

Deutsches Kunststoff-Institut, D 61 Darmstadt

Über die Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Piperazin

Dietrich Braun und Manfred Krauth

(Eingegangen am 21. April 1978)

ZUSAMMENFASSUNG:

Als Modell zur Ausarbeitung einer chemischen Methode zur Netzwerkanalyse von gehärteten Epoxidharzen eignet sich das lineare Polyadditionsprodukt aus Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Piperazin. Durch alkalische Esterhydrolyse des Polymeren erhält man Spaltprodukte, die qualitativ sowie quantitativ bestimmt werden können. Der Einfluß des Mischungsverhältnisses der Reaktionspartner sowie des Zusatzes von verschiedenen Beschleunigern wird diskutiert.

SUMMARY:

The linear polymer from diglycidylester of hexahydrophthalic acid and piperazine is used as a model to develop a chemical method for the network analysis of cured epoxy resins. The splitting products obtained by alkaline hydrolysis of the ester groups in the polymer can be determined. The influence of the monomer feed and of some catalysts is discussed.

1. Einleitung

Die Eigenschaften von vernetzten Polymeren hängen bekanntlich nicht nur von deren chemischem Aufbau, sondern auch ganz wesentlich von der Netzwerkstruktur ab. Wegen der Unlöslichkeit von vernetzten makromolekularen Stoffen eignen sich chemische Methoden in der Regel nur in Sonderfällen zur Charakterisierung von Netzwerken¹. Physikalische Prüfungen erlauben normalerweise nur die Messung der Effekte, die durch die Vernetzung hervorgerufen werden; hieraus können keine oder höchstens indirekte Angaben über die tatsächliche Feinstruktur der Netzwerke abgeleitet werden.

Eine bisher wenig genutzte Möglichkeit zur Analyse von Netzstrukturen bietet jedoch die gezielte Spaltung der Netzbrücken, sofern diese geeignete, chemisch genügend reaktive Gruppierungen enthalten². Dieses Prinzip wurde

bisher noch nicht systematisch auf die Untersuchung von vernetzten Epoxidharzen angewandt.

In Anbetracht der technischen Bedeutung von gehärteten Epoxidharzen ist es daher von besonderem Interesse, Näheres über den Aufbau von makromolekularen Netzwerken aus mehrfunktionellen Epoxiden zu erfahren und quantitative Aussagen über das Ausmaß der Reaktion, d. h. den Umsatz der vorhandenen reaktiven Gruppen und damit über die Vernetzung zu erhalten. In der Praxis genügt es zwar oft, einige physikalische Daten der ausgehärteten Produkte zu kennen (Torsionsmodul, Elastizitätsmodul, dielektrische Eigenschaften, Masseverlust bei thermischer Alterung). Nach neueren Untersuchungen von Eyerer³ kann die Vernetzung von Epoxidharzen auch polarisationsoptisch verfolgt werden. Wertet man jedoch die mit verschiedenen physikalischen Meßmethoden erhaltenen Ergebnisse aus und stellt sie einander gegenüber, so ergeben sich z. T. Widersprüche, die Lüttgert und Bonart⁴ darauf zurückführen, daß während der Vernetzung einige Teilprozesse nebeneinander ablaufen, die von den angewandten Meßverfahren unterschiedlich stark berücksichtigt werden.

Um Netzwerke aus Epoxiden auf chemischem Wege zu untersuchen, müssen sie in kleinere Bruchstücke zerlegt werden, was jedoch mit den herkömmlichen, in der Praxis verwendeten Epoxidharzsystemen nicht möglich ist, da diese meist nicht definiert spaltbar und im ausreagierten Zustand als Duroplaste unlöslich und nur begrenzt quellbar sind. Es schien daher sinnvoll, ein Modell zu konstruieren, das den in der Praxis verwendeten Harzen möglichst ähnlich ist, darüber hinaus aber den Vorteil besitzt, einer chemischen Untersuchung des Molekülaufbaus zugänglich zu sein. Ein derartiges Polymeres kann durch den Einbau von Komponenten mit leicht und eindeutig spaltbaren Gruppen in definierten Positionen des Moleküls erhalten werden. Durch Spaltung der ausgehärteten Harz/Härter-Mischung wird ein Zerlegen des Netzwerkes in kleine Fragmente ermöglicht, die dann mit Hilfe analytischer Methoden charakterisiert werden können.

