

УДК 541(127+64):547.46

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ
ОЛИГОИЗОБУТИЛЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ
ЭПОКСИСОЕДИНЕНИЯМИ***Заринов И. Н., Насыбуллин Ш. А., Лазарева Л. М.,
Файзуллин И. Н.*

Изучены кинетические закономерности начальной стадии реакции эпоксисоединений с олигоизобутилендикарбоневой кислотой в массе и в растворе, установлен ее молекулярный характер. Отмечено, что реакция в массе характеризуется более высоким значением константы скорости, чем реакция в растворе. Третичные амины эффективно катализируют реакцию, однако в их присутствии уменьшается доля реакций пространственного сшивания макромолекул. Каталитический маршрут реакции связан с образованием комплекса катализатора с олигоизобутилендикарбоневой кислотой, который реагирует с эпоксигруппой более энергично, чем свободная молекула кислоты. Выяснено, что реакционная способность концевых функциональных групп зависит от молекулярной массы олигомера.

Олигомеры с концевыми функциональными группами способны вступать в различные химические реакции с образованием пространственных структур [1]. Большой интерес представляют олигоизобутилены с концевыми кислородсодержащими группами, которые могут быть получены деструкцией изобутилен-диеновых сополимеров под действием озона [2]. Следует ожидать, что сочетание насыщенности изобутиленовой цепи, придающей изделиям на основе высокомолекулярных полимеров и сополимеров изобутилена высокую химическую стойкость, газонепроницаемость, хорошую совместимость со многими наполнителями и полимерами, с преимуществами переработки жидких каучуков наряду с высокой активностью в полимераналогичных превращениях обеспечит этим соединениям разнообразные области применения.

Одним из путей использования олигомеров с концевыми карбоксильными группами является отверждение совместно с эпоксисодержащими соединениями в присутствии третичных аминов или органических солей металлов с образованием резин с регулярной пространственной сеткой [1]. Реакция структурирования идет в две стадии: удлинение цепи за счет реакции карбоксильных и эпоксидных групп с последующим пространственным сшиванием при взаимодействии образующихся на первой стадии гидроксильных групп [3, 4]. Если реакции низкомолекулярных эпоксисоединений и кислот достаточно хорошо изучены [5, 6], то детальное исследование кинетических закономерностей реакций их высокомолекулярных аналогов не проводили.

В настоящей работе представлены результаты исследования кинетики и механизма начальной стадии реакции олигоизобутилендикарбоневой кислоты с эпоксисоединениями. С целью уменьшения влияния полимерной среды на скорость и механизм процесса указанную реакцию проводили также в органических растворителях.

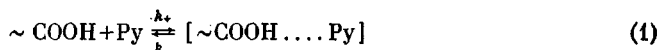
Синтез олигоизобутилендикарбоневой кислоты (ОИДК), содержащей 4,3 вес. % COOH-групп ($M_n=2300$, $f_n=2,1$) и фракционирование по молекулярной массе осуществляли по методикам, описанным ранее [7].

В качестве структурирующих агентов применяли диановую эпоксидную смолу ЭД-20 (содержание эпоксигрупп 20,2 вес.%, $M_n=370$, $f_n=1,78$) и триэпоксидную смо-

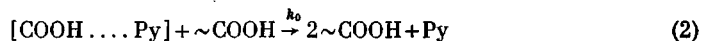
лу оксиллин-5А (содержание эпокси групп 19,4%, $\bar{M}_n=650$, $f_n=2,91$). В качестве модельного эпоксисоединения применяли эпихлоргидрин (ЭХГ), который сушили активированной окисью алюминия, перегоняли и анализировали на содержание эпокси групп; содержание основного вещества 99,6%. Растворители (хлорбензол, октан, *o*-дихлорбензол, тетрагидроэтилен) подвергали очистке по известным методам. Концентрацию карбоксильных групп определяли титрованием раствора олигомера 0,05 н. спиртовой щелочью, а эпоксидных групп — взаимодействием с соляной кислотой в растворе в ТГФ с последующим титрованием избытка кислоты спиртовой щелочью. Реакцию проводили при температурах 80–120° и контролировали во времени по расходу карбоксильных и эпоксидных групп.

