

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ РЕАКЦІЇ АЦИЛЮВАННЯ ГІДРОКСИПОЛІАЛКІЛЕНОКСИ(МЕТ)АКРИЛАТІВ МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Національний університет «Львівська політехніка»

Полікарбоксилати на основі малеїнатних мономерів з віддаленою карбоксильною групою застосовуються як гіперпластифікатори бетону та деемульгатори для нафто-водних емульсій і мають антикорозійні властивості. Малеїнатні мономери у своїй структурі окрім віддаленої карбоксильної групи містять два подвійні зв'язки різної реакційної здатності. Досліджено кінетичні закономірності реакції некаталітичного і каталітичного ацилювання гідроксиетилметакрилату і гідроксигексапропіленоксиакрилату малеїновим ангідридом на основі визначення кислотного числа кондуктометричним титруванням. Експериментальні дані добре описуються кінетичною моделлю необоротної реакції другого порядку. Дослідження здійснені без використання розчинників за 10% мольного надлишку гідроксиполіалкіленокси(мет)акрилату та концентрації триетиламіну, як каталізатора, в межах 0 – 4 мол.% від початкової концентрації малеїнового ангідриду, що доцільно для реалізації промислового процесу. Визначено оптимальні умови синтезу мономерів: температура – 363 К і 353 К, час реакції – 0,5 та 2 год за концентрації каталізатора 4 мол.% від початкових концентрацій малеїнового ангідриду, відповідно. Для енергії активації та логарифму приекспонентного множника, отриманих за рівнянням Арреніуса, спостерігається кінетичний компенсаційний ефект. Підтверджено структуру очищених синтезованих мономерів рефрактометричними та ІЧ-спектроскопічними методами.

Ключові слова: ацилювання; малеїновий ангідрид; гідроксиетилметакрилат; гідроксигексапропіленоксиакрилат; кінетика; мономери; ІЧ-спектроскопія; полікарбоксилат.

Вступ

Полі(мет)акрилати мають різноманітне застосування, оскільки певні замісники та комономері впливають на конкретні фізико-хімічні властивості. Одними з них є полікарбоксилати – водорозчинні акрилові полімери, які містять карбоксильні групи (мет)акрилових кислот в макромолекулі безпосередньо біля полімерного ланцюга. Залежно від будови та вмісту карбоксилівмісних комономерів полікарбоксилати можуть проявляти водорозчинність або розчинятися тільки у нейтралізованих формах, або існувати у вигляді гелів, за наявності зшиваючих агентів, а також змінювати амфільність у випадку зміни складу кополімеру, будови бічного ланцюга (мет)акрилату, що є цінною властивістю. Ці залежності проявляються у полі(мет)акрилатів з великою довжиною бічного гідрофільного ланцюга: кополімерів метоксиполіоксиетиленових естерів (мет)акрилових кислот і гідроксиполіалкіленокси(мет)акрилатів (ГПАМА) [1] та кополімерів α -аліліл- ω -метоксиполіетилену і

малеїнового ангідриду [2], які є основою таких важливих продуктів хімічної промисловості, як гіперпластифікаторів бетону [1,3] та нових деемульгаторів нафтоводних емульсій [4].

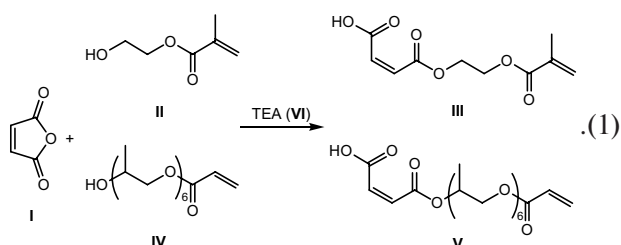
Прищеплення до полікарбоксилатів віддаленої карбоксильної групи, яка не прив'язана до полімерного аліфатичного ланцюга, підвищує антикорозійні властивості полікарбоксилатів [5]. Це забезпечується попереднім ацилюванням промислово доступних ГПАМА ангідридами двоосновних кислот з подальшою кополімеризацією одержаного карбоксилівмісного мономера. Таким способом нами синтезований продукт взаємодії гідроксигексапропіленоксиакрилату (IV) і фталевого ангідриду [6], а одержані на його основі полікарбоксилати виявилися добрими деемульгаторами нафтоводних емульсій та одночасно мали антикорозійні властивості [7].

Заміна фталевого ангідриду на малеїновий (I) дозволить одержати мономери, які у своїй структурі окрім віддаленої карбоксильної групи міститимуть два подвійні зв'язки різної реак-

ційної здатності. Водночас їх одержання дозволить синтезувати частково зшиті водорозчинні полікарбоксилати з рівномірним розподілом ініціюючих центрів вздовж макроланцюга, оскільки малеїнатні мономері, що не здатні до гомополімеризації, добре кополімеризуються з іншими традиційними мономерами.

Метою даної роботи було дослідження кінетичних закономірностей реакції ацилювання ГПАМА ангідридом I та встановлення оптимальних умов синтезу.

