

УДК 541.64:547.292

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ДИЕНОВЫХ  
ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ  
В ЛАТЕКСАХ НАДУКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ**

***П. Т. Полуэктов, Т. Б. Гонсовская, Ф. Г. Пономарев,  
Ю. К. Гусев***

Реакция эпоксидирования непредельных полимеров органическими надкислотами дает возможность получать продукты с ценным комплексом свойств, благодаря которым их можно применять в тех же областях, что и эпоксидные смолы на основе эпихлоргидрина [1, 2].

Механизм и кинетика этой реакции, хорошо изученные для низкомолекулярных олефиновых соединений [3, 4], в случае полимеров рассмотрены главным образом на примере натурального каучука в растворах хлороформа и диоксана [5]. Было показано, что скорость эпоксидирования надбензойной кислотой *цис*-полиизопрена, так же как и олефинов, подчиняется уравнению второго порядка. Однако в некоторых случаях [4] свойства растворителя сказываются на скорости эпоксидирования настолько, что реакция может соответствовать нулевому порядку за счет установления равновесия между надкислотой, растворителем и возникающими из них *σ*-комплексами.

Представлялось интересным исследовать кинетику реакции эпоксидирования насыщенных полимеров в водной среде в виде микрогетерогенных систем — латексов. Такой способ [6, 7] позволяет модифицировать практически все известные непредельные полимеры независимо от их растворимости, молекулярного веса и состава. Некоторые из полученных латексов с эпоксидными группами в полимере обладают высокими адгезионными свойствами [8]. Нами исследована кинетика эпоксидирования изопренового (СКИ), пипериленового (СКП), бутадиенового (СКБ), бутадиен-стирольных латексов (СКС-30, СКС-50, СКС-75) и выявлены основные факторы, определяющие скорость реакции.

#### Экспериментальная часть

СКИ, СКБ и СКС-30 получали полимеризацией мономеров при 5° в водной эмульсии с применением калиевого мыла синтетических жирных кислот и окислительно-восстановительной инициирующей системы. Инициатором служила гидроперекись изопропилбензола. Латексы СКС-50 и СКС-75 синтезировали при 50° с использованием в качестве инициатора персульфата калия.

Пиперилен полимеризуется в эмульсии значительно медленнее, чем изопрен или бутадиен, и поэтому процесс осуществляли при 10° с применением окислительно-восстановительной системы и более активной гидроперекиси *n*-изопропилциклогексилбензола. В реакции использовали свежеперегнанный продукт, содержащий 84,05% *транс*- и 14,1% *цис*-изомера. Конверсия мономера за 10 час. реакции составляла 40%, после чего полимеризация сильно замедлялась.

Надуксусную кислоту (НУК) в виде 25—30%-ного водного раствора получали взаимодействием уксусного ангидрида и перекиси водорода [9]. Латексы для обеспечения агрегативной устойчивости в кислой среде при введении НУК стабилизовали добавками (6 вес. ч. на 100 вес. ч. полимера) неионогенного поверхностно-активного вещества, например синтапола ДС-10,— продукта оксиэтилирования жирных спиртов фракций C<sub>12</sub>—C<sub>18</sub> 10 молями окиси этилена.

Кинетику реакции изучали по изменению концентрации НУК с помощью иодометрического титрования проб, отбиравшихся из реакционной среды. Относительная ошибка — 0,25%. Реакцию проводили в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, при непрерывном перемешивании и термостировании реакционной смеси с точностью ±0,1°. Вследствие ограниченной агрегативной устойчивости латексов к введению НУК последнюю брали в значительно меньшем (18-кратном) от

