

лиамфолитов I) к межмолекулярным (в растворах гидрофобных полиамфолитов IV) электростатическим взаимодействиям природа ионных связей (схема 1) практически не изменяется, то все отличительные изменения, происходящие в растворах полиамфолитов I и IV, определяются главным образом длиной боковых углеводородных радикалов, то есть гидрофобными взаимодействиями между ними внутри свернутых макромолекул. Об этом свидетельствует симбатное изменение ΔH с изменением количества атомов углерода в боковых радикалах (рис. 5, кривые 4—8).

Следует отметить, что для гидрофобных полиамфолитов III и IV имеется такая температурная область (точка, см. рис. 4), в которой вязкость их водных растворов практически не зависит от концентрации раствора. Эта область также определяется длиной боковых углеводородных радикалов и для полиамфолита III ($R=C_{10}H_{21}$), найденная экстраполяцией, лежит за пределами температуры замерзания растворов.

Вискозиметрические исследования проводили на капиллярном вискозиметре типа Уббеллоде, температуру выдерживали с точностью $0,1^\circ$, pK_a определяли потенциметрическим титрованием на приборе рН-121 с хлорсеребряным и каломельным электродами.

1. Танчук Ю. В., Яблонько, Б. М., Бойко В. В. Синтез гребнеобразных полиамфолитов и аномальная температурная зависимость вязкости их водных растворов.— Укр. хим. журн., 1982, 48, № 8, с. 871—876.
2. Мясечков В. А. О природе максимума на концентрационных кривых приведенной вязкости при изоэионном разбавлении.— Высокомолекуляр. соединения, Б, 1967, 9, № 4, с. 304—308.
3. Dubin P. L., Strauss U. P. Hydrophobic bonding in alternating copolymers of maleic acid and alkyl vinyl ethers.— J. Phys. Chem., 1970, 40, N 14, p. 2842—2847.
4. Танчук Ю. В., Пон Г. С. Влияние температуры на вязкость водных растворов натриевых солей сополимеров моноамидов малеиновой кислоты со стиролом.— Укр. хим. журн., 1975, 41, № 8, с. 833—835.
5. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия.— М.: Мир, 1978.—300 с.
6. Nemethy G. Hydrophobe wechselwirkungen.— Angew. Chem., 1967, 79, N 6, S. 260—271.
7. Тагер А. А., Ботвинник Г. О. Активационные параметры вязкого течения и структура концентрированных растворов полимеров.— Высокомолекуляр. соединения, А, 1974, 16, № 6, с. 1284—1288.
8. Ингольд К. Теоретические основы органической химии.— М.: Мир, 1973.—350 с.
9. Липатов Ю. С., Зубов П. И., Андриященко Е. А. Особенности структурообразования в концентрированных растворах полиметакриловой кислоты.— Коллоид. журн., 1960, 21, № 5, с. 598—606.
10. Зубов П. И., Липатов Ю. С., Каневская Е. А. О зависимости конформации полимерной цепи от концентрации раствора.— Докл. АН СССР, 1961, 141, № 2, с. 386—387.

Институт физико-органической химии
и углеродной химии АН УССР, Донецк
Отделение нефтехимии, Киев

Поступила 03.05.83

УДК 541.127

ВЗАМОДЕЙСТВИЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ЭПИХЛОРИДРИНОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

А. Ф. Маслюк, Г. К. Березницкий, В. К. Грищенко, В. А. Дегтярев

Синтез олигомерных светочувствительных соединений и создание на их основе мономер-олигомерных фотополимеризующихся композиций (ФПК) представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. В настоящее время создано большое число ФПК на основе светочувствительного олигоуретана — олигоуретанакрилата (ОУА-2000Т)

[1]. Обязательным компонентом, обеспечивающим наличие концевых метакрилатных групп в ОУА-2000Т, является монометакриловый эфир этиленгликоля (МЭГ). Условия синтеза последнего требуют обязательной его очистки — вакуумной перегонки (т. кип. 82—85°/5 Торр) перед применением в реакции уретанообразования [2]. Это создает большие трудности на пути широкого промышленного освоения ОУА-2000Т. Поэтому необходимо найти оптимальные условия синтеза оксиалкилмонометакрилатов с целью их дальнейшего использования без предварительной очистки в реакции с изоцианатами при синтезе олигоуретанов с концевыми метакрилатными группами.

