

УДК 541(64+127):547.422

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОЭТАНОЛАМИНА С ДИГЛИЦИДИЛОВЫМ ЭФИРОМ ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

© 2004 г. А. С. Новиков, Г. М. Цейтлин,
Д. Р. Меджитов, А. Г. Нестерова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 25.02.2004 г.
Принята в печать 03.07.2004 г.

В интервале 35–75°C изучена кинетика взаимодействия диглицидилового эфира дифенилолпропана сmonoэтаноламином. Контроль за ходом реакции осуществлен по изменению содержания эпоксидных (меркуриметрическим методом) и аминогрупп (методом селективного блокирования). Полученные результаты соответствуют уравнению третьего порядка. Математическая модель процесса адекватно описывает изменение концентрации функциональных групп в системе и позволяет рассчитывать константы скорости взаимодействия аминов с эпоксидными соединениями в широком диапазоне температур. Найдено, что отношение констант скорости образования вторичных аминогрупп к третичным в изученном интервале температур составляет 1.8–2.0.

Изучению кинетики и механизма взаимодействия эпоксидных олигомеров с аминами посвящено большое количество работ [1–13]. При исследовании механизма взаимодействия эпоксидных соединений и ароматических аминов было отмечено [7, 10], что гидроксильные группы, имеющиеся в эпоксидном олигомере или образующиеся в результате раскрытия эпоксидного кольца, не принимают участия в реакции при нагревании до 200°C без катализатора. В то же время реакция эпоксидов с алифатическими аминоспиртами изучена недостаточно. Наличие более активной первичной гидроксильной группы уже на начальной стадии процесса делает возможным протекание реакции между эпоксидной и гидроксильной группами при более низкой температуре.

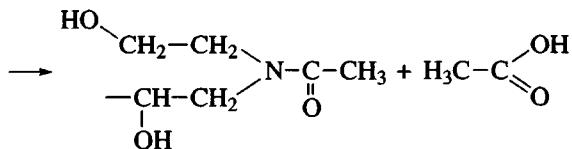
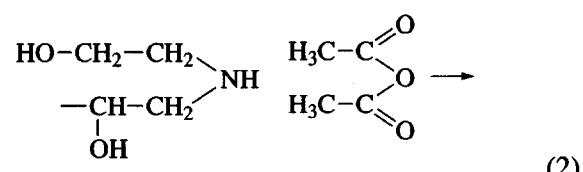
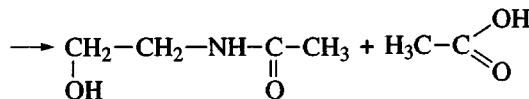
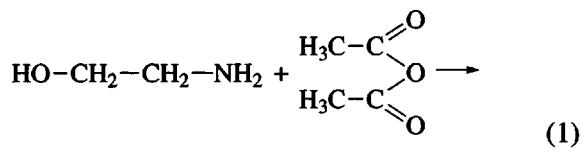
Цель настоящей работы – изучение взаимодействия диглицидилового эфира 4,4'-дифенилолпропана с monoэтаноламином для разработки метода синтеза продукта с регулируемым строением.

E-mail: driver@mnogo.ru (Новиков Алексей Сергеевич).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп [11, 14–16]

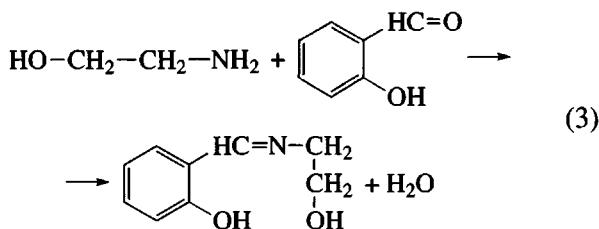
Первую пробу растворяли в смеси этилового спирта и уксусной кислоты, затем добавляли уксусный ангидрид. При этом происходили реакции



Непрореагировавшие третичные аминогруппы определяли потенциометрическим титрованием

0.1 N раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте.

Вторую пробу растворяли в этиловом спирте, затем добавляли салициловый альдегид, при этом образовывалось основание Шиффа по реакции



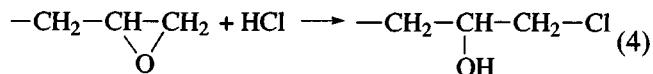
Вторичные и третичные аминогруппы остаются свободными, и их титровали совместно 0.1 N водным раствором соляной кислоты.

Для определения суммарного содержания аминогрупп готовили пробу аналогично первому опыту, но без обработки уксусным ангидрилом. Полученный раствор титровали потенциометрически 0.1 N раствором хлорной кислоты в уксусной.

