

УДК 547.260.2544.424.2

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ХЛОРГИДРИНОВЫХ ЭФИРОВ БИСФЕНОЛА А

© 2020 г. М. Н. Махин^а, *, М. С. Клебанов^а

^аФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

*e-mail: Makhin.Maxim@gmail.com

Поступила в редакцию 23.06.2019 г.

После доработки 02.08.2019 г.

Принята к публикации 20.09.2019 г.

Представлены результаты исследования кинетики реакции дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров бисфенола А в процессе получения эпоксидной смолы марки ЭД-20. Реакция была изучена в среде растворителя метилизобутилкетона. Определены вид кинетического уравнения и энергия активации.

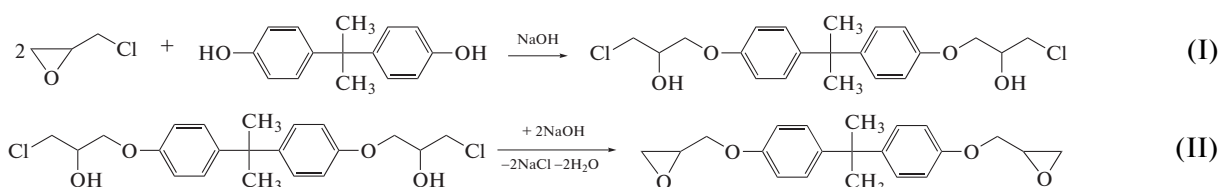
Ключевые слова: эпоксидная смола ЭД-20, хлоргидриновый эфир, диглицидиловый эфир бисфенола А, дегидрохлорирование, кинетика

DOI: 10.31857/S0453881120020100

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире производится более 3 млн тонн эпоксидных смол (ЭС), которые широко применяются во многих областях промышленности благодаря возможности создания различных композиций с уникальными технологическими и физико-механическими свойствами —

термо- и влагостойкость, механическая прочность и высокая адгезия [1–6]. Промышленным способом получения низкомолекулярных ЭС на основе бисфенола А (DGEBA) является его взаимодействие с эпихлоргидрином и раствором щелочи. Протекающие реакции можно представить уравнениями (I), (II):



Под действием щелочного катализатора происходит присоединение молекул эпихлоргидрина к гидроксильным группам бисфенола А. Дальнейшее взаимодействие с щелочным агентом приводит к образованию новых эпоксидных групп [2, 6–9]. Согласно требованиям, предъявляемым к качеству ЭС, содержание остаточного хлора хлоргидриновых групп (ХГ) в товарной смоле, не должно превышать 0.1%.

Побочной реакцией при производстве ЭС является омыление эпихлоргидрина, который берется в большом избытке по отношению к бисфе-

нолу А, в глицерин. Особенно в заметной степени она протекает на конечных стадиях процесса, когда концентрация хлоргидриновых групп мала. Поэтому в промышленности дегидрохлорирование осуществляют в 2 стадии [6, 8–10]. Сначала NaOH добавляют в количестве 0.7–0.9 от стехиометрически необходимого [8, 9]. Это приводит к тому, что содержание хлора в образующейся смеси хлоргидриновых эфиров (ХГЭ) снижается до 1–1.5%. Затем избыток эпихлоргидрина отгоняют, ХГЭ растворяют в нейтральном растворителе и проводят дополнительное дегидрохлорирование до получения требуемого содержания остаточного хлора. Такой метод позволяет существенно снизить долю побочной реакции и, следовательно, расход эпихлоргидрина. Выбор растворителя в этом случае производится путем

Сокращения: ЭС — эпоксидная смола; DGEBA — бисфенол А; ХГ — хлоргидриновая группа; ХГЭ — хлоргидриновый эфир; МИБК — метилизобутилкетон; ТЛ — толуол; ЭГ — этанол.

анализа многих факторов, таких как стоимость растворителя и его доступность на рынке; отсутствие функциональных групп, вступающих в реакцию с реагентами; ограниченная растворимость в воде; относительно низкие плотность и температура кипения; высокая скорость целевой реакции; низкая скорость образования нежелательных полимеров и др. В качестве нейтрального растворителя в промышленности используется толуол [7–9], однако в патентной литературе предлагаются и другие [8], в частности, метилизобутилкетон (МИБК). С учетом перечисленных критериев для выбора оптимального растворителя применение МИБК выглядит более предпочтительным, однако закономерности процесса дегидрохлорирования в присутствии МИБК не изучены.