Вивчення кінетичних закономірностей некаталітичного і каталітичного ацилювання ангідридом I проведено на основі промислово доступних вихідних речовин: гідроксиполіметакрилату (II) і гідроксигексапропіленоксиакрилату (IV) без використання розчинників за 10 % мольного надлишку сполуки II і IV за схемою:



Експериментальна частина

Матеріали

У процесі досліджень було використано такі вихідні речовини:

– ангідрид I компанії BASF (Німеччина): чистота >99%; кислотне число (КЧ) 1145 мг(КОН)/г; молярна маса (ММ) 98 г/моль;

– сполука II (Bisomer® HEMA™ компанії GEO, UK): чистота >99%; КЧ < 0,3 мг(КОН)/г; ММ 130 г/моль;

– сполука IV (Bisomer® PPA6™ компанії GEO, UK): чистота >99%; КЧ < 0,3 мг(КОН)/г; ММ 420 г/моль;

– триетиламін (VI) як каталізатор: чистота >99,5%; густина 0,728 г/см³; ММ 101 г/моль;

– метоксигідрокінон (VII) як інгібітор термopolімеризації: чистота >99%; ММ 140 г/моль.

Аналітичні методи

Середні значення молярної маси синтезованих очищених мономерів III і V встановлювали криоскопічним методом у бензолі. Кислотне число реакційних сумішей визначали за допомогою методики кондуктометричного аналізу, розробленої нами [8].

Спектральні методи

ІЧ-спектри сполук II і IV і мономерів III і V одержали на ІЧ-спектрофотометрі «Specord-M80» методом тонких плівок, нанесених на пластинки КВг для ділянки хвильових чисел 4000–

400 см⁻¹.

Обробка експериментальних даних

Реакцію ацилювання ГПАМА ангідридом I можна розглядати, як необоротну реакцію другого порядку за схемою:



де А – ангідрид I; В – сполука II або IV; Р – мономер III або V.

Дослідження кінетики реакції некаталітичного і каталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I проводили за зміною кислотного числа. Конверсію ангідриду I визначали за кислотним числом згідно з формулою

$$K_A(t) = \frac{KЧ_{0_{\text{сум}}}(\text{теор.}) - KЧ(t)}{KЧ_{0_{\text{сум}}}(\text{теор.}) - KЧ_P(\text{теор.})} \cdot 100, \quad (3)$$

де $K_A(t)$ – конверсія ангідриду I, %; $KЧ_{0_{\text{сум}}}(\text{теор.})$ – теоретичне КЧ реакційної суміші до початку реакції, мг(КОН)/г; $KЧ_P(\text{теор.})$ – теоретичне КЧ кінцевого продукту, мг(КОН)/г; $KЧ(t)$ – значення КЧ для часу t, мг(КОН)/г; t – час відбору проби, с.

Теоретичні кислотні числа розраховували за формулами за 10% мольного надлишку сполуки II або IV:

$$KЧ_{0_{\text{сум}}}(\text{теор.}) = \frac{2 \cdot \text{ММ}(\text{КОН}) \cdot 1000}{\text{ММ}(A) + 1,1 \cdot \text{ММ}(B)}, \quad (4)$$

$$KЧ_P(\text{теор.}) = \frac{\text{ММ}(\text{КОН}) \cdot 1000}{\text{ММ}(P) + 0,1 \cdot \text{ММ}(B)}, \quad (5)$$

де ММ(КОН), ММ(A), ММ(B), ММ(P) – молярні маси КОН, ангідриду I, сполуки II або IV і мономера III або V, г/моль.

Перерахунок від конверсії до концентрації ангідриду I здійснювали за формулою

$$C_A(t) = C_{A0} \left(1 - \frac{K_A(t)}{100} \right), \quad (6)$$

де $C_A(t)$ – поточна концентрація ангідриду I, моль/л; C_{A0} – початкова концентрація ангідриду I, моль/л, яку розраховували за рівнянням:

$$C_{A0} = \frac{m(A) \cdot \rho_0 \cdot 1000}{\text{ММ}(A) \cdot (m(A) + m(B))}, \quad (7)$$

де m(A), m(B) – маси завантажених у реактор ангідриду I і сполуки II або IV, г; ρ_0 – початкове значення густини реакційної суміші, г/см³. Оскільки надійно визначити величину ρ_0 складно, то зроблено допущення, що густина реакційної

суміші практично не змінюється впродовж процесу і дорівнює густині реакційної суміші в кінці процесу: $\rho_0 \approx \rho_p$ (табл. 3).

