

УДК 541.64:547 (29+58)

**О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ПОЛИГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА
С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ**

*Коршак В. В., Штильман М. И., Восканян Н. С.,
Денисова Л. А.*

Исследована кинетика реакции некоторых карбоновых кислот с полиглицидилметакрилатом и глицидилизобутиратом. Оценено влияние на процесс типа применяемого растворителя и добавок спиртов различного строения. Установлено существенное влияние полимерной природы одного из реагентов.

Взаимодействие полизепоксидов с карбоновыми кислотами исследовано недостаточно. В частности, весьма ограничены данные, касающиеся кинетики и механизма этой реакции [1].

Ранее было показано, что при взаимодействии полиглицидилметакрилата (ПГМА) с некоторыми карбоновыми кислотами, например 3-индолилуксусной (ИУК), в среде органического растворителя и в отсутствие специально вводимых катализаторов наблюдается образование разнозвенного полимера, содержащего наряду с непрореагировавшими звеньями глицидилметакрилата звенья 1,3-смешанных диэфиров глицерина и полиметакриловой и 3-индолилуксусной кислот [2].

В настоящей работе исследована кинетика реакции ПГМА с различными кислотами.

Реакцию проводили в ампулах, которые перед запаиванием заполняли аргоном. Ампулы выдерживали требуемое время в ультратермостате при 368 К, затем быстро охлаждали, и реакционную смесь анализировали, определяя содержание карбоксильных групп потенциометрическим титрованием спиртовой щелочью, а количество эпоксидных групп – потенциометрическим титрованием спиртовой щелочью аликовой доли реакционной смеси, обработанной избытком раствора HCl в ДМФ. В работе использовали ПГМА с $M=36\ 000$, полученный радикальной полимеризацией в растворе, и глицидилизобутират, полученный взаимодействием эпихлоргидрина и изобутират натрия. Обработку всех кинетических кривых проводили дифференциальным методом.

Следует отметить, что возможное декарбоксилирование ИУК в данном случае во внимание не принимали. Так, в серии холостых опытов, проведенных в отсутствие эпоксидодержащего реагента, было установлено, что в выбранных условиях декарбоксилирование протекает в незначительной степени (например, в среде ДМФ при 368 К за 13 ч не более чем на 0,75%).

Сравнение особенностей реакций ПГМА и глицидилизобутирата с различными кислотами в среде ДМФ в отсутствие специально добавляемых катализаторов показало, что характер процесса, сопровождающегося заметным ускорением, меняется в зависимости от строения используемых кислот. Так, при введении в реакцию такой слабой кислоты, как ИУК ($K_d=2 \cdot 10^{-5}$ [3]), степени превращения в ходе реакции по кислоте и эпоксиду совпадают, что указывает только на взаимодействие эпоксидных групп с кислотой с образованием вторичного спирта, как было показано исследованием тонкослойной хроматографии и ПМР-спектра продукта [2]. При взаимодействии более сильной фенилуксусной кислоты ($K_d=4,87 \cdot 10^{-5}$ [4]) с полимером степени превращения по кислоте и эпоксиду также совпадают, однако при реакции фенилуксусной кислоты с глицидилизобутиратом различие в степенях превращения по кислоте и эпоксиду весьма заметно: 25,8 и 43,1% соответственно (7 ч, 368 К). Это, очевидно, определяется протеканием в данных условиях известной реакции между эпоксидными и образовавшимися гидроксильными группами [5]. При переходе к более сильной 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоте ($K_d=12 \cdot 10^{-4}$ [6]) взаимодействие гидроксильных и эпоксидных групп наблюдается уже и в случае ПГМА. Это явление еще раз подтверждает существенное влияние полимерной формы реагента, сказывающееся в пространственных трудностях, возникающих при активирующем влиянии образовавшихся гидроксильных и не вступивших в реакцию эпоксидных групп, расположенных в цепи макромолекулы.

В дальнейшем в настоящей работе все исследования проводили с ИУК, в случае которой побочного взаимодействия эпоксидных и образовавшихся гидроксильных групп не наблюдается.

Исходя из констант скорости реакции начальной стадии (до начала автоускорения) было оценено влияние на процесс типа применяемого растворителя и добавок спиртов различного строения.

