

10. Желтоножська Т.Б., Мельник Н.П., Момот Л.М., Усков І.О. // Укр. хім. журн. -1993. -**59**, № 6. -С. 658—664.
11. Желтоножська Т.Б., Куцевол Н.В., Вітовецька Т.В. та ін. // Там же. -2002. -**68**, № 8. -С. 121—126.
12. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. -М.: Химия, 1990.
13. Де Жен П.Ж. Идеи скейлинга в физике полимеров. -М.: Мир, 1982.
14. Zheltonozhskaya T.B., Melnik N.P., Ostapchenko S.G. et al. // Ukr. Polym. J. -1995. -**4**, № 3-4. -Р. 37—151.
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. -М.: Мир, 1983. -Т. 1.
16. Повх И.Л., Погребняк В.Г., Торяник А.И. // Инж.-физ. журн. -1979. -**37**, № 4. -С. 581—588.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 26.12.2005

УДК 547.391

О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець, О.А. Македонський, А.Д. Стахурський

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ЕСТЕРІВ НА ОСНОВІ ТЕТРАМЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

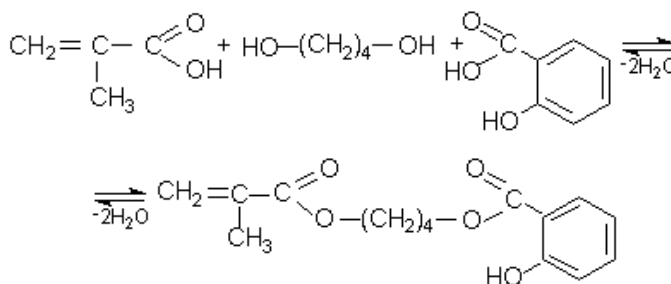
З метою направлено синтезу нового комономеру — діестеру на основі метакрилової кислоти, тетраметиленгліколю та саліцилової кислоти, призначеного для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів, проведено кінетичне дослідження реакції естерифікації. Розраховані константа швидкості, енергія активації та передекспоненціальний множник. Будову отриманих моно- та діестерів доведено даними елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії. Кріоскопічним методом встановлено молекулярні маси естерів.

Одним із варіантів підвищення якості існуючих полімерів та розширення їх функціональних можливостей є синтез та використання для модифікації нових багатофункціональних комономерів. Зручним способом отримання органічних сполук з різними функціональними групами в молекулі є реакція естерифікації, закономірності якої вперше вивчав Меншуткін [1], а пізніше займалися і інші автори [2—4].

Враховуючи викладене вище, авторами для модифікації поліалкілметакрилатних полімерів запропоновано та синтезовано діестер на основі метакрилової кислоти (МАК), тетраметиленгліколю (ТМГ) та саліцилової кислоти (САК) — нову багатофункціональну сполуку, що містить у своєму складі ароматичну систему в поєднанні з гідроксильною групою, естерні групи, неполярну вуглеводневу ділянку та реакційно здатний ненасичений зв'язок [5]. Оскільки дані про властивості та одержання такої сполуки відсутні у літературі, нами було проведено кінетичне дослідження окремої та сумісної естерифікації тетраметиленгліколю метакриловою та саліциловою кислотами та вивчено властивості отриманих моно- та діестерів.

Естерифікацію проводили за класичною схемою — в присутності кислотного каталізатору та

в умовах зсуву рівноваги азеотропною відгонкою води, що утворюється під час реакції:



Як розчинник використовували бензол (200 % мас. на вихідні компоненти), як каталізатор — концентровану сірчану кислоту (0.06 моль/л), як інгібітор полімеризації — суміш іонулу з одноклористою міддю [4]. Реагенти брали у еквімольному співвідношенні.

Під час кінетичного дослідження конверсію контролювали за кількістю утвореної в ході реакції води та кислотним числом естеризату. Естерифікацію проводили при змінній температурі, тому константа швидкості змінювалась впродовж експерименту, що дало змогу визначити енергію активації та передекспоненціальний множник.

