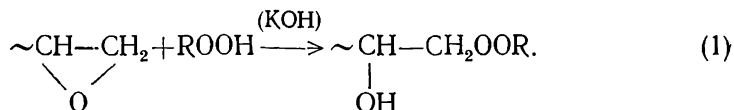


ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ТРЕТ-БУТИЛГИДРОПЕРОКСИДОМ

М. Н. Братычак, Ю. Г. Медведевских, Р. В. Кучер

Химическая модификация эпоксидных смол гидропероксидами позволяет получать олигомеры с концевыми пероксидными группами, обладающие рядом ценных свойств [1, 2].

Синтез таких соединений схематически можно представить уравнением



Задача настоящего исследования — изучить влияние природы растворителей, а также концентрации гидропероксида и щелочи на синтез пероксидных олигомеров с целью выяснить механизм данного процесса. Для исследований использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 (эпоксидное число 20,7 %) и трет-бутилгидропероксид (ГП) (98 %). Параллельно в качестве модельной системы изучали взаимодействие ГП с диглицидиловым эфиром дифенилолпропана (ДГЭДФП), полученного по методике [3].

Образование пероксидных соединений исследовали при температурах 30, 40 и 50° в различных растворителях, варьируя состав исходной реакционной смеси по концентрации гидропероксида и щелочи.

Эксперимент проводили по следующей методике. В реактор загружали эпоксидное соединение и соответствующий растворитель (концентрация 0,3—0,4 г-экв эпоксидных групп в литре исходной смеси) и термостатировали в течение 2 ч. Затем отдельно готовили раствор калиевой соли ГП в 90 %-ном водном третичном бутиловом спирте (ТБС) и быстро прибавляли в реактор. Скорость реакции контролировали по изменению концентрации эпоксидных групп в реакционной смеси. Для этого по ходу протекания реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали в них содержание эпоксид-

Эффективные константы скорости и эффективные энергии активации для реакций трет-бутилгидропероксида с эпоксисоединениями

| Исходное соединение | Растворитель | С _{ГП} | С _{КОН} | K _{эф} · 10 ⁵ , л/моль · с | | | E _{эф} , кДж/моль |
|---------------------|----------------|-----------------|------------------|--|-----|-----|----------------------------|
| | | | | моль/моль эпоксисоединения | | 30° | |
| Смола ЭД-20 | Метилэтилкетон | 4,0 | 2,0 | Реакция не идет | | | |
| | Дноксан | 4,0 | 2,0 | То же | | | |
| | Толуол | 4,0 | 2,0 | » » | | | |
| | Ацетон | 4,0 | 2,0 | » » | | | |
| | Пропанол | 4,0 | 1,2 | 1,0 | 1,8 | 2,9 | 40,1 |
| | Изопропанол | 4,0 | 1,2 | 0,9 | 1,3 | 1,9 | 27,6 |
| ДГЭДФП | ТБС (90 %) | 4,0 | 1,2 | 0,7 | 0,9 | 1,6 | 36,4 |
| | То же | 4,0 | 1,2 | 0,6 | 1,0 | 1,8 | 36,6 |
| Смола ЭД-20 | » » | 2,0 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,4 | 34,7 |
| ДГЭДФП | » » | 2,0 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 1,3 | 34,4 |
| Смола ЭД-20 | » » | 4,0 | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,9 | 35,9 |
| ДГЭДФП | » » | 10,0 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,6 | 27,7 |
| Смола ЭД-20 | » » | 10,0 | 0,4 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | 27,6 |

Примечание. Точность определения K_{эф} составляет ±0,03 · 10⁵ л/моль · с, а E_{эф} — ±2,0 кДж/моль.

ных групп по методике [4], внося изменения, учитывающие расход соляной кислоты на нейтрализацию щелочи.

На рис. 1 представлены кинетические анаморфозы реакции образования пероксидных соединений на модельной системе. Как видно из рисунка, опытные точки ложатся на прямые, что позволяет в качестве предварительной оценки предполагать второй порядок исследуемой реакции. Вычисленные по экспериментальным данным значения эффек-

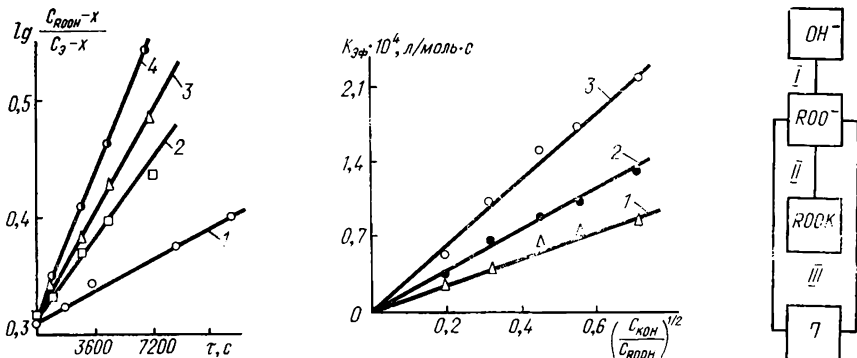


Рис. 1. Кинетические анаморфозы реакции диглицидлового эфира дифенилолпропана с гидропероксидом *трет*-бутила в *трет*-бутаноле (90 %) при температуре 30 (1) и 50° (2—4), $C_{KOH}=0,4$ (1—3), 1, 2 моль/моль эфира (4), $C_{ROOH}=4,0$ (1, 2, 4), 10,0 моль/моль эфира (3).