Синтез таких оксиалкиловых эфиров акриловой и метакриловой кислот, как 2-оксиэтилакрилат и 2-окси-*n*-гептил- и 2-оксициклогексилметакрилаты [3], основанный на взаимодействии окиси олефина с кислотой в присутствии катализаторов основного характера, более эффективен по сравнению с этерификационным методом [4]. Однако этот способ характеризуется низким выходом и сложностью выделения оксиалкиловых эфиров. В работе [4] указывается высокий выход 2-окси-3-хлорпропилметакрилата (ОХПМ), равный 92—95 вес. %. Но наличие в реакционной смеси растворенного ангидрида хромовой кислоты, используемого в качестве катализатора, а также применение значительного количества ингибитора термополимеризации (гидрохинона или феноптиазина) и других побочных продуктов не позволяют использовать ОХПМ в реакции с изоцианатами без предварительной вакуумной очистки.

В качестве исходных веществ синтеза были использованы метакриловая кислота (МАК) марки «ч.», стабилизированная гидрохиноном (0,05 вес. %); эпихлоргидрин (ЭХГ), технический продукт, очищенный перегонкой (т. кип. 116,5°, n_D^{25} 1,4358); триэтиламин (ТЭА) марки «ч.» (т. кип. 89,5°, n_D^{25} 1,4003); β -диэтиламиноэтанол (β -ДАЭ) марки «ч.» (т. кип. 162,1°, n_D^{25} 1,4400) [5].

Кинетические исследования процесса синтеза ОХПМ проводили в массе при температуре 68, 78, 85 и 95° в стеклянном трехгорлом реакторе при перемешивании. Заданная температура реакции поддерживалась ($\pm 0,2^\circ$) в масляном термостате. Ход реакции контролировали по изменению кислотного числа, характеризующего расход метакриловой кислоты, а изменение концентрации эпихлоргидрина фиксировали по содержанию эпоксидных групп в реакционной массе [6]. Анализ состава конечной реакционной массы проводили на хроматографе «Цвет-4» по методике, описанной в [4].

В настоящей работе исследованы условия синтеза ОХПМ в зависимости от природы и концентрации третичных аминов — триэтиламина и β -диэтиламиноэтанола. Исследование каталитического влияния этих аминов при взаимодействии МАК с ЭХГ показало прямо пропорциональную (линейную) зависимость скорости реакции от концентрации их в реакционной массе (таблица). Природа катализатора, то есть замена ТЭА на β -ДАЭ, не оказывает столь существенного влияния на скорость данной реакции. Об этом свидетельствуют значения энергии активации E . Практическое постоянство константы скорости реакции K_1 и E для рассматриваемых катализаторов в сравнимых условиях, по-видимому, можно объяснить, исходя из основности (протоноакцепторности), которая для данных третичных аминов почти одинакова, константы диссоциации $\rho K_{TЭА}^a = \rho K_{\beta-ДАЭ}^b = 3,36$ [7].

Как видно из таблицы, скорость каталитической реакции МАК с ЭХГ возрастает при увеличении абсолютного значения молярного соотношения $C_{ЭХГ}/C_{МАК}$, температуры реакции и концентрации катализатора. Однако повышение концентрации МАК практически не сказывается на увеличении скорости реакции. Например, для двух- и трехкратного избытка МАК по отношению к ЭХГ ($C_{МАК}/C_{ЭХГ} = 2 \div 3$) K_1 по абсолютной величине почти равны таковым для эквимольного соотношения $C_{МАК}/C_{ЭХГ}$ при прочих равных условиях. Противоположное влияние на скорость реакции оказывает избыток ЭХГ. Двухкратный

избыток его по отношению к МАК ($C_{\text{ЭХГ}}/C_{\text{МАК}}=2$) приводит к возрастанию K_1 в пять-шесть раз по сравнению с K_1 для эквимольного соотношения $C_{\text{ЭХГ}}/C_{\text{МАК}}$. Причем дальнейшее увеличение избытка ЭХГ до трехкратного незначительно сказывается на увеличении K_1 . Согласно таблице, увеличение K_1 в этом случае происходит лишь при изменении молярного соотношения $C_{\text{ЭХГ}}/C_{\text{МАК}}$ от 1 до 2.