Содержание первичных аминогрупп определяли как разницу между холостой пробой и пробой, обработанной салициловым альдегидом, вторичных аминогрупп – по разнице между второй и первой пробами.

Определение эпоксидных групп меркуриметрическим методом [16, 17]

В пробу добавляли избыток соляной кислоты, которая взаимодействовала с эпоксидной группой по реакции (4). Избыток кислоты оттитровывали раствором нитрата ртути по реакции (5):



После достижения точки эквивалентности в растворе остаются свободные ионы ртути, которые обнаруживали при помощи индикатора, образующего с ионами ртути соединение с характерной окраской. В качестве стандартного раствора для определения иона хлора применяли водный раствор нитрата ртути; индикатором служил дифенилкарбазон.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетику взаимодействия диглицидилового эфира дифенилолпропана с моноэтаноламином в массе изучали при эквимольном соотношении реагентов в интервале 35–75°C, так как при более высокой температуре образующийся продукт быстро утрачивает растворимость. Изменение содержания первичных, вторичных и третичных аминогрупп и эпоксидных групп представлено на рис. 1.

При допущении, что эпоксидные группы расходуются только на образование вторичных и третичных аминогрупп, и учитывая эквимольность реагентов, концентрацию эпоксидных групп можно представить уравнением

$$c_3 = c_{3_0} - c_b - 2c_t, \quad (6)$$

где c_{3_0} – концентрация эпоксидных групп в начальный момент времени; c_3 , c_b , c_t – соответственно текущие концентрации эпоксидных групп, вторичных и третичных аминогрупп в системе.

Как видно из рис. 2, данные по изменению содержания эпоксидгрупп во времени, полученные титрованием и рассчитанные по уравнению (6), несколько расходятся. Это свидетельствует о незначительном вкладе побочных процессов (доля реакций эпоксидгруппы с гидроксильной и полимеризация по эпоксидным группам мала по отношению к реакции амино- и эпоксидгрупп).

С учетом литературных данных [1–9, 12, 13] нами была предложена тримолекулярная математическая модель взаимодействия диглицидилового эфира дифенилолпропана и моноэтаноламина. За основу взяты следующие кинетические уравнения:

$$r_1 = dc_b/dt = k_1 c_n c_3 c_r - k_2 c_b c_3 c_r \quad (7)$$

$$r_2 = dc_t/dt = k_2 c_b c_3 c_r \quad (8)$$

Здесь c_r и c_n – концентрации гидроксильных групп и первичных аминогрупп в системе; r_1 и r_2 – скорость взаимодействия эпоксидной группы с первичной и вторичной аминогруппами соответственно; k_1 и k_2 – константы скорости образования вторичной и третичной аминогрупп.

Исходя из полученных данных (доля побочных процессов, как было показано, незначительна),