Bei Verwendung von spaltbaren Härterkomponenten (z. B. durch Einbau einer Azomethingruppe oder einer C=C-Doppelbindung in ein Amin) erweist es sich als prinzipieller Nachteil, daß aus den meist mit polyfunktionellen Härtern vernetzten Epoxidharzen nach der Spaltung zwar lineare, z. T. aber schwer lösliche, höhermolekulare Bestandteile entstehen⁵. Demgegenüber erhält man aus vernetzten Epoxidharzen bei Verwendung geeigneter spaltbarer Epoxide nur niedermolekulare, leicht lösliche Bruchstücke. – Die angestellten Untersuchungen beschäftigen sich daher zunächst mit spaltbaren, bifunktionel-

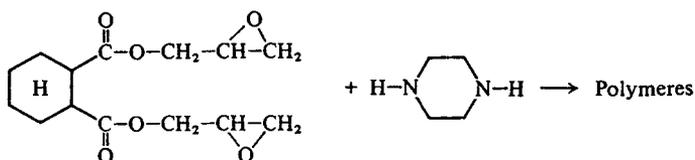
len Epoxiden, die mit bifunktionellen Aminen umgesetzt werden. Am Modell dieser linearen Epoxidharze werden die Einflüsse verschiedener Parameter auf den Reaktionsverlauf behandelt; die dabei entwickelten Methoden sollen später auf vernetzende Systeme übertragen werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Um mit Hilfe einer Additionsreaktion makromolekulare Stoffe zu erhalten, ist es notwendig, mindestens zwei Komponenten höherer Funktionalität einzusetzen, die miteinander reagieren können. Im einfachsten Fall der Aminhärtung eines Bisepoxids mit einem sekundären Amin sind beide Reaktanden bifunktionell. Hierbei entsteht ein unvernetztes, lineares Produkt, das durch Spaltung von geeigneten Bindungen eine begrenzte Anzahl verschiedener Stoffe liefert. Entstehen alle denkbaren Kombinationsmöglichkeiten, ohne daß eine Reaktion der aus dem Epoxidring entstehenden sekundären Hydroxylgruppen in Betracht gezogen wird, so ist bei bifunktionellen Reaktanden mit vier verschiedenen Spaltprodukten zu rechnen. Wird die Funktionalität der Härterkomponente erhöht, so kann durch jede weitere reaktive Stelle im Härtermolekül mindestens ein weiteres Spaltprodukt entstehen. Bei den nachstehend beschriebenen Systemen mit spaltbaren Estergruppierungen im Epoxidgrundharz hat eine Erhöhung der Zahl der reaktiven Stellen in dieser Komponente keinen Einfluß auf die Zahl der daraus entstehenden Spaltprodukte. Es ist also z. B. in bezug auf die Anzahl der möglichen Spaltstücke gleichgültig, ob als Epoxid Terephthalsäurediglycidylester oder Trimellitsäuretriglycidylester eingesetzt wird. Für die folgenden Untersuchungen wurde vorzugsweise ein bifunktionelles Epoxidgrundharz auf der Basis von Hexahydrophthalsäure und Epichlorhydrin verwendet.

2.1. Reaktionsprodukte aus Hexahydrophthalsäurediglycidylester und Piperazin

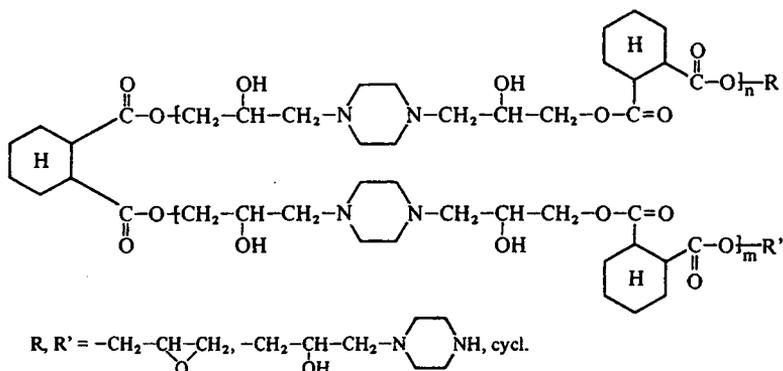
Bei der Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester (HHPD) mit Piperazin entsteht ein lineares Polymeres:



Die Reaktion verläuft sehr schnell und kann somit nur schwer IR-spektroskopisch verfolgt werden. Ein Vergleich des Infrarotspektrums von HHPD mit dem des Umsetzungsproduktes mit Piperazin zeigt, daß nach 24 h die für die Epoxidgruppe typischen Valenzschwingungsbanden verschwunden sind. Quantitative Untersuchungen des Reaktionsverlaufes beweisen, daß die Umsetzung nach dieser Zeit praktisch abgeschlossen ist.

Das polymere Produkt wurde zunächst gelchromatographisch untersucht; das Chromatogramm (Abb. 1) besitzt eine sehr schlechte Auflösung, die auch durch Rechromatographieren einzelner Fraktionen nicht wesentlich verbessert werden kann.

