

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. В. Перцова, К. А. Андрианов, И. И. Твердохлебова, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., A12, 1001, 1970.
2. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, Высокомолек. соед., B10, 401, 1968.
3. В. П. Давыдова, З. С. Лебедева, И. А. Грязных, Высокомолек. соед. A9, 226, 1967.
4. T. Alfrey, A. Bartovics, H. Mark, J. Amer. Chem. Soc., 65, 2319, 1943.
5. Z. Laita, P. Hlozek, B. Busek, M. Jelinek, J. Polymer Sci., C16, 669, 1967.
6. З. Лайта, М. Елинек, Высокомолек. соед., 5, 1268, 1963.

УДК 541.64:547.462.1

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОЛИГОДИЕНДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ

**З. П. Чиркова, Л. А. Галата, Л. С. Кофман,
В. В. Чириков, Н. А. Петров, Ю. П. Бауческий**

Олигодиены с концевыми карбоксильными группами относятся к числу тех материалов, на основе которых можно синтезировать ценные для народного хозяйства полимерные материалы, например резины с регулярно построенной пространственной сеткой [1]. В качестве агентов структурирования таких олигомеров рекомендуются азиридиновые и эпоксидные соединения. Однако детальное описание процесса структурирования олигомерных карбоновых кислот эпоксидами в литературе практически отсутствует. Предполагается [2], что при использовании бифункциональ-

Характеристика исходных продуктов

| Наименование | Содержание эпоксидных групп, вес. % | \bar{M}_n (эбулиоскопия) | Функциональность | $[\eta]^{25^\circ}$, пузы |
|--------------|-------------------------------------|-------------------------------|------------------|-------------------------------|
| ОБДК | | 3060 | 1,9 | 220 |
| ЭД-5 | 20,7 | 416 | 2,0 | — |
| ПОПЭ-1 | 14,85 | 610 | 2,1 | — |
| ПОПЭ-2 | 10,5 | 980 | 2,4 | 2,97 |
| ПОПЭ-3 | 6,96 | 1420 | 2,3 | 5,25 |
| Оксилин-5А | 14,5 | 1100 | 3,7 | — |

ных эпоксиединений структурирование происходит в две стадии: удлинение цепи за счет реакции карбоксильных и эпоксидных групп с последующим пространственным спшиванием при взаимодействии образующихся на первой стадии спиртовых гидроксильных групп.

Для определения оптимальных условий синтеза на основе карбоксил-содержащих олигомеров эластомеров с минимальным содержанием золь-фракции исследовали реакцию олигобутадиендицарбоновой кислоты (ОБДК), содержащей 2,8 вес. % карбоксильных групп, в присутствии катализаторов с эпоксидными смолами ЭД-5, оксилин-5А, полиоксипропиленполиэпоксидами (ПОПЭ).

Характеристики исходных продуктов приведены в таблице. Концентрацию карбоксильных групп определяли титрованием бензольного раствора олигомера 0,1 н. спиртовой щелочью, а эпоксидных групп — взаимодействием с соляной кислотой в растворе ацетона с последующим титрованием избытка кислоты спиртовой щелочью.

Реакцию структурирования проводили под вакуумом в колбе, снабженной мешалкой, термометром и сифоном для отбора проб реакционной массы. Глубину реакции контролировали во времени как по расходу групп COOH, так и по изменению равновесной степени набухания в бензоле α (%) и содержания золь-фракции S (%) в образцах реакционной массы.

Скорость реакции ОБДК с эпоксисоединениями значительно возрастает с повышением температуры. Как видно из рис. 1 и 2, реакция удлинения цепи в отсутствие катализатора протекает до конверсии карбоксильных

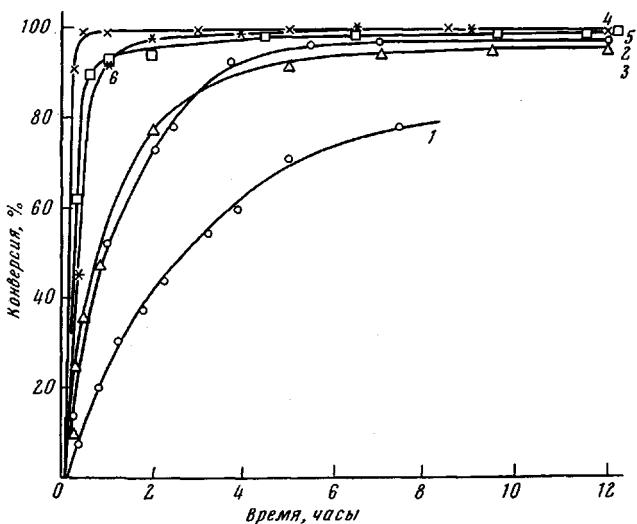


Рис. 1. Кинетика взаимодействия групп СООН ОБДК с ПОПЭ-1 без катализатора (1, 2) и в присутствии 0,99 вес.% нафтената кобальта (3); 0,25 моля ДМБА на 1 моль ОБДК (4); 0,20 моля пиридиния на 1 моль ОБДК (5) и 2,12 вес.% Mg-хелата фенофора Б (6) при 120 (1) и 150° (2-6)