эквимольного количестве по отношению к двойным связям мономерных звеньев 1,4-присоединения. Боковые двойные связи 1,2- или 3,4-присоединения в расчет не принимали, так как они реагируют после звеньев 1,4 [10]. Относительное число 1,4-двойных связей определяли из данных ИК-спектров и общей непредельности полимеров, найденной бром-иодным методом.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кинетические кривые и соответствующие полулогарифмические анаморфозы эпоксидирования с помощью НУК изопренового латекса. Кривые для других изученных латексов имеют аналогичный характер. Из рисунка видно, что кинетика реакции при большом избытке

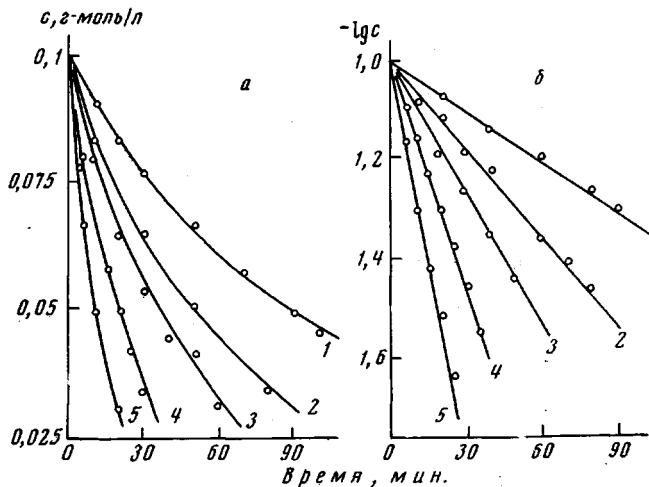


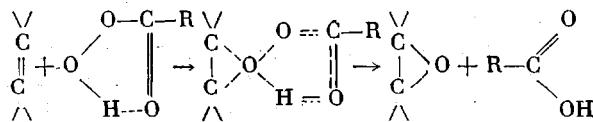
Рис. 1. Кинетические кривые (a) и полулогарифмические анаморфозы (б) эпоксидирования изопренового латекса с помощью НУК при 10 (1), 15 (2), 20 (3), 25 (4) и 30° (5)

полимера описывается уравнением псевдопервого порядка по НУК, о чем свидетельствует линейная зависимость между логарифмом текущей концентрации НУК и временем. Первый порядок по НУК был также определен по формуле

$$n = 1 + \frac{\lg \tau_1 - \lg \tau_2}{\lg c_{02} - \lg c_{01}},$$

где  $\tau_1, \tau_2$  — время 50%-ного расходования НУК в реакции при ее начальных концентрациях  $c_{01}$  и  $c_{02}$ .

Многочисленными примерами [3, 11] показано, что эпоксидирование олефинов в основном соответствует уравнению второго порядка: первым порядкам по надкислоте и по олефину. Согласно наиболее распространенным взглядам на механизм реакции, стадией, определяющей скорость реакции, является образование комплекса электрофильной молекулы надкислоты в активированной форме — пятичленного цикла с внутримолекулярной водородной связью и двойной связи, претерпевающего затем быстрый необратимый распад



В соответствии с этим, учитывая найденный первый порядок по НУК, имеются основания считать, что кинетику эпоксидирования в латексе полимеров СКИ, СКП, СКБ и сополимеров бутадиена со стиролом, так же как и в растворе [5], можно описать уравнением второго порядка.

Полимерные частицы латекса, являясь гетерогенной фазой, оказываются легко доступными для атакующих молекул НУК, растворимой при любых соотношениях в воде и синтаноле ДС-10, образующем защитный слой на поверхности полимерных частиц. НУК диффундирует в частицы полимера со значительно большей скоростью, чем происходит образование переходного комплекса. Об этом свидетельствует монотонный характер

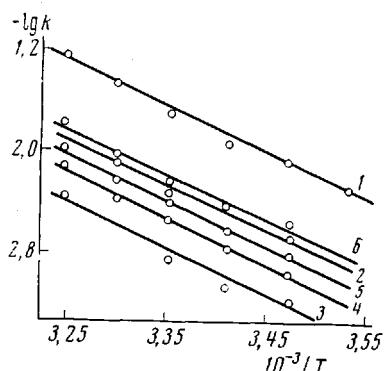


Рис. 2. Зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  в реакции эпоксидирования надуксусной кислотой латексов СКИ (1), СКП (2), СКБ (3), СКС-30 (4), СКС-50 (5) и СКС-75 (6)

