

электропроводність даної композиції, внаслідок цього покращилися теплоізоляційні властивості фарби.

Оскільки желатина – це продукт переробки органічних речовин, вона гарно коагулює у водному розчині і має ті ж властивості, що і білкові структури, то доцільно використовувати її як добавку у водоемульсійні композиції з метою покращення їх властивостей.

Після аналізу кожної з заданих концентрацій, було встановлено, що при концентрації 0,0014 роз-

чину желатину у водоемульсійній фарбі, при рН 4,3 – електропроводність має найвищий показник. Відбулося покращення основних властивостей даної композиції, а саме: теплопроводність, електропроводність, адгезія, укривістість, зменшилась, токсичність.

Отримана композиція може бути використана для робіт в приміщеннях без шкоди для здоров'я, на відмінну від інших лакофарбних матеріалів.

Література

1. Верховланцев, В.В. Лакокрасочная промышленность – что впереди [Текст] / В.В. Верховланцев. – М.: ИНФРА-М, 2003. – №5. – 22 с.
2. Толмачев, И.А. Водно-дисперсионные краски [Текст] / И.А. Толмачев, Н.А. Петренко; изд-во ООО Пэйнт-Медиа. – М., 2008. – 168 с.
3. Илларионова, Л.А. Потребительские свойства модифицированных воднодисперсионных красок [Текст]. Автореферат дис. ... канд.хим.наук.: 05.10.91 / Л.А. Илларионова; [Ин-т экологической безопасности]. – М., 1992., – 12 с.
4. Корякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий [Текст] / М.И. Корякина. – М.:Химия, 1988. – 272с.

Вивчено кінетику реакцій арилатів (4-метоксифенолята, 2,4-дибромфенолята, пентабромфенолята) натрію з епіхлоргідрином у протонних та апротонних розчинниках і їх сумішах з водою. Показано, що реакцію слід проводити в ізопропанолі

Ключові слова: арилат натрію, епіхлоргідрин, розчинник

Изучена кинетика реакций арилатов (4-метоксифенолята, 2,4-дибромфенолята, пентабромфенолята) натрия с эпихлоргидрином в протонных и апротонных растворителях и их смесях с водой. Показано, что реакцию следует проводить в изопропанолі

Ключевые слова: арилат натрия, эпихлоргидрин, растворитель

The kinetic reactions of arylates (4-metoxiphenolate, 2,4-dibromphenolate, pentabromphenolate) natrium with epichlorohydrin in the protonic and aprotone solvents have been studied. It was shown, that the reaction it is necessary conduct in the isopropanol

Keywords: arylate natrium, epichlorohydrin, solvent

Реакции эпихлоргидрина (ЭХГ) с фенолом и его производными имеют большое значение, т.к. лежат в основе получения мономеров для производства

олигоэфиров и эпоксидных смол [1, 2]. Однако, большинство имеющихся данных по исследованию процессов образования таких мономеров относятся к

УДК 541.127.1:547.562.39.133:66.062.539

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ АРИЛАТОВ НАТРИЯ С ЭПИХЛОРГИДРИНОМ

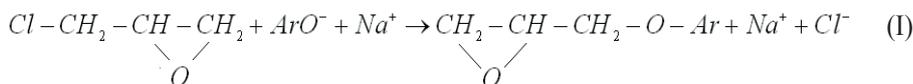
Н.К. Бушуева

Кандидат технических наук, доцент
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений
Институт химических технологий Восточноукраинского
национального университета имени В. Даля
ул. Ватутина, д. 82, г. Рубежное, Луганская обл.,
Украина, 93003
Контактный тел.: 099-724-95-30
E-mail: tvms@iht.lg.ua

взаимодействию фенола с α-окисями в присутствии различных катализаторов [3-4].

Настоящая работа посвящена изучению кинетики реакций арилатов (4-метоксифенолят, 2,4-дибромфенолят и пентабромфенолят) натрия с ЭХГ в различных растворителях и их смесях с водой.

Контроль за ходом процесса осуществляли при помощи спектрофотометрического метода, основанного на измерении, подчиняющегося закону Ламберта-Бера, светопоглощения в области λ = 290-320 нм соответствующего арилат-иона, убывающего в ходе реакции. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А в термостатированных кварцевых квадратных кюветах (сечение 1 см²). Исходная концентрация арилата натрия, приготовленного добавлением избытка гидроксида натрия в раствор соответствующего фенола, составляла в = (0,6 ± 1,7)·10⁻⁴ моль/л, а ЭХГ - а = 0,085 ± 1,120 моль/л. Специальными опытами было установлено, что рассматриваемые реакции в таких апротонных растворителях как диметилсульфоксид и диметилформамид при 293±323 К практически не идут. Не наблюдается их протекание и в чистых моноалкилцеллозолявах. В тоже время, в таком апротонном растворителе, как ацетонитрил (АН), протонных растворителях – спиртах, их бинарных смесях – образование арилглицидиловых эфиров по схеме (I) [5] протекает с заметной скоростью, которая описывается уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов).