Рис. 2. Зависимость $K_{эф}$ от $(C_{KOH}/C_{ROOH})^{1/2}$ для реакции ЭД-20 с ГП в ТБС (90 %) при температуре, °С: 1—30; 2—40; 3—50.

Рис. 3. Граф базисных маршрутов реакции *трет*-бутилгидропероксида со смолой ЭД-20.

тивной константы $K_{эф}$ свидетельствуют о том, что кинетические параметры взаимодействия ГП со смолой ЭД-20 и ДГЭДФП близки (таблица), что может указывать на однотипность механизма раскрытия эпоксидного кольца. Поэтому в дальнейшем более детально скорость образования пероксидных олигомеров изучали на смоле ЭД-20.

При исследовании влияния растворителей на скорость реакции установлено (таблица), что реакция между смолой и ГП в апротонных и протофильных растворителях в исследуемом температурном интервале не наблюдается, в то время как в присутствии спиртов протекает достаточно эффективно.

Анализ экспериментальных данных показал, что общая скорость изменения концентрации эпоксидных групп в первичном спирте выше, чем во вторичном и третичном. Эти результаты можно объяснить, исходя из того, что при взаимодействии смолы с ГП в присутствии пропанола протекает параллельно две реакции. С одной стороны, эпоксигруппы смолы реагируют с ГП, образуя пероксидный олигомер, а с другой — происходит взаимодействие этих групп с пропиловым спиртом. В результате образуются олигомеры, содержащие концевые простые эфирные связи. При переходе от пропанола к изопропанолу в качестве растворителя отмечено снижение $K_{эф}$ тем большее, чем выше температура. Однако в данном случае применение вторичного спирта, как показали исследования, в отсутствие ГП полностью не исключает возможности протекания вторичных процессов, связанных с присоединением спирта по эпоксидной группе. С заменой изопропилового спирта на *трет*-бутанол параметры реакции практически не изменились, однако возможность протекания побочной реакции исключена. Поэтому в качестве растворителя использовали 90 %-ный водный раствор *трет*-бутанола (в чистом ТБС реакцию не изучали из-за плохой растворимости в нем калиевой соли ГП).

Варьируя содержание КОН и ГП в растворе, обнаружили, что $K_{эф}$ растет с увеличением концентрации щелочи и уменьшается с повышением концентрации ГП. При этом хорошее описание результатов можно

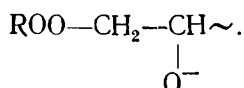
получить в виде эмпирической зависимости $K_{эф} = K \cdot \left(\frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{ROOH}}} \right)^{1/2}$. По данным рис. 2 находим значения константы скорости K реакции (1) в 90 %-ном ТБС; они равны $0,11 \cdot 10^{-4}$; $0,18 \cdot 10^{-4}$ и $0,30 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с при 30, 40 и 50° соответственно, а энергия активации составляет 37,17 кДж/моль.

Таким образом, согласно экспериментальным данным, кинетическое уравнение реакции (1) можно записать в виде

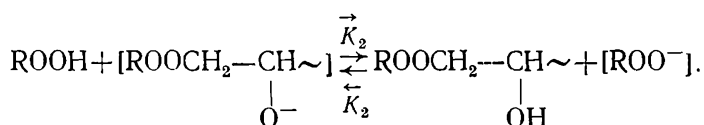
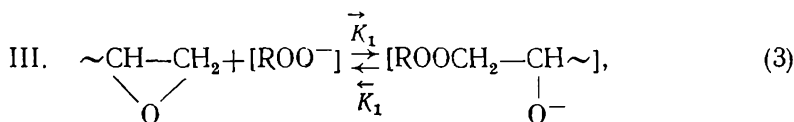
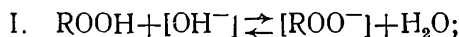
$$r = K_{эф} \cdot C_3 \cdot C_{\text{ROOH}} = K \cdot C_3 \cdot C_{\text{ROOH}} \cdot \left(\frac{C_{\text{KOH}}}{C_{\text{ROOH}}} \right)^{1/2} = K \cdot C_3 (C_{\text{ROOH}} \cdot C_{\text{KOH}})^{1/2}, \quad (2)$$

где r — скорость процесса; C_3 — концентрация эпоксидных групп.