Константу равновесия взаимодействия ОИДК с пиридином Р_у определяли спектрофотометрически (СФ-4А с термостатируемой кюветной камерой, $l=10$ мм) по изменению оптической плотности поглощения пиридина при $\lambda=270$ нм в температурном интервале 20–80° в октане.

Уменьшение оптической плотности полосы поглощения Р_у происходит вследствие связывания молекул Р_у ОИДК с образованием комплекса с водородной связью [8, 9] по обратимой реакции



Как оказалось, величина константы равновесия K_p , определяемая из выражения $K_p = [\text{COOH} \dots \text{Py}] / [\text{COOH}][\text{Py}]$, уменьшается с увеличением концентрации ОИДК (с увеличением концентрации Р_у этого не наблюдалось). По-видимому, избыточное количество ОИДК приводит к распаду комплекса по реакции



Тогда стационарная концентрация комплекса запишется в виде:

$$[\text{COOH} \dots \text{Py}] = k_+ [\text{Py}][\text{COOH}] / k_- + k_0 [\text{COOH}]$$

При этом величина константы равновесия K_p определяется из выражения

$$K_p^{\text{эф}} = \frac{k_+}{k_- + k_0 [\text{COOH}]} \quad \text{или} \quad \frac{1}{K_p^{\text{эф}}} = \frac{1}{K_p} + \frac{k_0}{k_+} [\text{COOH}]$$

Экспериментальные результаты удовлетворительно укладываются на прямую в координатах $(1/K_p^{\text{эф}}) - [\text{COOH}]$, из отсекаемого отрезка и тангенса угла наклона прямой определены K_p и k_0/k_+ . Значения этих констант в координатах уравнения Аррениуса запишутся: $K_p = 1,26 \cdot 10^{-5} \exp(9250/RT)$; $k_0/k_+ = 3,2 \cdot 10^4 \exp(-5450/RT)$.

Реакция ОИДК с эпоксисмолами оксиллин-5А и ЭД-20 в расплаве при эквимольном соотношении реагирующих функциональных групп описывается кинетическим уравнением второго порядка. Начальные скорости расхода карбоксильных и эпоксидных групп совпадают, однако в последующие моменты времени скорость конверсии эпоксидных групп превышает таковую для карбоксильных групп, по-видимому, вследствие взаимодействия образующихся на первой стадии гидроксильных групп с эпоксидными. В дальнейшем за ходом реакции следили по изменению концентрации СООН-групп ОИДК до степеней превращения, при которых скорость расхода эпоксидных групп не превышала скорость исчезновения карбоксильных групп более чем на 30%.

Было замечено, что с ростом температуры степень конверсии карбоксильных групп увеличивается, т. е. растет относительная доля первичной реакции линейного удлинения макроцепи и соответственно падает доля вторичных реакций пространственного сшивания макромолекул. В присутствии третичных аминов скорость реакции резко увеличивается. Так, при соотношении катализатора (пиридин) к основным реагентам (ОИДК и оксиллин-5А) 1:4 скорость реакции при 100° возросла в 6 раз. Причем в ряду катализаторов диметил- α -нафтиламин — триэтиламин — пиридин наиболее сильным каталитическим действием обладает последнее соединение (соотношение каталитических активностей при 100° 0,15:0,21:1 соответственно). Характерно, что в присутствии катализатора резко увеличивается конверсия карбоксильных групп ОИДК, соответственно падает доля вторичных реакций структурирования. При этом, чем выше активность катализатора, тем меньше число пространственных

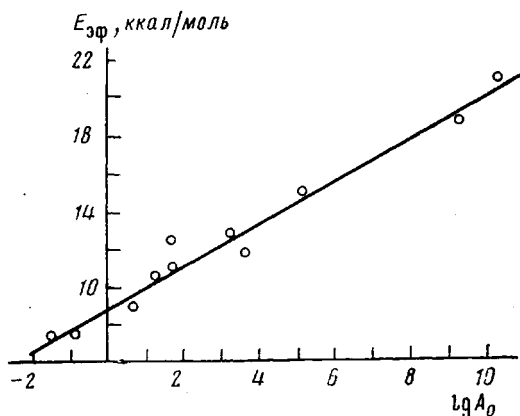


Рис. 1. Компенсационная зависимость эффективной энергии активации E для бимолекулярной реакции карбоксилсодержащих олигомеров с эпокси соединениями в расплаве. Для построения графика использованы также данные работы [10]

