

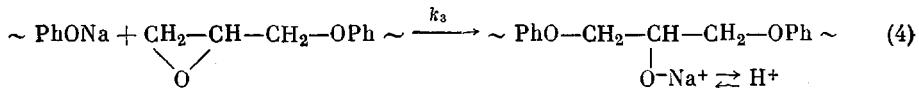
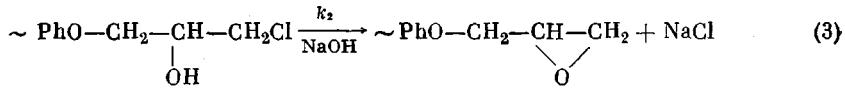
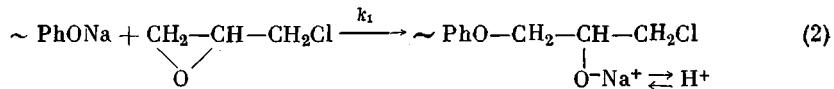
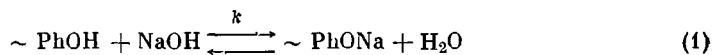
7. Д. А. Берр, Д. Б. Роуз, Пат. СССР 410594, 1974; Бюлл. изобретений, 1974, № 1, стр. 203.
 8. В. А. Сергеев, В. К. Шитиков, В. И. Неделькин, А. С. Коган, А. С. Ткаченко, В. И. Мисюрёев, Б. В. Якобсон, Б. С. Глебычев, Авт. свид. 583141, 1977; Бюлл. изобретений, 1977, № 45, стр. 93.
 9. R. W. Lenz, W. K. Garrington, J. Polymer Sci., 41, 333, 1959.
 10. В. А. Сергеев, В. И. Неделькин, Н. П. Иванов, А. В. Ливен, Высокомолек. соед., 520, 397, 1978.
-

УДК 541(64+127):547(565+431)

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА И ДИФЕНИЛОЛПРОПАНА

*Маркевич М. А., Роговина С. З., Брусиловский М. Г.,
Пекарский В. А., Непомнящий А. И., Ениколопян Н. С.*

В основе образования эпоксидных смол лежит реакция взаимодействия эпоксидных групп с фенольными гидроксилами. Процесс проводят в водно-органических растворителях в присутствии едкого натра. Роль щелочи при синтезе двояка: с одной стороны, она катализирует присоединение фенольных гидроксилов к эпихлоргидрину (ЭХГ) и концевым эпоксидным группам олигомеров, а с другой — связывает образующуюся при дегидрохлорировании хлоргидринов соляную кислоту [1]. Реакции образования эпоксидных смол могут быть выражены следующими уравнениями:



При избытке фенольных групп над щелочью равновесие (1) практически полностью сдвинуто вправо вследствие большой разности в кислотности фенолов и присутствующих в системе различных гидроксилсодержащих соединений (р_{K_a} фенолов, хлоргидринов, воды и спиртов равны соответственно 10—11; 13,5—14; 15,7 и 16—19).

Было показано, что скорость дегидрохлорирования хлоргидринов достаточно велика (реакция (3)), и поэтому реакцию фенолята натрия с ЭХГ можно рассматривать как протекающую в одну стадию [2, 3].

Обычно при рассмотрении поликонденсации двух бифункциональных мономеров полагают, что реакционная способность функциональных групп постоянна и не зависит от глубины превращения, т. е. функциональные группы взаимонезависимы [4, 5]. Однако, как было показано на модельных соединениях, скорость взаимодействия фенольных групп с концевыми эпоксидными группами ниже, чем с ЭХГ, и отношение констант скоростей $\varepsilon = k_3/k_1 = 0,5—0,7$ [6], тогда как реакционная способность обеих фенольных групп в дифенилолпропане (ДФП) при взаимодействии с эпоксидными соединениями одинакова и не зависит от того, замещена ли вторая фенольная группа или нет, т. е. константа скорости k_1 взаимодействия всех фенольных групп с ЭХГ одна и та же [7].

Рассмотрим первую стадию синтеза эпоксидной смолы, когда концентрация фенольных групп больше концентрации щелочи. Если вся щелочь, необходимая для дегидрохлорирования, подана в систему, то кинетические уравнения расходования функциональных групп имеют вид

$$-\frac{d}{dt}[\sim \text{PhOH}] = k_1 N\varTheta + k_3 N \left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right] \quad (5)$$

$$\frac{-\frac{d}{dt} \left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right]}{dt} = -k_1 N\varTheta + k_3 N \left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right] \quad (6)$$

$$-\frac{d\varTheta}{dt} = -\frac{dN}{dt} = k_1 N\varTheta \quad (7)$$

где $[\sim \text{PhOH}]$ и $\left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right]$ — концентрации концевых фенольных и эпоксидных групп в олигомерах, \varTheta , N — концентрации ЭХГ и щелочи.

