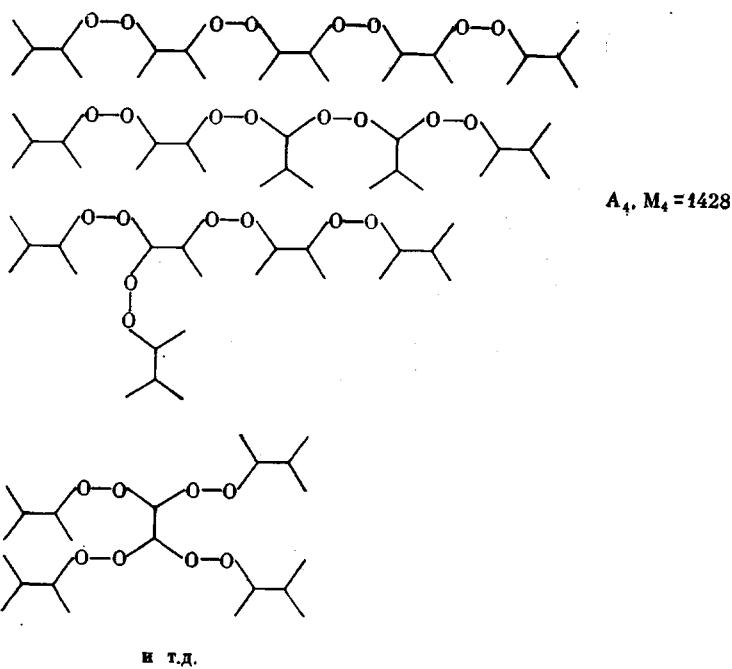


Рис. 3. Гель-хроматограмма прореагировавшей смеси ДГЭР+МФДА при их мольных соотношениях 0,125 (α); 0,150 (β) и 0,200 (γ): 1 – продукт реакции 1 молекулы ДГЭР и 2 молекул МФДА; 2 – 2ДГЭР+3МФДА; 3 – 3ДГЭР+4МФДА; 4 – МФДА

нальными молекулами МФДА происходит образование разветвленных древовидных структур





и т.д.

где — МФДА, — ДГЭР.

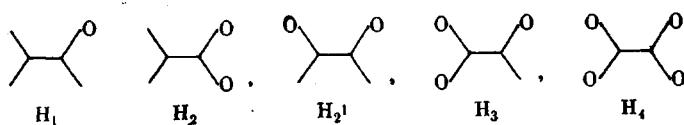
При этом предполагается, что доля циклических продуктов реакции ничтожно мала ввиду большого избытка в системе МФДА. Исходя из этого, было проведено соотнесение пиков ГПХ первым членам ряда структур по мере возрастания их молекулярной массы (рис. 3).

Таблица 3

Теоретические и экспериментальные значения отношений  $A_1/A_2$  и  $A_2/A_3$   
для реакции ДГЭР + МФДА

Отношение	$\Theta_0/A_0$					
	0,2		0,15		0,125	
$h_2/h_1$	$A_1/A_2$	$A_2/A_3$	$A_1/A_2$	$A_2/A_3$	$A_1/A_2$	$A_2/A_3$
0,1	4,9	4,8	6,7	6,6	7,6	7,4
0,5	4,4	4,1	5,8	5,4	7,3	5,7
0,8	4,2	3,8	5,4	4,9	7,2	5,5
1,0	4,3	3,7	5,3	4,4	7	5,2
1,5	3,9	3,4	4,6	3,9	5,5	4,7
10,0	2,1	2	2,45	2,22	3,1	2,9
Эксперимент	4,9	3,6	5,95	5,3	7,5	—

Теоретический расчет продуктов реакции проводили следующим образом. Любой продукт реакции ДГЭР+МФДА можно представить себе образованным из элементарных структур



Концентрации этих структур рассчитывали по уравнениям (8)–(14) при различных соотношениях исходных компонентов для серии значений  $\beta=0,525-3$ , что соответствует отношениям  $k_2/k_1=0,1-10$ . Из полученных концентраций  $[H_1]$ ,  $[H_2]$ ,  $[H_2']$ ,  $[H_3]$ ,  $[H_4]$  определяли вероятности нахождения эпоксидной группы в одном из приведенных выше состояний. Соответственно

$$\alpha_1 = \frac{[H_1]}{\Theta_0}; \alpha_2 = \frac{2[H_2]}{\Theta_0}; \alpha_2' = \frac{2[H_2']}{\Theta_0}; \alpha_3 = \frac{3[H_3]}{\Theta_0}; \alpha_4 = \frac{4[H_4]}{\Theta_0}$$