$= 4,79 \cdot 10^4 \exp(-7300/RT)$; для каталитической реакции ОИДК с ЭД-20 — $k = 2,63 \cdot 10^9 \exp(-18600/RT)$ $\text{кг/моль} \cdot \text{мин}$. Величины энергии активации $E_{\text{эф}}$ и предэкспоненциального множителя $A_0^{\text{эф}}$ для реакции в присутствии катализатора аномально велики и значительно превосходят эти параметры для некатализованной реакции. Кроме того, величины $\lg A_0^{\text{эф}}$ и $E_{\text{эф}}$ для исследуемой и аналогичных реакций [10] связаны линейной зависимостью (рис. 1), т. е. наблюдается кинетический компенсационный эффект. Очевидно, для реакций в массе найденные экспериментальные энергии активации и предэкспоненциальные множители не имеют явного физического смысла. Возможными причинами возникновения кинетического компенсационного эффекта являются или изменение истинной энергии активации с температурой [11, 12], или влияние состояния полимерной среды на вероятность осуществления элементарного акта реакции [13, 14]. В работе [14] показано, что если для осуществления конфигурации активированного комплекса необходим переход n сегментов матрицы в ротационное или просто деформированное состояние, то в выражении для константы скорости бимолекулярной реакции

$$K \approx (kT/h) \exp(n\Delta S_0/R) \exp(-E + nV/RT)$$

(ΔS_0 — энтропия образования поворотного изомера; V — величина внутреннего барьера вращения; E — истинная энергия активации) заключено объяснение получающихся на опыте аномально высоких значений $A_0^{\text{эф}}$ и $E_{\text{эф}}$ и компенсационной зависимости между ними. Естественно ожидать, что реализация сложной конфигурации активированного комплекса с включением молекулы катализатора требует перестройки большего числа n сегментов окружения, чем для некаталитической реакции, что и приводит к аномально высоким значениям параметров уравнения Аррениуса для каталитической реакции. В дальнейшем реакцию ОИДК с модельным эпокси соединением — эпихлоргидрином проводили в растворе в хлорбензоле при больших степенях разбавления исходных реагентов; тем самым исключали влияние на кинетику процесса побочных эффектов изменения вязкости системы в ходе реакции линейного удлинения цепи и интенсивных молекулярных взаимодействий между полимерными цепями. Действительно, по мере уменьшения концентрации реагирующих групп наблюдается резкое изменение эффективной константы скорости реакции; однако, начиная с концентрации COOH -групп ОИДК $\sim 0,3$ моль/л , константа

связей в шитом полимере. Очевидно, подбором температурных условий, типа и концентрации катализатора можно селективным образом регулировать соотношение между скоростями первичной реакции удлинения цепи и вторичной реакции сшивки макромолекул и тем самым получить полимеры с заданными параметрами вулканизационной сетки.

Температурная зависимость эффективной бимолекулярной константы скорости катализированной реакции (катализатор — пиридин, исходные реагенты — ОИДК и оксилин-5А, соотношение катализатор : ОИДК = 1 : 4) описывается уравнением $k = 3,2 \cdot 10^{10} \exp(-21000/RT)$; в отсутствие катализатора $k =$

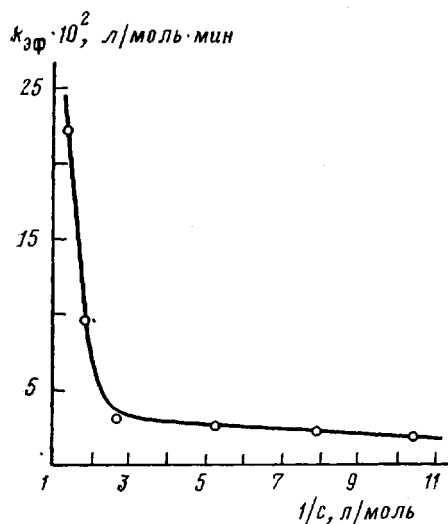


Рис. 2. Влияние концентрации ОИДК с $\bar{M}_n = 2300$ на эффективную константу скорости его реакции с ЭХГ в растворе хлорбензола в присутствии пиридина (0,25 моля на 1 моль функциональных групп, 110°)