Целью исследований было исследование кинетических особенностей реакции дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров бисфенола А в среде метилизобутилкетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по изучению кинетики реакции дегидрохлорирования ХГЭ проводили в периодическом режиме в стеклянном реакторе объемом 200 мл, снабженном мешалкой, обратным холодильником, термопарой и системой обогрева. Скорость вращения мешалки составляла 1000 об/мин, что обеспечивало отсутствие градиента концентраций реагентов и температуры во всем реакционном объеме. Температуру в реакторе измеряли с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Смесь ХГЭ с содержанием хлора 1 мас. % была получена по известной технологии [6–9]. Другие реагенты и растворители были марки ХЧ. Навеску ХГЭ и растворителя определенного состава загружали в реактор и нагревали до заданной температуры. Реакцию проводили при стехиометрическом соотношении хлоргидринового эфира и щелочи. Для этого в реакционную смесь добавляли рассчитанное количество NaOH в виде раствора определенной концентрации. Использовали 20–50 мас. % растворы NaOH для изменения концентрации воды в реакционной смеси, объем которой фиксировали для расчета точных начальных концентраций всех реагентов. Отбираемые в ходе эксперимента пробы промывали водой для удаления NaOH и NaCl, затем из органической фазы выпаривали растворитель. Полученный продукт анализировали на содержание легкогидролизуемого хлора по методике ASTM D 1726-03.

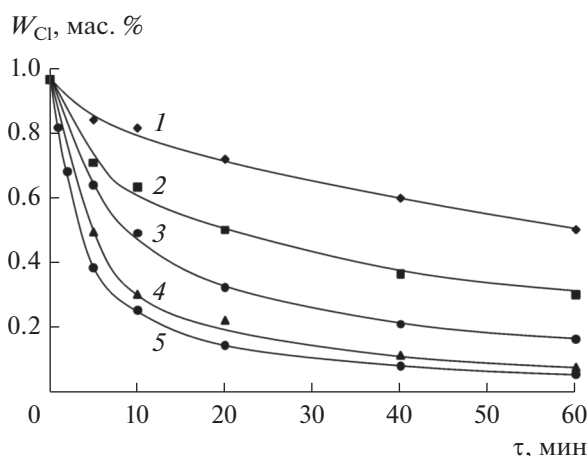


Рис. 1. Зависимость содержания хлора в ХГЭ от времени реакции при разных температурах: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 80°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Во всем исследованном интервале температур и концентраций реакция описывается кинетическим уравнением второго порядка, которое при стехиометрическом соотношении реагентов может быть преобразовано:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_{\text{набл}} C_{\text{ХГ}} C_{\text{NaOH}} = k_{\text{набл}} C^2, \quad (1)$$

где C – концентрация реагентов, моль/л; τ – время, мин.

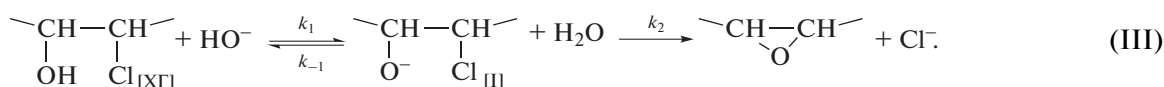
При этом в условиях экспериментов из-за взаимной частичной растворимости МИБК и воды реакция протекает в гомогенных условиях. Если выразить концентрацию реагентов через степень превращения X , то после интегрирования уравнение (1) принимает следующий вид:

$$k_{\text{набл}} \tau = \frac{X}{C_0(1-X)}. \quad (2)$$

Для изучения кинетики дегидрохлорирования ХГЭ были проведены эксперименты в интервале температур от 25 до 80°C (рис. 1) в смеси 50% ХГЭ + 50% МИБК. Математическая обработка полученных данных с помощью уравнения (2) позволила определить наблюдаемые константы скорости реакции (рис. 2).

Температурные зависимости констант скорости реакции в координатах Аррениуса (рис. 3) позволили определить энергию активации процесса, которая составляет 41850 ± 2000 Дж/моль. Столь низкая энергия активации свидетельствует об участии ионных частиц, а именно гидроксил-иона.