Решение системы уравнений (5) — (7) имеет вид

$$N = \frac{N_0 - \varTheta_0}{1 - \varTheta_0/N_0 e^{-k_1(N_0 - \varTheta_0)t}} \quad (8)$$

$$\varTheta = N - (N_0 - \varTheta_0) \quad (9)$$

$$[\sim \text{PhOH}] = \frac{2\varepsilon - 1}{\varepsilon - 1} \varTheta - \frac{\varTheta_0}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\varTheta}{\varTheta_0} \right)^{\varepsilon} + 2(D_0 - \varTheta_0) \quad (10)$$

$$\left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right] = \frac{\varTheta}{\varepsilon - 1} - \frac{\varTheta_0}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\varTheta}{\varTheta_0} \right)^{\varepsilon} \quad (11)$$

где D — концентрация ДФП.

Среднечисленную молекулярную массу олигомеров и эпоксидное число рассчитывали по формулам

$$\bar{M}_n = \frac{226 \cdot D_0 + 58(\varTheta_0 - \varTheta)}{(D_0 - \varTheta_0) + \frac{\varepsilon}{\varepsilon - 1} \varTheta - \frac{\varTheta_0}{\varepsilon - 1} \left(\frac{\varTheta}{\varTheta_0} \right)^{\varepsilon}} \quad (12)$$

Эпоксидное число равно

$$\frac{43 \left[\begin{array}{c} \sim \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array} \right] \cdot 100}{226 \cdot D_0 + 58(\varTheta_0 - \varTheta)}, \quad (13)$$

где 226, 58 и 43 — молекулярные массы фрагментов ДФП, глицерина и этиленоксидной группы в эпоксидных олигомерах.

Рассчитанные кривые расходования реагентов, изменение эпоксидного числа и молекулярной массы эпоксидных олигомеров при отношении констант $\varepsilon = 1,0$ и $0,5$ приведены на рис. 1.

Скорости расходования ЭХГ и щелочи возрастают при увеличении константы k_1 . Расходование ЭХГ и фенольных групп, а также возрастание молекулярной массы ЭС происходит тем быстрее, чем больше исходная концентрация щелочи и чем больше значение ε . Величина эпоксидного числа вначале возрастает, а затем уменьшается, что связано с взаимодействием концевых фенольных групп с ЭХГ и с эпоксидными группами олигомеров. Максимальное значение эпоксидного числа не зависит от исходной концентрации щелочи и уменьшается при увеличении ε , тогда как

время достижения максимального значения эпоксидного числа уменьшается при увеличении концентрации щелочи и величины ε .

Все приведенные расчеты справедливы до тех пор, пока концентрация фенольных групп больше концентрации щелочи, т. е. пока вся щелочь находится в виде фенолята натрия (вертикальные линии на рис. 1 соответствуют моменту времени, при котором эти концентрации становятся равными).

Время, при котором концентрации фенольных групп и щелочи равны, а также молекулярная масса олигомеров, образовавшихся к этому моменту времени, уменьшаются как при увеличении исходной концентрации щелочи, так и ε . Только после этого момен-

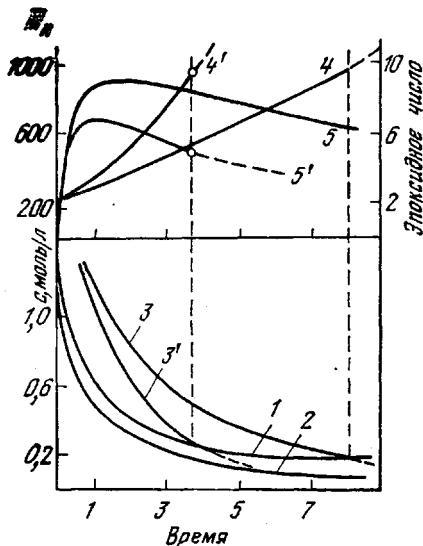


Рис. 1

Рис. 1. Теоретические кинетические кривые изменения концентраций NaOH (1), ЭХГ (2), фенольных групп ($3, 3'$), молекулярной массы ($4, 4'$) и эпоксидного числа ($5, 5'$) при синтезе эпоксидной смолы: $[\text{NaOH}]_0 : [\text{ЭХГ}]_0 : [\text{ДФП}]_0 = 1,3 : 1,2 : 1,0$, $\varepsilon = 0,5$ ($3, 4$, 5) и $1,0$ ($3', 4', 5'$). Прочие пояснения в тексте

Рис. 2. Кинетические кривые изменения концентрации NaOH (1) и эпоксидного числа (2) при синтезе эпоксидных смол в смеси растворителей толуол — бутанол — вода, $75-80^\circ$: $[\text{NaOH}]_0 = 1,51$; $[\text{ЭХГ}]_0 = 1,41$; $[\text{ДФП}]_0 = 1,16 \text{ моль/л}$