Dieser Befund wird verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der Reaktion bereits 32 verschiedene Substanzen entstehen können, wenn nur die theoretisch möglichen Verbindungen mit $n=0$ bis $n=10$ ($m=0$, $R=-CH_2-CH-CH_2$) berücksichtigt werden:



Zieht man möglicherweise entstehende cyclische Produkte, die sich durch die Reaktion einer Epoxidgruppe des einen Moleküles mit einem Aminwasserstoffatom am anderen Ende des gleichen Moleküls bilden können, und eventuell noch vorhandene Ausgangsstoffe zusätzlich in Betracht, so würde sich die Zahl der verschiedenen Komponenten im erwähnten Beispiel auf 43 erhöhen.

Weitere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf können nur aus der Analyse des gespaltenen Polymeren gewonnen werden, d. h. aus den Hydrolyseprodukten. Je nach der Vollständigkeit der Umsetzung zwischen HHPD und Piperazin sollten nach der vollständigen Spaltung aller Estergruppen höchstens vier Substanzen nachzuweisen sein. Aus der quantitativen Auswertung der Gelchro-

Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester

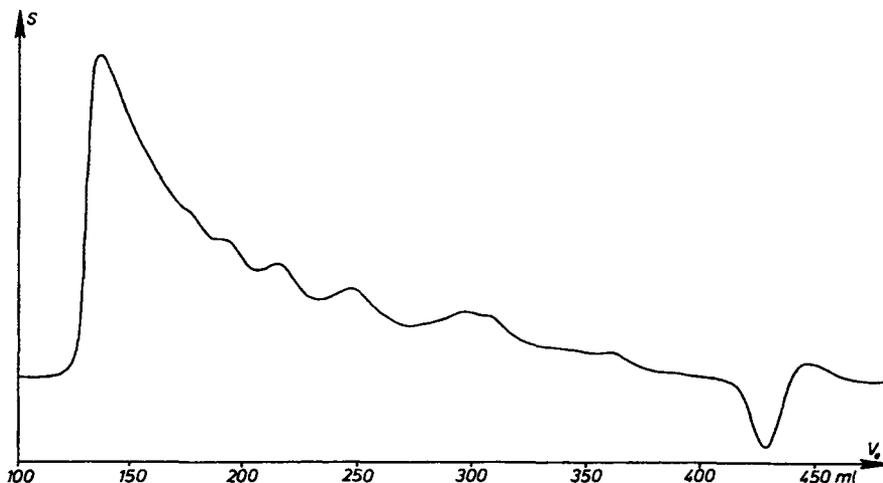
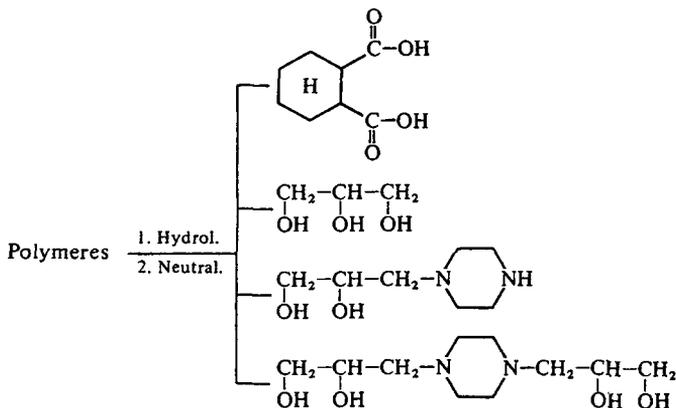


Abb. 1. Gelchromatogramm des Reaktionsproduktes aus der Umsetzung von HHPD mit Piperazin, aufgenommen in Äthylacetat an Merckogel PVA 6000, Höhe des Gelbettes 190 cm.

matogramme können dann Aussagen über den Umsatz bei der Reaktion gemacht werden:



Tatsächlich können in dem Gelchromatogramm der Spaltprodukte (Abb. 2) nicht vier, sondern sechs verschiedene Produkte nachgewiesen werden; dabei wird der Peak eines Produktes [1-Piperazinyl (1)-propandiol(2.3)] durch

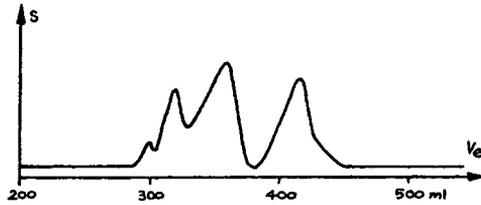


Abb. 2. Gelchromatogramm des gespaltenen Epoxidharzes aus HHPD und Piperazin, getrennt an Sephadex G 10 mit einer wäßrigen Pufferlösung (s. exp. Teil); Höhe des Gelbettes 175 cm.

den daneben auftretenden negativen Peak von KCl aus der sich an die Spaltung anschließenden Neutralisation völlig überlagert, während der Peak von Glycerin ebenfalls durch Überlagerung nur als Schulter erscheint.