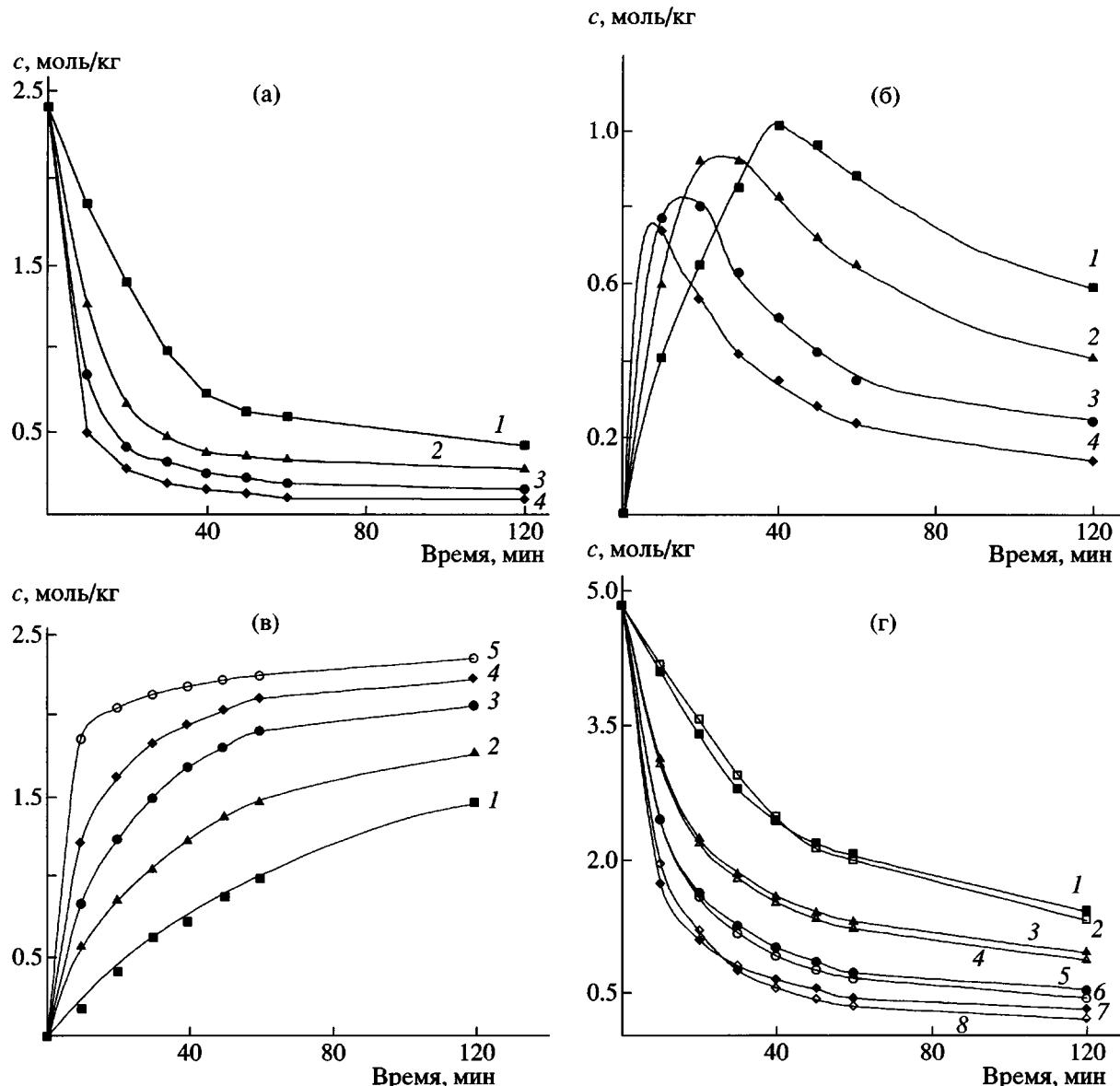


Рис. 1. Изменение концентрации первичных (а), вторичных (б), третичных аминогрупп (в), а также эпоксидных аминогрупп (г) в ходе взаимодействия диглицидилового эфира дифенилолпропана иmonoэтаноламина при различных температурах. а–в: $T = 35$ (1), 45 (2), 55 (3), 65 (4) и 75°C (5); г: $T = 35$ (1, 2), 45 (3, 4), 55 (5, 6) и 65°C (7, 8); 1, 3, 5, 7 – расчет, 2, 4, 6, 8 – эксперимент.

концентрация гидроксильных групп в системе определяется содержанием моноэтаноламина, имеющего первичные гидроксили ($c_{r_1} = c_{A_0}$), и образованием вторичных гидроксилов в ходе основной реакции взаимодействия амина и эпоксида ($c_{r_2} = c_B + 2c_T$):

$$c_r = c_{r_1} + c_{r_2} = c_{A_0} + c_B + 2c_T \quad (9)$$

Суммарная концентрация аминогрупп c_{A_0} выражается уравнением

$$c_{A_0} = c_n + c_B + c_T \quad (10)$$

Методом наименьшего среднеквадратичного отклонения по полученным экспериментальным данным с помощью уравнений (6)–(9) были определены константы скорости образования аминогрупп (табл. 1). Найдено, что отношение констант скорости образования вторичных аминогрупп к третичным для указанного температурного интервала составляет 1.8–2.0.

Из рис. 2 следует, что для изученного нами процесса наблюдается хорошее соответствие данных, полученных как экспериментально, так и расчетным путем. Из температурной зависимос-

Таблица 1. Значения констант скорости образования вторичных и третичных аминогрупп при различных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$
	кг ² /моль ² с	
35	0.251	0.136
45	0.484	0.250
55	0.959	0.485
65	1.945	0.977

Таблица 2. Прочностные характеристики отверждённых покрытий

Отвердитель	Темпера- турата отверж- дения, °C	Время отверж- дения, ч	Прочность пленки при изгибе, мм [18]	Адгезионная прочность по методу решетчатых надрезов, балл [18]	Ударная прочность на приборе У-1, см [18]	Относительная твёрдость покрытия по маятниковому прибору М-3 [18]
2,4-Толуилендиизоцианат	50	2.45	1	1	100	0.58
Гексаметилендиизоцианат	50	2.45	1	1	100	0.5

ти скорости реакции определены энергии активации процесса взаимодействия диглицидилового эфира дифенилолпропана иmonoэтаноламина. Значения энергий активации образования вторичных и третичных аминогрупп составляют соответственно 57.7 ± 3.5 и 55.4 ± 3.5 кДж/моль.

