УДК 547.821.2:547.717:[678.044.8+547.431.2]

К.Е. Варлан, Е.Ю. Нестерова,. Д.В. Сердюк, И.В. Саламаха, А.С. Пугачова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОПИРИДИНОВ С ЭПОКСИДИРОВАННЫМ ОЛИГОЭПИХЛОРГИДРИНОМ

Днепропетровский национальный университет им. Олеся Гончара

Методом потенциометрического титрования в среде этанола исследованы процессы взаимодействия фенилглицидилового эфира и эпоксидированного олигоэпихлоргидрина с некоторыми аминопроизводными пиридина. Проведен количественный анализ вклада химических реакций с участием различных функциональных групп в процесс структурирования исследуемых реакционных смесей.

Введение

Практическое значение эпоксидов во многом обусловлено реакционной способностью оксиранового цикла по отношению к нуклеофильным агентам [1], а, следовательно, возможностью широкого выбора отвердителей с учетом комплекса требований к конечному изделию. Области применения эпоксидных материалов общеизвестны, а в ряде случаев — безальтернативны [2]. Благодаря уникальному сочетанию технологических и эксплуатационных свойств, особой областью их использования является ракетная техника. Композиционные материалы на основе эпоксидных связующих применяют при изготовлении конструкционных элементов корпусов и двигателей ракет [3], теплозащитных покрытий в камерах ракетных двигателей [4]. Эпоксидные смолы используют в качестве компонентов защитных промежуточных слоев и крепежных составов в твердотопливных ракетных двигателях [5—6], бронепокрытий ракетных зарядов [7—9], ингредиентов горюче-связующих смесевых твердых ракетных топлив [9—13], газогенерирующих топлив скважинных аппаратов [14], составов для подушек безопасности [15] и пиротехнических средств [11].

При формовании твердотопливных зарядов на эпоксидсодержащем горюче-связующем процесс отверждения включает стадии удлинения линейных макромолекулярных структур по концевым эпоксидным группам и последующего образования сетчатых структур [16]. Путем подбора состава топливной смеси и температурно-временного режима формования возможно, с одной стороны, управлять процессом структурообразования, а с другой — регулировать физико-механические, теплофизические характеристики изделия, а также придавать ему различные специфические свойства. В связи с этим представляют интерес эпоксидсодержащие составы, имеющие функциональные группы различной химической активности.

Среди широкого ассортимента промышленных эпоксидных смол известны марки с отличающимися по активности эпоксидными группами, а также содержащие другие реакционноспособные функции [17,18]. К таким «гетерофункциональным» эпоксидным соединениям можно отнести и наиболее распространенные эпоксидиановые смолы с вторичными гидроксильными группами в структуре. Гидроксилы принимают участие в структурообразовании при отверждении ангидридами карбоновых кислот [2], или в сочетании с изоцианатами [7,16,19]. Последний вариант получил распространение в технологии твердых ракетных топлив. Из других известных гетерофункциональных эпоксидных смол, по мнению авторов, определенный интерес представляют продукты на основе олигоэпихлоргидринов, имеющие в молекулярной структуре концевые эпоксидные, а также боковые спиртовые и хлорметильные группы (известные под марками Э-181 и УП 655). Они используются в качестве активных разбавителей в производстве клеев, герметиков [17], стеклопластиков [20]. Такие смолы предложены в качестве компонентов горюче-связующих смесевых ракетных твердых топлив [21] и бронепокрытий ракетных зарядов [7]. Некоторые продукты химической модификации полиэпихлоргидрина рассматриваются как энергетическая основа твердых ракетных топлив в качестве заменителей нитратов целлюлозы [19] или энергонасыщенных компонентов горюче-связующих [22,23].