Der Peak mit dem geringsten Elutionsvolumen ($V_e = 292$ ml) kann einem Isomeren der Hexahydrophthalsäure zugeordnet werden, so daß die beiden ersten Peaks im Chromatogramm durch die cis/trans-Konfigurationen der Hexahydrophthalsäure hervorgerufen werden, was auch mit dem Auftreten von zwei Peaks im Gelchromatogramm des Verseifungsproduktes von HHPD (Abb. 3) im Einklang steht. Durch die Verseifung mit anschließender Neutralisa-



Abb. 3. Gelchromatogramm von Hexahydrophthalsäurediglycidylester nach der alkalischen Verseifung und anschließendem Neutralisieren, getrennt an Sephadex G 10 mit einer wäßrigen Pufferlösung (s. exp. Teil); Höhe des Gelbettes 175 cm.

tion enthält das Gelchromatogramm neben den Peaks der beiden isomeren Säuren ($V_e = 292$ ml (trans), 312 ml (cis)) noch die Peaks von KCl ($V_e = 405$ ml) sowie Glycerin ($V_e = 427$ ml). Wie das Gelchromatogramm des verwendeten HHPD zeigt, enthält die Ausgangsverbindung keinen isomeren Ester. Das Auftreten der cis- und trans-Konfigurationen ist erst nach der alkalischen Esterhydrolyse zu beobachten. Dieser Befund steht im Einklang mit Untersuchungen von Hückel und Goth⁶, die feststellten, daß cis-Hexahydrophthalsäure bei längerem Erhitzen in alkalischem Medium in die trans-Form übergeht.

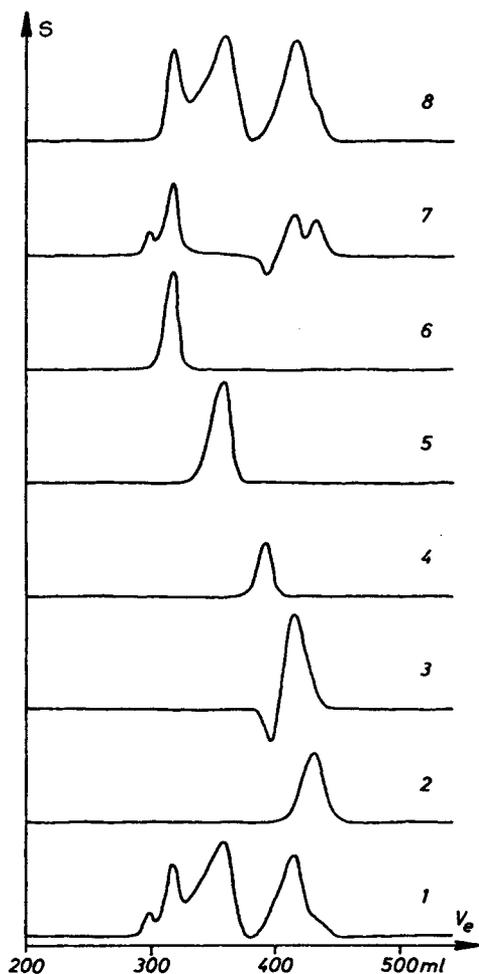


Abb. 4. Gelchromatogramme des hydrolysierten Epoxidharzes aus HHPD und Piperazin und der Bestandteile des Spaltproduktes. Eluiert an Sephadex G 10, Elutionsmittel ist eine wäßrige Pufferlösung (s. exp. Teil); Höhe des Gelbettes 175 cm

1. Spaltung des Polymeren aus HHPD und Piperazin
2. Glycerin
3. KCl
4. 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3)
5. N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]piperazin
6. cis-Hexahydrophthalsäure
7. Spaltung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester
8. Mischung aus 30 mg cis-Hexahydrophthalsäure, 20 mg N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin, 7 mg KCl, 45 mg Glycerin, 10 mg 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3).

Die Zuordnung der anderen Peaks erfolgte durch Vergleich mit Gelchromatogrammen authentischer Produkte. Die Synthese von N.N'-Bis-[1-propan-diol(2.3)]-piperazin sowie 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3) gelingt durch Umsetzung von Glycid mit Piperazin in verschiedenen Mischungsverhältnissen (s. hierzu exp. Teil). Die Reaktion muß bei tiefen Temperaturen ausgeführt werden, andernfalls wirkt das Amin als polymerisationsauslösender Katalysator auf die Epoxidkomponente.