Проведене також дослідження утворення ес-

теру саліцилової і метакрилової кислот (вихід за водою не перевищував 34 %), який зазвичай отримують взаємодією натрієвої солі *o*-гідроксибензойної кислоти з хлорангідридом метакрилової кислоти у середовищі HCl з виходом 60—62 % [6]. Під час спроби синтезу дисаліцилату ТМГ був отриманий негативний результат.

Кожний дослід повторювали мінімум 3 рази, середньоквадратична похибка відтворюваності

становила 3—5 %. Обробку отриманих результатів піддавали статистичному корегуванню (за умови 95 %-ї надійності) згідно з роботою [7]. Константу швидкості визначали за рівнянням II порядку. Отримані розрахункові параметри наведені у табл. 1.

На рис. 1—3 наведені криві зміни концентрацій вихідних компонентів під час реакції. З наведених закономірностей видно, що окрема етерифікація ТМГ з МАК і САК відбувається майже з однаковою швидкістю, що підтверджують і близькі значення $K_{шв}$. Незважаючи на високий коефіцієнт кореляції побудованих кривих спостерігається деяке прискорення процесу в момент часу 15—20 хв, що, очевидно, пов'язане із залученням у реакцію другої гідроксильної групи ТМГ.

Виходячи з проведених кінетичних досліджень естерифікації окремо САК та МАК, була проведена естерифікація ТМГ одночасно двома зазначеними кислотами. Процес естерифікації відбувається з меншою швидкістю, але конверсія складає 70 %, що закономірно для таких реакцій. Крива зміни концентрації від часу нагадує *S*-подібні криві автокаталітичних реакцій, з індукційним періодом на початку реакції. Очевидно, це пов'язано з ускладненнями на стадії протонування кислот, що є лімітуючою для цієї реакції [8]. Результати, отримані під час дослідження кінетики естерифікації МАК і САК, свідчать, що за умов одночасної естерифікації ТМГ зазначеними кислотами дана реакція практичного значення не має.

Під час одночасної естерифікації можливий перебіг кількох паралельних реакцій, що і було підтверджено аналізом відмітої від вихідних сполук реакційної суміші методом ТШХ, з проявленням органічних речовин в середовищі I_2 (Силуфол-UV254, елюент — бензол). Отримані результати свідчать про наявність у реакційній масі чотирьох сполук.

Сполуки, отримані під час вив-

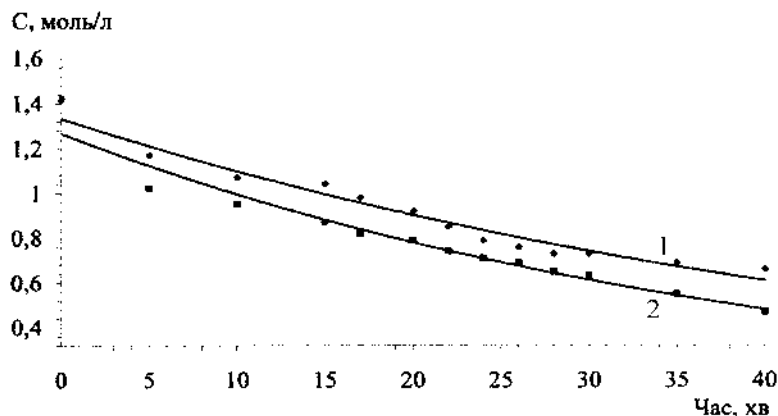


Рис. 1. Залежність концентрації ТМГ від часу реакції естерифікації: 1 — метакриловою, 2 — саліциловою кислотою.

