выделили 7,3 *г* (68%) диэтил-*n*-этилметилфосфоноилоксифенил)фосфита с т. кип. 150—152°/0,1 *тор*, d_4^{20} 1,1607, n_D^{25}, 1,4912. Найдено, %: С 46,56, Н 6,04, Р 17,38. Вычислено, %: С 46,43, Н 6,55, Р 18,43.

Получение олигомеров различной молекулярной массы. К раствору 4,32 *г* *n*-хинона в 50 *мл* абсолютного бензола при перемешивании в атмосфере аргона приливали 100 *мл* бензольного раствора смеси, 6,26 *г* диэтилхлорфосфита и соответственно 2,08; 1,88; и 0,54 и 0,27 *г* диэтилметилфосфонита. Смеси выдерживали при температуре кипения 5 час. Бензол отсасывали на водоструйном насосе. Остаток промывали гексаном. Выход продуктов приведен в таблице. Продукты представляли собой жидкости с увеличивающейся по мере возрастания молекулярной массы олигомера вязкостью и углублением цвета от бесцветного до темно-коричневого.

Определение молекулярных масс олигомеров методом йодометрического титрования. Навески олигомера (0,1 *г*), растворенные в 20 *мл* абсолютного бензола, титровали 0,2%-ным раствором йода в хлороформе, до появления устойчивого окрашивания. Титр раствора йода определяли по результатам титрования триэтилфосфита.

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
16 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Я. А. Левин, И. П. Гозман, Е. Е. Сидорова*, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 173.
2. *Т. Х. Газизов, А. М. Кибардин, И. В. Гороховская, А. Н. Пудовик*, Ж. общ. химии, *48*, 2374, 1978.
3. *Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева*, Ж. общ. химии, *46*, 1974, 1976.

УДК 541(127+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МОСТИКОВЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А.

В последние годы интенсивно ведутся исследования кинетики и механизма образования эпоксидных полимеров из диэпоксидов и диаминов [1—5]. Есть ряд работ [6—9] по изучению структуры и реакционной способности ароматических аминов и практически отсутствуют данные относительно реакционной способности эпоксидных соединений.

В данной работе изложены некоторые результаты, относящиеся главным образом к реакционной способности эпоксидных соединений с мостиковыми заместителями в реакциях с ароматическими диаминами — 2,6-диаминопиридином (ДАП) и *м*-фенилендиамином (*м*-ФДА).

Диглицидиловые эфиры с мостиковыми заместителями, синтезированные в Днепропетровском химико-технологическом институте, очищали переосаждением гептаном из толуольных растворов. После сушки в вакууме до постоянного веса определяли содержание α-эпоксидных групп в переосажденных эпоксидных соединениях с помощью диоксанового метода [10]. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики исследуемых эпоксидных соединений. Анализировали также содержание гидроксильных групп с помощью ИК-спектроскопического метода.

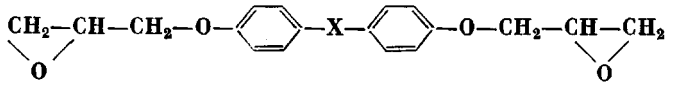
ДАП очищали пропусканием ацетоновых растворов через колонку с окисью алюминия и высаживали гептаном; сушили в вакууме т. пл. 121°; *м*-ФДА очищали сублимированием в инертной атмосфере, т. пл. 64° [11]. Растворитель — сульфолан, очищенный вакуумной перегонкой.

Кинетику процесса исследовали калориметрическим методом на изотермическом микрокалориметре МКС типа Кальве (конструкция ОИХФ АН СССР) в интервале температур 80—120°.

На рис. 1 приведены кинетические кривые при различных исходных концентрациях амина. Все полученные кинетические кривые обрабатывались по уравнению Тиана [12]. Опыты проводились при постоянной

Таблица 1

Физико-химические характеристики исследуемых эпоксидных соединений



X	M	$T_{пл}$, °C	$d^{20°}$, г/см³	Эпоксидное число *
CH_2	312	64–66	1,16	$\frac{26,8}{27,55}$
O	314	80–82	1,20	$\frac{26,8}{27,38}$
S	330	45–46	1,21	$\frac{25,7}{26,1}$
SO_2	362	165–167	1,20	$\frac{23,4}{23,75}$
—	298	150–151	1,11	$\frac{28,2}{28,88}$
C(=O)	326	134–136	1,18	$\frac{25,6}{26,38}$
—N=N—	326	165–167	1,12	$\frac{25,4}{26,4}$

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

концентрации эпоксидных групп 2 *моль/л*, концентрацию амина варьировали от 0,5 до 6 *моль/л*.

Квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации амина означает, что последний выступает и как электрофильный, и как нуклеофильный агент.

Как видно из рис. 2, уравнение соблюдается вполне удовлетворительно. Аналогичная зависимость получена для всех исследованных эпоксидных соединений.

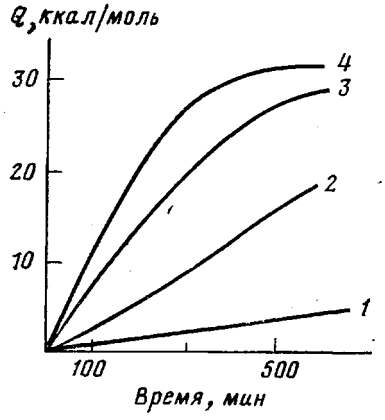


Рис. 1

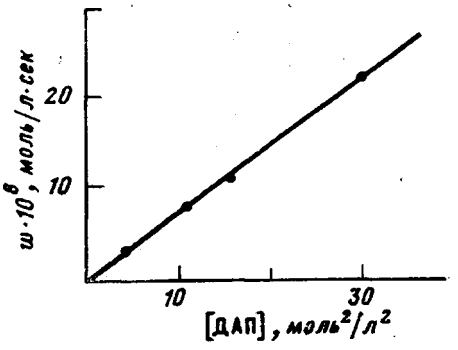


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые процесса отверждения диглицидилового эфира 4,4-диоксидифенилоксида диаминопиридином при 100°

Концентрация эпоксида 2,2 *моль/л*, амина: *1* — 1,1; *2* — 2,3; *3* — 3,3; *4* — 4,4 *моль/л*

Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции отверждения диглицидилового эфира 4,4-диоксидифенилоксида диаминопиридином от квадрата концентрации амина при температуре 100°

Значения некаталитической константы скорости реакции отверждения исследованных диглицидиловых эфиров с мостиковыми заместителями при разных температурах представлены в табл. 2. Как видно, кинетические параметры процесса отверждения эпоксидных мостиковых соединений с обоими исследованными аминами мало отличаются друг от друга.

Таблица 2

Некаталитические константы * скорости процесса отверждения эпоксидных соединений с мостиковыми заместителями под действием ароматических аминов

X	Реакция с ДАП				Реакция с *м*-ФДА			
	$k_1 \cdot 10^7$ ($л^2/моль^2 \cdot сек$) при температуре, °С			E, ккал/моль	$k_2 \cdot 10^6$ ($л^2/моль^2 \cdot сек$) при температуре, °С			E, ккал/моль
	80	100	120		80	100	120	
O	1,4	7,5	23,4	18,9	1,7	6,0	20,0	17,0
S	2,0	10,0	22,4	15,2	2,0	8,2	14,0	14,0
–	1,5	7,4	25,0	20,0	2,2	8,4	23,0	18,3
CH_2	1,3	8,5	20,0	19,5	2,0	7,1	21,4	16,3
SO_2	3,3	11,0	42,0	19,2	3,7	15,0	66,0	18,3
CO	2,1	6,4	30,0	17,8	2,6	8,0	25,1	15,8
N=N	–	9,9	–	–	–	–	–	–

* Ошибка в определении некаталитической константы ±7%.

Сравнение реакционной способности исследованных эпоксидных соединений проводили с помощью уравнения Гаммета [13]

$$\lg (k/k_0) = \rho\delta,$$

где k и k_0 — константы скорости замещенного и незамещенного соединения, δ — является характеристикой электронной природы заместителя и не зависит от строения всей включающей его молекулы, ρ — константа реакционной серии.

В качестве незамещенного соединения, относительно которого проводили расчет, был взят фенилглицидиловый эфир (ФГЭ). Некаталитические константы скорости процесса отверждения ФГЭ с ДАП и *м*-ФДА равны соответственно $1{,}9 \cdot 10^{-6}$ $л^2/моль^2$ $сек$ при 100° и $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ $л^2/моль^2$ $сек$ при 80°.