где  $\Theta_0$  – исходное число эпоксигрупп в системе, множители 1, 2, 3 и 4 указывают на число эпоксигрупп, входящих в данную элементарную структуру. При этом имеем, что вероятность образования  $A_1$  равна  $W=\alpha_1^2$ ; соответственно концентрация  $A_1=B'\alpha_1^2$ . Аналогично для следующих членов ряда имеем

$$A_2=B'[\alpha_1^2\alpha_3+\alpha_1^2\alpha_2] \\ A_3=B'[\alpha_1^2\alpha_3^2+\alpha_1^2\alpha_2\alpha_3+\alpha_1^2\alpha_2^2+\alpha_1^3\alpha_4]$$

$$A_4=B'\alpha_1^2[\alpha_3^3+2\alpha_2\alpha_3^2+2\alpha_2^2\alpha_3+\alpha_2^3+2\alpha_1\alpha_4\alpha_2+ \\ +2\alpha_1\alpha_4\alpha_3+\alpha_1^2\alpha_5]$$

и т. д., где  $B'$  – нормировочный коэффициент, равный  $\Theta_0/2$ .

В табл. 3 приведены теоретические значения  $A_1/A_2$  и  $A_2/A_3$  для исследованных соотношений при серии значений  $k_2/k_1$  и экспериментально измеренные величины.

Анализ показывает, что наилучшее согласие теоретических расчетов с экспериментальными наблюдается для  $k_2/k_1=1\pm 0,5$ .

Было также проведено сравнение экспериментальных и теоретических значений среднечисленной молекулярной массы выделенного после откачки МФДА продукта для мольного соотношения ДГЭР : МФДА = 0,2. Молекулярную массу теоретически рассчитывали по формуле

$$M_n = \frac{M_1 A_1 + M_2 A_2 + M_3 A_3 + M_4 A_4 + \dots + M_m A_m}{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + \dots + A_m}$$

Было оценено, что ошибка пренебрежения высокомолекулярными продуктами реакции составляет 2–3 %.

Экспериментальные значения среднечисленной молекулярной массы определяли методом ИТЭК, а также рассчитывали по формуле

$$M_n = \frac{h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + \dots + h_m}{\left( \frac{h_1}{M_1} + \frac{h_2}{M_2} + \frac{h_3}{M_3} + \frac{h_4}{M_4} + \dots + \frac{h_m}{M_m} \right)}$$

Теоретические и экспериментальные значения молекулярной массы оказались равными:  $M_{\text{теор}}=500$  и  $M_{\text{эксп}}=540$ , т. е. совпадают в пределах точности эксперимента.

Таким образом, отношение констант скоростей реакции NH-связей первичных и вторичных атомов водорода аминогрупп ( $\beta=k_2/k_1$ ) составляет 0,5–1,5, т. е. связи N–H в первичном и вторичном аминах несильно отличаются по своей реакционной способности. Этот факт свидетельствует о том, что уменьшение активности вторичного амина, обусловленное появлением стерических затруднений из-за введения заместителя, компенсируется электродонорным влиянием последнего.

## ЛИТЕРАТУРА

1. N. S. Isaaks, R. E. Parker, J. Chem. Soc., 1960, 3497.
2. H. C. Anderson, SPE Journal, 16, 1241, 1960.
3. H. Tiltsher, E. Staude, Angew. Makromolek. Chem., 10, 97, 1970.
4. H. Tiltsher, Angew. Makromolek. Chem., 25, 1, 1972.
5. Л. Н. Пирожная, Высокомолек. соед., А14, 112, 1972.
6. J. P. Bell, J. Polymer Sci., 8, A-2, 47, 1970.
7. I. Dobas, J. Eichler, Collection, 38, 1033, 1973.
8. A. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тунс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
9. Аналитическая химия полимеров, под ред. Г. Клайна, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.
11. Б. В. Йоффе, Рефрактометрические методы химии, «Химия», 1974.

---

## STUDY OF THE RELATIVE REACTIVITY OF PRIMARY AND SECONDARY AMINO GROUPS OF AROMATIC AMINES

*Kogarko N. S., Topolkaræv V. A., Trofimova G. M., Ivanov V. V.,  
Berlin Al. Al., Novikov D. D., Enikolopyan N. S.*

### Summary

The interaction of aromatic amines (aniline, *meta*-phenylenediamine (MPDA)) with epoxide compounds (phenyl glycidyl ether (PGE) and diglycidyl ether of resorcinol (DGER)) have been studied. The ratio of the rate constants of the addition of the NH-groups of primary and secondary aromatic amines to epoxide has been found. The concentrations of the intermediary products of the reactions of DGER with aniline and PGE with MPDA have been calculated. The molecular mass of the reaction product of DGER with MPDA has been determined.