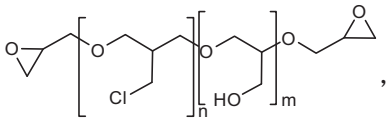
Среди отвердителей эпоксидных смол извест-

© К.Е. Варлан, Е.Ю. Нестерова,. Д.В. Сердюк, И.В. Саламаха, А.С. Пугачова, 2012

ны различные соединения, сочетающие в химической структуре азотсодержащие гетероциклы с амино- и амидными фрагментами, как, например, полиаминоимидазолиновые смолы [2,8], аминотриазолы [24]. Имеются сведения о достаточной активности аминопроизводных пиридина при раскрытии эпоксидных циклов [10,25,26]. Как отвердители эпоксидов-аналогов Э-181 и УП-655, производные пиридина интересны тем, что кроме раскрытия эпоксидных циклов, возможно протекание алкилирования пиридинового азота боковыми хлорметильными группами цепи, как это имеет место при образовании интерполимерных комплексов из поливинилпиридина и полиэпихлоргидрина [18] При соответствующем подборе производных пиридина и условий отверждения представляется возможным эффективное регулирование процесса структурообразования в системе эпоксидированный олигоэпихлоргидрин – производное пиридина за счет разных скоростей раскрытия эпоксидного цикла и алкилирования пиридинового азота. С целью оценки правомерности такого подхода исследованы модельные реакционные системы, представляющие собой эквивалентные смеси эпоксидных и пиридиновых производных.

Экспериментальная часть

В качестве эпоксидных производных использовались фенилглицидиловый эфир (ФГЭ) и эпоксидированный олигоэпихлоргидрин (ЭОХ)– аналог смолы Э-181. По результатам анализа на содержание эпоксидных, гидроксильных групп и ковалентного хлора, для этого олигомера можно предложить такую структуру



,

где n≈2,4; m≈2,8.

Из производных пиридина для исследования были выбраны 2-аминопиридин (2-АП), 2,6-диметил-3,5-диаминопиридин (ДАП) и никотиновая кислота (НК). Аналитический контроль исследуемых реакционных смесей осуществлялся методом неводного потенциометрического титрования. Ранее на примере подобных реакционных систем показано [21], что данная методика позволяет одновременно определять в анализируемой пробе содержание эпоксидных, основных и кислотных групп.

Системы производное пиридина – ФГЭ исследовали в виде спиртовых растворов в 95%-ном этаноле с концентрацией каждого компонента 0,12 моль/л при температуре 24±0,5^{0}С. Степень конверсии эпоксидных групп в системах с 2-АП и ДАП оценивали по разности значений на потенциометрических кривых точки эквивалентности холостой пробы и 2-й точки эквивалентности, отвечающей концу титрования хлоргидратов в анализируемой пробе. В пробах с НК количественные изменения определяли по участку кривой, соответствующему титрованию карбоксильной группы.

Обсуждение результатов

Наблюдаемые скорости исчезновения эпоксидных групп в системе производное пиридина – ФГЭ (рис. 1) симбатны значениям показателя константы ионизации (pK_a) производных пиридина в этаноле. Такая зависимость реакционной способности соединений от значений их pK_a отмечалась ранее [21]. Значения pK_a в среде этанола для исследуемых объектов в литературе найдены не были, поэтому мы ориентировались на собственные результаты (таблица), полученные для спиртовых растворов с концентрацией $5\cdot10^{-3}$ моль/л.

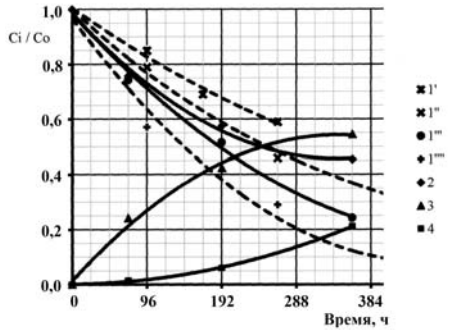


Рис. 1. Зависимость относительного содержания функциональных групп от времени реакции ФГЭ с производными пиридина в спиртовых растворах: эпоксидных: 1' – в смеси с НК (1:1 мол); 1'' – в смеси с ДАП (1:0,5 мол); 1''' – в смеси с 2-АП (1:1 мол); 1'''' – в смеси с ДАП (1:1 мол); функциональных групп в смеси с 2-АП: 2 – пиридиновых незамещенных; 3 – амидиновых; 4 – амидиновых, принявших участие в раскрытии эпоксидных групп; C_i – текущая концентрация функциональных групп; C_0 – начальная концентрация ФГЭ