На рис. 1 представлена зависимость логарифма константы скорости начальной стадии реакции при 368 К от полярности применяемого растворителя, выраженной функцией от диэлектрической постоянной.

Реакция оксиранов с карбоновыми кислотами в общем случае включает нуклеофильную атаку на метиленовую группу. Поэтому можно было

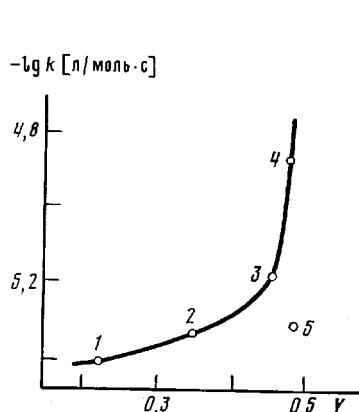


Рис. 1

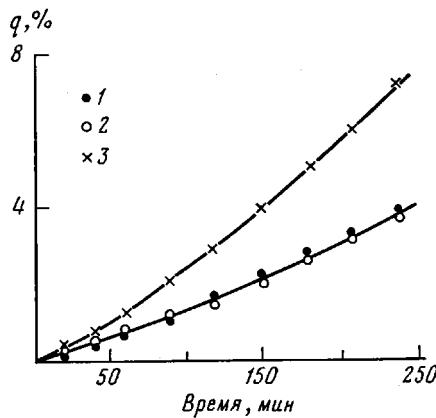


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости начальной стадии реакции ИУК с ПГМА от полярности растворителей: 1 - диоксан, 2 - анизол, 3 - ацетофенон, 4 - ДМФ, 5 - ДМСО. Здесь и на рис. 2-4: концентрация полимера 0,5 моль/л, соотношение полимер : кислота эквивалентное; 368 К

Рис. 2. Зависимость степени превращения q от времени в реакции ПГМА с ИУК в среде диоксана: 1 - в присутствии 0,5 моль/л вторичного бутилового спирта, 2 - в отсутствие спирта, 3 - в присутствии 0,5 моль/л глицерина

ожидать пропорциональное увеличение константы скорости реакции с повышением полярности растворителя. Однако в данном случае наблюдалось заметное отклонение от прямолинейной зависимости в случае растворителей с высокой полярностью, что указывает на специфическое взаимодействие этих растворителей с реагирующими веществами.

Особо обращает на себя внимание понижение константы скорости реакции при проведении ее в ДМСО, обладающем высокой диэлектрической проницаемостью. Можно предположить, что в данном случае имеет место конкурентное комплексообразование между эпоксидом и ДМСО, которое, как известно, в ряде случаев сопровождается образованием сульфониевых солей [7]. Возможно, что определенную роль играет также известное взаимодействие между ДМСО и карбоновыми кислотами [8].

Взаимодействие ПГМА и ИУК в органических растворителях во всех случаях сопровождается автоускорением, связанным, вероятно, с появлением в системе гидроксильных групп [2]. Такое ускорение достаточно хорошо изучено в реакциях оксиранов с аминами [5].

В настоящей работе было исследовано влияние на изучаемую реакцию добавок спиртов различного строения — глицерина, этиленгликоля, вторичного бутилового спирта, а также воды. На рис. 2 приведены кинетические кривые реакции ПГМА и ИУК в среде диоксана в присутствии глицерина и вторичного бутилового спирта. Как видно, в случае глицерина, обладающего повышенной кислотностью, наблюдается значительное ускорение процесса. С другой стороны, добавление вторичного бутилового спирта, способного к более слабой нуклеофильной атаке, влияло на скорость реакции незначительно.

Интересно, что при проведении реакции в ДМФ в случае добавления

всех исследованных гидроксилсодержащих соединений наблюдалось ускорение процесса, незначительно зависящее от строения вводимой добавки. Можно предположить, что это явление связано с известным нивелирующим действием сильноосновных растворителей (к которым в данном случае может быть отнесен ДМФ) на кислотность различных соединений (в данном случае спиртов) [9].