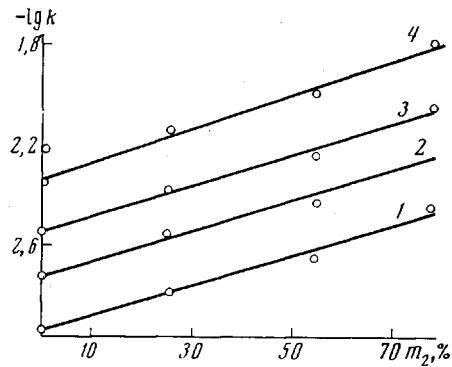


Рис. 3. Зависимость  $\lg k$  от содержания стирола в сополимере  $m_2$  при эпоксидировании бутадиенстирольных латексов при 20 (1), 25 (2), 30 (3) и 35° (4)

кинетических кривых, прямолинейность полулогарифмических аноморфоз и отсутствие на них индукционного периода, связанного с диффузией.

Кинетика реакции не зависит от природы поверхностно-активного вещества в латексе [12], размера полимерных частиц и скорости перемешивания. Таким образом, реакция эпоксидирования непредельных полимеров в виде водных микрогетерогенных систем — латексов — проходит в кинетической области и ее можно рассматривать как гомогенный гетерофазный процесс.

Для расчета констант скорости реакции  $k$  использованы уравнения

$$k = \frac{k'}{[\Delta C=C]} \text{ и } k' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{[c_0]}{[c_\tau]},$$

где  $k'$  — эффективная константа скорости эпоксидирования по НУК;  $c_0$  и  $c_\tau$  — концентрации НУК в начальный момент и в момент времени реакции  $\tau$  соответственно;  $[\Delta C=C]$  — концентрация в полимере латекса двойных связей 1,4-присоединения.

Найденные по экспериментальным данным значения  $k'$  довольно постоянны по ходу процесса (табл. 1), что еще раз указывает на кинетический характер реакции. С повышением температуры скорость растет, и реакция хорошо подчиняется уравнению Аррениуса, так как  $\lg k$  линейно зависит от обратного значения абсолютной температуры (рис. 2). Используя метод наименьших квадратов для обработки экспериментальных данных, составлены регрессивные уравнения, выражающие линейную зависимость  $\lg k = f(1/T)$  с коэффициентами корреляции  $k$ , близкими к единице. Вычисленные по этим уравнениям энергии активации  $E$  мало отличаются от данных  $E$ , найденных по углу наклона аррениусовых прямых.

Подчинение температурной зависимости констант скорости уравнению Аррениуса свидетельствует о неизменности механизма в исследованном интервале температур. Отрицательные значения энтропии активации  $\Delta S^\ddagger$  подтверждают образование в переходном состоянии комплекса надкислоты

с двойной связью полимера, обладающего меньшим числом степеней свободы, чем мономерное звено с двойной связью или с образованной в результате реакции эпоксигруппой. Из табл. 2 видно, что энергия активации несколько понижается, а скорость эпоксидирования возрастает в ряду полимеров СКБ — СКП — СКИ. Соответственно этому возрастает и величи-

Таблица 1

Эффективные константы  $k'$  скорости реакции эпоксидирования диеновых латексов на примере СКИ, СКС-30 и СКС-75 при 20°