За умови відсутності будь-яких суттєвих побічних реакцій, тобто, вважаючи що селективність за цільовим продуктом складає 100%, зміну концентрації сполуки II або IV визначали за рівнянням

$$C_B(t) = C_{B0} - (C_{A0} - C_A(t)), \quad (8)$$

де $C_B(t)$ – поточна концентрація сполуки II або IV, моль/л; C_{B0} – початкова концентрація сполуки II або IV, моль/л. З врахуванням 10% мольного надлишку C_{B0} ($C_{B0} = 1,1 \cdot C_{A0}$) вираз (8) прийме вигляд рівняння

$$C_B(t) = 1,1 \cdot C_{A0} - C_{A0} + C_A(t) = 0,1 \cdot C_{A0} + C_A(t). \quad (9)$$

Згідно [9] інтегральне рівняння кінетики реакції другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів для одного визначеного компонента має вигляд:

$$\frac{1}{C_{B0} - C_{A0}} \ln \frac{C_{A0} \cdot C_B(t)}{C_{B0} \cdot C_A(t)} = kt, \quad (10)$$

де k – константа швидкості некаталітичної реакції (або ефективна константа швидкості каталітичної реакції ($k_{\text{еф}}$)), л/(моль·с). Після підстановки виразу (9) у рівняння (10) і подальшого спрощення одержимо рівняння:

$$Y = kt, \quad (11)$$

де Y – ліва частина інтегрального рівняння (10) після спрощення, л/моль:

$$Y = \frac{1}{0,1 \cdot C_{A0}} \ln \frac{0,1 \cdot C_{A0}^2 + C_{A0} \cdot C_A(t)}{1,1 \cdot C_{A0} \cdot C_A(t)}. \quad (12)$$

Величини енергії активації некаталітичного та каталітичного процесу ацилювання були одержані на основі температурної залежності згідно з рівнянням Арреніуса. Для отримання кінетичних даних були використані всі експериментальні точки до конверсії ангідриду I 15–72%.

Синтез карбоксилвмісних мономерів

Загальна методика синтезів була такою: у скляний реактор, обладнаний механічним пе-

ремішуванням і регулятором температури, поміщали відповідну масу сполуки II або IV та інгібітора термopolімеризації VII (табл. 1). Суміш нагрівали до заданої температури і додавали розраховану кількість ангідриду I, постійно перемішуючи. Для каталітичних процесів (після досягнення заданої температури) додавали розрахований об'єм каталізатора VI. Температура підтримувалася автоматичним регулятором в межах ± 2 К. Синтез тривав не більше 4 год до ступеня перетворення ангідриду I 100%. В табл. 1 наведені маси завантажених компонентів реакційної суміші та вибрані температурні інтервали кінетичних досліджень.

Очищення

Одержані неочищені мономери III або V масою приблизно 100 г розчиняли в 100–150 мл бензолу. Отриманий розчин промивали в ділільній лійці 250 мл 10%-ного розчину HCl для видалення каталізатора VI та надлишку сполуки II або IV. Після цього з бензольного шару, що містив мономер III або V, екстрагували 5%-ним розчином NaHCO₃ у півторакратному мольному надлишку NaHCO₃ відносно теоретичної кількості готового продукту. Водний шар, що містив натрієву сіль мономера III або V швидко промивали невеликою кількістю бензолу і підкислювали концентрованою HCl до pH 2. В результаті реакції утворювався маслянистий шар цільового мономера III або V, який екстрагували бензолом. Після висушування над Na₂SO₄ бензол відганяли під вакуумом водоструминного насоса за 2,1 кПа і температури 333 К. Далі мономер III або V очищали від залишків летких компонентів за 13,3 Па і температури 298 К. Вихід для процесу очищення мономерів III і V перевищував 95%.

Результати і їх обговорення

На рис. 1, 2 наведені кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I в масі (без розчинника), а на рис. 3, 4 – аналогічно для каталітичного ацилювання сполуки II і IV за різних температур. У випадку каталітичного ацилювання концентрація каталізатора VI складала 1 мол.% від C_{A0} .

Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання сполуки II (рис. 1) і сполуки IV (рис. 2) ангідридом I у координатах інтегрального рівняння другого порядку за нееквімолярного співвідношення реагентів є прямолінійними. Під час ацилювання сполуки IV ангідридом I відсутній

Таблиця 1

Маси завантажених компонентів реакційної суміші та температурні інтервали кінетичних досліджень

Реакція	Ангідрид I, г (моль)	Сполука II або IV, г (моль)	Каталізатор VI, мг (мол.% від C_{A0})	Інгібітор VII, мг (мол.% від C_{A0})	Температурний інтервал, К
I+II	29,4 (0,30)	42,9 (0,33)	303,6–1214 (1–4)	84 (0,2)	333–363
I+IV	14,7 (0,150)	69,3 (0,165)	151,8–607,2 (1–4)	42 (0,2)	333–363

індукційний період, який спостерігався при некаталітичному ацилюванні сполуки **IV** фталевим ангідридом, як було виявлено у наших попередніх дослідженнях [6].