Механизм процесса дегидрохлорирования ХГЭ можно представить следующей схемой [11]:



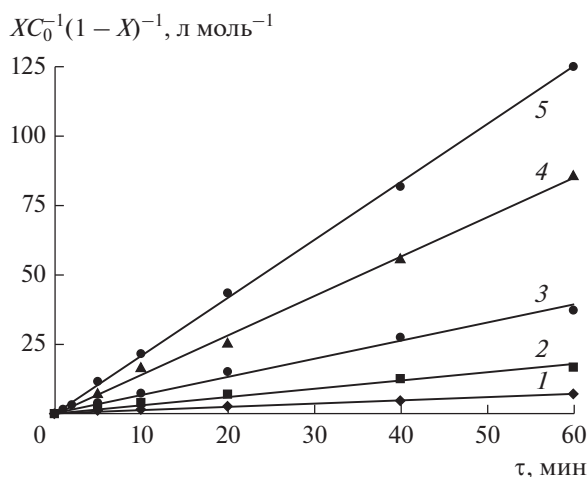


Рис. 2. Линеаризация уравнения (2). 50% ХГЭ + 50% МИБК: 1 – 25; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 80°C

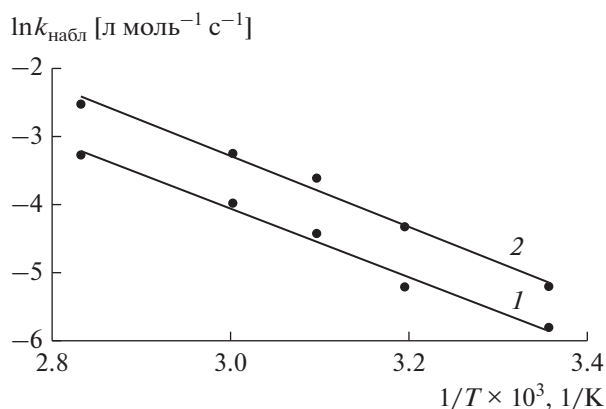


Рис. 3. Линеаризация уравнения Аррениуса: 1 – 50% ХГЭ + 50% МИБК; 2 – 25% ХГЭ + 75% МИБК.

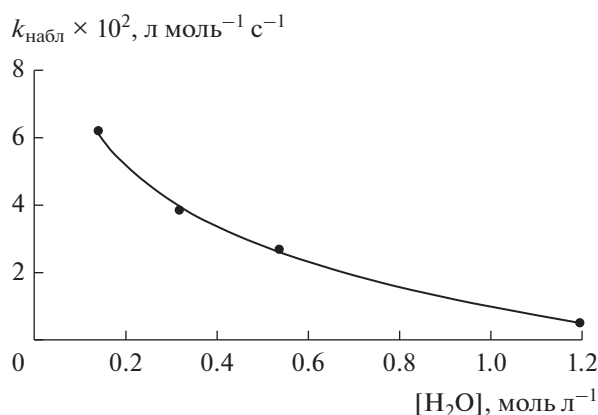


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции дегидрохлорирования ХГЭ от концентрации воды при 60°C (25% ХГЭ + 75% МИБК).

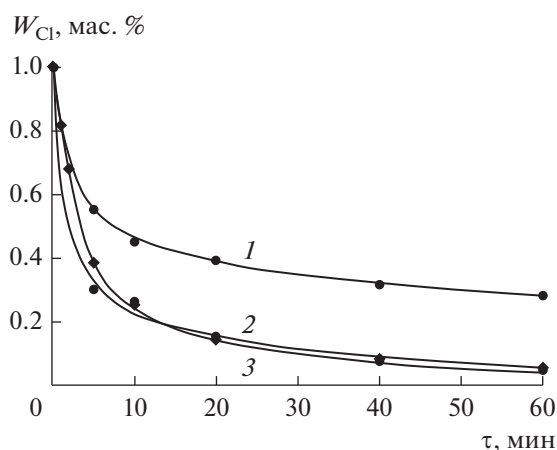


Рис. 5. Зависимость содержания хлора в ХГЭ от времени реакции при 80°C: 1 – 50% ХГЭ + 50% ТЛ; 2 – 50% ХГЭ + 42.5% ТЛ + 7.5% ЭТ; 3 – 50% ХГЭ + 50% МИБК.

Тогда наблюдаемая константа скорости будет иметь вид:

$$k_{\text{набл}} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} C_{\text{H}_2\text{O}} + k_2} \quad (3)$$

О соотношении констант скоростей элементарных стадий можно судить по зависимости $k_{\text{набл}}$ от концентрации воды. При условии $k_2 \gg k_{-1}$ наблюдаемая константа скорости $k_{\text{набл}} = k_1$ и не зависит от концентрации воды. Если $k_{-1} \gg k_2$ или при равенстве $k_{-1} C_{\text{H}_2\text{O}} = k_2$ зависимость $k_{\text{набл}}$ от $C_{\text{H}_2\text{O}}$ будет иметь характер гиперболы. Анализ результатов экспериментов с изменением концентрации воды (рис. 4) показал существенное снижение $k_{\text{набл}}$ с ростом $C_{\text{H}_2\text{O}}$, что исключает условие $k_2 \gg k_{-1}$.

