

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО
ЭФИРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ БОРНОЙ КИСЛОТЫ
И ЕЕ АНГИДРИДА**

*Гурьева Л. Л., |Дудина Л. А., Кузаев А. И.,
Лапицкий В. А., Григорович И. В., Розенберг Б. А.*

Борная кислота и ее ангидрид могут быть использованы в качестве отвердителя при отверждении эпоксидных смол [1–3]. Механизм указанных процессов остается неясным. Цель настоящей работы – исследование отверждения эпоксидных соединений на примере модельного соединения фенилглицидилового эфира (ФГЭ) борной кислотой и борным ангидридом, а также изучение структуры полимеров, образующихся в этой реакции.

ФГЭ после предварительного нагревания с гидридом кальция в течение 7 ч при 373 К очищали перегонкой над гидридом кальция в вакууме при 336 К/0,13 Па. Борную кислоту квалификации х. ч. использовали в виде предварительно высущенного порошка. Поскольку подходящего растворителя подобрать не удалось, полимеризацию ФГЭ с H_3BO_3 проводили в массе в запаянных стеклянных ампулах или в реакторе с рубашечным обогревом при постоянном перемешивании в интервале температур 393–423 К. За степенью превращения исходных веществ следили калориметрическим методом на калориметре ДАК-1 и титрованием [4, 5]. Продукты реакции исследовали методом ГПХ [6] на гель-хроматографе фирмы «Уотерс» (мо-

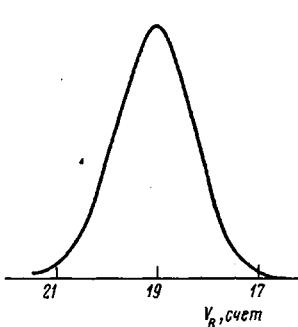


Рис. 1

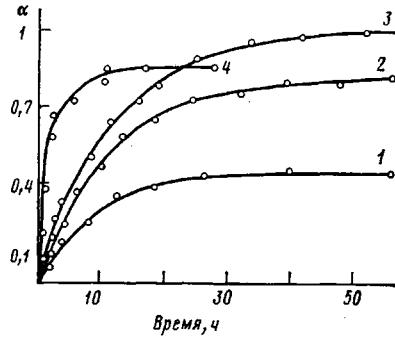


Рис. 2

Рис. 1. Гель-хроматограмма продуктов реакции ФГЭ с борной кислотой

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ФГЭ борной кислотой при 397 К: 1–3 – кривые, полученные ампульным методом, 4 – при перемешивании. $[\text{H}_3\text{BO}_3]_0 = 0,27$ (1); 0,47 (2); 1,20 (3) и 0,55 моль/л (4)

дель 200) с тремя последовательно включенными колонками со стирогелем (размер пор 200, 500 и $3 \cdot 10^3$ Å); элюент – ТГФ, скорость элюирования 1 мл/мин, температура 298 К, точность $\pm 5\%$. Вид хроматограммы представлен на рис. 1. ИК-спектропротивометрический анализ исходных и полимерных продуктов проводили в капле на спектрометре «Specord». Кроме того, была изучена способность образующихся веществ к гидролизу, который проводили кипячением полимера в воде при комнатной температуре.

Абсолютную вязкость полимера до и после гидролиза измеряли при 313 К на приборе «Rheotest».

Результаты исследований показали, что борный ангидрид B_2O_3 в отсутствие борной кислоты или воды при 393–423 К не взаимодействует с ФГЭ. Это означает, что, так же как и в случае ангидридов карбоновых кислот, ангидриды неорганических кислот не ведут полимеризацию α -окисей [7]. Действующим активным веществом является продукт гидролиза ангидрида – кислота. Поэтому мы в дальнейшем изучали полимеризацию ФГЭ под действием борной кислоты.

К сожалению, подробно изучить кинетику полимеризации исследуемой

системы не удается из-за ограниченной растворимости H_3BO_3 в ФГЭ. Полимеризация ФГЭ сопровождается постепенным растворением борной кислоты (рис. 2), полное растворение которой происходит при 90%-ном превращении ФГЭ; скорость реакции существенно повышается при перемешивании реакционной массы. Предельная конверсия мономера α_∞ зависит от начальной концентрации катализатора и лишь при $[H_3BO_3] \geq 1$ моль/л равна единице (рис. 3). Это свидетельствует о гибели активных растущих центров в исследуемой системе. Добавка новой порции мономера к уже прореагировавшей системе не приводит к дальнейшей полимеризации, что подтверждает этот вывод. В результате полимеризации ФГЭ под действием H_3BO_3 образуется прозрачный бесцветный продукт, растворяющийся в спиртах и других полярных растворителях, а также в четыреххлористом углероде.