Значения pK_a некоторых производных пиридина

№	Вещество	pK_a* (этанол)	pK_a (вода)
1	2-Аминопиридин (2-АП)	5,15	7,2 [27]
2	2,6-Диметил-3,5-диаминопиридин (ДАП)	7,0	
3	Никотиновая кислота (НК)	2,75; 5,45	3,75 [28]
4	2,6-Диметил-5-аминоникотиновая кислота	4,4; 7,85	

Примечание: * – для соединений № 3 и № 4 первое значение pK_a следует отнести к протонированной форме пиридинового азота, а второе значение – к карбоксильной группе. Для остальных соединений – к протонированной форме пиридинового азота

Участки кривых, отвечающие титрованию пиридинового азота в ДАП и НК, с увеличением степени конверсии оставались практически неизменными. В то же время в реакционной смеси ФГЭ – 2-АП наблюдались характерные изменения. Анализ семейства потенциометрических кривых титрования, полученных при исследовании этой системы (рис. 2) показывает, что по мере превращения эпоксидных групп снижается концентрация пиридиновой азотной функции, вместе с тем возникает функциональная система, имеющая высокую основность ($pK_a \approx 11$). При этом суммарная концентрация обеих функций остается практически неизменной.

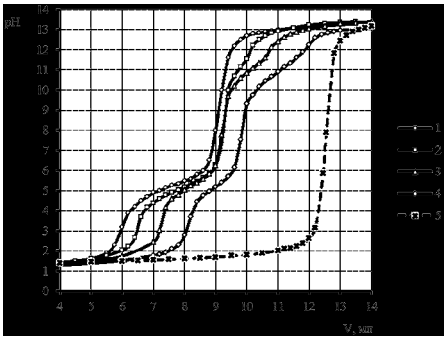
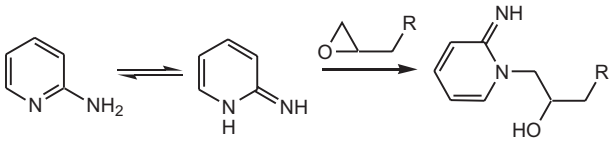


Рис. 2. Потенциометрические кривые титрования проб смеси ФГЭ – 2-АП: 1 – после смешения; 2 – через 72 ч; 3 – через 192 ч; 4 – через 360 ч; 5 – холостая проба

Причина наблюдаемых характерных изменений в смеси ФГЭ – 2-АП, повидимому, связана с наличием аминно-иминной таутомерии в ряду 2-аминопиридина [10], что может приводить к раскрытию эпоксидной группы таутомерной иминной формой по схеме:



А

Продукты раскрытия структуры А, содержат в молекуле гетероциклический амидиновый фрагмент и являются сильными органическими основаниями, которым, вероятно, на потенциометрической кривой титрования смеси ФГЭ – 2-АП отвечает наклонный участок в интервале значений pH 10–12. Иминогруппы, по-видимому, также принимают участие в раскрытии эпоксидных циклов, о чем свидетельствует нарастающее опережение степени конверсии эпоксигрупп относительно степени превращения пиридиновых азотов. Поэтому можно допустить, что при определенных условиях 2-АП в реакции с эпоксидными соединениям может вести себя как бифункциональное соединение.