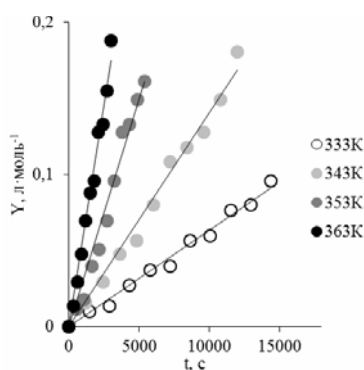


Рис. 1. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання сполуки **II** ангідридом **I** за 333–363 К

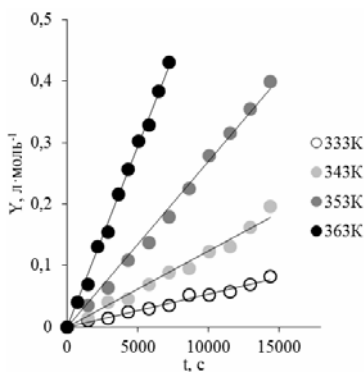


Рис. 2. Кінетичні анаморфози некаталітичного ацилювання сполуки **IV** ангідридом **I** за 333–363 К

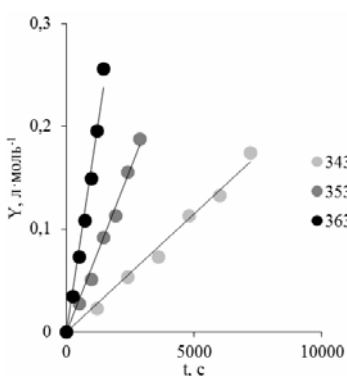


Рис. 3. Кінетичні анаморфози ацилювання сполуки **II** ангідридом **I** за концентрації каталізатора **VI** 1 мол. % від C_{A0} за 343–363 К

Дослідження впливу каталізатора **VI** за його сталої концентрації на реакцію ацилювання сполуки **II** ангідридом **I** (рис. 3) проводилося у температурному діапазоні 343–363 К, а для сполуки **IV** – 333–353 К (рис. 4). Це спричинено ниж-

чим значенням масової частки інгібітора термopolімеризації **VII** при ацилюванні сполуки **IV** за умови однакового мольного дозування, як і для суміші з сполукою **II**.

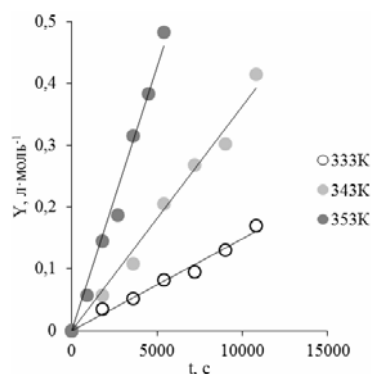


Рис. 4. Кінетичні анаморфози ацилювання сполуки **IV** ангідридом **I** за концентрації каталізатора **VI** 1 мол. % від C_{A0} за 333–353 К

На основі кінетичних анаморфоз (рис. 1, 2, 3, 4) були одержані значення ефективних констант ($k_{\text{еф}}$) і констант швидкості (k) процесу ацилювання сполуки **II** і **IV** ангідридом **I** в масі у присутності каталізатора **VI** і без нього (табл. 2). Побудова логарифмічної залежності $\ln(k)$ і $\ln(k_{\text{еф}})$ від оберненої температури (рис. 5, 6) дозволила одержати числові значення енергії активації (E_a) і логарифм приекспонентного множника для некаталітичного ($\ln(k_0)$) і каталітичного ($\ln(k_{0\text{еф}})$) процесу ацилювання сполуки **II** і **IV** ангідридом **I** в масі (табл. 2).

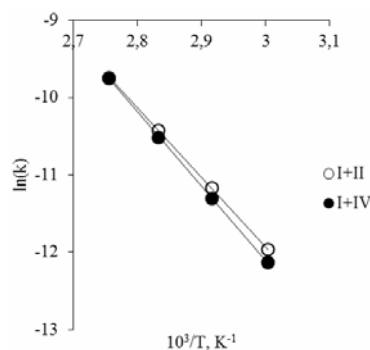


Рис. 5. Температурна залежність константи швидкості реакції некаталітичного ацилювання сполуки **II** і **IV** ангідридом **I** згідно з рівнянням Арреніуса

Встановлено, що під час некаталітичного ацилювання сполуки **II** і **IV** за однакової температури та однакової тривалості реакції конверсія за ангідридом **I** у випадку ацилювання сполуки **IV** є значно меншою порівняно з сполукою **II**. Так, за температури 363 К впродовж 240 хв спостерігалася конверсія ангідриду **I** на

Кінетичні параметри реакції ацилювання сполуки II і IV ангідридом I в масі у присутності каталізатора VI і без нього

Реакція	Т, К	$k_{\text{эф}} \cdot 10^5, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$		$E_a, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\ln(k_0)$	
		некаталітичний	каталітичний	некаталітичний	каталітичний	некаталітичний	каталітичний
I+II	333	0,63±0,03	–	74,5±3,09	102±3,00	15,0	25,2
	343	1,41±0,06	2,30±0,13				
	353	2,98±0,20	6,32±0,33				
	363	5,83±0,24	16,5±1,06				
I+IV	333	0,54±0,02	1,49±0,11	80,0±3,14	85,4±2,69	16,7	19,7
	343	1,24±0,07	3,64±0,24				
	353	2,70±0,08	8,54±0,62				
	363	5,88±0,14	–				

рівні 89% у випадку ацилювання сполуки II і 71% – для сполуки IV. Це пояснюється суттєвою різницею початкових концентрацій ангідриду I у реакційній суміші з сполукою II і IV, оскільки вона є обернено пропорційною величиною від молекулярної маси ГПАМА. З рис. 5 бачимо, що константи швидкості некаталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I у дослідженому діапазоні температур відрізняються на незначну величину і за температури 363 К приймають майже однакові значення (табл. 2). Середні значення приросту константи швидкості для некаталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I під час збільшення температури на 10 К складає 2,1 і 2,2 рази відповідно (табл. 2).