Die Auswertung des aus der Epoxidharzspaltung erhaltenen Gelchromatogramms (Abb. 4, Chromatogramm 1) liefert folgende Zuordnung der verschiedenen Peaks:

Peak 1 ($V_e = 292$ ml): trans-Hexahydrophthalsäure

Peak 2 ($V_e = 312$ ml): cis-Hexahydrophthalsäure

Peak 3 ($V_e = 345$ ml): N.N'-Bis[1-propan-diol(2.3)]-piperazin

Peak 4 ($V_e = 366$ ml): 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3)

Peak 5 ($V_e = 405$ ml): KCl

Peak 6 ($V_e = 427$ ml): Glycerin

Der Glycerinpeak erscheint als Schulter des KCl-Peaks, während der negative Peak dem Lösungsmittel Wasser zuzuordnen ist. Die Identifizierung des ersten Peaks erfolgte aus dem Chromatogramm 7 in Abb. 4 (Spaltung von HHPD).

In Abb. 4 sind die Gelchromatogramme der Spaltprodukte (Chromatogramm 1 aus Abb. 2) und der authentischen Substanzen (Chromatogramme 2–6) zusammen dargestellt. Im Gelchromatogramm 8 sind die vermuteten Produkte aus der Spaltung mit Ausnahme der trans-Hexahydrophthalsäure gemeinsam aufgetragen. Der Vergleich dieses Chromatogramms mit dem der Spaltprodukte zeigt, daß beide bis auf den von der trans-Säure hervorgerufenen Peak identisch sind. Das Chromatogramm von KCl (Nr. 3) verdeutlicht ferner, warum der Nachweis von 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3) bei gleichzeitiger Anwesenheit von KCl erschwert wird oder unmöglich ist. Der im Gelchromatogramm von KCl auftretende „negative“ Peak, der von dem enthaltenen Wasser hervorgerufen wird, bewirkt je nach Menge des vorhandenen Salzes eine teilweise bis vollständige Kompensation des Peaks von 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3).

2.2. *Quantitative Bestimmung der Spaltprodukte*

Quantitative gelchromatographische Untersuchungen setzen die Kenntnis des Verhältnisses von Peakhöhe oder Peakfläche zu der Menge an aufgetragener

2.2.1. Bestimmung des Umsatzes

Gelchromatographisch kann der Umsatz bei der Polyaddition durch quantitative Analyse von mindestens einem der aminischen Spaltprodukte oder von Glycerin ermittelt werden. Aus der quantitativen Bestimmung der freien Säuren können keine Angaben über die Reaktion, sondern nur über die Vollständigkeit der Esterspaltung gemacht werden. Als für die Untersuchungen am besten geeignet erweist sich bei den mit Piperazin umgesetzten Bisepoxiden der Aminoalkohol N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin, bei dem beide Aminwasserstoffatome des Piperazins substituiert sind. Mit Hilfe einer für diese Substanz erstellten Eichkurve kann deren Menge im Spaltprodukt ermittelt werden (Abb. 5).

Zur Bestimmung des Umsatzes der Komponenten muß ein Zusammenhang zwischen der allgemein mit S bezeichneten Substanz, deren Menge mit der beschriebenen gelchromatographischen Methode bestimmt wird, und der theoretischen Menge dieser Substanz im Polymeren bei vollständiger Polyaddition hergestellt werden.

Das Verhältnis der Menge x der Substanz S zu der aufgetragenen Menge E des gesamten Spaltproduktes des Polymeren gibt den Anteil y dieser Substanz im Spaltprodukt an:

$$y = \frac{x}{E} \quad (1)$$

Bekannt ist auch der Anteil z der Substanz S im betreffenden Strukturelement des Polymeren, der bei vollständigem Umsatz ($p=1$) der Komponenten resultieren würde. Dieser Anteil berechnet sich aus dem Verhältnis der Molekulargewichte der Substanz S (MG_S) und des Strukturelementes (MG_G):

$$z = \frac{MG_S}{MG_G} \quad (2)$$

Für die Verseifungsprodukte ist jedoch nicht das Strukturelement des Polymeren zu betrachten, sondern dessen Hydrolyseprodukt. Dies bedeutet, daß in Gl. (2) chemisch an die ursprünglichen Estergruppen im Polymeren gebundenes Wasser (n mol pro Strukturelement) berücksichtigt werden muß:

$$z' = \frac{MG_S}{MG_G + n \cdot 18} \quad (3)$$

z' gibt den Anteil der Substanz S im Hydrolysat des Polymeren bei vollständiger Reaktion der Komponenten ($p=1$) an, während y ein Maß für die tatsächlich