Зависимость кинетических параметров реакции от условий синтеза

Молярное соотношение, $C_{\text{МАК}}/C_{\text{ЭХГ}}$	Начальная концентрация, моль/л		Концентрация катализатора, моль/л		T, °C	$K_1 \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	
	МАК	ЭХГ	ТЭА	β-ДАЭ		ТЭА	β-ДАЭ
1:1,1*	5,6	6,14	0,323	0,323	68	8,11	8,29
	5,6	6,14	0,323	—	78	20,57	—
	5,6	6,14	0,284	0,284	85	32,09	31,28
	5,6	6,14	0,323	0,323	85	35,31	36,55
	5,6	6,14	0,323	0,323	95	59,88	63,70
1:1,1	5,6	6,14	0,037	—	85	11,53	—
	5,6	6,14	0,082	—	85	17,55	—
	5,6	6,14	0,125	—	85	21,50	—
	5,71	6,29	0,161	0,142	85	24,90	15,35
	5,36	5,90	0,601	0,530	85	56,04	55,14
2:1,0	7,8	3,9	0,284	0,284	85	29,79	27,56
3:1,0	8,66	2,88	0,284	0,284	85	24,96	27,75

* $E_{\text{ТЭА}}=19,5$, $E_{\beta\text{-ДАЭ}}=19$ ккал/моль.

Следовательно, скорость каталитической реакции МАК с ЭХГ является функцией концентрации ЭХГ, зависящей от температуры реакции и концентрации катализатора. Для интерпретации полученных результатов — влияние реагентов реакции в разных условиях на общий ход данной реакции — установлены общий и частные порядки реакции по отдельным реагентам. Особенность влияния концентрационной зависимости МАК и ЭХГ на величину скорости изучаемой реакции согласуется с их частными порядками. Результаты определения общего порядка реакции (рис. 1, 2), установленного по изменению начальных концентраций отдельных реагентов, показали, что ее порядок по МАК и ЭХГ не зависит от природы исследуемых катализаторов, хотя механизм их действия в общем аналогичен.

При совместном рассмотрении рисунков, на которых представлены кинетические кривые, выражающие в полулогарифмических координатах зависимость изменения концентрации МАК и ЭХГ от времени при различных начальных молярных соотношениях $C_{\text{МАК}}/C_{\text{ЭХГ}}$, видно, что общий порядок реакции МАК с ЭХГ при эквимольном соотношении равен первому, то есть $C_{\text{МАК}}/C_{\text{ЭХГ}}=0,95$. Дальнейшее уменьшение этого соотношения (рис. 1) приводит к нарушению линейности в условиях первого порядка, свидетельствующего о том, что порядок реакции падает. В случае увеличения концентрации ЭХГ от $C_{\text{ЭХГ}}/C_{\text{МАК}}=1,1$ и далее до 3 наблюдается строгий линейный характер кривых (рис. 2), указывающий на проявление первого порядка по ЭХГ во всех случаях. Кинетические кривые рис. 1 и 2 указывают на первый общий порядок и первый порядок по ЭХГ и, таким образом, нулевой по МАК. Подтверждением нулевого порядка по МАК является также расчет общего порядка данной реакции для случая эквимольного соотношения $C_{\text{ЭХГ}}/C_{\text{МАК}}$ по формуле [8], который равен единице (первый). Следовательно, если реакция МАК с ЭХГ имеет общий первый порядок и пер-

вый по ЭХГ, то учитывая, что порядок реакции характеризует собой количество участвующих в каждом элементарном акте молекул, можно считать порядок по МАК равным нулю.