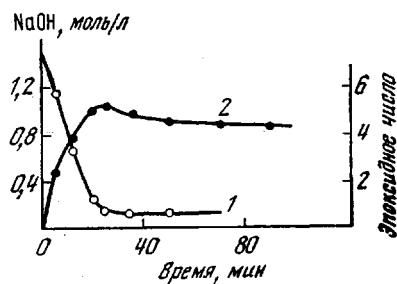


Рис. 2

та в системе появляется свободная щелочь и алкоголяты алифатических спиртов и начинают протекать побочные реакции гидролиза, алкоголиза и разветвления эпоксидных смол.

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые изменения концентрации щелочи и эпоксидного числа при синтезе эпоксидной смолы в смеси растворителей толуол — бутанол — вода при $75-80^\circ$. Как видно из рис. 2, изменение эпоксидного числа и концентрации щелочи в системе близки к теоретическим.

Из спрямления кинетических кривых расходования щелочи определена константа скорости $k_1 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$. Отношение констант скоростей ε было определено по изменению эпоксидного числа смолы: величина ε оказалась равной $1,5 \pm 0,5$, что отличается от значения ε , полученного при проведении реакции в гомогенных условиях. Мы полагаем, что это отличие связано с протеканием реакции в гетерогенных условиях, при которых поликонденсация протекает на границе раздела фаз, и отношение констант скоростей присоединения ЭХГ и концевых эпоксидных групп олигомеров к фенолятам натрия может быть иным, чем в гомогенных условиях.

Таким образом, начальная стадия синтеза эпоксидных смол может быть полностью описана в рамках данной модели. Однако на глубоких стадиях процесса, когда система становится гетерогенной, скорости всех реакций могут быть иными, чем в гомогенных условиях, и полный кинетический анализ процесса требует специального рассмотрения.

Синтез эпоксидной смолы проводили по методике [8], используя ЭХГ, перегнанный (т.кип. 116°), и ДФП, дважды перекристаллизованный из уксусной кислоты (т.пл. 153–154°).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
2. Л. Н. Финякин, В. В. Кафаров, М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, Г. В. Оносов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1972, вып. 70, стр. 80.
3. М. А. Маркевич, С. З. Роговина, А. И. Непомнящий, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 241, 865, 1978.
4. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Неравновесная поликонденсация, «Наука», 1972.
5. Л. Б. Соколов, Поликонденсационный метод синтеза полимеров, «Химия», 1966.
6. H. Batzer, S. A. Zahir, J. Appl. Polymer Sci., 21, 1843, 1977.
7. С. З. Роговина, М. А. Стаховская, М. А. Маркевич, А. И. Зеленецкий, Д. Д. Новиков, Н. С. Ениколопян, Докл. АН СССР, 235, 140, 1977.
8. С. А. Гаврилина, А. И. Непомнящий, Лакокрасочные материалы и их применение, 1970, № 6, 13.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ СТАТИЧЕСКИХ МЕХАНИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА ОКИСЛЕНИЕ цис-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА

Большакова С. И., Кузьминский А. С.

В литературе содержатся сведения о влиянии внутренних напряжений на кинетику окисления полимеров. При исследовании влияния ориентационной вытяжки на процесс окисления полипропилена наблюдали заметное снижение скорости окисления полимера в результате снижения средней молекулярной подвижности в аморфной фазе [1–2]. Наблюдаемое различие между процессами окисления в тонких и толстых полимерных пленках связали с реакцией окисления в поле механических напряжений, возникающих на поверхности толстых образцов в результате окисления [3]. Веттегрен и сотр. наблюдали преимущественное образование разрывов межатомных связей на поверхности нагруженных полимеров и объяснили это крайней неравномерностью распределения напряжений по химическим связям в поверхностном слое [4]. В работе Берштейна и Егорова показано, что механическая нагрузка резко ускоряет процесс гидролиза ориентированного полиамида, снижая по линейному закону энергию активации реакции [5]. Наблюдали также увеличение концентрации кислорододержащих групп приложении механической нагрузки к стареющему в естественных условиях полиэтилену [6]. Механические напряжения усиливают фотоокислительную деструкцию также поливинилстиrolа и капрана [7].

Можно ожидать, что механизм химических реакций, развивающихся при окислении эластомеров в поле механических напряжений, будет отличаться от механизма окисления полиолефинов в силу специфических особенностей эластомеров (повышенной гибкости молекулярных цепей, малого межмолекулярного взаимодействия, наличия реакционноспособных двойных связей).

Задачей настоящего исследования было изучение влияния статических механических деформаций на процесс термического окисления каучука.