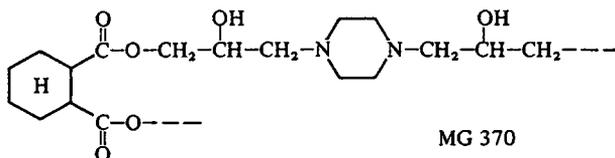
Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester

im Spaltprodukt befindliche Menge an S ist. Setzt man daher die Gleichungen (3) und (1) in Beziehung, so erhält man den Umsatz der Komponenten bei der Polyaddition

$$p = \frac{y}{z'} = \frac{x \cdot (MG_G + n \cdot 18)}{E \cdot MG_S} \quad (4)$$

$$0 < p < 1$$

Im behandelten Beispiel wird der Umsatz anhand des Produktes ermittelt, das bei der Spaltung entsteht, wenn beide reaktiven H-Atome des Piperazins mit Epoxidgruppen reagiert haben. Unter dem Strukturelement ist in diesem Fall die Einheit zu verstehen, aus der das Polymere bei vollständiger Reaktion der Komponenten aufgebaut wäre (Umsatz $p=1$). Gültigkeit besitzt diese Gleichung für alle Fälle, in denen äquimolare Mengen von Harz und Härter umgesetzt werden. Ansonsten muß eine andere Beziehung aufgestellt werden, was im folgenden Abschnitt beschrieben wird.



Da bei der Berechnung des Umsatzes eine Beziehung zwischen dem Polymeren und einem durch Hydrolyse entstandenen Produkt aufgestellt wird, müssen zwei mol Wasser in die Gleichung einbezogen werden, die bei der Hydrolyse chemisch gebunden werden. Die Gleichung lautet damit für diesen Fall:

$$p = \frac{x}{E} \cdot \frac{370 + 36}{234} = 1.74 \cdot \frac{x}{E} \quad (5)$$

370 = Molekulargewicht des Strukturelements

234 = Molekulargewicht von N,N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin

2.2.2. Bestimmung des Umsatzes in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis der Komponenten und der Reaktionszeit

Gl. (4) gilt nur unter der Voraussetzung äquimolarer Mengen Diglycidylester und Amin im Ansatz. Ist einer der Reaktionspartner im Überschuß vorhanden,

so muß dies bei der Berechnung des Umsatzes berücksichtigt werden. Es genügt dann nicht mehr, nur die zur Anfertigung des Gelchromatogramms aufgegebene Menge des Spaltproduktes zu kennen; darüber hinaus muß man entweder das Mischungsverhältnis der Reaktanden berücksichtigen oder die Molzahl eines Spaltproduktes ermitteln und mit der bei vollständigem Umsatz der betreffenden Ausgangssubstanz theoretisch zu erwartenden Menge dieses Produktes vergleichen. Bei vollständigem Verbrauch der reaktiven Stellen der Ausgangssubstanz ist deren Molzahl mit der Molzahl des entsprechenden Spaltproduktes identisch. Es ist demnach notwendig, die Molzahl der entsprechenden Ausgangssubstanz zu kennen. Im untersuchten Fall ist als Ausgangsprodukt Piperazin anzusehen, als Spaltprodukt N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin.

Der Umsatz von Piperazin oder allgemein von bifunktionellen Aminen ist dann vollständig, wenn beide reaktiven Wasserstoffatome reagiert haben. In diesem Fall ist die Molzahl des im Spaltprodukt enthaltenen N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazins gleich der Molzahl des eingesetzten Piperazins.

Daher wird mit Hilfe der Eichkurve (Abb. 5) aus dem Gelchromatogramm die tatsächlich in der untersuchten Probe vorhandene Menge N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin bestimmt und auf die Gesamtmenge des Spaltproduktes umgerechnet. Aus dem Verhältnis dieser Menge zur theoretisch möglichen erhält man den Umsatz der betreffenden Substanz, d. h. den Verbrauch:

$$p = \frac{a/MG_A}{b/MG_B \cdot \frac{c}{C}} \quad (6)$$

$$p = \frac{a \cdot MG_B \cdot C}{b \cdot MG_A \cdot c} \quad (7)$$

$$0 < p < 1$$

- a = Menge N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin im Spaltprodukt in g
 a/MG_A = mol N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin im Spaltprodukt
 b = Menge Piperazin im Ansatz in g
 b/MG_B = mol Piperazin im Ansatz = mol N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin im Spaltprodukt bei $p = 1$
 c = Menge des untersuchten Spaltproduktes in g
 C = Gesamtmenge des Spaltproduktes in g

Damit wurde der Umsatz bei der Bildung des Harzes aus HHPD und Piperazin in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer und vom Mischungsverhält-

Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester

nis zwischen Epoxid und Härter bestimmt; in einer zweiten Meßreihe wurde der Einfluß von Beschleunigern untersucht. In den Tab. 1 und 2 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tab. 1. Umsatz bei der Reaktion von HHPD und Piperazin in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und von der Reaktionsdauer bei Raumtemperatur. Bestimmung des Anteils an vollständig umgesetztem Piperazin.