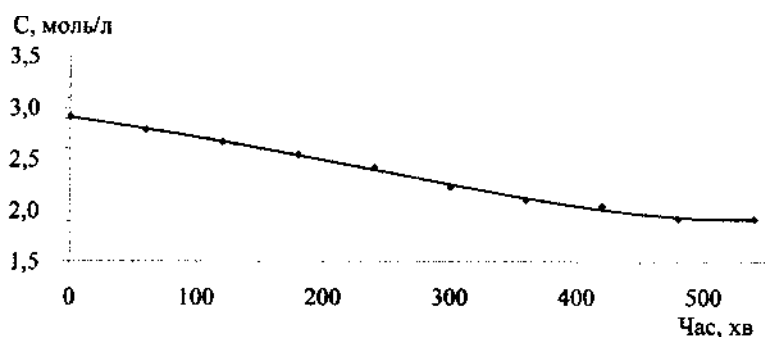


Рис. 2. Залежність концентрації МАК від часу реакції естерифікації саліциловою кислотою.

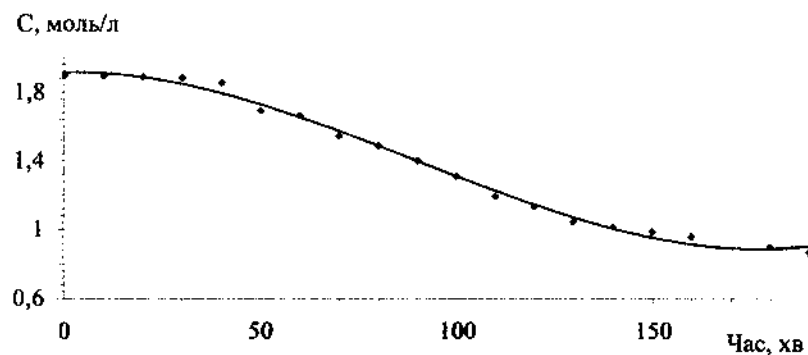


Рис. 3. Залежність концентрації ТМГ від часу сумісної реакції естерифікації метакриловою та саліциловою кислотами.

Т а б л и ц я 1

Розрахункові параметри естерифікації

Вихідні компоненти	$K_{шв}$, л/(моль·с)	E_a , кДж	K_0
ТМГ + МАК	$3.03 \cdot 10^{-4}$	28.5	3.91
ТМГ + САК	$5.67 \cdot 10^{-4}$	25.3	2.71
ТМГ + МАК + САК	$3.82 \cdot 10^{-5}$	265	$6.39 \cdot 10^{33}$
МАК + САК	$9.21 \cdot 10^{-6}$	163	$9.96 \cdot 10^{18}$

П р и м і т к а. $K_{шв}$ — константа швидкості; E_a — енергія активації; K_0 — передекспоненціальний множник.

Т а б л и ц я 2

Фізико-хімічні характеристики естерів тетраметиленгліколю

Брутто-формула	M , г/моль	Вихід, % мас.	$T_{топ}$, °С	Етерне число, мг КОН/г	Йодне число, г I ₂ /100 г речовини	MR_D		Знайдено, %		Розраховано, %	
						Знайде-но	Розрахо-вано	С	Н	С	Н
C ₁₅ H ₁₈ O ₅	278	40	151	200.2	49.59	64.10	63.89	64.20	6.43	64.75	6.47
C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210	66	136	170.1	—	63.04	62.90	62.49	6.62	62.86	6.66

чення кінетики, були виділені з реакційної маси і проаналізовані. Після припинення реакції естеризат нейтралізували слабким розчином луку та відмивали водою до нейтральної реакції. Тверді естери відфільтровували та перекристалізували з бензолу. Естер МАК і САК практично виділений не був.

Нові одержані естери — тетраметиленсалцилатметакрилат (ТМС) та моносалцилат тетраметиленгліколю (МСТ) — являють собою білі кристалічні речовини з характерним естерним запахом. Оскільки властивості моно- та диметакрилатів раніше досліджувались у роботі [4], відомості про них у таблиці не наводяться. Характеристики отриманих естерів наведені у табл. 2.