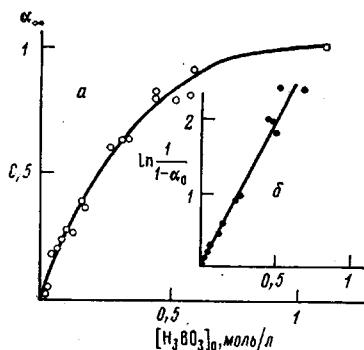


Рис. 3

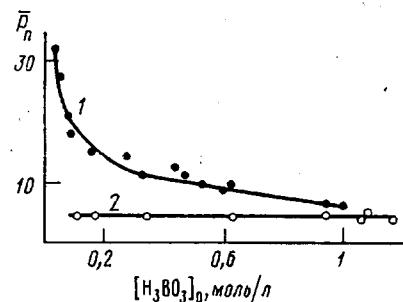


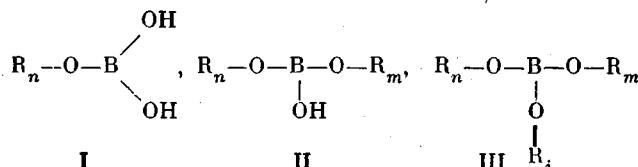
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость предельной степени конверсии ФГЭ от $[H_3BO_3]_0$ (а) и ее анаморфоза в координатах

$$\ln \frac{1}{1-\alpha_\infty} - [H_3BO_3]_0 \quad (б)$$

Рис. 4. Зависимость степени полимеризации P_n ФГЭ от $[H_3BO_3]_0$: 1 – расчетная величина; 2 – определенная методом ГПХ

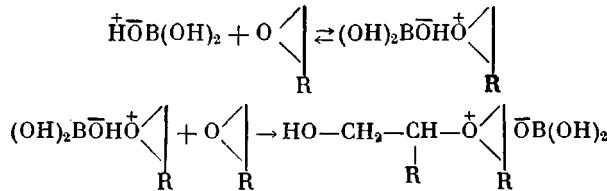
Сведения о механизме процессов ограничения роста цепи в исследуемой системе можно получить при анализе ММР образующегося полимера, природы его концевых групп и характера продуктов его распада при гидролизе образовавшегося полимера. Действительно, борная кислота по существу представляет собой полифункциональный катализатор, который может инициировать рост от одной до трех полимерных цепей. Это должно привести к полимерам, имеющим структуру эфиров борной кислоты следующих трех типов:



Структуры II и III могут образоваться также в результате этерификации концевой гидроксильной группы полимерной цепи с продуктами I и II соответственно. Различить эти структуры можно, исследуя ММР продуктов гидролиза образовавшегося полимера методом ГПХ. Опыты показали, что полимер самопроизвольно гидролизуется даже под действием влаги воздуха. В результате гидролиза удается практически количественно регенерировать исходную борную кислоту. Средненичисленная молекулярная масса M_n олигомера и его ММР в результате гидролиза не меняются ($M_n =$

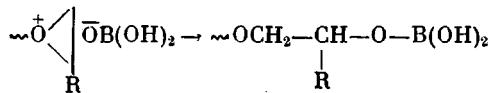
$\bar{M}_w/\bar{M}_n=1,13$). Остается неизменной после гидролиза также и вязкость полимера (2,48 Па·с при 318 К). Приведенные факты однозначно указывают на то, что изучаемые полимеры имеют структуру I, т. е. инициирование происходит только по одному из атомов водорода борной кислоты. По-видимому, это связано с тем, что константа диссоциации первого атома водорода борной кислоты в 10^3 и в 10^4 раз больше констант диссоциации второго и третьего атомов [5].

С другой стороны, эти факты свидетельствуют об отсутствии реакций этерификации соединения I гидроксилсодержащими полимерами, которые могут образоваться в исследуемой системе в акте инициирования, а именно



Образующиеся при этом концевые гидроксильные группы в полимере были идентифицированы ИК-спектральным анализом ($\nu=3400 \text{ см}^{-1}$). Интенсивность этой полосы в ИК-спектре примерно вдвое возрастает после гидролиза полимера и промывки его водой, т. е. после удаления борной кислоты и образования полимера с двумя концевыми группами.