На рис. 3 приведена зависимость K_1 от концентрации третичного амина, из которой следует, что увеличение содержания в реакционной

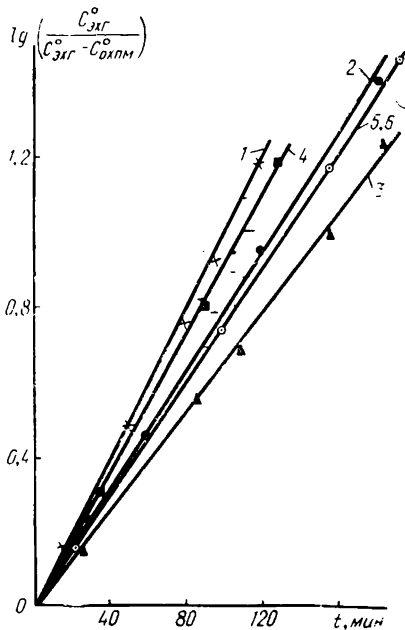
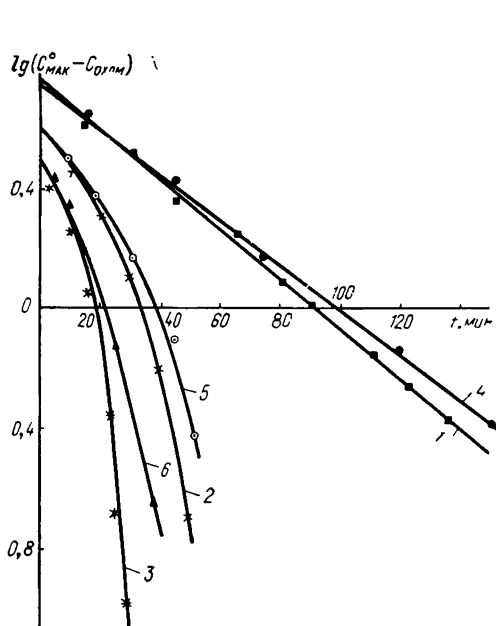


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации МАК от времени в условиях первого порядка при ТЭА (1—3) и β -ДАЭ (4—6) и различном начальном соотношении $C_{\text{МАК}}^0 / C_{\text{ЭХГ}}$ (моль/л): 1, 4 — 5,6/6,14; 2, 5 — 4,0/8,0; 3, 6 — 3,0/9,0. Здесь и на рис. 2 концентрация катализатора 0,284 моль/л; $T = 85^\circ$.

Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ЭХГ от времени в условиях первого порядка при ТЭА (1—3) и β -ДАЭ (4—6) и различном начальном соотношении $C_{\text{ЭХГ}} / C_{\text{МАК}}$ (моль/л): 1, 4 — 6,14/5,6; 2, 5 — 3,9/7,8; 3, 6 — 2,88/8,66.

массе ТЭА и β -ДАЭ приводит к линейному возрастанию K_1 и указывает на их первые порядки. Однако при катализе ТЭА (кривая 2) реакция МАК с ЭХГ характеризуется наличием двух прямолинейных участков, указывающих, что до концентрации 0,08 моль/л реакция протекает с большей скоростью, чем при катализе β -ДАЭ. Затем скорость линейно растет, но процесс идет с меньшей скоростью, чем для β -ДАЭ. Применение ТЭА и β -ДАЭ, как следует из рис. 3 (кривая 1), указывает на отсутствие некаталитических процессов. Разное влияние, оказываемое исследуемыми третичными аминами на скорость реакции,

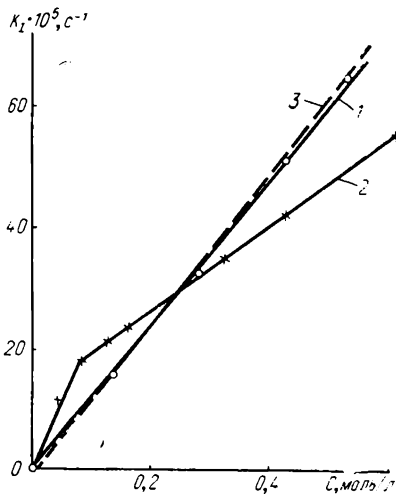
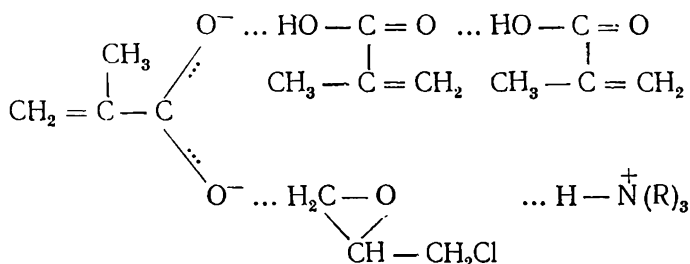


Рис. 3. Изменение константы скорости реакции K_1 при $C_{\text{ЭХГ}} / C_{\text{МАК}} = 1,1$ от концентрации и природы третичного амина: 1 — β -ДАЭ; 2 — ТЭА; 3 — ТЭА + этиловый спирт в мольном соотношении 1:1.

