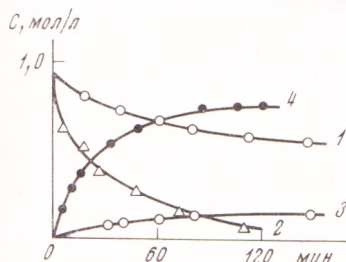


Исследование расхода ЭХГ проводили при начальной концентрации ЭХГ 0,92 мол/л и начальной концентрации щелочи 0,88 мол/л при температурах 20, 30, 40° С. Контроль за ходом процесса осуществлялся по изменению

Рис. 1. Кинетические кривые расхода и накопления реагентов при гидролизе ЭХГ ($C_{0 \text{ ЭХГ}}=0,92$ мол/л, $C_0 \text{ щелочь}=0,88$ мол/л, $T=40^\circ \text{C}$): 1 — суммарный расход эпоксидных групп, 2 — расход щелочи (ЭХГ), 3 — накопление ЭГЭ, 4 — накопление NaCl



концентраций одновременно нескольких компонентов в реакционной смеси: суммарный расход эпоксидных групп определяли методом обратного титрования, расход щелочи — титрованием, накопление хлористого натрия — методом потенциометрического титрования, расход ЭХГ и накопление ЭГЭ — методом газовой хроматографии на хроматографе «Перкин-Элмер-452» (детектор-катарометр, длина колонки — 2 м, неподвижная фаза — ПЭГ 6000, носитель — хромосорб, газ-носитель — гелий, давление на входе — 0,5 атм. температура колонки 120° С). Кинетические кривые расхода и накопления продуктов гидролиза и алкоголиза ЭХГ при температуре 40° С приведены на рис. 1.

Кинетические кривые расхода щелочи и ЭХГ полностью совпадают, что свидетельствует о стационарности процесса по монохлоргидринам; это означает также, что концентрация монохлоргидринов в системе пренебрежительно мала.

Из схемы (1) следует, что одним из продуктов алкоголиза ЭХГ является этилглицидиловый эфир (ЭГЭ). Его образование было доказано методом газовой хроматографии путем сравнения хроматограмм специально синтезированного ЭГЭ по методике (6) и образующегося по ходу процесса предполагаемого продукта. Совпадение времени выхода подтверждает правильность отнесения хроматографического пика к ЭГЭ. Исходя из предложенной схемы гидролиза и алкоголиза ЭХГ (1) при условии стационарности процесса по монохлоргидринам дифференциальные уравнения расхода ЭХГ, глицидола и ЭГЭ записываются в виде:

$$d[\text{NaOH}]/dt = -d[\text{ЭХГ}]/dt = \bar{k}_1[\text{ЭХГ}][\text{NaOH}], \quad (2)$$

$$d[\text{Гл}]/dt = k_1\alpha[\text{NaOH}][\text{ЭХГ}] - \bar{k}_3[\text{NaOH}][\text{Гл}], \quad (3)$$

$$d[\text{ЭГЭ}]/dt = k_1'(1-\alpha)[\text{NaOH}][\text{ЭХГ}] - \bar{k}_4[\text{NaOH}][\text{ЭГЭ}], \quad (4)$$

где \bar{k}_1 — константа скорости расхода эпоксидного соединения, k_1 , k_1' — константы скоростей взаимодействия воды и спирта с эпоксидным кольцом соответственно.

Связь между этими константами дается уравнением

$$\bar{k}_1 = k_1\alpha + k_1'(1-\alpha),$$

где α — доля гидроксильных ионов $\alpha = \text{OH}^- / [\text{OH}^- + \text{OR}^-]$ при условии равенства начальных концентраций ЭХГ и щелочи. Решения уравнения (2) —

(4) записываются в следующем виде:

$$[\text{ЭХГ}] = [\text{ЭХГ}]_0 / (1 + \bar{k}_1 [\text{ЭХГ}]_0 t), \quad (5)$$

$$[\Gamma_{\text{Г}}] = \frac{k, \alpha}{[\bar{k}_2/\bar{k}_1 - 1] \bar{k}_1} \frac{[\text{ЭХГ}]_0}{1 + \bar{k}_1 [\text{ЭХГ}]_0 t} [1 - (1 + \bar{k}_1 [\text{ЭХГ}]_0 t)^{1 - \bar{k}_2/\bar{k}_1}], \quad (6)$$

$$[\text{ЭГЭ}] = \frac{k_1' (1 - \alpha)}{[\bar{k}_2/\bar{k}_1 - 1] \bar{k}_1} \frac{[\text{ЭХГ}]_0}{1 + \bar{k}_1 [\text{ЭХГ}]_0 t} [1 - (1 + \bar{k}_1 [\text{ЭХГ}]_0 t)^{1 - \bar{k}_2/\bar{k}_1}]. \quad (7)$$

Кинетические кривые расхода ЭХГ удовлетворительно спрямляются в координатах второго порядка в соответствии с уравнением (5). Из наклона

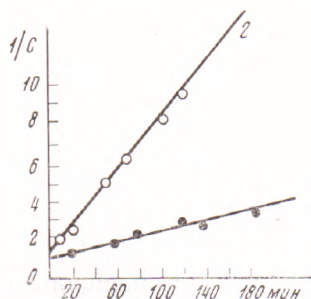


Рис. 2

Рис. 2. Спрявление кинетических кривых расхода щелочи (ЭХГ) при 20 (1) и 40° (2)

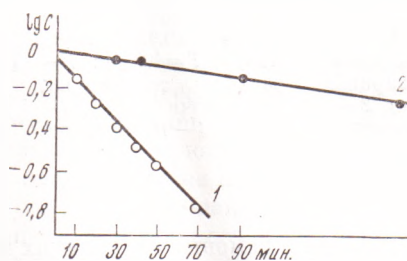


Рис. 3

Рис. 3. Спрявление кинетических кривых расхода глицидола (1) при 40° С, C_0 щелочь = 0,5 мол/л, и ЭГЭ (2) при 20° С, C_0 щелочь = 0,75 мол/л

полученных прямых определены константы скорости расхода ЭХГ (рис. 2, табл. 1).