Гибель активных центров при полимеризации ФГЭ борной кислотой, по-видимому, протекает за счет взаимодействия растущего катиона с противоионом с образованием неактивного кислого эфира борной кислоты I, т. е. происходит превращение активных ионных форм в неактивные мономолекулярные формы, причем равновесие реакции резко сдвинуто в сторону последних



В пользу сделанного вывода о псевдомономолекулярном характере гибели активных растущих центров свидетельствует также хорошее описание экспериментальной зависимости предельной конверсии от концентрации катализатора в координатах уравнения

$$\ln \frac{1}{1 - \alpha_\infty} = \frac{k_p}{k_r} [\text{H}_3\text{BO}_3]_0,$$

легко получающегося при расчёте соответствующей кинетической схемы

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{H}_3\text{BO}_3]}{dt} &= k_i [\text{H}_3\text{BO}_3][\text{ФГЭ}] \\ \frac{dn}{dt} &= k_i [\text{H}_3\text{BO}_3][\text{ФГЭ}] - k_r n \\ - \frac{d[\text{ФГЭ}]}{dt} &= k_p n [\text{ФГЭ}], \end{aligned}$$

где n — концентрация активных центров; k_p , k_i и k_r — эффективные константы скорости реакций роста, инициирования и гибели цепи соответственно (рис. 3).

Сопоставление наблюдаемых степеней полимеризации \bar{P}_n с расчетными $\bar{P}_n^{\text{расч}} = \alpha [\text{ФГЭ}]_0 / [\text{H}_3\text{BO}_3]_0$, где α — степень превращения ФГЭ, показывает, что величины \bar{P}_n , определенные ГПХ, ниже, чем вычисленные (рис. 4), причем экспериментально определенные методом ГПХ величины ММ и

ММР не зависят от глубины превращения, концентрации H_3BO_3 и температуры.

α	5	10	27,6	36,7	47,8	42,4	80	78	100
T, K	395	395	405	397	395	397	397	418	418
\bar{M}_w	660	700	835	630	805	725	730	820	690
\bar{M}_n	650	690	715	570	715	655	650	700	610
\bar{M}_w/\bar{M}_n	1,01	1,01	1,15	1,11	1,12	1,1	1,2	1,17	1,13

Перечисленные выше факты и закономерности, по-видимому, свидетельствуют о наличии реакций передачи цепи в исследуемой системе. Для выяснения механизма передачи цепи при полимеризации ФГЭ борной кислотой требуются дополнительные исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Лапицкий В. А. А.с. 407933 (СССР).— Опубл. в Б.И., 1973, № 47.
- Pat. 1 089 167 (Germany).— Printed in Chem. Abstrs, 1961, v. 55, p. 25364.
- Pat. 1 419 571 (France).— Printed in Chem. Abstrs, 1966, v. 65, p. 12363.
- Say R. R. Analit. Chem., 1964, v. 36, N 3, p. 607.
- Рабинович В. А., Хаен З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978, с. 233.
- Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
- Ткачук Т. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органич. химии и углехимии, 1977.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
3.V.1983

УДК 541.64:539:2.547.458.81

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ПЛОТНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ

Цилипопкина М. В., Тагер А. А., Тюкова И. С.,
Храмова Е. П., Папина Н. В.

В литературе имеются указания о возможном влиянии пористой структуры целлюлозы на ее реакционную способность [1–4]. Однако экспериментальные данные, подтверждающие это положение, отсутствуют. Первая попытка выяснения взаимосвязи пористой структуры и реакционной способности целлюлозы [5] показала, что пористость оказывает определенное влияние на кинетику ацетилирования, но эти исследования были выполнены на узком круге образцов.

Цель данной работы — систематическое изучение влияния на кинетику и полноту ацетилирования целлюлозы параметров ее пористой структуры и плотности молекулярной упаковки в «стенках» пор, поскольку хорошо известно, что проникновение реагентов в полимеры происходит в основном по их матрице [6].

Использовали специальным образом приготовленные образцы древесных целлюлоз (сульфатной, сульфитной и азотокислой) различной пористой структуры. Разрыхление структуры исходных целлюлоз проводили путем их набухания в различных средах (воде, амиловом спирте, его водном 0,05 н. растворе и 15%-ном водном растворе $NaOH$) с последующим удалением жидкостей инклюдированием или лиофильной сушкой, т. е. в условиях, при которых усадочные напряжения и деформации сведены к минимуму. Инклюдирование осуществляли последовательной обработкой образцов этиловым спиртом и *n*-пентаном, после чего их сушили при 298 К и остаточным давлением 10^{-3} Па до постоянного веса. Лиофильную сушку проводили путем возгонки жидкости из замороженного набухшего образца при 268 К и остаточном давлении $\sim 10^{-3}$ Па в течение 48 ч.