Каталитическое действие образующегося в реакции спирта подтверждается уменьшением вклада первой (некаталитической) стадии процесса при увеличении количества вводимого в реакцию спирта.

Исследование кинетики взаимодействия выбранных карбоновых кислот с ПГМА и модельным низкомолекулярным глицидилизобутиратом показало, что во всех случаях наблюдается S-образный характер кинетических кривых, присущий обычно автокатализическим процессам. Анализ литературных данных показывает, что при соизмеримых концентрациях кислоты и α -окисей порядок по кислоте в некаталитической реакции — первый или близкий к первому [10, 11]. Полученные нами данные по кинетике реакции ПГМА с ИУК хорошо согласуются с литературными данными. Так, было установлено, что частные порядки реакции по отдельным компонентам (во всяком случае, в выбранных областях концентраций (0,25–1,25 моль/л) по кислоте и эпоксиду) как на первой (некаталитической), так и на второй стадиях близки к единице. Учитывая это, мы применяли для расчетов констант обычное уравнение второго порядка автокатализической реакции

$$w = k_1[\mathcal{E}][K] + k_2[\mathcal{E}][K][C],$$

где $[K]$, $[\mathcal{E}]$, $[C]$ — текущие концентрации кислоты, эпоксида, образующегося спирта соответственно. При этом, используя зависимость $\frac{w}{[K][\mathcal{E}]} = f([C])$, определили k_1 и k_2 как участок оси ординат, отсекаемый прямой, и тангенс ее наклона к оси абсцисс соответственно. Однако при построении указанной зависимости был обнаружен эффект замедления реакции после появления в системе определенного количества продукта, проявляющийся в отклонении экспериментальной кривой от теоретической зависимости [2].

Так как изучаемый процесс имеет весьма сложный характер, очевидно, обусловленный возможностью комплексообразования с участием как исходных, так и получающегося продуктов, а также растворителя, можно было предположить, что указанное явление определяется изменением в ходе реакции условий образования этих комплексов, в частности увеличением доли ассоциации спирта [12]. Возможно, определенную роль играет также понижение общей концентрации кислоты и соотношения ее ассоциированных и диссоциированных форм.

Сравнение кинетики реакций ИУК с ПГМА и с глицидилизобутиратом показало, что значения k_1 и k_2 практически одинаковы в обоих случаях (k_2 определены методом касательных в начальной стадии процесса). Однако при этом наблюдалось более интенсивное замедление реакции для низкомолекулярного соединения на более глубоких степенях превращения (рис. 3).

Интересно было также сравнить поведение низко- и высокомолекулярных эпоксидов в условиях реакции, когда на определенной стадии процесса в реакционную смесь была введена новая порция исходных реагентов. Так, кинетические кривые реакций, в которых исходная концентрация 0,25 моль/л через определенное время была доведена до требуемых текущих концентраций добавлением исходных веществ в количестве 0,25 моль/л, были сравнены методом совмещения с кинетическими кривыми реакций, где концентрация реагентов составляла 0,50 моль/л с самого начала процесса (рис. 4).

Анализ полученных при этом данных показал, что в случае низкомолекулярного глицидилизобутирата наблюдается совпадение текущих концентраций в обоих исследованных случаях. В случае же полимера реакция

в системе (кривая 2), куда было добавлено дополнительное количество полиглицидилметакрилата (кривая 2'), протекает заметно медленнее, чем в системе, где то же количество эпоксидных групп содержалось в уже замещенном полимере (кривая 1).

Это интересное наблюдение указывает на существенное влияние полимерной природы одного из реагентов, по-видимому, проявляющееся в большем активирующем влиянии гидроксильных групп на эпоксидные группы, находящиеся в одной с ними макромолекуле (возможно, в соседних звеньях).