Molverhältnis HHPD/Piperazin	Umsatz nach			
	1 Tag	1 Woche	2 Wochen	2 Wochen, dann getempert (12 h, 80°C)
1 : 1	0.614	0.674	0.656	0.658
1 : 1,5	0.360	0.362	0.370	0.430
1 : 2	0.229	0.246	0.250	0.254
1,5 : 1	0.703	0.711	0.715	0.732
2 : 1	0.646	0.750	0.748	0.780

Tab. 2. Umsatz bei der Reaktion von HHPD und Piperazin bei Raumtemperatur nach einer Härtungsdauer von 24 h bei Verwendung verschiedener Beschleuniger; Mischungsverhältnis HHPD/Piperazin 1 : 1, Beschleunigerzusatz 3 Gew.-%; Bestimmung des Anteils an vollständig umgesetztem Piperazin.

Beschleuniger	Umsatz
ohne Beschleuniger	0.614
Benzoessäure	0.899
Triäthanolamin	0.862
Diäthylanilin	0.747
2.4.6-Tris(dimethylaminomethyl)-phenol (DMP 30)	0.742

Es wird deutlich, daß das Mischungsverhältnis der Reaktanden von wesentlicher Bedeutung für den Umsatz bei der Reaktion ist. Bereits geringe Änderungen im Mischungsverhältnis äußern sich in veränderten Eigenschaften der Endprodukte. Bei einem 50proz. Überschuß der Aminkomponente sinkt der Anteil an umgesetztem Piperazin von 0.614 auf 0.360 (24 h Härtung), bei doppeltem Anteil Amin auf 0.229.

Ein Überschuß des Epoxidgrundharzes bewirkt verständlicherweise einen Anstieg des Verbrauchs der Aminkomponente, ohne daß jedoch ein vollständiger Umsatz erreicht werden kann. Wird der Überschuß des Diglycidylesters

über das in Tab. 1 beschriebene Verhältnis hinaus weiter erhöht, so tritt die Reaktion mit dem Härter in den Hintergrund, und das Aminmolekül bewirkt offenbar eine Polymerisation des Epoxids. Die Umsetzungen wurden bei Raumtemperatur ausgeführt, wobei die Reaktion nach etwa einer Woche weitgehend abgeschlossen ist (vgl. Tab. 1), während der Umsatz bei Zugabe eines geeigneten Beschleunigers (Tab. 2) bereits nach einem Tag wesentlich höher liegt als ohne Beschleuniger nach zweiwöchiger Härtung mit anschließender zwölfstündiger Temperung bei 80°C.

Die Reproduzierbarkeit der gelchromatographischen Messungen wird in Tab. 3 anhand des Systems HHPD/Piperazin/Diäthylanilin aufgezeigt; ähnliches gilt auch für die anderen untersuchten Ansätze. Hierzu wurden Gelchromatogramme angefertigt, deren chromatographierte Substanzmengen etwa zwischen 0.5% und 1% der Gesamtmenge des Spaltproduktes betragen. Die mittlere Abweichung beim Umsatz beträgt 1.3%, womit eine sehr gute Genauigkeit der Bestimmungsmethode bewiesen ist.

Tab. 3. Umsatz bei der Reaktion von HHPD mit Piperazin (1:1), Beschleuniger Diäthylanilin (3%), nach 24 h bei Raumtemperatur.

Untersuchte Menge des Spaltproduktes (in % der Gesamtmenge)	Umsatz
0,56	0,735
0,58	0,748
0,60	0,723
0,74	0,748
0,74	0,739
0,86	0,722
1,04	0,748

3. Experimentelles

3.1. Gelchromatographie

Als Chromatographierrohr für die Untersuchungen an den in wäßriger Phase löslichen, in organischen Lösungsmitteln jedoch unlöslichen Produkten aus der Epoxidharzspaltung diente eine Säule aus Polymethylmethacrylat mit einer Länge von 200cm und einem

Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester

Innendurchmesser von 22 mm. Die Adaptoren waren speziell hierfür gefertigte Werkstücke aus PVC, die frei von korrosionsempfindlichen Metallteilen waren. Das Gelbett bestand aus Sephadex G 10, einem mit Epichlorhydrin vernetzten hydrophilen Dextrangel. Die Höhe des Gelbettes betrug 175 cm. Elutionsmittel war Wasser, gepuffert mit Triäthylamin/Essigsäure unter Zusatz geringer Mengen eines Fungizids (2[äthylmercurimercapto]-benzoxazol-5-carbonsaures Natrium), das die Bildung von Mikroorganismen unterbinden sollte. Das Detektorsystem bestand aus einem Differentialrefraktometer (Waters R 401), welches von der Probelösung und einer Vergleichslösung des reinen Elutionsmittels durchströmt wurde. Um Unregelmäßigkeiten im System, z. B. durch schlechte Benetzung der Stahlkapillaren zu vermeiden, wurden dem Elutionsmittel noch Spuren eines Tensids zugesetzt.