обусловлено различием в их природе. Наличие в β -ДАЭ первичной спиртовой гидроксильной группы, видимо, оказывает каталитическое влияние на реакционную способность эпоксидов. Известно,

например, применение спиртов в качестве катализаторов в реакции эпоксисоединений с кислотами [9]. На скорость реакции фенолглицидилового эфира с олигоизопрендигидразидом значительное промотирующее влияние при катализе третичным амином оказывает гидроксильная группа продукта реакции [10]. Аналогичное влияние обнаружено и в исследуемой реакции. Для доказательства каталитического влияния гидроксильной группы β -ДАЭ на эпоксидную группу ЭХГ в реакции с МАК была проведена реакция, моделирующая катализ β -ДАЭ. В качестве катализатора использовали систему ТЭА — этиловый спирт (абсолютированный) в эквимолярном отношении (прямая 3). Полное совпадение хода кривых 1 и 3 (рис. 3) подтверждает каталитическое влияние гидроксильной группы β -ДАЭ. Этот эффект выражен весьма слабо, о чем свидетельствуют значения K_1 при $C_{\beta\text{-ДАЭ}} = 0,142$ моль/л и при $C_{\beta\text{-ДАЭ}} = 0,142$ моль/л + C моль/л изопропилового спирта = C моль/л ЭХГ, которые равны $22,35$ и $23,65 \cdot 10^4$ с⁻¹ соответственно.

Из кинетических исследований реакции каталитического взаимодействия МАК с ЭХГ следует, что скорость реакции в значительной степени определяется концентрацией ЭХГ, третичного амина и не зависит от концентрации МАК. Результаты эксперимента позволяют предположить, что данная реакция характеризуется образованием промежуточного ионного комплекса — [третичный амин · кислота]. Это предположение подтверждают установленные частные порядки реакции по отдельным реагентам. В работе обнаружено положительное каталитическое влияние гидроксильной группы β -ДАЭ на катализируемую третичным амином реакцию МАК с ЭХГ, поэтому можно считать, что данная реакция протекает по бимолекулярному механизму [ионный комплекс — эпихлоргидрин] путем внедрения эпоксидного ЭХГ в комплекс через *транс*-раскрытие эпоксидного кольца [11—13] по схеме:



Предложенная схема реакции удовлетворительно объясняет концентрационное влияние в реакции МАК, которое устанавливается исключительно концентрацией промежуточного ионного комплекса, обусловленного концентрацией третичного амина.

Состав конечной реакционной массы определен главным образом такими факторами, как молярное соотношение реагентов $C_{\text{МАК}}/C_{\text{ЭХГ}}$, температура, природа и концентрация катализатора. Методом газовой хроматографии был исследован состав конечной реакционной массы, который показал зависимость качественного и количественного состава от перечисленных выше факторов. Установлено, что большое число продуктов реакции МАК с ЭХГ (~32—37 %) образуется только в случае двух- и трехкратного молярного избытка ЭХГ, а также при повышенной концентрации катализатора (0,601 моль/л) — порядка 17 вес. %. Предварительные данные о побочных продуктах показали, что основная доля приходится на гомополимер ЭХГ, поскольку в присутствии третичного амина и протондонорного соединения, каким является МАК, наиболее вероятно, что находящийся в условиях значительного избытка ЭХГ способен довольно легко образовывать гомополимер по ступенчатому механизму [14]. При соотношении $C_{\text{МАК}}/C_{\text{ЭХГ}}$, равном 1,1, 2,0 и 3,0, реакция проходит практически без образования побочных продуктов, содержание которых находится в пределах 2—3 вес. %. На основании этих данных определены оптимальные условия синтеза 2-оксн-3-хлорпропилметакрилата с выходом, в пересчете на МАК, рав-

ным 97—98 вес. %: молярное соотношение $C_{ЭХГ}/C_{МАК}=1,1$; температура реакции 85°; концентрация катализатора (ТЭА или β-ДАЭ) составляет 0,284—0,323 моль/л.