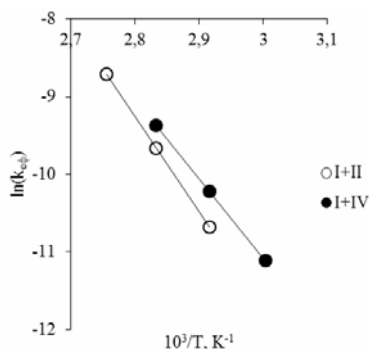


Рис. 6. Температурна залежність ефективної константи швидкості реакції каталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I згідно з рівнянням Арреніуса

Встановлено, що ефективні константи швидкості каталітичного ацилювання сполуки II ангідридом I за температур 343 К і 353 К є меншими на 58% і 35% відповідно у порівнянні з сполукою IV (табл. 2). Однак, приріст константи швидкості каталітичного ацилювання ангідридом I під час збільшення температури на 10 К за сталого вмісту каталізатора VI для сполуки II є дещо більшим, ніж для сполуки IV (рис. 6). Максимальні значення конверсії ангідриду I для сполуки II (за температур 343 К, 353 К

і 363 К, вмісту каталізатора VI у кількості 1 мол.% від C_{A0} за 2 години протікання реакції) становлять 50%, 72% і 95% відповідно, у той час, як для сполуки IV за температур 333 К, 343 К і 353 К цей показник становить 17%, 37% і 62% відповідно. Отже, з метою досягнення 100% конверсії ангідриду I і зменшення тривалості часу перебування реакційної суміші та задля уникнення ризику часткової полімеризації через наявність в молекулі мономеру III і V двох подвійних зв'язків, оптимальною температурою є 353 К і 363 К відповідно, а необхідна кількість каталізатора VI повинна бути більшою, ніж 1 мол.% від C_{A0} .

Наявність довшого гексаоксипропіленового ланцюга у молекулі сполуки IV у порівнянні із сполукою II збільшує E_a некаталітичного процесу ацилювання ангідридом I на 5,5 кДж. Встановлено зростання E_a під час використання каталізатора VI при ацилюванні сполуки II і IV ангідридом I (табл. 2). Для отриманих величин активаційних та кінетичних параметрів температурних залежностей спостерігається виразний кінетичний компенсаційний ефект (рис. 7).

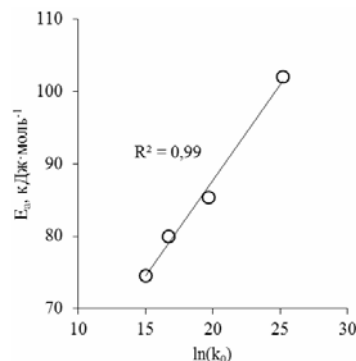


Рис. 7. Кореляція між енергією активації і приєкспонентним множником процесу ацилювання сполуки II і IV ангідридом I в масі у присутності каталізатора VI і без нього

Компенсаційні ефекти спостерігаються для

однотипних реакцій, які відрізняються будовою одного з реагентів або умовами проведення (катализатор, середовище) і при узагальненні більшої кількості даних можуть бути використані для прогнозування.

Вплив катализатора на швидкість реакції ацилювання

Як відомо [10] катализатор VI є одним з найбільш ефективних і доступних катализаторів реакції ангідридів дикарбонових кислот зі спиртами, тому він був вибраний для досліджень. На рис. 8, 9 показано залежність швидкості реакції ацилювання сполуки II і IV ангідридом I від концентрації катализатора VI за оптимальних температур 353 K і 363 K, які дозволяють плавитись ангідриду I в масі реакційного середовища.

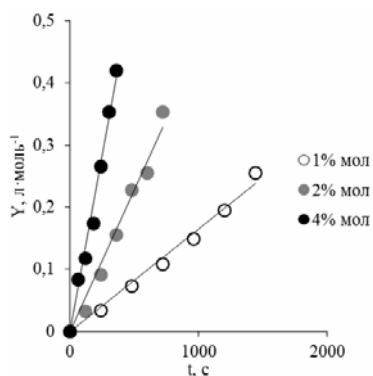


Рис. 8. Кінетичні анаморфози ацилювання сполуки II ангідридом I при температурі 363 K за різних концентрацій катализатора VI (мол.% від C_{A0})

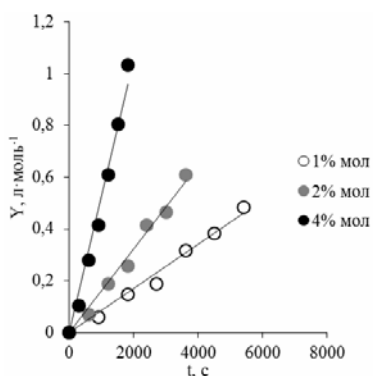


Рис. 9. Кінетичні анаморфози ацилювання сполуки IV ангідридом I при температурі 353 K за різних концентрацій катализатора VI (мол.% від C_{A0})

На основі кінетичних анаморфоз (рис. 8, 9) встановлено залежність ефективної константи швидкості процесів каталітичного ацилювання сполуки II і IV ангідридом I від концентрації катализатора VI (рис. 10).