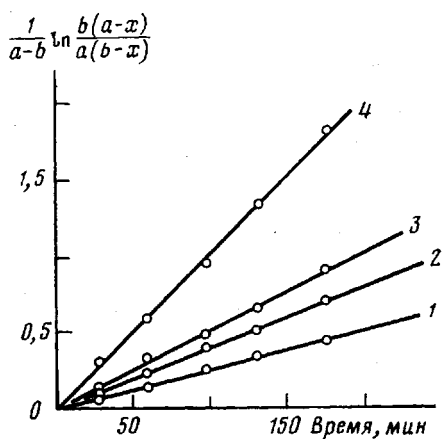
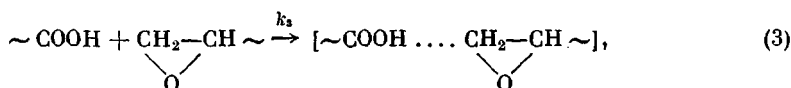
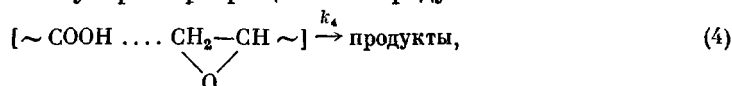


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых взаимодействия ОИДК с ЭХГ при концентрации ЭХГ, равной 0,091 моль/л и концентрации группы COOH: 1 - 0,273; 2 - 0,228; 3 - 0,182; 4 - 0,11 моль/л; хлорбензол, 110°

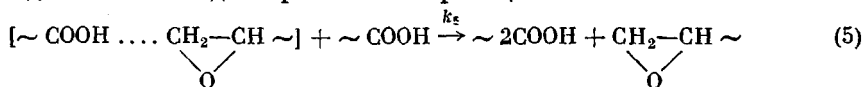
скорости практически постоянна (рис. 2). Для этого же интервала концентраций ОИДК энергии активации и предэкспоненциальные множители в экспериментально найденных бимолекулярных константах скорости имеют «нормальные» значения: $k = 1,78 \cdot 10^2 \exp(-9800/RT)$ для некатализируемой реакции и $k = 3,02 \cdot 10^2 \exp(-7200/RT)$ (л/моль·мин) в присутствии пиридина (0,25 моля пиридина на 1 моль реагирующих функциональных групп). Если избыток эпихлоргидрина по отношению к ОИДК не оказывает влияния на эффективную константу скорости реакции, то с увеличением концентрации COOH-групп олигомера она уменьшается*. При этом сохраняется общий второй порядок реакции (рис. 3). Эта особенность экспериментальной кинетики реакции однозначно свидетельствует об образовании промежуточного комплекса между реагентами [15]



который или мономолекулярно превращается в продукты



или распадается на исходные реагенты по реакции



По-видимому, промежуточный комплекс имеет строение, близкое к строению шестицентрового циклического переходного комплекса, предложенного для реакций карбоновых кислот с моноэпоксидными соединениями в работе [5]. Используя условия стационарности по промежуточному ком-

* Реакцию проводили в той области концентраций олигомера, в которой не проявляется специфическое влияние полимерной природы олигомера на кинетику реакции (рис. 2).