Латекс	$c_0$ , г·моль· $\text{д}^{-1}$	Время, мин.	Конверсия НУК, мол. %	$k'$ , мин $^{-1}$	$k'_{\text{ср.}}$ мин $^{-1}$
СКИ	0,0957	10	16,6	2,03	$1,96 \pm 0,02$
		20	32,6	1,98	
		30	44,1	1,94	
		40	54,1	1,95	
		60	68,2	1,91	
СКС-30	0,0837	60	13,1	0,232	$0,236 \pm 0,04$
		100	21,5	0,241	
		140	28,1	0,235	
		160	31,6	0,236	
		180	43,8	0,240	
СКС-75	0,0449	40	5,7	0,256	$0,269 \pm 0,05$
		80	16,2	0,272	
		120	25,2	0,280	
		180	36,6	0,277	
		220	41,6	0,264	
		240	44,5	0,264	

на предэкспоненциального множителя  $A$ . Увеличение реакционной способности двойных связей, вероятнее всего, объясняется электронодонорным эффектом метильной группы и повышением электронной плотности внутренних двойных связей в указанной последовательности.

Эпоксидирование дивинилстирольных латексов проходит с увеличением скорости при переходе от СКС-30 к СКС-75. Константы скорости эпоксидирования последнего  $\sim$  в 4 раза выше, чем бутадиенового. В логариф-

Таблица 2

Кинетические данные реакции эпоксидирования на дукусной кислотой диеновых полимеров в латексе

Латекс	$k \cdot 10^{-3}$ , л·моль $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ при $T$ , °C					$E_i$ , ккал/моль	$E'$ , ккал/моль	$A \cdot 10^7$ , л·моль $^{-1}$ · сек $^{-1}$	$-\Delta S^\neq$ , э.ед.	$\kappa_K$
	15	20	25	30	35					
СКИ	8,53	13,15	22,70	36,40	52,40	16,2	15,7	1,22	23,0	0,986
СКП	1,75	3,10	4,42	7,75	—	16,5	16,3	1,23	25,4	0,977
СКБ	0,65	0,93	1,50	—	4,42	16,9	17,2	1,10	25,6	0,980
СКС-30	1,05	1,66	2,82	4,17	7,34	17,3	17,4	28,0	23,7	1,009
СКС-50	1,49	2,30	3,83	5,86	10,3	16,9	17,1	23,0	24,4	0,997
СКС-75	2,85	3,70	5,97	9,32	16,6	16,2	16,4	8,5	25,8	1,005

нической форме они линейно зависят от содержания в сополимере стирола (рис. 3). По условиям эксперимента соотношение концентрации НУК и внутренних двойных связей полимера было одинаково. Содержание полимера в латексах вследствие этого возрастало от 10 для СКБ до 43 вес. % для СКС-75, т. е. значительно увеличилась доля углеводородной части в латексе за счет стирольных звеньев сополимера. Таким образом, роль стирола в сополимере можно свести к ускоряющему влиянию органического

растворителя. Слабый электроотрицательный эффект фенильных групп (постоянная Тафта для  $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_2 - \text{C}_6\text{H}_5$  составляет 0,02) не играет существенной роли, так как они изолированы от двойных связей, по крайней мере, двумя—тремя  $\sigma$ -связями. Одинарный угол наклона прямых  $\lg k$  — стирол (%) в интервале температур 20—35° указывает на примерно равную подвижность бутадиеновых звеньев в сополимерах, что подтверждается также незначительной разницей в предэкспоненциальных множителях.

Исследование реакции эпоксидирования полибутадиена в хлороформе показывает, что при 25°  $k$  латекса в 210 раз меньше  $k$  в хлороформе. Такую разницу можно объяснить различным физическим состоянием полимера — коллоидным или в виде истинного раствора и соответственно разной подвижностью сегментов макромолекул и доступностью двойных связей.