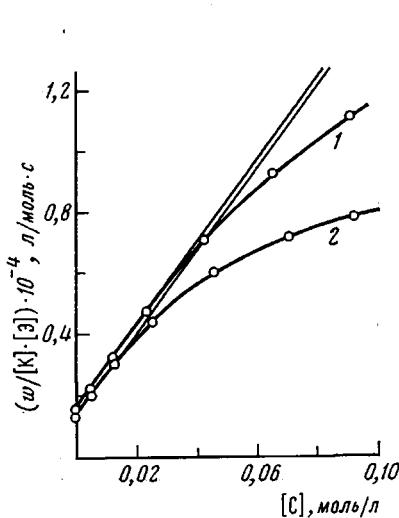


Рис. 3

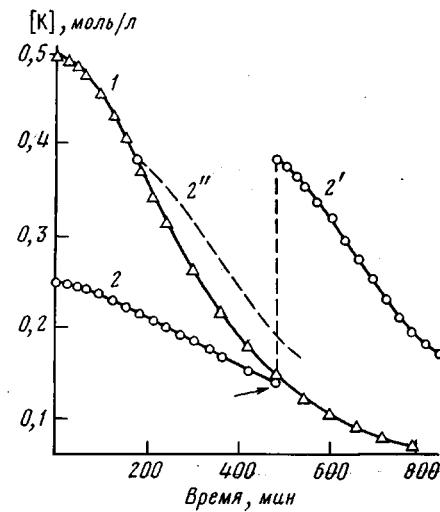
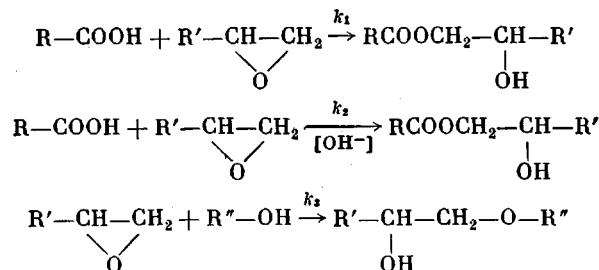


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $w/[K] \cdot [E]$ от $[C]$ для реакций ИУК с ПГМА (1) и с глицидилизобутиратом (2) в начальной стадии процесса

Рис. 4. Кинетические кривые реакции ИУК с ПГМА при исходных концентрациях по реагентам 0,5 (1) и 0,25 моль/л (2). Стрелкой показан момент введения дополнительного количества реагентов

Таким образом, в общем случае рассматриваемый процесс может быть представлен как цепь последовательно-параллельных реакций с участием как исходных (эпоксидной и карбоксильной) групп, так и образовавшейся гидроксильной группы



Можно предположить, что существенное влияние на процесс оказывает возможность комплексообразования в системе исходных и образующихся соединений на фоне общего взаимодействия с сильнополярным растворителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Noma K., Nakamura Ch., Niwa M. Kenkyu Hokoku, 1974, v. 15, № 1, p. 60.
2. Коршак В. В., Штильман М. И., Мехтиев А. Х., Восканян П. С. Изв. вузов. Сер. химия и хим. технология, 1981, т. 24, № 4, с. 479.
3. Мельников Н. Н., Баскаков Ю. А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. М.: Госхимиздат, 1962, с. 577.

4. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К. П., Равделя А. А. 7-е изд. испр. Л.: Химия, 1974, с. 124.
5. Enikolopyan N. S. Pure Appl. Chem., 1976, v. 48, № 3, p. 317.
6. Matell M., Lindenfors S. Acta chem. scand., 1957, v. 11, № 2, p. 324.
7. Khuddus M. A., Swern D. Tetrahedron Letters, 1971, № 5, p. 411.
8. Чешко Ф. Ф. Ж. прикл. химии, 1979, т. 52, № 6, с. 1338.
9. Беккер Г. Введение в электронную теорию органических реакций / Под. ред. Потапова В. М. М.: Мир, 1977, с. 105.
10. Швец В. Ф. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, с. 125.
11. Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 512.
12. Владимиров Л. В., Артеменко С. А., Иванов В. В., Зеленецкий А. Н., Олейник Э. Ф. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 225.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
28.XII.1981

ON INTERACTION OF POLYGLYCIDYL METHACRYLATE WITH CARBOXYLIC ACIDS

Korshak V. V., Shitl'man M. I., Voskanyan P. S., Denisova L. A.

Summary

The kinetics of reaction of some carboxylic acids with polyglycidyl methacrylate and glycidylisobutirate has been studied. The influence of type of the solvent and alcohol additives of various structure was evaluated. The essential effect of the polymeric nature of one of the components was found.