В условиях избытка ЭХГ константы скорости реакций (k, л/(моль·с)) рассчитывали по уравнению:

$$k = \frac{1}{a \cdot t} \ln \frac{D_0 - D_\infty}{D_t - D_0}, \quad (1)$$

где D₀, D_t, D_∞ - оптическая плотность раствора в исходный, текущий моменты времени (t, с) и при t, равном 10-ти периодам полупревращения, соответственно;

a – концентрация ЭХГ, моль/л.

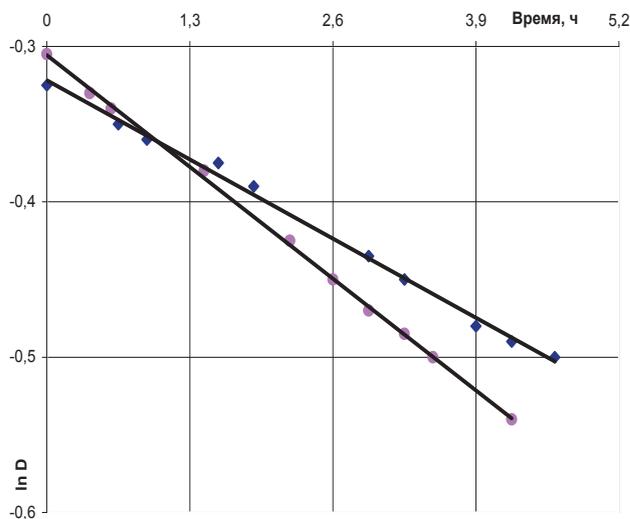


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых взаимодействия пентабромфеноксид натрия (v, моль/л) с эпихлоргидрином (a, моль/л) в метаноле при 323 К:
 ◆ - a = 0,172, v = 0,900·10⁻⁴;
 ● - a = 0,250, v = 1,560·10⁻⁴

Данные по кинетике реакций арилатов натрия с ЭХГ в метаноле (МС) (табл. 1; анаморфозы не-

Таблица 1

Константы скорости реакции арилатов натрия (v = 0,9·10⁻⁴ моль/л) с эпихлоргидрином (a, моль/л) в метаноле при 323 К

4-Метоксифенолят натрия (λ = 290 нм)			2,4-Дибромфенолят натрия (λ = 309 нм)			Пентабромфенолят натрия (λ = 320 нм)		
время, с	выход, %	k·10 ⁻⁴ , л/моль·с	время, с	выход, %	k·10 ⁻⁴ , л/моль·с	время, с	выход, %	k·10 ⁻⁴ , л/моль·с
a = 0,101			a = 0,535			a = 0,666		
600	4,4	7,30	2760	33,8	2,80	1500	8,2	0,71
900	6,1	6,86	3360	38,5	2,70	3000	15,9	0,86
2200	14,8	7,16	3660	40,8	2,67	4200	21,5	0,86
5200	28,8	6,44	5460	51,5	2,48	7200	33,3	0,84
9200	40,8	6,32	5700	54,6	2,56	7800	34,8	0,82
11800	52,2	6,16	7980	56,9	2,62	11100	47,0	0,86
15400	60,8	6,02				11700	49,0	0,86
a = 0,203			a = 0,980			a = 0,500		
2040	20,5	7,13	120	2,4	2,09	1860	11,1	0,82
2940	32,8	6,65	360	8,1	2,39	2760	13,1	0,74
4140	37,9	6,03	840	16,4	2,17	4560	19,6	0,78
5340	47,3	5,91	1500	33,9	2,82	6360	24,4	0,76
7440	60,5	6,16	4200	65,8	2,60	9960	35,1	0,79
8640	67,3	6,38	5100	66,6	2,19	13020	42,3	0,80
9840	72,4	6,44	6420	73,9	2,10	16560	51,7	0,83
k = (6,50 ± 0,12)·10 ⁻⁴			k = (2,48 ± 0,07)·10 ⁻⁴			k* = (0,81 ± 0,01)·10 ⁻⁴		

*Эта реакция исследовалась и при других значениях a, и для нее k_{ср.} = (0,92 ± 0,07)·10⁻⁴ л/(моль·с).

которых кинетических кривых на рис. 1) служат доказательством применимости уравнения (1) к исследуемым процессам. Аналогичные результаты по независимости констант скорости от исходной концентрации ЭХГ и от степени конверсии реагентов наблюдаются и для реакций в изопропанол (ИПС), МС – ИПС, МС – вода, ИПС – вода.