Взаимодействие ЭОХ с производными пиридина исследовали на примере смесей с 2-АП и ДАП. Такой выбор обусловлен их высокой реакционной способностью и растворимостью данных пиридинов в ЭОХ в широком интервале соотношений. Исследование реакционных систем проводили без использования растворителей при 100^0С в течение 5 ч. За это время проходила практически полная конверсия эпоксидных групп, и реакционная масса превращалась в твердеющие при охлаждении продукты. Наличие в ЭОХ хлорметильных групп обусловливает характерные особенности протекания процесса его взаимодействия с производными пиридина. В отличие от реакции с ФГЭ, при взаимодействии ДАП с ЭОХ наблюдалось некоторое снижение концентрации способных к протонированию пиридиновых азотных функций, что может быть следствием алкилирования части пиридиновых ядер боковыми хлорметильными группами олигомера. Конфигурация потенциометрических кривых титрования проб ЭОХ – 2-АП (рис. 3) подобна кривым, полученным при исследовании смеси ФГЭ – 2-АП. Вместе с тем, протекание реакций алкилирования амино- и иминогрупп приводит к существенному снижению концентрации определяемых азотных функций и сверхэквивалентному расходу титранта при анализе проб смеси на заключительных стадиях конверсии. Для оценки количественного вклада возможных процессов в смеси ЭОХ – 2-АП с участием всех реакционноспособных функциональных групп, при анализе проб использовалась комбинация методов обратного и прямого потенциометрического титрования. Сопоставление и обработка полученных таким образом кривых (рис. 3), позволяет судить об основных направлениях превращений в исследуемой системе и их количественных соотношениях (рис. 4). На начальных стадиях процесс протекает в основном в направлении раскрытия эпоксидных циклов иминной таутомерной формой 2-АП, о чем свидетельствует эквивалентное пре-

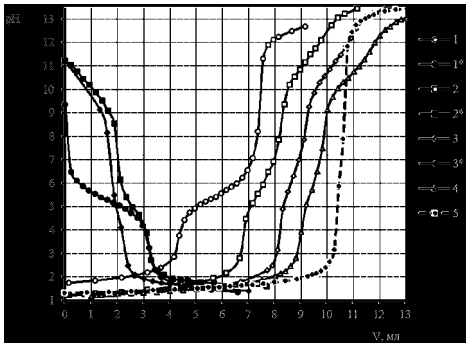
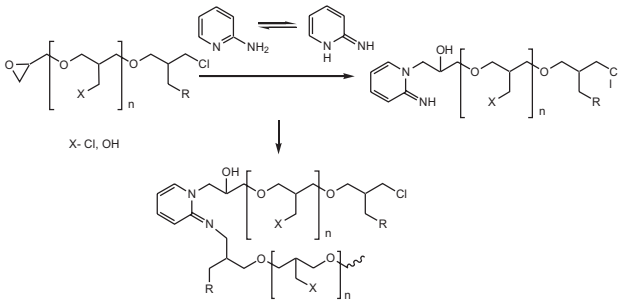


Рис. 3. Потенциометрические кривые титрования проб эквимолярной смеси ЭОХ – 2-АП: 1, 1* – после смешения; 2, 2* – через 1ч; 3, 3* – через 3 ч; 4 – через 5 ч. 5 – холостая проба. 1, 2, 3, 4 – обратное титрование; 1*, 2*, 3* – прямое титрование

вращение среднеосновных свободных пиридиновых функций в сильноосновные амидиновые. Вместе с тем расходование эпоксигрупп опережает превращение пиридиновых функций (80% и 60% соответственно). По-видимому, это связано с участием в раскрытии эпоксидных групп иминных азотов таутомерной формы 2-АП. Дальнейшая конверсия эпоксидных групп замедляется и происходит на фоне незначительного изменения соотношения таутомеров в сторону увеличения иминной формы. Такое развитие процесса обусловлено возрастающим вкладом реакций алкилирования хлорметильными группами ЭОХ иминных функций по схеме:



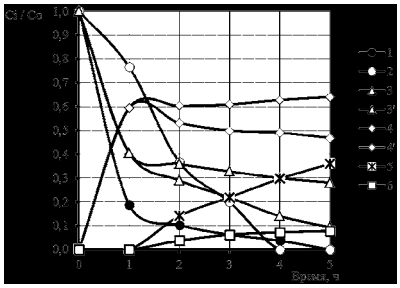


Рис. 4. Зависимость относительного содержания функциональных групп от времени реакции для эквимолярной смеси ЭОХ с производными пиридина: эпоксидных: 1 – в смеси с 2-АП; 2 – в смеси с ДАП; функциональных групп в смеси с 2-АП: 3, 3' – пиридиновых незамещенных; 4, 4' – амидиновых; 5 – хлоргидрированных; 6 – кватернизованных (3, 4 – прямое титрование, 3', 4' – обратное титрование). Ci – текущая концентрация функциональных групп; Co – начальная концентрация ЭОХ и производного пиридина

При этом, повидимому, образуются хлоргидраты пиридина, что количественно подтверждается возрастающей разностью основных функций, определяемых в пробах прямым и обратным титрованием, а также – превышением количества титранта до точки эквивалентности по сравнению с холостой пробой. Некоторое снижение общего количества способных образовывать хлоргидраты азотных функций следует отнести к образованию в результате алкилирования четвертичных аммониевых солей.

На всех анализируемых стадиях превращения систем «ЭОХ – производное пиридина» реакционные смеси сохраняли легкоплавкость и растворимость в спирте без заметных количеств гель-фракции. Это свидетельствует о том, что вплоть до полного раскрытия эпоксидных групп продукты представляют собой не сшитые линейные или разветвленные полимерные структуры, пригодные к переработке известными технологическими приемами.

Дальнейшая термообработка эквимолярных смесей ЭОХ с ДАП и 2-АП при 120–130^{0}С в течение 3–4 ч приводила к получению неплавких и нерастворимых хрупких продуктов. Полученные после термообработки материалы отличались достаточно высокой набухаемостью в воде, спирте и ДМФА и отсутствием набухания в ацетоне. В водной среде они обладают ионообменной и сорбционной емкостью: нейтрализуют кислотные растворы и обесцвечивают растворы сульфата меди и бихромата калия. Такое поведение свидетельствует о наличии в структурах отвержденных продуктов ионогенных центров, что позволяет рассматривать данные системы как перспективные компоненты связующих для композиционных материалов с особыми свойствами (различные виды проводимости, антистатические и сорбционные свойства). С учетом [26], продукт на основе ЭОХ и 2-АП представляет интерес как материал с высокими сорбционными свойствами по отношению к тяжелым металлам.

Выводы

Таким образом, показано, что в реакционной смеси «эпоксидированный олигоэпихлоргидрин – аминопиридин» на начальных стадиях процесса превалируют реакции раскрытия эпоксидных циклов; на заключительных стадиях процесса ощутимую роль играют реакции алкилирования. Возможность управления процессом структурообразования в данной системе обеспечивается путем подбора соответствующего температурно-временного режима, позволяющего проводить последовательную активизацию реакций с участием различных функциональных групп.

Реакционная масса сохраняет необходимые для переработки технологические свойства вплоть до полного исчерпания эпоксидных групп, а пространственное структурирование массы происходит за счет образования ионогенных центров в качестве узлов трехмерной структуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nucleophilic* ring opening of 1,2-epoxides in aqueous medium / D. Amantini, F. Fringuelli, O. Piermatti ets. // Arkivoc. – ARKAT USA, Inc. – 2002. – P.293-311.

2. *Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В.* Эпоксидные полимеры и композиции. – М.: Химия, 1982. – 232 с.

