

іонними групами II і III функції центрів іонної (фізичної) зшивки є справедливим.

У відповідності до збільшення досконалості доменної структури жорстких блоків, при переході від ІКПУ до 2КПУ реалізується і зростання ступеня сегрегації гнучких і жорстких блоків, тоді як залежність величини $\alpha_{\text{сег}}$ і E від функціональності протонуючого агента в 2КПУ має аналогічний характер з ІКПУ (див. таблицю).

Таким чином, проведені дослідження показали, що ступінь досконалості доменної структури жорстких блоків у поліуретанових катиомерах визначається як довжиною їх жорстких блоків, так і будовою іонних груп, при цьому останній фактор є домінуючим.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние функциональности протонирующего агента (HCl, H₂SO₄ и H₃PO₄) третичных атомов азота на формирование доменной структуры жестких блоков в полиуретановых катиомерах с использованием метода малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Установлено, что, независимо от содержания жестких блоков в иономерах (31 и 51 %), наибольшее упорядочение жестких блоков в доменах реализуется в случае протонизации третичных атомов азота бифункциональной кислотой. При последующем увеличении функциональности кислоты

(H₃PO₄) происходит увеличение размера жестких доменов с одновременным повышением уровня их дефектности, что является следствием влияния пространственного строения ионных групп на процесс доменообразования жестких блоков.

SUMMARY. The influence of a different functionalities of protonation agents (HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄) on structure formation of hard domains in the polyurethane cationomers was investigated by using small-angle X-ray scattering. It has been shown, that hard domains have the greatest ordering of hard blocks then, when tertiary atoms of nitrogen protonized by means bifunctional acid (H₂SO₄) irrespective of the contents hard blocks in the cationomers (31 and 51 %). The hard domains exhibit of a partial defective and increase of size, that is evidence of a spatial structure of ion's groups, with the subsequent increase functional of acid (H₃PO₄).

1. Керча Ю. Ю. Физическая химия полиуретанов. -Киев: Наук. думка, 1979.
2. Nierzwicki W., Rutkowska M. // Polym. Commun. -1986. -27, № 11. -P. 327—329.
3. Vilensky V. A., Kercha Y. Y., Lipatov Y. S. et al. // Angew. Macromolec. Chem. -1984. -126, № 1965. -S. 125—143.
4. Kratky O., Leopold H. // Die Makromolek. Chem. -1964. -75. -S. 69—74.
5. Штомпель В. И., Керча Ю. Ю. // Укр. хим. журн. -1997. -63, № 10. -С. 70—73.
6. Bonart R., Muller E. H. // J. Macromol. Sci. Phys. Pt. B. -1974. -10, № 1. -P. 177—189.
7. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S. // J. Appl. Cryst. -1980. -13. -P. 34—45.

Інститут хімії високомолекулярних сполук,
НАН України, Київ

Надійшла 13.11.98

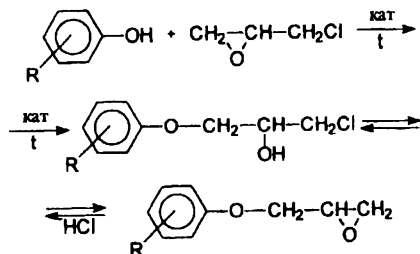
УДК 547:541.427

Е. Х. Аллабердиева, Е. Н. Швед, О. В. Логвинова, Е. В. Сошенко

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ С ЭПИХЛОРИДРИНОМ В СРЕДЕ ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДА ПРИ 80 °С

Изучены кинетические характеристики реакции *m*-хлор- и *p*-нитрофенола с эпихлоридрином в диметилсульфоксиде. Установлено, что параллельно с реакцией фенолов с эпихлоридрином протекает полимеризация эпихлоридрина. Оценены константы скорости параллельных реакций.