Как видно из табл. 1, электронодонорные заместители в арилат-ионе ускоряют процесс, а электроноакцепторные – замедляют его, что согласуется со схемой (I), где арилат-ион выступает в роли нуклеофила. С этой же схемой согласуется и отсутствие изотопного эффекта растворителя, что следует из сопоставления найденных нами констант скорости реакции для системы пентабромфенолят натрия (ПБФН) – ЭХГ в МС ($k = (0,92 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)), дейтерометаноле ($k = (0,94 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)), а также в 50%-ной (об.) смеси МС с водой ($k = (2,59 \pm 0,11) \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)) и такой же смеси дейтерометанола с D_2O ($k = (2,02 \pm 0,25) \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)).

Если воспользоваться постоянными σ [6], то данные табл. 1 описываются уравнением:

$$\ln k = -(3,35 \pm 0,04) - (0,50 \pm 0,04) \sum \sigma. \quad (2)$$

(Здесь: s – среднеквадратичное отклонение экспериментальных величин от вычисленных по корреляционному уравнению, $s = 0,05$; r – корреляционный коэффициент, $r = 0,997$. Для 2,4-дибром- и пентабромфенила использованы суммы соответствующих постоянных σ).

Малое значение постоянной ρ в этом уравнении (-0,50) свидетельствует либо о том, что в данной реакции переходное состояние является реагентоподобным (небольшое изменение заряда в нем по сравнению с исходными веществами), либо арилат-ион реагирует в виде ионного ассоциата с противоионом (Na^+). Однако к этим выводам следует относиться осторожно, т.к. корреляция осуществлена всего лишь по трем точкам (рис. 2), и, кроме того, использованное значение σ (0,21) не является общепризнанным [7].

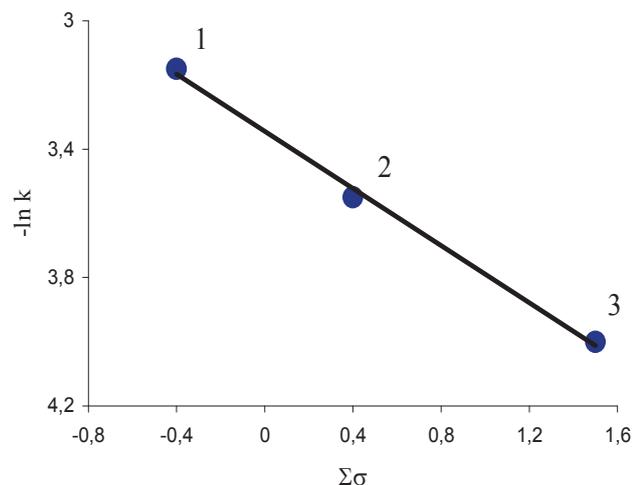


Рис. 2. Зависимость $\ln k$ в реакции фенокси-ионов (1 – $CH_3OC_6H_4O^-$; 2 – $Br_2C_6H_3O^-$; 3 – $Br_5C_6O^-$) с эпихлоргидрином в метаноле при 323 К от $\sum \sigma$

Изучение влияния среды на скорость рассматриваемых реакций нами проведено на примере системы ПБФН – ЭХГ в смесях МС – ИПС, МС – вода, ИПС – вода. Полученные результаты (табл. 2) показывают, что переход от МС к ИПС сопровождается увеличением скорости реакции примерно в 2 раза. При этом максимальная скорость реакции достигается уже при содержании 40-50% (об.) ИПС в бинарной смеси. Почти в 2 раза возрастает константа скорости реакции и при переходе от МС к его 50%-ной (об.) смеси с водой. В тоже время добавка к ИПС воды (80% об.) приводит лишь к незначительному (~ на 1/3) ускорению процесса.

Таблица 2

Константы скорости реакции пентабромфенолята натрия с эпихлоргидрином в спиртовых и водно-спиртовых смесях при 323 К

МС – ИПС		Спирт – вода		
концентрация МС, % об.	$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	концентрация воды, % об.	$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	
			спирт	
			МС	ИПС
0	$2,12 \pm 0,05$	0	$0,92 \pm 0,07$	$2,12 \pm 0,05$
10	$1,96 \pm 0,05$	10	$1,29 \pm 0,09$	$2,19 \pm 0,19$
20	$2,14 \pm 0,02$	20	$1,34 \pm 0,05$	$1,95 \pm 0,10$
30	$2,34 \pm 0,08$	30	$1,59 \pm 0,08$	$2,08 \pm 0,20$
40	$2,18 \pm 0,19$	40	$1,78 \pm 0,07$	$2,18 \pm 0,09$
50	$2,13 \pm 0,24$	50	$2,59 \pm 0,09$	$2,17 \pm 0,05$
60	$2,02 \pm 0,29$	60	–	$2,62 \pm 0,08$
70	$1,58 \pm 0,10$	70	–	$2,86 \pm 0,21$
80	$1,40 \pm 0,13$	80	–	$2,78 \pm 0,17$
90	$1,48 \pm 0,36$	–	–	–
100	$0,92 \pm 0,07$	–	–	–