3. *Буланов И.М., Воробей В.В.* Технология ракетных

и аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: учеб. для вузов.— М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1998. — 516 с.

4. *Фахрутдинов И.Х., Котельников А.В.* Конструкция и проектирование ракетных двигателей твердого топлива: учебн. для машиностроит. вузов. — М.: Машиностроение, 1987. — 328 с.

5. *Пат. 4956397 США*, МПК C06B 45/12; C08K 3/00; C08K 9/08; C08L 21/00; C08L 63/00. Insulating liner for solid rocket motor containing vulcanizable elastomer and a bond promoter which is a novolac epoxy or a resole treated cellulose / Rogowski Gregory S., Davidson Thomas F., Ludlow Timothy (США); US Air Force (США). — № 0381541; Заявл. 17.07.1989; Опубл. 11.09.1990. — 4 с.

6. *Пат. 5056405 США*, МПК C06B 45/12; F02K 9/34. Propellant-to-inhibitor bonding system / Davidson Thomas F., Sullivan Evester (США); US Navy (США). — № 0621256; Заявл. 30.11.1990; Опубл. 15.10.1991. — 3 с.

7. *Пат. 2275521 РФ*, МПК F 02 K 9/10; C 06 B 21/00. Заряд баллиститного твердого ракетного топлива / В.Ф. Козлов, Н.И. Сидорова, В.Ф. Волков и др. (РФ); ФГУП «ФЦДТ «Союз» (РФ). — №2004132068/06; Заявл. 03.11.2004; Опубл. 27.04.2006. — Бюл. № 12. — 9 с.

8. *Пат. 2330832 РФ*, МПК C06B 45/00; C06D 5/00; C08L 63/02. Эпоксидная литьевая композиция для бронирования вкладного заряда из смесевого твердого ракетного топлива / Р.Е. Албутова, Ф.С. Красильников, В.Д. Ямпольская и др. (РФ); ФГУП «НИИ полимерных материалов» (РФ). — № 2007103063/04; Заявл. 25.01.2007; Опубл. 10.08.2008. — Бюл. № 22. — 3 с.

9. *Пат. 2377229 РФ*, МПК C06B 45/00; C06D 5/00; C08L 63/02. Эпоксидная литьевая композиция для бронирования вкладного заряда из смесевого твердого ракетного топлива / В.Д. Ямпольская, Р.Е. Албутова, С.Н. Чуланова и др (РФ); ФГУП «НИИ полимерных материалов» (РФ). — № 2007144031/04; Заявл. 27.11.2007; Опубл. 27.12.2009. — Бюл. № 36. — 3 с.

10. *Пат. 950682 Великобритания*, МПК C07D 213/73; C07D 213/74. New nitrophenyl derivatives / Teotino Uberto Maria, Friz Luigi Pola, Steis Giulio, Bella Davide Della; Selvi & C. Lab Bioterapico. — № GB19610023696; Заявл. 30.06.1961: Опубл. 26.02.1964. — 12 с.

11. *Пат. 6230628 США*, МПК C06B 33/04; C06C 15/00. Infrared illumination compositions and articles containing the same / Farnell Patricia L., Broad Russell, Nemiroff Stuart (США); US Army (США). № 0182029; Заявл. 29.10.1998; Опубл. 15.05.2001. — 4 с.

12. *Пат. 3982975 США*, МПК C06B 45/10; C08G 59/68; C08L 63/00. Propellants having improved resistance to oxidative hardening / Elrick Donald E., Gilbert Harry; Hercules Inc. — № 0736929; Заявл. 04.06.1968; Опубл. 28.09.1976. — 3 с.

13. *Пат. 6171530 США*, МПК C06B 21/00; C06B 45/18; C06B 45/24. Process for the manufacture of high performance gun propellants / Haaland Andrew C., Braithwaite Paul C., Hartwell James A., Lott Val D., Rose Michael T. США); Cordant Tech. Inc. (США). № 0028772; Заявл. 24.02.1998; Опубл. 09.01.2001. — 9 с.