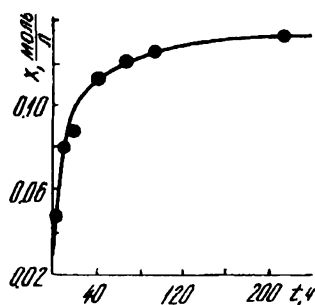
Реакция фенолов с эпихлоридрином (ЭХГ) лежит в основе синтеза широко применяемых полимерных материалов — эпоксидных смол [1—5]. Известно [4], что реакция фенолов с ЭХГ протекает по схеме:



Предыдущие исследования реакции (I) проводились в условиях псевдопервого порядка по ЭХГ, когда ЭХГ являлся и реагентом, и растворителем [5]. Для всестороннего кинетического изучения реакции (I) представлялось необходимым исследовать данную реакцию в растворителе с целью получения количественных закономерностей процесса в условиях, когда концентрации реагирующих веществ имеют одинаковый порядок. Однако в среде диметилсульфоксида (ДМСО) наблюдаемые константы скорости уменьшались по ходу процесса. Кроме того, кривые, построенные в координатах x (концентрация продукта реакции)

© Е. Х. Аллабердиева, Е. Н. Швед, О. В. Логвинова, Е. В. Сошенко, 2000

от t (время прохождения реакции), на глубоких (выше 50 %) стадиях процесса имели прямолинейный участок насыщения, что характерно для сложных реакций (рисунок). Изложенные выше факты свидетельствуют о том, что один из реагентов расходуется в побочном процессе. Таким образом, возникла необходимость подтверждения параллельного протекания двух реакций, а именно взаимодействия ЭХГ с фенолами и полимеризации ЭХГ.



Зависимость концентрации продукта реакции *m*-хлорфенола (0.26 моль/л) с ЭХГ (0.6 моль/л) от времени в присутствии ТЭАБ (0.0050 моль/л).

В качестве объектов исследования были выбраны фенолы с акцепторными заместителями — *m*-хлор- и *n*-нитрофенол, для которых наиболее заметной была зависимость наблюдаемых констант скорости от концентрации. Реакцию (1) проводили в среде ДМСО при $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ в присутствии тетраэтиламмоний бромида (ТЭАБ) в качестве катализатора.

Нами изучалась стадия образования хлоргидринового эфира, поскольку она является лимитирующей [4]. Все вещества очищали по известным методикам. Температуры кипения соответствовали литературным данным [6]. За ходом реакции следили методом потенциометрического кислотно-основного титрования по изменению концентрации фенольного гидроксидила и методом потенциометрического аргентометрического титрования для установления концентрации эпоксидных групп. Кинетические закономерности реакции были исследованы при варьировании концентраций фенола ($a = 0.1\text{--}1.0$ моль/л) и ЭХГ ($b = 0.1\text{--}1.0$ моль/л). Параллельно изучалась кинетика реакции полимеризации ЭХГ в аналогичных условиях.

Исследования реакции полимеризации при различных концентрациях ЭХГ и катализатора показали, что реакция в исследуемом временном интервале протекает на 40—60 % и вносит значительный вклад в суммарную реакцию. По-

казано, что реакция полимеризации имеет нулевой порядок по катализатору и первый по ЭХГ.

Расчет константы скорости процесса (1) представлялось важным начать с оценки порядка реакции как общего, так и по каждому реагенту. Общий порядок реакции замещенных фенолов с ЭХГ, рассчитанный по методам Вант—Гоффа и Нойса—Освальда [7], равен двум, а именно, первый порядок по ЭХГ и первый по фенолу, как было показано ранее [8]. В связи с этим константы скорости реакции (1) и параллельно протекающего с ней процесса полимеризации ЭХГ рассчитаны по уравнениям для параллельных реакций первого и второго порядков [7]:

$$k_2 = \frac{1}{t} \int_{a-x_2}^a \frac{d(a-x_2)}{(a-x_2)(b-x)} \cdot \Delta(a-x_2); \quad (2)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_1}{\ln \frac{a}{a-x_2}}, \quad (3)$$

где k_1 — константа скорости первого порядка, с^{-1} ; k_2 — константа скорости второго порядка, $\text{л/моль} \cdot \text{с}$; $a - x_2$ — текущая концентрация фенола, моль/л; $b - x$ — текущая концентрация ЭХГ, моль/л; x_1 — концентрация продукта полимеризации, моль/л.