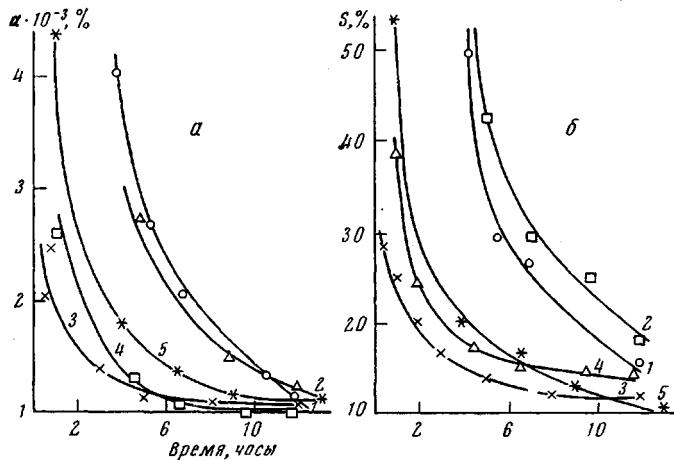


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания α (а) и содержания золь-фракции S (б) в продуктах взаимодействия ОБДК с ПОПЭ-1, синтезированных при 150° в отсутствие катализаторов (1) и в присутствии нафтената кобальта (2); ДМБА (3); пиридина (4) и Mg-хелата фенофора Б (5) от времени реакции

групп ~90%, после чего происходит спшивание цепей (резкое падение содержания золь-фракции). Изменение концентрации ОБДК в процессе реакции удлинения цепи (до конверсии ~73% ОБДК) может быть выражено уравнением прямой

$$\lg a_t = \lg a_0 - c\tau,$$

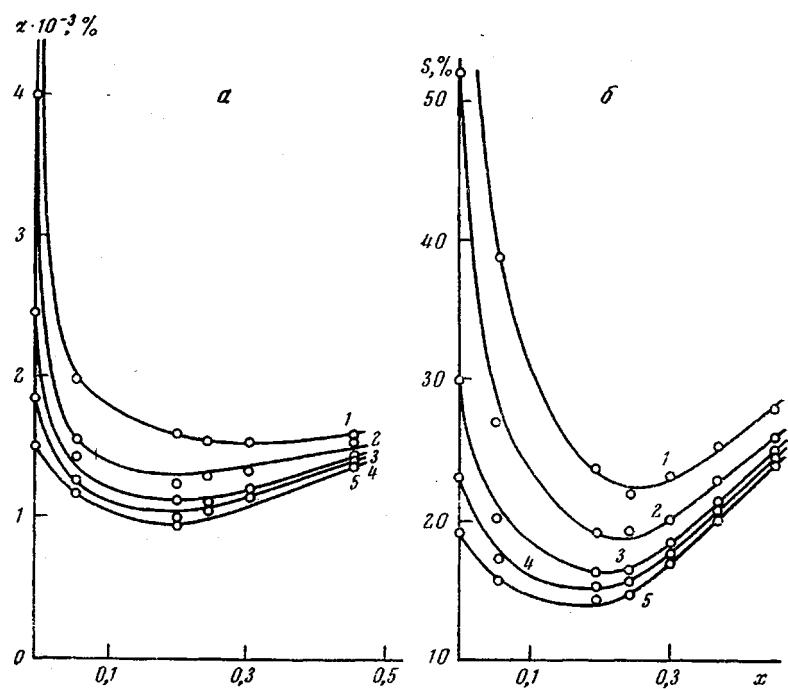


Рис. 3. Зависимость α (а) и S (б) в продуктах взаимодействия ОБДК с ПОПЭ-1, синтезированных при 150° , от концентрации пиридина x (моля пиридина на 1 моль ОБДК) при времени реакции 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4) и 10 час. (5)