В результате проведенной работы были получены высокомолекулярные продукты на основе бисфенола А иmonoэтаноламина, хорошо растворимые в полярных органических растворителях (таких, как ДМФА и N-метилпирролидон). Конечный продукт реакции представляет собой высокомолекулярный полимер линейного строения с $M = (4\text{--}7) \times 10^4$, узким ММР (1.3–1.6) и большим содержанием функциональных гидроксильных и третичных аминогрупп.

Покрытие на основе полученного полимера, отверженного дизоцианатами (2,4-толуилендиизоцианат, гексаметилендиизоцианат), обладает высокими прочностными характеристиками, представленными в табл. 2.

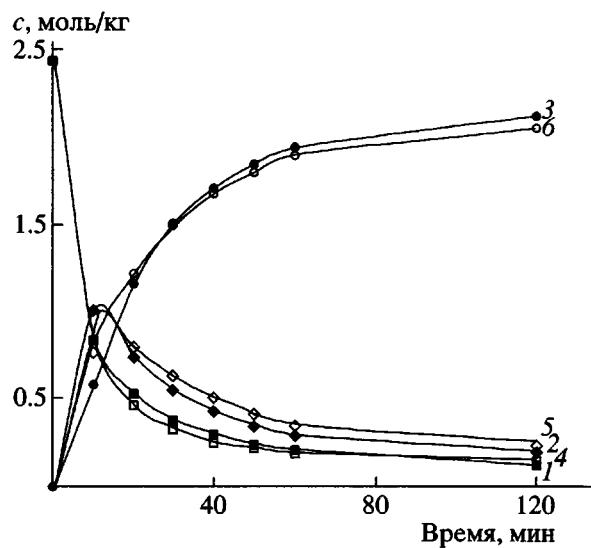


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные данные по изменению содержания первичных (1, 4), вторичных (2, 5), третичных аминогрупп (3, 6) при взаимодействии диглицидилового эфира дифенилолпропана иmonoэтаноламина при 55°C. 1–3 – теория, 4–6 – эксперимент.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parker R.E., Isaacs N.S. // Chem. Rev. 1959. V. 50. № 4. P. 737.
 2. Shechter Z., Wynstra J., Kurkiy R.P. // Ind. Eng. Chem. 1956. V. 48. № 1. P. 94.
 3. Smith J.T. // Polymer. 1962. V. 2. № 1. P. 95.
 4. Olcese T., Spelta O., Vargan S. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1975. V. 53. P. 111.
 5. Horie K., Hiura H., Sawade M. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 6. P. 1357.

6. Dusek K., Bleha M., Lunak S. // J. Polym. Sci. Polym. Symp. 1977. V. 15. № 10. P. 2393.
7. Жорина Л.А., Кнуянц М.И., Владимицов Л.В., Зеленецкий А.Н., Иванов В.В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1310.
8. Barton J.M. // Adv. Polym. Sci. 1985. V. 72. P. 603.
9. Rosenberg B.A. // Adv. Polym. Sci. 1986. V. 75. P. 750.
10. Жорина Л.А., Кнуянц М.И., Нечволовадова Е.М., Владимицов Л.В., Зеленецкий А.Н., Прут Э.В., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 11. С. 811.
11. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984.
12. Schmid R., Sapunov V.N. Non-formal Kinetics. Wienheim: Verlag Chemie, 1982.
13. Владимицов Л.В., Артеменко С.А., Иванов В.В., Зеленецкий А.Н., Олейник Э.Ф., Саламатина О.Б. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 1. С. 225.
14. Крешков А.П., Быкова Л.Н., Казарян Н.А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967.
15. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971.
16. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1971.
17. Ляликов Ю.С., Клячко Ю.А. Теоретические основы современного качественного анализа. М.: Химия, 1978.
18. Карякина М.И. Испытания лакокрасочных материалов и покрытий. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1988.

Kinetics of the Reaction Between Monoethanolamine and Diglycidyl Ether of Diphenylopropane

A. S. Novikov, G. M. Tseitlin, D. R. Medzhitov, and A. G. Nesterova

*Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia*

Abstract—Kinetics of the reaction between monoethanolamine and diglycidyl ether of diphenylopropane was studied in the temperature range of 35–75°C. The reaction process was monitored by measuring the amount of epoxy and amino groups by mercurimetry and selective protection, respectively. The results obtained corresponded to the rate equation for a third-order reaction. A mathematical model proposed for the process adequately described variations in the concentrations of the functional groups in the system and made it possible to calculate the rate constants for the interaction between amines and epoxy compounds in a wide temperature range. The ratio between the rate constants for the formation of secondary and tertiary amino groups was found to be 1.8–2.0 over the the temperature range examined.