3.1.1. Quantitative Bestimmungen

Da als Detektor ein Differentialrefraktor verwendet wurde, ist damit im Gegensatz zu Messungen mit UV-Detektoren eine quantitative Auswertung der Chromatogramme nur durch Bestimmung der Peakflächen möglich, was voraussetzt, daß im Gelchromatogramm keinerlei Peaküberlagerungen auftreten. Diese Bedingung wird von den untersuchten Epoxidharzspaltprodukten jedoch nicht erfüllt. Eichmessungen mit verschiedenen Proben ergaben aber, daß bei Einhalten konstanter Bedingungen eine quantitative Substanzmengenbestimmung auch durch Ausmessen der Peakhöhen möglich ist.

Für die quantitativen Untersuchungen der Reaktion von Dicarbonsäurediglycidylestern mit Piperazin wurde eine Eichkurve (Abb. 5) mit N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin erstellt, wodurch es möglich ist, den Anteil dieser Substanz im Spaltprodukt der Harze zu bestimmen.

3.2. Darstellung von 1-Piperazinyl(1)-propandiol(2.3)

4.6 g (0.05 mol) Piperazin werden in 15 ml i-Propanol bei -40 bis -50°C tropfenweise unter Rühren mit 1,85 g (0.025 mol) Glycidol versetzt. Das Gemisch wird bei Raumtemperatur über Nacht stehen gelassen, dann wird das i-Propanol abdestilliert. Vom Rückstand wird Piperazin bei 0.2 mm Hg absublimiert.

Ausbeute: 3 g = 75% d. Th.

Sdp.: $185^{\circ}\text{C}/0.2$ mm Hg.

Analyse:

($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$) (160.2) (Gef. 166)

Ber.	C 52.5	H 10.0	N 17.5
Gef.	C 51.7	H 9.67	N 17.0

3.3. Darstellung von N.N'-Bis[1-propandiol(2.3)]-piperazin

4.6 g (0.05 mol) Piperazin werden mit 7.4 g (0.1 mol) Glycid umgesetzt. Um die sehr heftige Reaktion kontrollieren zu können, wird Piperazin zur besseren Abführung der

Reaktionswärme in i-Propanol gelöst und Glycid langsam bei -50°C unter ständigem Rühren zugegeben. Die Mischung wird noch 2 h bei -40 bis -50°C gehalten und dann über Nacht unter fortgesetztem Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das in organischen Lösungsmitteln unlösliche, in Wasser sehr gut lösliche Produkt fällt in Form von weißen Kristallen aus der Lösung aus; es enthält keine Epoxidgruppen. Das Rohprodukt wird aus einem Methanol-Wasser-Gemisch (85:15) umkristallisiert.

Ausbeute: 11.2 g = 95.7% d. Th.

Schmp.: 178°C .

Analyse:

($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4$) (234.3) (gef. 237)

Ber.	C 51.27	H 9.46	N 11.96
Gef.	C 50.83	H 9.50	N 11.98

3.4. Umsetzung von Hexahydrophthalsäurediglycidylester mit Piperazin und Spaltung des Reaktionsproduktes

52 g (0.18 mol) Hexahydrophthalsäurediglycidylester⁷ (HHPD) werden 24 h bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 16 g (0.19 mol) Piperazin in 40 ml i-Propanol umgesetzt.

Im IR-Spektrum des Harzes tritt bei 294 cm^{-1} eine für cyclische tertiäre Amine charakteristische Valenzschwingungsbande sowie bei 1725 cm^{-1} eine Ester-carbonylbande auf, während die Valenzschwingungen der Epoxidgruppe nicht mehr zu finden sind.

Zur Spaltung wird das Harz mit 25 g (0.45 mol) KOH in Äthanol etwa 5 h am Rückfluß erhitzt, bis es sich vollständig gelöst hat. Die Lösung wird mit HCl neutralisiert, ausgefallenes KCl abfiltriert. Das Filtrat wird noch einige Tage stehengelassen, bis kein weiteres KCl mehr ausfällt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchungen im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 41.

¹ D. Braun, *Angew. Makromol. Chem.*, im Druck

² D. Braun, *Angew. Chem.* **88** (1976) 487

³ P. Eyerer, *J. Appl. Polym. Sci.* **17** (1973) 291

⁴ K. E. Lüttgert, R. Bonart, *Colloid Polym. Sci.* **254** (1976) 310

⁵ M. Krauth, Diplom-Arbeit, TH Darmstadt 1973

⁶ W. Hüchel, E. Goth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **58** (1925) 449

⁷ N. C. Hao, J. Mleziva, *Angew. Makromol. Chem.* **31** (1973) 83