Для анализа предложенной схемы необходимо знание констант скоростей расхода глицидола и ЭГЭ. Поэтому нами была изучена кинетика расхода этих соединений.

Гидролиз и алкоголиз глицидола и ЭГЭ проводили при начальных концентрациях эпоксидных соединений 0,92–0,97 мол/л и начальных концентрациях щелочи 0,5–0,90 мол/л в интервале температур 20–70° С. Скорость расхода эпоксидных соединений пропорциональна их концентрации и концентрации щелочи. Спрявления кинетических кривых в координатах первого порядка в соответствии с уравнением

$$\frac{d \left[\begin{array}{c} \triangle \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right]}{dt} = \bar{k} \left[\begin{array}{c} \triangle \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \right] [\text{NaOH}] \quad (8)$$

приведены на рис. 3. Полученные константы приведены в табл. 1. Все они являются брутто-константами $|\bar{k}|$.

Таблица 1

Константы скорости расхода ЭХГ, глицидола и ЭГЭ и энергии активации процесса

Соединение	$k \cdot 10^2, \text{ л/моль} \cdot \text{мин}$						$\lg A$	$E, \text{ ккал/моль}$
	20°	30°	40°	50°	60°	70°		
ЭХГ	1,04	2,65	5,75	—	—	—	9,7	15,6
Глицидол	0,75	2,19	5,00	10,7	21,4	51	9,7	15,8
ЭГЭ	0,43	—	3,08	—	14,1	—	9,5	15,9

Как видно из данных табл. 1, как предэкспоненты, так и энергии активации реакций гидролиза и алкоголиза ЭХГ, глицидола и ЭГЭ близки по величине, что подтверждает сходный механизм раскрытия эпоксидного кольца. Падение констант скоростей реакций связано с влиянием заместителей Cl, OH, C₂H₅O на реакционную способность эпоксидного кольца.

Выразим из уравнения (6) параметр $k_1\alpha/\bar{k}_1$, а из уравнения (7) параметр $k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$ и рассчитаем их по ходу процесса при 40°С (табл. 2). По смыслу этих параметров их сумма должна быть постоянной и равняться единице.

Однако, как видно из данных табл. 2, происходит монотонное возрастание суммы этих параметров, это может быть связано как с ошибкой в измерении абсолютных значений констант, так и с изменением констант скоростей реакций по ходу процесса, например за счет выделяюще-

гося хлористого натрия. Ошибку в измерении абсолютных значений констант, по-видимому, следует исключить, так как при этом должен был бы наблюдаться разброс в величине параметров, а не их монотонное возрастание. Параметры $k_1\alpha/\bar{k}_1$ и $k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$, согласно уравнениям (6) и (7), зависят и от абсолютных значений \bar{k}_1 , и от \bar{k}_3 и \bar{k}_4 .

Нами было установлено, что константы скоростей реакций \bar{k}_3 и \bar{k}_4 зависят от концентрации хлористого натрия: специальными опытами показано, что константы \bar{k}_3 и \bar{k}_4 уменьшаются с увеличением добавок NaCl в систему. NaCl может влиять также на величину константы \bar{k}_1 . Однако из факта удовлетворительного спрямления кривых расхода ЭХГ (рис. 2) следует, что \bar{k}_1 меняется мало по ходу процесса, т. е. с накоплением хлористого натрия.

Таким образом, возрастание параметров $k_1\alpha/\bar{k}_1$ и $k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$, вычисленных из уравнений (6), (7), связано с уменьшением констант \bar{k}_3 и \bar{k}_4 по ходу процесса за счет выделения хлористого натрия.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
6 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Konecny, *Helv. chim. acta*, v. 49, № 6, 1743 (1966). ² M. Yoshino, M. Shibata et al., *J. Japan Oil Chem. Soc.*, v. 13, № 11, 583 (1964). ³ M. Yoshino, M. Shibata et al., *J. Japan Oil Chem. Soc.*, v. 14, № 3, 113 (1965). ⁴ М. Ф. Сорокин, Э. Я. Ангарская, А. Н. Шувалова, *Хим. пром.*, № 8 (1960). ⁵ Л. Н. Финякин, В. В. Кафаров и др., *Тр. Химико-технол. инст. им. Д. И. Менделеева*, в. 70, 80 (1972). ⁶ М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, *Лакокр. матер. и их прим.*, № 4, 6 (1962).

Таблица 2

Значения параметров $k_1\alpha/\bar{k}_1$ и $k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$ при температуре 40°С

t, мин.	$k_1\alpha/\bar{k}_1$	$k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$	$k_1\alpha/\bar{k}_1+k_1'(1-\alpha)/\bar{k}_1$
20	0,93	0,244	1,17
40	0,945	0,34	1,29
60	0,96	0,40	1,36
80	1,07	0,42	1,49
100	1,14	0,45	1,59