14 *Пат. 2182147 РФ*, МКИ C 06 D 5/06; C 06 B 29/22. Газогенерирующее термостойкое топливо для скважинных аппаратов / А.П. Талалаев, Э.Ф. Охрименко, И.В. Панов и др (РФ); ГУП «НИИ полимерных материалов». — №2 000108518/02; Заявл. 05.04.2000; Опубл. 10.05.2002. — 5 с.

15. *Пат. 6009810 США*, МПК C06B 45/10; C06D 5/10. Airbag propellant / Walsh Christine Marie (США); US NAVY (США). — № 0111518; Заявл. 08.07.1998; Опубл. 04.01.2000. — 4 с.

16. *Фиошина М.А., Русин Д.Л.* Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив: Учеб. пособие. — М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. — 316 с.

17. *Бобылев, В.А.* Специальные эпоксидные смолы для клеев и герметиков // Клеи. Герметики. Технологии. — 2005. — № 5. — С.8-11.

18. *Влияние* структурных особенностей на ионную проводимость аммониевых интерполимерных комплексов / О.В. Черваков, Ю.П. Гомза, М.В. Андриянова и др. // Полимерный журн. — 2009. — № 1. — С.37-45.

19. *Цуцуран В. И., Петрухин Н.В., Гусев С.А.* Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив: Учебник.. — М.: МО РФ, 1999. — 332 с.

20. *Туисов А.Г., Белоусов А.М.* Модификация эпоксидного связующего для стеклопластиков активным разбавителем Э181 // Ползуновский вестник. — 2007. — № 4. — С.183-185.

21. *Взаимодействие* эпоксидных соединений с производными фероцена и их ароматическими аналогами / К.Е. Варлан, Е.Ю. Нестерова, Ю.В. Макарова, И.В. Саламаха // Вісник Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хімія. — Д.: Вид-во ДНУ, 2011. — Вип. 17. С.190.

22. *Пат. 1344020 Великобритания*, МПК C06B 45/10; C08F 116/12; C08G 18/50; C08G 18/67; C08G 65/00; C08G 65/325; C08G 65/331; C08G 65/334; C08L 71/02; C09D 163/00. Highly unsaturated polyethers their preparation and utilisation / Shell Int. Research. — № GB1 9650054757; Заявл. 23.12.1965; Опубл. 16.01.1974. — 5 с.

23. *Сарнер С.* Химия ракетных топлив: Пер. с англ. Е.П. Голубкова, В.К. Старкова, В.Н. Шеманиной; Ред. В.А. Ильинский. — М.: Мир, 1969. — 488 с.

24. *Лундин А.Г., Остапкович А.М., Юшкова Е.Ю.* Кинетика отверждения эпоксидных смол аминами // Изв. вузов. Химия и химич. технология. — Издание ИГХТУ, 2005. — Т.48. — Вып.1. — С.28-30.

25. *Conversion* of Vernonia Galamensis oil to pyridinylvernolamides and their antimicrobial activities / M.N. Mbugua, A.O. Yusuf, P.M. Gitu, B.M. Bhatt // Bull. Chem. Soc. Ethiop. — 2007. — Vol.21 — Issue 1. — P.103-110.

26. *vec F., Jehliukovб A.* Reactive polymers, XXXIX. Synthesis of copolymers of glycidyl methacrylate-ethylene dimethacrylate with aminopyridines and their sorption properties // Angew. Makromol. Chem. — 1981. — Vol.99. — Issue 1. — P.11—22.

27. *Джоуль Дж., Миллс К.* Химия гетероциклических соединений. — М.: Мир, 2004. — 130 с.

28. *Джоуль Дж., Смит Г.* Основы химии гетероциклических соединений. — М.: Мир, 1975. — 80 с.

Поступила в редакцию 20.04.2012