Определить каждую из констант в уравнении (3) представляется довольно трудоемкой задачей,

однако математическая обработка полученных данных в исследованном интервале температур и концентраций позволила получить эмпирическое уравнение, которое адекватно описывает изменение наблюдаемой константы скорости реакции:

$$k_{\text{набл}} = \frac{6.87 \times 10^4}{1.15 C_{\text{H}_2\text{O}} + 0.14} e^{-\frac{41850 \pm 1000}{RT}} \quad (4)$$

Реакция дегидрохлорирования при использовании в качестве растворителя толуола (ТЛ) не описывается ни кинетическим уравнением второго порядка, ни каким-либо другим кинетическим уравнением гомогенной химической реакции. Данный факт обусловлен тем, что толуол и вода взаимно нерастворимы, и реакция протекает на границе частиц эмульсии. Это подтверждается экспериментом, в котором вместо ТЛ применя-

лась его смесь с этанолом (ЭТ). Скорость реакции значительно возрастает (рис. 5) по двум причинам: 1) добавление в реакционную смесь полярного растворителя и 2) ее полная гомогенизация. В результате становится возможным определение наблюдаемой константы скорости реакции с помощью уравнения (4). Численные значения констант при проведении реакции в МИБК и смеси ТЛ + ЭТ совпадают в пределах статистической погрешности и имеют значение $0.037 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, использование МИБК в качестве растворителя при производстве ЭС на основе бисфенола А является достаточно перспективным, а кинетика реакции дегидрохлорирования ХГЭ может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{6.87 \times 10^4}{1.15C_{\text{H}_2\text{O}} + 0.14} e^{-\frac{41850 \pm 1000}{R \times T}} C_{\text{ХГ}} C_{\text{NaOH}} \quad (5)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования были определены кинетические закономерности реакции дегидрохлорирования хлоргидриновых эфиров бисфенола А в среде растворителя метилизобутилкетона, рассчитана наблюдаемая энергия активации реакции, показано влияние концентрации воды на скорость процесса. Результаты работы могут быть применены для проектирова-

ния стадии дополнительного дегидрохлорирования при производстве эпоксидных смол.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Paluvai N.R., Mohanty S., Nayak. S.K.* // Polymer-Plastics Technol. Eng. 2014. V. 53. P. 1723.
2. *Jin F., Li X., Park. S.* // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 29. P. 1.
3. *Boyle M.A., Martin C.J., Neuner J.D.* // Composite and Constituent Mater. 2001. V. 21. P. 78.
4. *Gibson. G.* // Brydson's Plastics Materials. 2017. V. 27. P. 773.
5. *Махин М.Н., Терехов А.В., Дмитриев Г.С., Махина Д.Н., Занавескин Л.Н., Хаджиев С.Н.* // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. № 5. С. 749.
6. *Panda H.* Epoxy Resins Technology Handbook. Delhi: Asia Pacific Business Press Inc., 2016. P. 560.
7. *Hu F.* // Pigm. Resin Technol. 2015. V. 44. № 3. P. 179.
8. Pat. 8461286 B2 USA, 2013.
9. *Koci V., Loubal T.* // Acta Env. Univ. Comenianae. 2012. V. 20. P. 62.
10. *Petrie E.M.* Epoxy Adhesive Formulations, 1st ed. NewYork: McGraw-Hill, 2005. P. 535.
11. *Enikolopyan N.S., Markevitch M.A., Sakhonenko L.S., Rogovina S.Z., Oshmyan V.G.* // J. Polym. Sci. 1982. V. 20. P. 1231.

Kinetics of the Dehydrochlorination of Chlorohydrin Esters of Bisphenol A

M. N. Makhin^{1,*} and M. S. Klebanov¹

¹*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia*

*e-mail: *Makhin.maxim@gmail.com*

Received June 23, 2019; revised August 2, 2019; accepted September 20, 2019

The kinetics of the dehydrochlorination of chlorohydrins esters of bisphenol A is reported. An equation was derived that would adequately describe the reaction kinetics. Methyl isobutyl ketone was used as a solvent. The empirical kinetic parameters of the reaction were obtained.

Keywords: ED-20 epoxy resin, chlorohydrin esters, diglycidyl ester bisphenol A, DGEBA, dehydrochlorination, kinetics