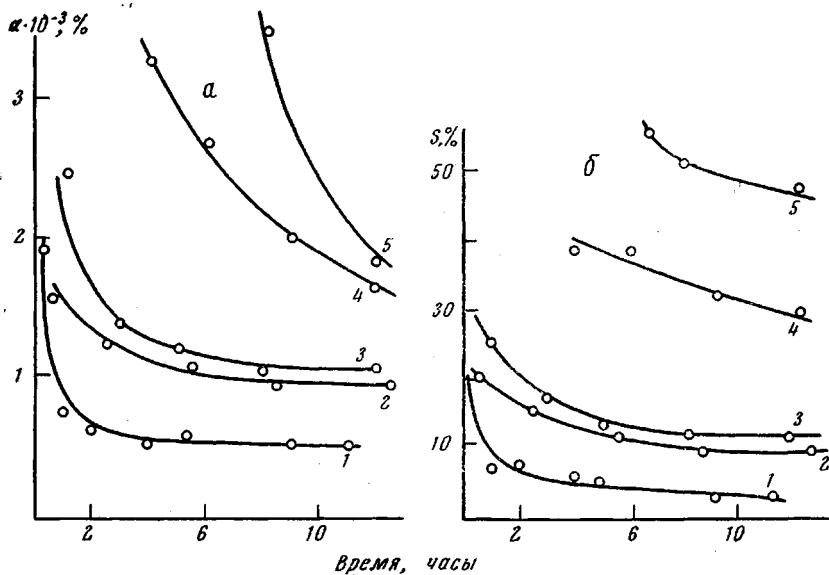


Рис. 4. Временная зависимость α (а) и S (б) в образцах эластомеров на основе ОБДК, синтезированных при 150° в присутствии 0,25 моля ДМБА на 1 моль ОБДК с применением оксилина-5А (1); ПОПЭ-2 (2); ПОПЭ-1 (3); ПОПЭ-3 (4) и ЭД-5 (5) при мольном соотношении групп COOH к эпоксигруппам, равном 1 : 1

где a_0 — исходная концентрация ОБДК или групп СООН; a_t — концентрация ОБДК через t , мин.; c — константа, равная 0,0017 при 120° и 0,0042 — при 150°.

Реакция удлинения цепи (до конверсии ОБДК ~73%) посредством ПОПЭ-1 описывается уравнением второго порядка с константами скорости (при постоянном объеме) $k=0,96$ и $2,75 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ при 120 и 150° соответственно. Рассчитанное по этим данным приближенное значение энергии активации составляет ~4800 кал/моль.

В связи с небольшой скоростью реакции структурирования исследовали возможность ускорения этой реакции в присутствии катализаторов из числа описанных в литературе [1, 3] таких, как третичные амины, органические соли металлов переменной валентности, хелатные соединения хрома. Катализаторы вводили в реакционную среду одновременно с эпокси-соединениями.

В качестве катализаторов использовали N,N-диметилбензиламин (ДМБА), пиридин, Mg-хелат фенофора Б, Mg-хелат фенофора БС, нафтенат кобальта. Как видно из рис. 1, 2, нафтенат кобальта практически не катализирует первую стадию реакции (до начала гель-образования) и несколько замедляет процесс спшивания пепей. Из остальных изученных соединений наиболее активным катализитическим действием обладает ДМБА, особенно на первой стадии: уже через 30 мин. конверсия групп СООН достигает 98%.

При увеличении концентрации ДМБА и пиридина скорость реакции на первой стадии возрастает, но кривые временной зависимости равновесной степени набухания и содержания золь-фракции (рис. 3) характеризуются минимумом, соответствующим оптимальной концентрации катализатора 0,2—0,25 моля на 1 моль ОБДК.

При исследовании влияния мольного соотношения реагирующих функциональных групп на равновесную степень набухания и содержания золь-фракции в синтезированных образцах эластомеров установлено, что оптимальным является эквимольное соотношение реагирующих функциональных групп.

Изменение типа примененного эпокси-соединения оказывает особенно заметное влияние на процесс гелеобразования (рис. 4). Реакция наиболее быстро и полно протекает при использовании эпоксидной смолы оксилин-5А, с функциональностью 3,7. Увеличение молекулярного веса эпокси-соединения одной природы (переход от ПОПЭ-2 к ПОПЭ-3 — кривые 2—4 рис. 4) приводит к замедлению реакции.

Научно-исследовательский
институт шинной промышленности

Поступила в редакцию
30 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. French, Rubber Chem. and Technol., 42, 71, 1969.
2. E. H. Rowe, A. R. Siebert, R. S. Drake, Mod. Plast., 47, 110, 114, 116, 1970; Экспресс-информация. Синтетические высокополимерные материалы, 1970, № 48.
3. N. Uri, Brit. Polymer J., 3, 138, 1971.