плексу, нетрудно показать, что скорость реакции отвечает кинетическому уравнению второго порядка

$$\frac{d[\sim\text{COOH}]}{dt} = k_{\text{эф}} [\sim\text{COOH}] \left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}} \sim \right],$$

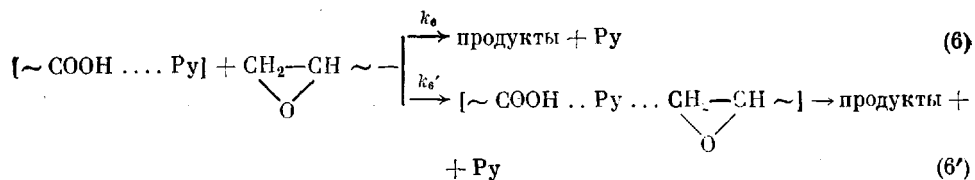
где определяемая константа скорости реакции $k_{\text{эф}}$ зависит от содержания карбоксильных групп олигомера

$$k_{\text{эф}} = \frac{k_3 k_4}{k_4 + k_3 [\text{COOH}]} \quad \text{или} \quad \frac{1}{k_{\text{эф}}} = \frac{1}{k_3} + \frac{k_3}{k_3 k_4} [\text{COOH}]$$

Отметим, что в выражении для $k_{\text{эф}}$ можно принять $[\text{COOH}] \approx [\text{COOH}]_0$, поскольку в ходе реакции содержание карбоксильных групп изменяется незначительно (на 20—30%) (рис. 3), т. е. зависимость $k_{\text{эф}}$ от текущей концентрации $[\text{COOH}]$ не проявляется при таких степенях превращения, и скорость реакции может быть описана (и описывается) кинетическим уравнением второго порядка. Зависимость $k_{\text{эф}}$ от содержания карбоксильных групп обнаруживается при значительном изменении (в 3—4 раза) начальной концентрации $[\text{COOH}]_0$. На опыте выполняется линейная зависимость обратной величины константы скорости $k_{\text{эф}}^{-1}$ от начальной концентрации COOH -групп, что позволило определить по отсечению и углу наклона анаморфозы константы: $k_3 = 0,0222 \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$ и $k_3/k_4 = 17,1$ (110°).

В присутствии пиридина сохраняется первый порядок реакции по каждому из основных реагентов, избыточное количество ОИДК тормозит ее (при этом эффективная константа скорости реакции падает до уровня «некаталитической» константы), а увеличение концентрации катализатора приводит к линейному росту константы скорости $k_{\text{эф}}$. Порядок реакции по катализатору, определенный из зависимости $\lg k_{\text{эф}} - \lg [\text{Py}]_0$, оказался близким к единице ($\approx 0,95$). Этим результатам не противоречат следующие предположения.

1. Ускоренное протекание реакции связано с взаимодействием образовавшегося по реакции (1) комплекса ОИДК и катализатора с эпокси-соединением, протекающего с большей скоростью, чем реакция не связанных в комплекс молекул ОИДК. При этом возможны два кинетически неразличимых маршрута реакции



Если реакция идет через стадию образования «тройного» комплекса, то из экспериментальных кинетических кривых расхода COOH -групп может быть определена лишь элементарная константа k_0' , но не константа скорости мономолекулярного распада комплекса в продукты реакции.

2. Эффекты торможения каталитической реакции связаны с распадом части активных комплексов, образовавшихся на стадиях (1) и (3), при столкновениях с молекулами ОИДК по реакциям (2) и (5). Введенная в рассмотрение, аналогично стадии (5), реакция разрушения «тройного» комплекса избытком COOH -групп дает кинетическую модель, не соответствующую экспериментальным данным. При стационарном протекании реакции и условии: $[\text{Py}] + [\sim\text{COOH} \dots \text{Py}] = [\text{Py}]_0$; $[\sim\text{COOH}] \approx [\sim\text{COOH}]_0$, концентрация комплекса $(\sim\text{COOH} \dots \text{Py})$ запишется

$$[\sim\text{COOH} \dots \text{Py}] \approx \frac{k_+ [\sim\text{COOH}] [\text{Py}]_0}{k_- + (k_+ + k_0) [\sim\text{COOH}]_0},$$