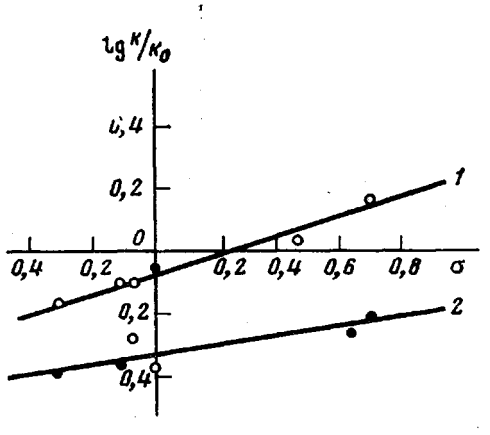


Рис. 3. Корреляция констант скоростей реакции отверждения эпоксидных соединений диаминопиридином (*1*) при 100° и *м*-фенилендиамином при 80° (*2*) с σ-константами Гаммета

Избрав стандартом ФГЭ, мы должны были бы считать заместителем мостиковую группу, соединенную со второй частью симметричной молекулы. Однако вследствие того, что все рассматриваемые мостиковые соединения являются плохими проводниками различных электронных эффектов соединенных с ним групп, в первом приближении можно считать, что весь эффект заместителя связан непосредственно с эффектом мостиковой группы. На основе гипотезы была построена корреляционная зависимость по Гаммету на основе найденных нами значений константы скорости исследованных реакций и σ-констант мостиковых групп, взятых нами из литературных источников [13, 14].

На рис. 3 наблюдается достаточно хорошая прямолинейная зависимость. Тангенс угла наклона равен +0,3 и +0,15.

Статистическая обработка этих данных по методу наименьших квадратов приводит к значениям коэффициента корреляции 0,94 (кривая *1*) и 0,89 (кривая *2*) [15].

Низкое значение константы ρ было получено также Добашем и Эйхлером [16] при исследовании взаимодействия *п*-толилглицидилового эфира с замещенными анилина. Малое значение ρ исследованной реакции указывает на весьма слабую чувствительность относительно реакционного центра к природе мостиковых групп.

Этот вывод в определенной мере можно было ожидать, так как собственно реакционный центр (эпоксидное кольцо) в глицидиловых эфирах отделен от бензольного кольца и связанных с ним заместителей, влияние которых мы хотели проследить, слабопроводящим оксиметиленовым мостиком.

Полученные данные означают, что при выборе режима отверждения новых диглицидиловых эфиров с мостиковыми группами можно в первом приближении с достаточной уверенностью пользоваться данными для известных диглицидных соединений.

Авторы выражают глубокую благодарность Ю. М. Кобельчуку за предоставленные эпоксидные мономеры.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
16 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *Х. А. Арутюнян, А. О. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян,* Докл. АН СССР, *214*, 832, 1974.
2. *Х. А. Арутюнян, Э. А. Джавадян, А. О. Тоноян, С. П. Давтян, Б. А. Розенберг, Н. С. Ениколопян,* Ж. физ. химии, *50*, 2016, 1976.
3. *Б. А. Розенберг,* В сб. Композиционные полимерные материалы, «Наукова думка», 1975, стр. 39.
4. *Н. С. Ениколопян,* Доклады на I Всесоюзной конференции по химии и физикохимии полимеризационных олигомеров, т. 1, Черноголовка, 1977, стр. 87.
5. *Н. С. Веденяпина, В. П. Кузнецова, В. В. Иванов, А. Н. Зеленецкий, Г. В. Ракова, Л. А. Плохоцкая, А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко, Н. С. Ениколопян,* Изв. АН СССР, серия химич., *9*, 1956, 1976.
6. *Л. М. Литвиненко, Р. С. Чешко, А. Д. Гофман,* Ж. общ. химии, *27*, 758, 1957.
7. *Л. М. Литвиненко, С. В. Цукерман, Р. С. Чешко,* Ж. общ. химии, *27*, 1663, 1957.
8. *Л. М. Литвиненко,* Изв. АН СССР, серия химич., *10*, 1737, 1962.
9. *R. M. Zaird, R. E. Parker,* J. Chem. Soc., *83*, 4277, 1961.
10. Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 129.
11. *Х. Ли, К. Невилл,* Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973, стр. 98.
12. *Э. Кальве, А. Прат,* Микрокалориметрия, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. *Ю. А. Жданов, В. М. Минкин,* Корреляционный анализ в органической химии, Изд-во Ростовского ун-та, 1966.
14. *А. Гордон, Р. Форд,* Спутник химика, «Мир», 1976, стр. 168.
15. *К. Доерфель,* Статистика в аналитической химии, «Мир», 1969, стр. 2096.
16. *J. Dobas, J. Eichler,* Collection Czechosl. Chem. Commun, *38*, 3461, 1973.