

**О ПРОДУКТАХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ГЛИЦИДИЛОВЫМИ ЭФИРАМИ**

*Саратовских Е. А., Гильмуханова Ф. Г., Дудина Л. А.,
Бузгаев А. И., Розенберг Б. А.*

Ангидриды дикарбоновых кислот широко используют в качестве отвердителей эпоксидных смол [1]. Кинетика и механизм этой реакции изучены в ряде работ [2–4]. Однако выводы были получены практически лишь на основании исследования кинетики расходования исходных веществ. Полная идентификация продуктов реакции и кинетика их накопления проведены не были.

В настоящей работе приведены результаты идентификации всех продуктов, образующихся при некатализитическом взаимодействии глицидило-

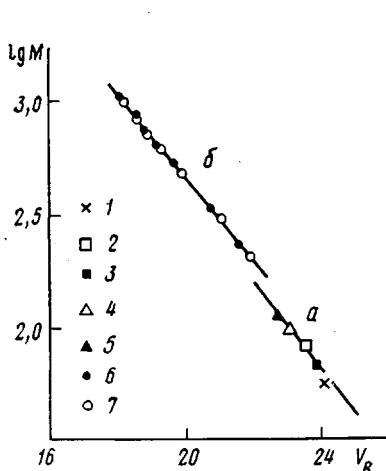


Рис. 1

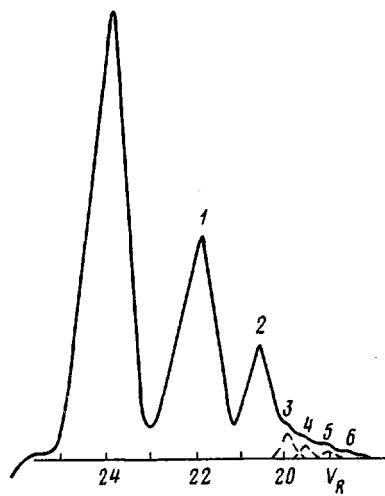


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость между логарифмом ММ и объемом удерживания V_R для карбоновых кислот (а): уксусная (1), масляная (2), пропионовая (3), валериановая (4), капроновая (5) и продуктов взаимодействия БГЭ (б) с пропионовой (6) и капроновой кислотами (7)

Рис. 2. Типичная хроматограмма продуктов взаимодействия БГЭ и ПК. Пунктиром выделены высшие олигомеромоло-гомологи, цифры соответствуют числу присоединенных звеньев БГЭ

вых эфиров с карбоновыми кислотами, и кинетика их накопления, полученная методом ГПХ [5].

Исследовали модельную систему, состоящую из бутилглицидилового эфира (БГЭ) и пропионовой кислоты (ПК). Реакцию проводили в растворе додекана при 393 К. ПК очищали по методике работы [6] (n_D^{20} 1,3869, $T_{кип}$ =413 К). БГЭ сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме, затем повторно сушили LiAlH₄ и перегоняли в вакууме (э. ч.=32,4; n_D^{20} 1,4187; $T_{кип}$ =342 К при давлении 2,7 кН/м²). Додекан сушили гидридом кальция и перегоняли в вакууме (n_D^{23} 1,4205; $T_{кип}$ =333 К при давлении 133,3 Н/м²). За расходом ПК следили с помощью титрования 0,1 н. раствором NaOH в изопропиловом спирте [7]. Расход БГЭ контролировали титрованием по методике работы [8].

Методика ГПХ, разработанная ранее [9], основана на существовании линейных зависимостей между логарифмами ММ и величинами удерживаемых объемов для каждого гомологического ряда [10]. Такие зависимости существуют и для продуктов взаимодействия БГЭ с карбоновыми

кислотами (рис. 1), причем для карбоновых кислот своя зависимость, а для продуктов их взаимодействия с БГЭ они почти совпадают вследствие малого различия в строении олигомерных цепей.

Знание формы линии хроматограммы индивидуального соединения и величины удерживаемого объема для каждого члена рассматриваемого олигомеромологического ряда позволяет графически выделить каждый член этого ряда (рис. 2) и количественно рассчитать его содержание по формуле

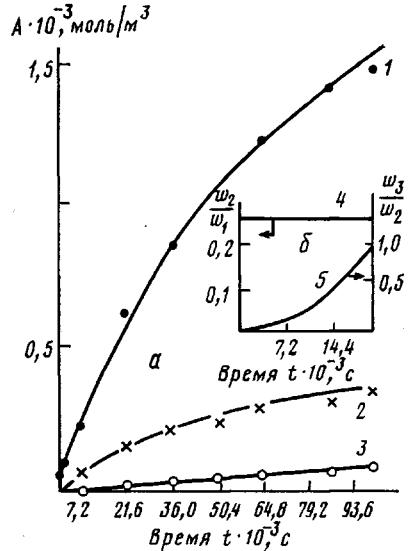


Рис. 3. Кинетические кривые накопления продуктов реакции первого (1), второго (2), третьего (3) присоединений (а) и отношения скоростей накопления продуктов реакции (б): скорости второго к скорости первого (4) и скорости третьего к скорости второго присоединения (5)