Отримані залежності ефективних констант швидкості добре описуються поліномом друго-

го порядку (рис. 10). Як бачимо, ефективність катализатора VI за збільшення його концентрації є значно вищою у випадку ацилювання сполуки II ангідридом I, ніж при ацилюванні сполуки IV. Це підтверджується більшими значеннями коефіцієнтів рівняння квадратичної залежності ефективної константи швидкості від вмісту катализатора VI для ацилювання сполуки II. Досягнення 100% конверсії ангідриду I при ацилюванні сполуки II і IV за вибраних оптимальних температур і концентрацій катализатора VI 4 мол.% від C_{A0} спостерігається за 0,5 год для сполуки II і за 2 год для сполуки IV.

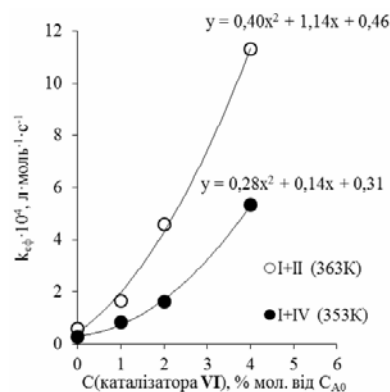


Рис. 10. Залежність ефективної константи швидкості реакції ацилювання сполуки II і IV ангідридом I від концентрації катализатора VI за 363 K і 353 K відповідно

Фізико-хімічні характеристики реакційної суміші і очищених кінцевих продуктів

Простим і водночас ефективним методом контролю процесу ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот є визначення показника заломлення реакційної суміші. Однак, цей метод є неможливим до конверсії ангідриду I, меншого за 60%, внаслідок наявності непрозорої суміші, яка складається з непроореагованого ангідриду I, сполуки II або IV і утвореного мономеру III або V. У випадку 100% конверсії ангідриду I за 10% надлишку сполуки II або IV синтезований продукт теоретично складається з суміші, яка містить 9,09 мол.% надлишкової сполуки II або IV. На рис. 11 наведена залежність показника заломлення кінцевого продукту від вмісту надлишкової сполуки II або IV від 20 до 30 мол.% , який був доданий до синтезованого неочищеного продукту, а також наведено значення показника заломлення кінцевого мономера III і V після очищення.

Як бачимо, залежність показника заломлення модельних сумішей від надлишку сполуки II чи IV є практично лінійною функцією. Ця залежність підтверджує ефективність запропонованого способу контролю ходу реакції та процесу очищення одержаних мономерів III і V, і може

бути використана для простого методу визначення вмісту залишку сполуки II чи IV в кінцевому продукті. На основі фізико-хімічних характеристик одержаних продуктів до і після очищення було встановлено значення показника експериментальної молярної рефракції ($M_R(\text{експ.})$) (табл. 3). Теоретичні значення показників молярної рефракції ($M_R(\text{теор.})$) для мономерів III і V були розраховані за допомогою програми ACD Lab [11] з використанням методу інкрементів. Встановлено, що після очищення одержаних продуктів $M_R(\text{експ.}) \approx M_R(\text{теор.})$, що підтверджує будову синтезованих мономерів.

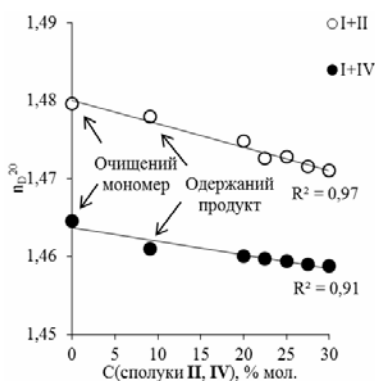


Рис. 11. Залежність показника заломлення реакційної суміші відповідно до вмісту надлишкової сполуки II чи IV

ІЧ-спектральні характеристики

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили з метою підтвердження структури молекул синтезованих мономерів III і V. Для порівняння був знятий спектр вихідних сполук II і IV.