Полученный хлорсодержащий оксиалкилметакрилат был успешно применен без предварительной очистки в реакции с изоцианатами при синтезе светочувствительных олигоуретанов с концевыми хлорпропилметакрилатными группами.

Таким образом, на основании данного исследования определен оптимальный режим синтеза 2-окси-3-хлорпропилметакрилата с высоким выходом, а также высказано предположение, что катализируемая реакция МАК с ЭХГ протекает по бимолекулярному механизму [ионный комплекс — эпихлоргидрин], удовлетворительно объясняя общий второй порядок этой реакции: первый по ЭХГ, третичному амину (ТЭА и β-ДАЭ) и нулевой по МАК.

1. *Татиев Д. П., Гриндяк Ж. В., Маслюк А. Ф.* Жидкие фотополимерные композиции и регулирование механических свойств печатных форм.— Полиграфия, 1974, № 12, с. 30—32.
2. *Полимеры на основе полиоксипропиленгликоля, диизоцианата и монометакрилового эфира этиленгликоля / Ю. Л. Спирин, Ю. С. Липатов, В. В. Магдинец и др.—* Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1968, 10, № 9, с. 2116—2121.
3. *Ивкина А. В., Трофимов В. А., Белов П. С.* Синтез 2-оксиалкилметакрилатов.— Журн. прикл. химии, 1974, 47, № 9, с. 2135—2136.
4. *Взаимодействие метакриловой кислоты с эпихлоргидрином / Е. Г. Степанов, М. Н. Бслостоцкая, В. А. Подгорнова, Б. Ф. Уставщиков.—* Основы органического синтеза и нефтехимия. Ярославль, 1974, № 1, с. 77—80.
5. *Хейльброн И., Бэнбери Г. М.* Словарь органических соединений.— М.: Изд-во иностр. лит., 1949.— Т. 1. 790 с.
6. *Простой метод определения содержания эпоксидных групп в эпоксидных соединениях и эпоксидных смолах методом прямого титрования / Е. И. Федорченко, А. Г. Яковенко, А. В. Голубев, З. Н. Пазенко.—* Информ. письмо ИХВС АН УССР, № 8, 1969.
7. *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического синтеза.— М.: Мир, 1970.— Т. 3. 451 с.
8. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики.— М.: Высш. школа, 1974.—414 с.
9. *Ли Х., Невилл К.* Справочное руководство по эпоксидным смолам.— М.: Энергия, 1973.—415 с.
10. *Кочетов Д. П., Грищенко Ф. Р., Грищенко В. К.* Катализ аминами реакции гидразидов с эпоксидными соединениями.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1980, № 5, с. 48—51.
11. *Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л.* О механизме реакций моноэпоксидных соединений с карбоновыми кислотами.— Кинетика и катализ, 1967, 8, № 3, с. 513—519.
12. *Швец В. Ф., Тюкова О. А.* Кинетика и стереохимия реакции α-окисей с уксусной кислотой при катализе третичными аминами.— Журн. орган. химии, 1971, 7, № 9, с. 1847—1850.
13. *Швец В. Ф., Тюкова О. А.* Кинетика и стереохимия реакций α-окисей со спиртами при катализе фтористым бором и хлорной кислотой.— Там же, с. 1842—1847.
14. *Сорокин М. Ф., Шодэ Л. Г.* О процессе отверждения эпоксидных смол третичными аминами.— Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 2, с. 1—5.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 09.11.82

УДК 661.183.123

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕГО ИОНИТА — СШИТОЙ ПОЛИСТИРОЛАМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

В. Г. Синявский, Р. А. Корниенко, Н. В. Гороховатская,
И. Д. Атаманенко, О. Д. Куриленко

Создание комплексообразующих ионитов с высокой степенью монофункциональности является одной из важнейших задач технологии их производства. Особое значение это качество приобретает в случае ами-