Расчет кинетических данных, проведенный с учетом оценки порядка реакции, приведен в табл. 1, 2, из которых видно, что константы скорости можно считать постоянными как по ходу процесса, так и при варьировании концентрации ЭХГ в рассматриваемом интервале времени. Однако следует отметить, что при увеличении концентрации фенола наблюдается определенный рост константы скорости реакции, что, очевидно, можно объяснить дополнительным каталитическим влиянием фенола. При этом наблюдается линейная зависимость константы скорости от концентрации

Т а б л и ц а 1

Кинетика реакции *m*-хлорфенола (0.0919 моль/л) с ЭХГ (0.0968 моль/л) в присутствии ТЭАБ (0.0050 моль/л)

t , ч	Выход, %		$k_2 \cdot 10^9$, л/моль·с	$k_1 \cdot 10^9$, с ⁻¹
	Фенол	ЭХГ		
40	3.4	28.7	0.480	0.339
50	4.1	33.4	0.398	0.269
60	4.9	38.0	0.402	0.259
70	5.7	42.5	0.387	0.239
80	6.4	47.0	0.369	0.220
90	7.1	56.6	0.341	0.223

Таблица 2

Средние константы скорости реакции взаимодействия замещенных фенолов с ЭХГ в присутствии ТЭАБ (0.0050 моль/л)

Заместитель в феноле	Концентрация реагентов		Максимальный выход, %		$k_2 \cdot 10^9$, л/моль · с
	<i>a</i>	<i>b</i>	по фенолу	по ЭХГ	
3-Cl	0.0919	0.0968	7.1	56.6	0.395 ± 0.019
3-Cl	0.1050	0.2988	21.7	47.5	0.390 ± 0.021
3-Cl	0.0919	1.0781	38.0	42.7	0.374 ± 0.036
3-Cl	0.2591	0.0958	5.9	54.1	0.934 ± 0.131
3-Cl	0.8445	0.1080	7.8	70.4	4.05 ± 0.64
4-NO ₂	0.1016	0.0907	11.4	74.6	1.50 ± 0.02
4-NO ₂	0.1042	0.2983	23.2	61.1	1.90 ± 0.02

фенола ($r = 0.997$). Кроме того, более кислый *n*-нитрофенол имеет большие k_2 , чем *m*-хлорфенол. Среднее значение константы скорости реакции полимеризации ЭХГ для серии *m*-хлорфенола $k_1 = (0.263 \pm 0.031) \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, тогда как константа скорости для серии *n*-нитрофенола $k_1 = (1.02 \pm 0.10) \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, т.е. более кислый *n*-нитрофенол, по всей вероятности, сильнее ускоряет реакцию полимеризации в аналогичных условиях, что является косвенным подтверждением предполагаемого каталитического содействия фенолов в изучаемом процессе.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что в ДМСО наряду со взаимодействием

фенолов с ЭХГ параллельно протекает полимеризация последнего, причем основная реакция имеет первый порядок по ЭХГ и первый по фенолу, а полимеризация имеет первый порядок по ЭХГ и нулевой по катализатору. При этом повышение концентрации ЭХГ приводит к уменьшению вклада продукта полимеризации в общий выход продукта реакции (табл. 2).

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетичні характеристики реакції *m*-хлор- і *n*-нітрофенолу з епіхлоргідриним у диметилсульфоксиді. Встановлено, що паралельно з реакцією фенолів з епіхлоргідриним відбувається полімеризація епіхлоргідрину. Визначено константи швидкості паралельних реакцій.

SUMMARY. Kinetic characteristics of the reaction of *m*-chloro- and *n*-nitrophenols with epichlorohydrine in dimethylsulphoxide have been studied. There has been found that the reaction of phenols with epichlorohydrine proceeds parallel to polymerization of epichlorohydrine and the rate constants of the parallel reaction has been calculated.

1. Пакен А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. -Л.: Госхимиздат, 1962.
2. Мамедов Б. А., Рагимов А. В., Исмаилов Ч. О. и др. // Азерб. хим. журн. -1983. -№ 6. -С. 47—52.
3. Сорокин М. Ф., Ангорская Э. Я., Шувалова А. Н. // Хим. промышленность. -1960. -№ 8. -С. 25—34.
4. Мамедов Б. А., Рагимов А. В., Исмаилов Ч. О. и др. // Кинетика и катализ. -1985. -26, вып. 1. -С. 75—78.
5. Perepichka I. V., Shved E. N. // Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brno. Chem. -1996. -26. -P. 15—19.
6. Справочник химика / Под ред. В. П. Никольского и др. -М.: Химия, 1971. -Т. 2.
7. Эмануэль М. Н., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. -М.: Высш. шк., 1969.
8. Меджитов Д. Р., Коновалова Е. А., Шоде Л. Г. // Деп. в ВИНТИ 13.11.91. -№ 4266. -В 91, 1991.