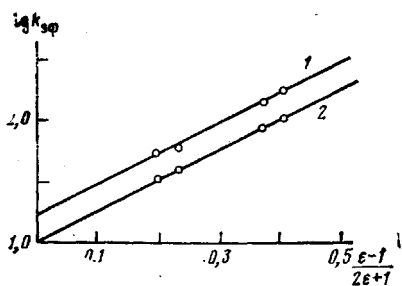


Рис. 4. Зависимость $\lg k_{эф}$ [л/моль·мин] реакции ОИДК с ЭХГ в растворе в присутствии 0,023 моль/л пиридина (1) и без катализатора (2) от диэлектрической постоянной растворителя ([COOH]=[ЭХГ]=0,091 моль/л, 110°)

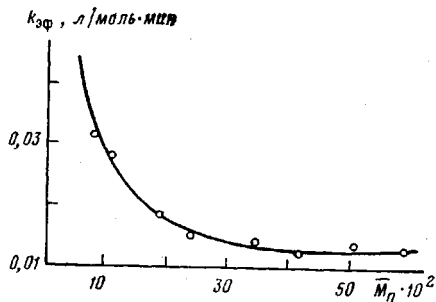


Рис. 5. Зависимость константы скорости реакции ЭХГ с ОИДК различной молекулярной массы в растворе хлорбензола в присутствии 0,023 моль/л пиридина ([COOH]=[ЭХГ]=0,09 моль/л, 110°)

отсюда

$$-\frac{d[\sim\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_3 k_4 [\sim\text{COOH}] [\text{CH}_2-\text{CH} \sim]}{k_4 + k_5 [\sim\text{COOH}]_0} + k_6 [\sim\text{COOH} \dots \text{Py}] [\text{CH}_2-\text{CH} \sim] = k'_{эф} [\text{COOH}] [\text{CH}_2-\text{CH} \sim],$$

$$\text{где } k'_{эф} = k_{эф} + \frac{k_6 k_+ [\text{Py}]_0}{k_- + (k_0 + k_+) [\sim\text{COOH}]_0}, \quad k_{эф} = \frac{k_3 k_4}{k_4 + k_5 [\sim\text{COOH}]_0}$$

$$\text{или } (k'_{эф} - k_{эф})^{-1} = (k_6 K_p [\text{Py}]_0)^{-1} + \frac{(1 + k_0/k_+)}{k_6 [\text{Py}]_0} [\sim\text{COOH}]_0 \quad (\text{A})$$

Из отсечения экспериментально найденной зависимости $(k'_{эф} - k_{эф})^{-1}$ от $[\sim\text{COOH}]_0$ была получена константа $k_6 = 0,29$ л/моль·мин, значение которой более чем на порядок превосходит величину аналогичного параметра k_3 . Тем самым подтверждается основное предположение о механизме катализа: молекула ОИДК, образуя комплекс с пиридином, тем самым увеличивает свою реакционную способность в актах взаимодействия с эпокси соединениями. Отношение найденных экспериментально величины отсекаемого отрезка и тангенса наклона анаморфозы (А) приводит к равенству

$$K_p (1 + k_0/k_+) = 18 \quad (\text{B})$$

Подстановка в левую часть (Б) найденных спектрофотометрически значений констант равновесия K_p и отношения k_+/K_p для реакции комплексообразования ОИДК с Py в октане дает близкую к правой части (Б) величину 33. Такое совпадение иллюстрирует внутреннюю согласованность предложенного механизма реакции и правильную оценку вычисленных констант.

С увеличением диэлектрической постоянной ϵ реакционной среды наблюдается рост константы скорости реакции $k_{эф}$ ($k'_{эф}$) в соответствии с уравнением Кирквуда [16] как в отсутствие ($\lg k_{эф} = -2,975 + 2,6 \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1}$), так и в присутствии катализатора (рис. 4). Положительный наклон полученных зависимостей свидетельствует о более высоком дипольном моменте активированного комплекса по сравнению с суммой дипольных моментов реагирующих веществ [16].