Таблица 3

Константы скорости реакции пентабромфенолята натрия с эпихлоргидрином (a , моль/л) в ацетонитриле при 323 К

Время, с	Выход, %	$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)	a	$k \cdot 10^{-4}$, л/(моль·с)
$a = 0,106$				
3000	5,86	1,90	0,085	$1,86 \pm 0,08$
3300	6,34	1,88	0,106	$1,84 \pm 0,07$
3600	7,08	1,92	0,123	$1,81 \pm 0,10$
4800	8,05	1,65	0,153	$1,21 \pm 0,05$
5400	9,27	1,70	0,206	$1,05 \pm 0,07$
6000	10,25	1,78	0,610	$0,51 \pm 0,08$
7800	13,91	1,81	0,920	$0,37 \pm 0,06$
8400	15,37	1,88	1,420	$0,13 \pm 0,07$
9000	17,08	1,96	–	–
6900	17,81	1,93	–	–
$k = (1,84 \pm 0,07) \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)				

В отличие от протонных растворителей (спирты, их смеси между собой и с водой), где скорость реакции практически не зависит от концентрации ЭХГ до 1,2 моль/л, в АН имеет место зависимость константы скорости реакции второго порядка от концентрации ЭХГ (табл. 3). Сольватация аниона и катиона арилата натрия спиртом по механизму специфической

сольватации, очевидно, препятствует образованию ионных пар.

В случае же АН увеличение концентрации ЭХГ способствует снижению диэлектрической проницаемости и образованию контактных ионных пар [8], вследствие чего наблюдаемая константа скорости реакции снижается. Экстраполированное значение константы скорости реакции при бесконечном разбавлении $1,94 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) в пределах ошибки эксперимента совпадает со значением константы скорости реакции $1,86 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с) при минимальной концентрации ЭХГ. Указанное значение можно принять за константу скорости для процесса взаимодействия ПБФН с ЭХГ, не осложненного образованием ионных пар.

Сопоставление полученных констант скорости взаимодействия ПБФН с ЭХГ в различных растворителях (табл. 2, 3) показывает, что характер среды, несмотря на существенные изменения в ее полярности (диэлектрическая постоянная варьирует от 18,3 для изопропанола до 80,1 для воды), нуклеофильных и электрофильных свойствах [7], мало сказывается на скорости процесса.

На основании этого можно заключить, что различия во взаимодействии среды с исходными реагентами и переходным состоянием незначительны. Последнее хорошо согласуется с высказанным выше предположением о том, что в данных реакциях переходное состояние является весьма реагентоподобным.

Анализ и обоснование результатов теоретических и экспериментальных исследований позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Скорость реакции арилатов (4-метокси-, 2,4-дибром-, пентабромфенолята) натрия с эпихлоргидрином в МС, ИПС, МС-ИПС, МС-вода, ИПС-вода описываются уравнением второго порядка (первого по каждому из реагентов).

2. В данной реакции переходное состояние является реагентоподобным.

3. Учитывая возможность гидролиза целевого продукта (4-метокси-, 2,4-дибром-, пентабромфенилглицидилового эфира) в присутствии воды, а также токсичность МС, его смесей с ИПС, процесс взаимодействия арилата натрия с эпихлоргидрином следует осуществлять в ИПС.

Литература

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 963 с.
2. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. – М.: Энергия, 1973. – 415 с.
3. Пат. 1643497 (ФРГ). Способ получения глицидиловых эфиров моно- и полиосновных фенолов / W. Becker; Оpubл. – Химия, РЖ, 1980, 5 Н 157 П.
4. А.С. 176772 (ЧССР). Способ получения глицидных эфиров фенолов и полифенолов / I. Wiesner; Оpubл. – Химия, РЖ, 1980, 7 Н 140 П.
5. Сорокин М.Ф., Финякин Л.Н., Шодэ Л.Г. Реакция эпихлоргидрина с фенолом в щелочной среде // Кинетика и катализ. – 1976. – т. XVII. – №2. – С. 321-328.
6. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. – М. – Л.: Химия, 1964. – т. 3. – 1008 с.
7. Пальм В.А. Основы количественной теории органических реакций. – Л.: Химия, 1967. – 355 с.
8. Ионы и ионные пары в органических реакциях / Под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1975. – 424 с.