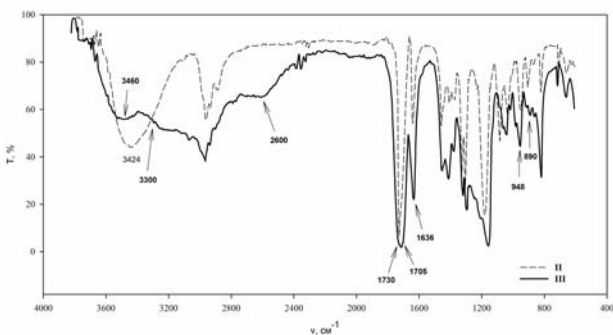


Рис. 12. ІЧ-спектри сполуки II і мономера III (тонка плівка на KBr)

Порівнюючи спектри сполуки II і мономера III (рис. 12) видно, що смуга поглинання, яка відноситься до коливань OH групи спиртів молекули сполуки II, у молекулі мономера III майже зникає. Це підтверджується відсутністю характерної смуги поглинання водневих зв'язків гідроксильних груп при 3424 см^{-1} у спектрі очищеного мономера III. Поява карбоксильної групи малеїнату підтверджується наявністю широкої характерної смуги поглинання у межах $3300\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ OH}$), а також розширенням смуги поглинання при 1730 см^{-1} ($\nu \text{ C=O}$) з появою плеча при 1705 см^{-1} ($\nu \text{ C=O}$ кислоти). Взаємне спряження ненасиченого зв'язку малеїнату з карбонілом підтверджується підвищенням інтенсивності смуг поглинання при 1636 см^{-1} ($\nu \text{ C=C}$) і $948\text{--}890 \text{ см}^{-1}$ ($\delta \text{ OH}$ кислоти). Наявність смуги поглинання водневих зв'язків OH групи води при 3460 см^{-1} вказує на гігроскопічність мономера III, а також про утворення домішки сполуки II після очищення, внаслідок гідролізу мономера III в тонкій плівці.

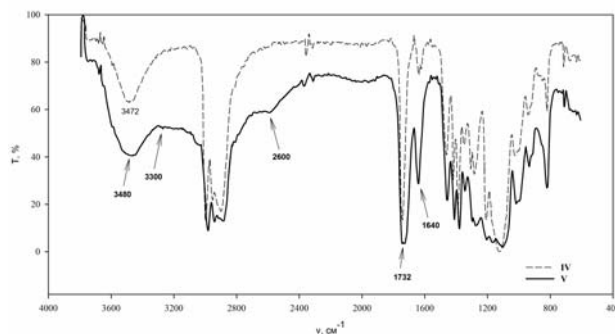


Рис. 13. ІЧ-спектри сполуки IV і мономера V (тонка плівка KBr)

Порівнюючи спектри сполуки IV і мономера V (рис. 13) бачимо, що смуга поглинання, яка відноситься до коливань OH групи спиртів молекули сполуки IV, у спектрі очищеного мономера V є дещо зміщеною і відповідає максимуму поглинання при 3480 см^{-1} , що свідчить про можливе утворення домішки сполуки IV внаслідок гідролізу під дією атмосферної вологи, що характерна для естерів. Натомість, поява карбоксильної групи малеїнату підтверджується наявністю широкої характерної смуги поглинання у межах $3300\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ OH}$), а та-

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики мономерів III і V до і після очищення

Реакція		ММ, г·моль ⁻¹	ρ , г·см ⁻³	n_D^{20}	$M_R(\text{експ.})$	$M_R(\text{теор.})$
I+II	до очищення	210	1,2054	1,4780	49,31	—
	після очищення	230	1,2170	1,4796	53,65	53,11
I+IV	до очищення	500	1,0896	1,4610	125,9	—
	після очищення	525	1,0950	1,4645	132,4	131,2

кож розширенням смуги поглинання при 1732 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$).

Отже, результати ІЧ-спектральних досліджень повністю підтверджують будову синтезованих мономерів III і V.

Висновки

Досліджено кінетику реакції сполуки II і IV з ангідридом I під час проведення взаємодії без розчинника згідно схеми незворотної реакції другого порядку з одержанням мономерів III і V із віддаленою карбоксильною групою.

Встановлено оптимальні умови синтезу карбоксилівмісних мономерів III і V: температура реакцій 363 К і 353К, тривалість 0,5 та 2 год за концентрації каталізатора VI 4 мол.% від початкових концентрацій ангідриду I відповідно.

Підтверджено структуру одержаних речовин рефрактометричними та ІЧ-спектроскопічними методами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Bian R.B., Miao C.W., Shen J. Review of chemical structures and synthetic methods for polycarboxylate superplasticizers // Eighth CANMET/ACI International Conference. Sorrento, Italy. – 2006. – P.133-144.
2. Etsuo Sakai, Kazuo Yamada and Akira Ohta. Molecular structure and dispersion adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan // Journal of Advanced Concrete Technology. – 2003. – Vol.1. –P.16-25.
3. The Synthesis Technique of Polyacrylic Acid Superplasticizer / Zhang R, Li Q, Zhang A, et al. // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2008. – Vol.23. – no. 6. – P.830-833.
4. Malcolm A. Kelland. Production chemicals for the oil and gas industry // Taylor & Francis Group, LLC, London, 2009. – 404 p.
5. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья: монография. – М.: Химия, 1971. – 488 с.
6. Synthesis of water-soluble polycarboxylates on the base of phthalic anhydride / A. Gladii, V. Bereza, F. Tsiupko, Y. Yatchyshyn // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013. – Ukraine, Lviv. – 2013. – P.88-89.
7. Гіперрозгалужені полікарбоксилатні полімери для нафтогазової промисловості / Цюпко Ф. та ін. // Поступ в нафто газопереробній та нафтохімічній промисловості: Збірник тез доповідей VII міжнародної науково-технічної конференції. – Львів. – 2014. – С.199.
8. Розробка методики аналітичного контролю реакції каталітичного ацилювання гідроксиполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами дикарбонових кислот / Гладій А. та ін. // Вісник Національного університету «Львівська політехніка», Сер. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – № 787. – С.17-22.