Для теоретического вывода эмпирически найденного соотношения (2) используем схему анионного механизма процесса, предложенную в [5], согласно которой активными частицами, ведущими процесс раскрытия эпоксидного кольца соединениями, содержащими подвижный атом водорода, являются анионы ROO^- , а промежуточным веществом — соединения типа



Однако анионы ROO^- могут быть связаны в виде слабодиссоциируемой соли ROOK , которая не проявляет каталитического действия. Тогда совокупность всех процессов можно представить двумя пустыми равновесными маршрутами I и II и одним непустым маршрутом III реакции (1):



(в скобки взяты вещества, которые рассматриваются как промежуточные для данной системы, остальные — как реагирующие).

Указанной в (3) совокупности маршрутов отвечает граф, представленный на рис. 3. Вершина «П» отвечает промежуточному веществу $\text{ROOCH}_2-\text{CH}\sim$.



Для вывода кинетической модели по предложенному механизму реакции модификации эпоксидных смол *трет*-бутилгидропероксидом был использован метод линейных маршрутов [6], согласно которому скорость r реакции (1) по маршруту III опишется уравнением

$$r = \frac{\frac{x_1}{y_1} \cdot C_{\text{KOH}}}{1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_2}{y_1 \cdot y_2} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3}} \cdot \frac{\Delta_3}{y_3}. \quad (4)$$

Полагаем, что едкий кали полностью диссоциирует на K^+ и OH^- , поэтому общую концентрацию катализатора в системе (в свободном

и связанном виде) можно найти из условий баланса:

$$C_{\text{КОН}} = C_{\text{ОН}^-} + C_{\text{РОО}^-} + C_{\text{РООК}} + C_{\text{П}}, \quad (5)$$

где $C_{\text{ОН}^-}$, $C_{\text{РОО}^-}$ — концентрация гидроксильных ионов и трет-бутилпероксианионов соответственно; $C_{\text{РООК}}$, $C_{\text{П}}$ — концентрация калиевой соли ПП и промежуточного вещества $[\text{ROOCH}_2-\text{CH} \sim]$.



Согласно схемам стадий реакции имеем:

$$\begin{aligned} \frac{x_1}{y_1} &= K_1 \cdot \frac{C_{\text{РООН}}}{C_{\text{H}_2\text{O}}}; & \frac{x_2}{y_2} &= K_2 \cdot C_{\text{K}^+}; & x_3 &= \vec{K} \cdot C_3 + \overleftarrow{K}_2 \cdot C_{\text{пр}}; \\ y_3 &= \overleftarrow{K} + \overleftarrow{K}_2 \cdot C_{\text{РООН}}; & \Delta_3 &= \vec{K}_1 \cdot \vec{K}_2 \cdot C_{\text{РООН}} \cdot C_3 - \overleftarrow{K}_1 \cdot \overleftarrow{K}_2 \cdot C_{\text{пр}}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $C_{\text{пр}}$ — концентрация пероксидного олигомера.

Подстановкой (5) и (6) в выражение (4) определено общее кинетическое уравнение реакции. Однако для согласования с экспериментально полученным выражением (2) необходимо было дополнительно определить $x_2/y_2 = K_2 \cdot C_{\text{K}^+}$, поскольку концентрация ионов K^+ в растворе в ходе опыта не измеряется. Концентрацию K^+ можно определить из выражения

$$C_{\text{K}^+} = C_{\text{КОН}} - C_{\text{РООК}}, \quad (7)$$

концентрацию РООК — из соотношения

$$C_{\text{РООК}} = \frac{\frac{x_1}{y_1} \cdot \frac{x_2}{y_2} \cdot C_{\text{КОН}}}{1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_2}{y_1 \cdot y_2} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3}}. \quad (8)$$

Тогда

$$C_{\text{K}^+} = \frac{1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3}}{1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_2}{y_1 \cdot y_2} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3}} \cdot C_{\text{КОН}}. \quad (9)$$

Уравнение (9) является квадратичным относительно C_{K^+} , и его общее решение выглядит громоздко. Поэтому рассмотрим частичное решение, исходя из предположения, что

$$\frac{x_1 \cdot x_2}{y_1 \cdot y_2} \gg 1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3} \quad \text{или} \quad \frac{C_{\text{РООК}}}{C_{\text{ОН}^-}} \gg 1 + \frac{C_{\text{РОО}^-}}{C_{\text{ОН}^-}} + \frac{C_{\text{П}}}{C_{\text{ОН}^-}}. \quad (10)$$

Это соотношение будет справедливо, если степень диссоциации РООК мала, а равновесие реакции $\text{РООН} + \text{КОН} \rightleftharpoons \text{РООК} + \text{H}_2\text{O}$ сдвинуто вправо, что закономерно при образовании соли слабой кислоты и сильного основания.