где W_i , H_i — весовая доля и высота хроматографического пика i -го компонента соответственно, K_i — поправочный коэффициент на показание детектора. В случае рефрактометрического детектора величина K_i определяется по формуле

$$K_i = (n_D^m - n_D^p) / (n_D^i - n_D^p),$$

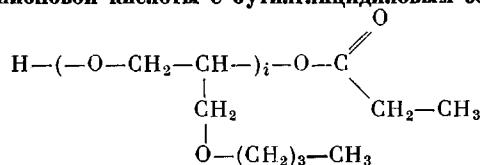
где n_D^m , n_D^p , n_D^i — показатели преломления компонента с максимальной ММ, растворителя и i -го компонента соответственно [5]. Нами с использованием табличных значений инкрементов показателя преломления и мольных объемов V_i атомов и связей [11] были рассчитаны величины молекулярных рефракций, удельных объемов продуктов, n_D^i и K_i для каждого продукта реакции. Результаты расчетов представлены в таблице. Видно, что с ростом количества присоединившихся молекул БГЭ растет величина n_D^i и уменьшается величина поправочного коэффициента.

Анализ продуктов реакции методом ГПХ показал, что в них нет гомополимера БГЭ. Образуются олигомерные продукты, в состав которых обязательно входит один кислотный остаток, количество же молекул БГЭ в молекуле олигомера изменяется от 1 до 12. Характерно, что продукты первого и второго присоединения (содержащие соответственно одну или две молекулы БГЭ на одну молекулу ПК) появляются одновременно (рис. 3, а) без периода индукции и заметные их количества обнаруживаются в самой первой пробе, т. е. через 3 мин от начала реакции, независимо от соотношения исходных реагентов. Продукт, содержащий три молекулы БГЭ на одну молекулу ПК (продукт третьего присоединения), появляется только через 40 мин, а четвертый и последующие продукты образуются еще позже. Спустя 26–30 ч в реакционной среде присутствуют все олигомерные продукты, причем концентрация ни одного из них не проходит через максимум.

Для того чтобы в реакции со сложным механизмом установить вероятность образования двух продуктов в параллельных или последовательных реакциях, необходимо проследить, к чему стремится отношение скоростей накопления этих продуктов при времени, стремящемся к нулю [12]. Если отношение скоростей стремится к постоянной величине, отличной от нуля, то эти продукты образуются в параллельных реакциях. Именно это мы и

наблюдаем для продуктов первого и второго присоединения (рис. 3, б, кривая 4). Если отношение скоростей накопления продуктов стремится к нулю при времени, стремящемся к нулю, то эти продукты образуются в двух последовательных реакциях. Из рис. 3, б (кривая 5) видно, что продукт третьего присоединения образуется последовательно из продукта второго присоединения. Таким же путем образуются продукты четвертого и последующих присоединений.

Состав олигомерных продуктов, образующихся при взаимодействии пропионовой кислоты с бутилглицидиловым эфиром



i	$V_i, M^3 \cdot 10^{30}$	$n_{D_i}^{20}$	K_i	i	$V_i, M^3 \cdot 10^{30}$	$n_{D_i}^{20}$	K_i
1	213,88	1,4119	2,6536	7	1049,86	1,4221	1,0613
2	353,21	1,4169	1,5239	8	1189,19	1,4225	1,0424
3	492,54	1,4201	1,2039	9	1328,52	1,4227	1,0280
4	631,87	1,4204	1,1818	10	1467,85	1,4229	1,0166
5	771,20	1,4212	1,1239	11	1607,18	1,4231	1,0074
6	910,53	1,4218	1,0867	12	1746,51	1,4232	1,0000

Таким образом, можно заключить, что продукты первого и второго присоединения образуются в двух параллельных реакциях; все другие олигомеры образуются в результате последовательных реакций друг из друга.

ЛИТЕРАТУРА

- Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973.
- Ткачук (Белецкая) Т. В. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органич. химии и углехимии, 1977.
- Лебедев Н. Н., Гуськов К. А. Кинетика и катализ, 1963, т. 4, вып. 1, с. 116.
- Сорокин М. Ф., Гершанова Э. Л. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, вып. 3, с. 512.
- Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 202.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Турс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностран. лит., 1958, с. 369.
- Крешков А. П., Быкова Л. Н., Казарян Н. А. Кислотно-основное титрование в неводных растворах. М.: Химия, 1967, с. 101.
- Feltzin J., Barsh M. K., Peer E. J., Petker I. J. Macromolec. Sci. Chem., 1969, v. 3, № 2, p. 261.
- Кузнецов А. И., Ольхова О. М. В кн.: Международный симпозиум по макромолекулярной химии. М.: Наука, 1978, т. 2, с. 146.
- Кузнецов А. И. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 5, с. 1146.
- Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 558.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, с. 221.

Отделение Института
химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
10.II.1981