Однако при изучении эпоксидирования низкомолекулярной модельной системы — водной эмульсии олеиновой кислоты — установлено, что скорость реакции близка к скорости эпоксидирования бутадиенового латекса. Добавление в систему хлороформа приводит к ускорению процесса. В хлороформе скорости эпоксидирования олеиновой кислоты и полибутадиена примерно одинаковы. Это позволяет считать, что молекулы НУК, растворенные в воде, гидратируются, происходит разрыхление внутримолекулярной водородной связи и частичная диссоциация НУК с разрушением активного пятичленного цикла. Очевидно, это и является основной причиной малых скоростей реакции эпоксидирования диеновых полимеров в водно-микрогетерогенных системах — латексах — по сравнению со скоростью эпоксидирования в растворах. Такое предположение находится в соответствии с данными авторов [13], показавших с помощью ИК-спектроскопии, что надкислоты существуют в растворителях с основным кислородом в виде аддуктов надкислота — растворитель с межмолекулярными водородными связями; из кинетических исследований реакции эпоксидирования ясно, что скорость реакции понижается тем больше, чем прочнее водородная связь в указанных аддуктах.

## Выводы

1. Изучена кинетика реакции эпоксидирования надуксусной кислотой (НУК) полимеров изопрена, пищевого, бутадиена и сополимеров бутадиена со стиролом (СКС-30, СКС-50, СКС-75) на стадии латекса.

2. Найдено, что в условиях эксперимента этот процесс соответствует кинетической области и подчиняется закономерностям реакции второго порядка; определены основные кинетические параметры данной реакции.

3. Сделано заключение о том, что скорость эпоксидирования диеновых полимеров в водной среде значительно ниже по сравнению с реакцией в хлороформе за счет образования межмолекулярной водородной связи НУК — вода и разрушения активного пятичлененного цикла в молекулах НУК с разрывом внутримолекулярной водородной связи.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Филиал Всесоюзного научно-исследовательского  
инstituta синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
31 V 1971

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Пакен, Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы, Госхимиздат, 1962.
2. Е. Феттес, Химические реакции полимеров, т. 1, изд-во «Мир», 1967.
3. В. М. Lynch, K. H. Rauscher, J. Chem. Soc., 1955, 1525.
4. И. Огама, Каракуто когё, 15, 488, 1962.
5. Б. А. Догадкин, И. А. Туторский, И. Д. Ходжаева, Коллоидн. ж., 32, 315, 1970.
6. Англ. пат. 892361, 1962; Пат. США 3243340, 1966.

7. Г. Б. Гонсовская, П. Т. Полуэктов, Г. А. Прохорова, Авт. свид. 204561, 1967; Бюлл. изобретений, 1967, № 22.
8. И. Л. Шмурак, Т. Б. Гонсовская, П. Т. Полуэктов, Л. К. Хватова, Авт. свид. 258575; Бюлл. изобретений, 1970, № 1.
9. Д. Сверн, Органические реакции, сб. 7, Изд-во иностр. лит., 1956.
10. A. Soffer, B. Johnsson, Industr. and Engng Chem., 40, 538, 1948.
11. D. Swern, Chem. Revs, 45, 1, 1949.
12. Т. Б. Гонсовская, Ф. Г. Пономарев, П. Т. Полуэктов, Л. К. Хватова, Каучук и резина, 1971, № 1, 23.
13. R. Kavice, B. Plesnica, J. Organ. Chem., 35, 6, 2033, 1970.

---

## STUDY OF THE KINETICS OF EPOXIDATION BY PERACETIC ACID OF DIENE POLYMERS AND COPOLYMERS IN LATTICES

*P. T. Poluektov, T. B. Gonsovskaya, F. G. Ponomarev,  
Yu. K. Gusev*

### Summary

The reaction of epoxidation by peracetic acid of diene polymers and butadiene-styrene copolymers in the form of latices is of kinetic nature and obeys a second order equation. With rising temperature, the reaction rate increases in accordance with the Arrhenius equation. The epoxidation process is activated by the electron-donating CH<sub>3</sub>-group in the polymer chain of isoprene and piperylene latices and also by increase in the styrene units content in the copolymer of divinyl-styrene latices.