Согласно Флори [17], реакционная способность концевых функциональных групп полимера не зависит от его молекулярной массы. Между тем имеются примеры [18–20], показывающие несправедливость этого

предположения. В связи с этим была изучена кинетика реакции эпихлоргидрина с фракциями ОИДК в растворе хлорбензола при 110°. Экспериментально наблюдается уменьшение константы скорости реакции $k_{\text{эф}}$ с ростом среднечисленной молекулярной массы олигомера (рис. 5), что, вероятно, связано с увеличением доли кинетически неактивных ассоциатов СООН-групп, образованных внутримолекулярными водородными связями. Аналогичное явление наблюдалось при изучении реакционной способности концевых функциональных групп полиэфиров в работе [20]. Для фракций ОИДК с $M > 2000$ изменение реакционной способности карбоксильных групп незначительно. Вследствие этого и большей макромолекулярной подвижности в реакцию удлинения цепи и образования пространственной сетки в первую очередь вступают макромолекулы олигомера с наименьшей молекулярной массой (< 2000). Расчет по формуле $k = \sum k_i \alpha_i$, где α_i — весовая доля i -й фракции, k_i — константа скорости взаимодействия эпихлоргидрина с ОИДК, дает совпадение вычисленной константы со значением константы скорости, определенной для нефракционированной ОИДК, с точностью до 10%.

Поступила в редакцию
22 XII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. D. B. French, Rubber Chem. and Technol., 42, 71, 1969.
2. E. Baldwin, G. Burton, G. K. Grisbaum, G. Hanington, Addition and Condensation Polymerisation Processes, Washington, 1969, p. 448.
3. E. H. Rowe, A. R. Siebert, P. S. Drake, Mod. Plast. 47, 110, 1970.
4. З. П. Чирикова, Л. А. Галата, Л. С. Кофман, В. В. Чириков, И. А. Петров, Ю. П. Ваучский, Высокомолек. соед., Б17, 92, 1975.
5. М. Ф. Сорокин, Э. Л. Гершанова, Кинетика и катализ, 8, 512, 1967.
6. Н. И. Лебедев, К. А. Гуськов, Кинетика и катализ, 4, 116, 1963.
7. И. Н. Зарипов, В. В. Береснев, П. А. Кирпичников, Высокомолек. соед., А18, 2228, 1976.
8. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смоленский, Ж. прикл. спектроскопии, 14, 860, 1971.
9. Г. В. Гусакова, Г. С. Денисов, А. Л. Смоленский, В. М. Шрайбер, Докл. АН СССР, 193, 1065, 1970.
10. Ю. Р. Эбич, Г. А. Блох, И. К. Григорьянц, О. А. Стонога, И. С. Рудая, Н. М. Евдокименко, Сб. Вопросы химии и химической технологии, «Вища школа», 1975, вып. 39, 146; 1975, вып. 40, 118.
11. А. И. Михайлов, Я. С. Лебедев, Ж. физ. химии, 42, 1005, 1968.
12. В. С. Пудов, Л. Л. Ясина, А. Л. Бучаченко, Кинетика и катализ, 15, 1110, 1974.
13. Г. И. Литгенштейн, Б. И. Сухоруков, Ж. физ. химии, 38, 747, 1964.
14. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 8, 245, 1967.
15. С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков, Докл. АН СССР, 212, 676, 1973.
16. С. Глэстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948, стр. 403.
17. P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3334, 1939.
18. H. Imoto, N. Ogata, Makromolek. Chem., 25, 71, 1957.
19. M. T. Pope, R. J. Williams, J. Chem. Soc., 1959, 3579.
20. В. И. Валугев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Анухтина, Высокомолек. соед., А9, 200, 1967.

KINETIC PARAMETERS OF CROSSLINKING OF OLIGOISOBUTYLENE DICARBOXYLIC ACID BY EPOXIDES

Zaripov I. N., Nasybullin Sh. A., Lazareva L. M., Faizullin I. N.

Summary

The kinetic regularities of the initial stage of the reaction of epoxides with oligoisobutylene dicarboxylic acid in bulk and in solution have been studied and the molecular character of this reaction has been established. It was found that the rate constant of the reaction in bulk was higher than in solution. The tertiary amines are the effective catalysts of this reaction, but they decrease the fraction of cross-linking reactions. The catalytic effect is caused by the formation of the complex between catalyst and oligoisobutylene dicarboxylic acid being more reactive than a free acid molecule. The dependence of the reactivity of end functional groups on the molecular mass of the oligomer was found.