9. Пих З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Підручник. – Львів: Вид-во Нац. ун-ту „Львівська політехніка”, 2002. – 396 с.

10. Zerong Wang. Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents. – Wiley-Interscience, 2009. – 3824 p.

11. <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>.

Надійшла до редакції 30.03.2015

KINETICS OF THE ACYLATION REACTION OF HYDROXYPOLYALKYLENOXY(METH)ACRYLATES BY MALEIC ANHYDRIDE

A.I. Gladii, F.I. Tsiupko, Y.Y. Yatchyshyn, I.P. Polyuzhyn, M.M. Laruk

National University «Lviv Polytechnic», Lviv, Ukraine

Polycarboxylates based on maleic monomers with a distant carboxylic group are applied as hyper plasticizers for concrete and demulsifiers for oil-water emulsions; they have rust-resisting properties too. These maleic monomers have two unsaturated bonds with different reactivity in addition to the distant carboxylic group. In the present communication, the kinetics of the non-catalytic and catalytic acylation of hydroxyethylmethacrylate and hydroxyhexapropyleneoxyacrylate by maleic anhydride has been studied by means of acid number determination using conductometric titration. The experimental data are well described by the kinetic model of irreversible second-order reaction. The studies were conducted without solvents at a 10% molar excess of hydroxypolyalkyleneoxy-(meth)acrylate and at a concentration of triethylamine as a catalyst within the range from 0 to 4 mol. % of the initial concentration of maleic anhydride that is suitable for the implementation of an industrial process. The optimal conditions for the synthesis of two monomers are as follows: the temperature is 363 K or 353 K, the reaction time is 0.5 or 2 hours at catalyst concentration of 4 mol. % of the initial concentration of maleic anhydride. A kinetic compensation effect was observed for the activation energies and pre-exponential factors calculated by the Arrhenius equation. The structures of the purified synthesized monomers have been confirmed by refractometric method and IR spectroscopy.

Keywords: acylation; maleic anhydride; hydroxyethylmethacrylate; hydroxyhexapropyleneoxyacrylate; kinetics; monomers; IR-spectroscopy; polycarboxylate.

REFERENCES

1. Bian R.B., Miao C.W., Shen J., Review of chemical structures and synthetic methods for polycarboxylate superplasticizers. *Abstracts of the Eighth CANMET/ACI International Conference*. Italy, Sorrento, 2006. pp. 133-144.
2. Sakai E., Yamada K., Ohta A. Molecular structure and dispersion adsorption mechanisms of comb-type superplasticizers used in Japan. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2003, vol. 1, pp. 16-25.
3. Zhang R., Li Q., Zhang A., Liu Y., Lei J. The synthesis technique of polyacrylic acid superplasticizer. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 2008, vol. 23, no. 6, pp. 830-833.
4. Kelland Malcolm A., *Production chemicals for the oil and gas industry*. Taylor & Francis Group, London, 2009. 404 p.
5. Shekhter J.N., Krein S.J., *Poverhnostno-aktivnye veschestva iz nefiannogo syr'ya* [Surfactants from oil stock]. Khimiya, Moscow, 1971. 488 p. (in Russian).
6. Gladii A., Bereza V., Tsiupko F., Yatchyshyn Y., Synthesis of water-soluble polycarboxylates on the base of phthalic anhydride. *Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013*. Ukraine, Lviv, 2013. pp. 88-89.
7. Tsiupko F., Hiperrozhaluzeni polikarboksylatni polimery

dlya naftogazovoi promyslovosti [Hyper-branched polycarboxylate polymers for oil and gas industry]. *Abstracts of the VII International Scientific-Technical Conference «Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry»*. Ukraine, Lviv, 2014. p. 199. (in Ukrainian).

8. Gladii A. Rozrobka metodyky analitychnogo kontrolyu reakcii katalitychnogo acyliuvannia gidroksypolioksiyalkilen-(met)akrylativ angidrydamy dykarbonovykh kyslot [The development of the methods for the analytical control of the catalytic acylation of hydroxypolyalkylenoxy(meth)acrylates by dicarboxylic acid anhydrides]. *Visnyk Nats. Univ. Lviv Polytech.*, 2014, vol. 787, pp. 17-19. (in Ukrainian).

9. Pikh Z., *Teoriya khimichnykh processiv organichnogo syntezu* [Theory of chemical processes of organic synthesis]. National University «Lvivska Polytechnika», Lviv, 2011. 200 p. (in Ukrainian).

10. Wang Z., *Comprehensive organic name reactions and reagents*. Wiley-Interscience, New York, 2009. 3824 p.

11. *ACD/ChemSketch for academic and personal use. A free comprehensive Chemical Drawing Package*. Available at: <http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch/>.