Учитывая (10), получаем

$$\frac{x_2}{y_2} = K_2 \cdot C_{\text{K}^+} = \left[K_2 \cdot \frac{y_1}{x_1} \left(1 + \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3} \right) \cdot C_{\text{КОН}} \right]^{1/2}. \quad (11)$$

При дальнейшем анализе находим, что лучшее приближение к экспериментально найденному кинетическому уравнению можно получить, допустив

$$1 \gg \frac{x_1}{y_1} + \frac{x_1 \cdot x_3}{y_1 \cdot y_3} \quad \text{или} \quad 1 \gg \frac{C_{\text{РОО}^-}}{C_{\text{ОН}^-}} + \frac{C_{\text{П}}}{C_{\text{ОН}^-}}. \quad (12)$$

Таким образом, используя (10) — (12), из (4) получаем

$$r = \left(\frac{x_1}{y_1} \cdot \frac{C_{\text{КОН}}}{K_2} \right)^{1/2} \cdot \frac{\Delta_3}{y_3}. \quad (13)$$

Принимая, что реакция модификации эпоксидной смолы ГП в условиях опыта достаточно удалена от состояния равновесия, и пренебрегая в выражениях (6) для x_3 , y_3 и Δ_3 величинами, характеризующими обратное протекание процесса, получаем уравнение

$$r = K_1 \left(\frac{K_1}{K_2 \cdot C_{H_2O}} \right)^{1/2} \cdot C_3 \cdot (C_{ROOH} \cdot C_{KOH})^{1/2}, \quad (14)$$

которое при $C_{H_2O} = \text{const}$ совпадает с эмпирически найденным (2) и подтверждает правильность выбора механизма реакции.

Таким образом, предложенная схема процесса модификации эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом и выведенное на ее основе кинетическое уравнение согласуются с совокупностью экспериментальных данных.

1. А. с. 455979 (СССР). Способ получения модифицированных эпоксидных пленок / В. А. Пучин, М. Н. Братычак, Г. И. Елагин. — Оpubл. в Б. И., 1975, № 1.
2. Пучин В. А., Братычак М. Н., Мамчур Л. П. Отверждение ненасыщенных полиэфирных смол перекисно-функциональными эпоксидными смолами. — Пласт. массы, 1978, № 12, с. 11—12.
3. Лакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. / Пер. с немецк. Под ред. Л. С. Эфроса. — Л.: Госхимиздат, 1962.—963 с.
4. Диановые эпоксидные смолы марок ЭД-5, ЭД-6, ЭД-Л/Э. М. Гвириц, Л. В. Скрылова, Л. И. Кузьмина и др. — Л.: Химия, 1965. — Ч. 1. 10 с.
5. Shechter L., Wynstra J. Glycidal ether reactions with alcohols, phenols, carboxylic acid and acid anhydrides. — Ind. and Eng. Chem., 1956, 48, N 1, p. 86—93.
6. Медведевских Ю. Г. Метод линейных маршрутов в катализе и адсорбции. — Киев, 1975.—206 с. Рукопись деп. в УкрНИИТИ, 1975, № 304 ДР.

Львовский
политехнический институт

Поступила
30.09.82

УДК 678.742.2

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА НА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕЛАКСАЦИИ

Ф. Г. Фабуляк, Н. В. Черная

Диэлектрические свойства кристаллизующихся полимеров были исследованы на примере полиэтилена и политетрафторэтилена [1]. Для полиэтилена обнаружено три релаксационных процесса. Высокотемпературный процесс автор отнес к кристаллической фазе полиэтилена. Для проверки этого были исследованы «закаленные» образцы полиэтилена. В полимере с меньшей степенью кристалличности максимум $\text{tg } \delta$ высокотемпературного процесса релаксации не наблюдался. При выдержке «закаленного» образца в течение часа при температуре, значительно превышающей температуру проявления максимума $\text{tg } \delta$, в результате прогрева полимер кристаллизовался и, как следствие этого, возникали соответствующего вида диэлектрические релаксационные потери. Среднетемпературный процесс релаксации был отнесен к аморфной фазе полиэтилена [1].

Имеется ряд работ, посвященных исследованию механизма релаксационных процессов и структуры полиэтилена, но в окисленном полиэтилене они практически не изучались. Нами исследовано влияние окисления полиэтилена на характер протекания релаксационных процессов с целью выяснения изменения молекулярной подвижности и структуры в такого рода полиэтиленовом материале.

Исследования проводили диэлектрическим и ИК-спектроскопическим методами. В экспериментах использовали порошкообразный полиэтилен высокого давления марки 16803-070. Пленки изготавливали