

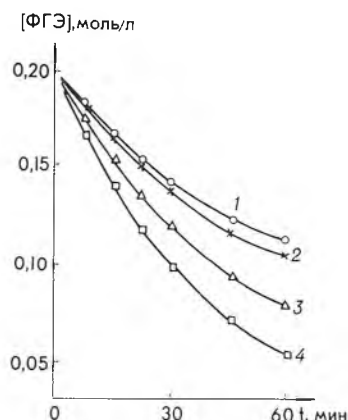
Степень превращения ФГЭ за 30 мин при взаимодействии с аминотитанатами (I, II); N — метиламиноэтанолом (III), метиловым эфиром N-метиламиноэтанола в изо-пропиловом спирте *

t, °C	Степень превращения ФГЭ, %				
	I	II	<chem>CH3NH-CH2-CH(OH)-</chem>	<chem>CH3NH-CH2-CH(OCH3)-</chem>	<chem>CH3NH-CH2-CH(OCH3)- + Ti(Oi-C3H7)4</chem>
50	18	24	43	—	—
70	30	44	56	52	33

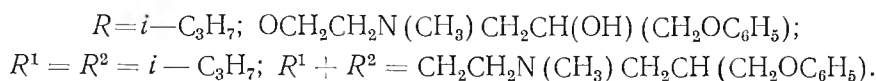
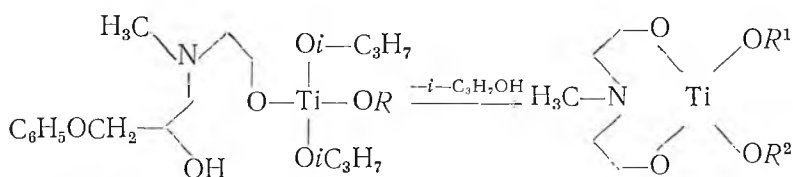
* Начальная концентрация ФГЭ — 0,2 моль/л.

дизамещенного аминотитаната (II). Приведенное суждение подтверждается также данными по кинетике превращения ФГЭ в реакции с метиловым эфиром аминоспирта (III) в присутствии 1 эквивалента тетраизопропилтитаната, химически с ним не взаимодействующего, но образующего с ним, как и с другими алифатическими аминами [5], ассоциаты; введение тетраизопропилтитаната заметно снижает реакционную способность аминоэфира (см. рисунок).

В ходе реакции ФГЭ с аминотитанатами (I, II) (эквивалентное соотношение ФГЭ и аминогрупп титаната) в кипящем бензоле или толуоле с последующим удалением растворителя образуются продукты, в ИК спектрах которых регистрировалось весьма слабое поглощение в области 3400 см^{-1} , характеризующее колебания гидроксильных групп, а в отогнанном растворителе был обнаружен изопрпиловый спирт. ПМР спектр продукта, полученного из монозамещенного аминотитаната (I), содержал дублет метильных групп изопрпиловых остатков ($\delta 1,2$ м. д.), соотношение интегральной интенсивности которого с интегральной интенсивностью сигнала протонов фенильной группы в области $7,2$ м. д. дало соотношение протонов $12 : 5$, указывающее на наличие лишь двух изопрпокси групп. В случае дизамещенного аминотитаната (II) ПМР спектр конечного продукта показал практически полное отсутствие изопрпиловых групп. Можно предположить, что взаимодействие аминотитанатов (I, II) с ФГЭ в указанных условиях включает наряду с аминлизом эпоксидных групп параллельное протекание переэтерификации титаната за счет образующихся гидроксильных групп.



Кинетические кривые расхода ФГЭ в реакциях с аминотитанатом (I) (1); аминотитанатом (II) (3); метиловым эфиром N-метиламиноэтанола в присутствии 1 экв. $Ti(Oi-C_3H_7)_4$ (2) в растворе изопрпилового спирта при 70°C



Процесс переэтерификации, очевидно, может протекать как внутри- (см. схему), так и межмолекулярно, что должно вести к образованию

олигомерных продуктов. Действительно, гель-хроматографический анализ в обоих случаях подтвердил наличие олигомерной фракции с молекулярной массой 1000—1500.

Таким образом, аминзамещенные алкилтитанатные аппреты могут участвовать в процессе отверждения ЭС за счет раскрытия эпоксициклов аминными функциями титаната. В то же время переэтерификация титаната гидроксильными группировками, образующимися в процессе реакции, обеспечивает возможность дополнительной сшивки олигомерных цепей между собой и химическое связывание их с наполнителем, что должно вести к появлению новых положительных качеств наполненного эпоксидного материала.

Экспериментальная часть

ИК спектры соединений записаны в бензоле на спектрофотометре Specord IR75. ПМР спектры получены на спектрометре Tesla BS467 (60 Мгц). Образцы представляли собой 10 %-ные растворы в дейтеро-хлороформе, внутренний стандарт — ТМС.

Во всех реакциях использовались свежеперегнанный ФГЭ и свежеприготовленные образцы аминзамещенных титанатов (I, II), синтезированных по методике [3]. Исследование кинетики взаимодействия проводили в термостатируемой трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и устройством для отбора проб. Концентрация ФГЭ во всех опытах составляла 0,2 моль/л, концентрация аминсоединения определялась из условия эквивалентного соотношения между эпоксидными и аминогруппами. За ходом реакции следили путем количественного определения эпоксидных групп ФГЭ титрованием раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте [6].

Гель-хроматографический анализ проводили в колонке, заполненной Sephadex LH20, элюент — хлороформ. Детектирование осуществлялось по изменению показателя преломления раствора на интерферометре ИТР-2. Калибровочная кривая для определения молекулярных масс строилась с использованием образцов стандартных полиэтиленгликолей.

Список литературы

1. Monte S. J., Sugeran G., Sharpe P. D. // Proc. 24th Int. Wire and Cable Symp. Cherry Hill. 1975. P. 300.
2. Sugeran G., Monte S. J. Ind. vernice. 1977. V. 31. P. 2.
3. Bhagara P. C., Gupta V. D., Mehrotra R. C. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. B. 403. S. 337.
4. Суворов А. А., Суворова А. И., Дульцева Л. Д., Кознева М. А., Ежова Н. Ю., Логинова Е. Ф. // Высокомолекулярное соединение. 1978. Т. А20. С. 2592.
5. Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. М., 1969. С. 88.
6. Analytical chemistry of polymers. Ed. Kleine G. M. N. Y. 1959. V. 12. Part 1. P. 133.

УДК 546.185,831 : 536.666

А. А. РАГОЙША, В. Ф. ТИКАВЫЙ

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБМЕНА КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА АМОРФНОМ ФОСФАТЕ ЦИРКОНИЯ

Дифференциальная энтальпия ΔH является одной из наиболее информативных характеристик ионообменного процесса, поскольку эта величина позволяет судить об энергетических эффектах, сопровождающих каждую из стадий замещения ионов в сорбенте. Возможны два способа экспериментального определения ΔH : проведение прямых калориметрических исследований и расчет по уравнению изобары Вант-Гоффа:

$$\Delta H = -R[\partial \ln \tilde{K} / \partial (1/T)]_{p, c}, \quad (1)$$