Чистоту естерів контролювали за допомогою ТШХ. Будову синтезованих речовин доведено даними елементного аналізу, ІЧ- та УФ-спектроскопії. ІЧ-спектри знімали на спектрометрі Specord IR-75 у розчині бензолу, УФ-спектри — на спектрометрі Specord M-40 в етанолі.

Будова ТМС підтверджується наявністю в ІЧ-спектрах смуг поглинання, характерних для сполук, до складу яких входять естерні, винільні та метиленові групи: C=O в інтервалі 1732—1712 см⁻¹; C—O—C в інтервалі 1296—1276 см⁻¹; C=C —

в інтервалі 1636—1620 см⁻¹; C—H — при 2596 см⁻¹ і CH₂ — при 1465 см⁻¹. Ароматичні кільця виявляються в спектрах у вигляді смуг близько 1446—1448 см⁻¹, 1582—1590 см⁻¹ (валентні коливання C=C зв'язків ароматичних ядер) та 1000—1185 см⁻¹ (деформаційні коливання C—H зв'язків). Смуга коливань, яка пов'язана з присутністю непроетерифікованої гідроксильної групи у МСТ знаходиться в діапазоні 1300 см⁻¹. Наявність гідроксильної групи у ароматичного ядра обумовлює широкую інтенсивну смугу валентних коливань в інтервалі 3630—3430 см⁻¹.

В УФ-спектрах нових естерів спостерігається двохвильовий максимум поглинання близько

236—240 нм, що відноситься до заміщеного ароматичного ядра і відповідає π-π* переходу. Значення молярного показника поглинання становить 17000—9000.

В результаті проведеного дослідження встановлені кінетичні закономірності окремої та сумісної естерифікації тетраметиленгліколю метакриловою та салциловою кислотами. Розраховано константи швидкості, енергії активації та передекспоненційні множники. Отримані результати можуть бути використані для створення математичної моделі процесу і проектування вузла естерифікації. Синтезовано новий багатофункціональний мономер та вивчено його характеристики.

РЕЗЮМЕ. С целью направленного синтеза нового сомономера — диэфира на основе метакриловой кислоты, тетраметиленгликоля и салициловой кислоты, используемого для модификации полиалкилметакрилатных полимеров, проведено кинетическое исследование реакции этерификации. Рассчитаны константы скорости, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Строение полученных моно- и диэфиров подтверждено данными элементного анализа, ИК- и УФ-спектроскопии. Криоскопическим методом определены молекулярные массы сложных эфиров.

SUMMARY. A kinetic investigation of esterification reaction has been carried out with the aim of directed synthesis of a novel comonomer, diester based on methacrylic acid, tetramethylene glycol and salicylic acid, which is intended for the modification of polyalkyl methacrylate polymers. Rate constant, activation energy and preexponential factor have been calculated. The structure of the mono- and diesters obtained has been confirmed by the data of an elemental analysis and IR and UV spectroscopy. The molecular masses of the esters have been determined by cryoscopic method.

1. Мениуткин Н.М. // Журн. Рос. физ.-хим. общ-ва. -1877. -№ 9. -С. 316.
2. Рейтер В.А. Введение в теорию кинетики и ката-

Національний університет "Львівська політехніка"
ВАТ "Азовські мастила і оливи", Бердянськ

- лиза. -Киев: Изд-во АН УССР, 1962.
3. Нефтяные масла и присадки к ним: Сб. научн. тр. -М., 1970.
4. Семенюк І.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Л., 1995.
5. Волошинець В.А., Лазутіна О.М. // Тези 8-ої міжнар. конф. "Розробка, вироб. і застосування мастильних матеріалів і присадок", Бердянськ, 2003.
6. А.с. 829614 СССР С 07 С59/58, С 07 С51/04 / М.Г. Воронков, В.З. Анненникова, К.А. Абзаев (СССР). -Опубл. 15.05.81.
7. Van der Waerden B.L. Mathematische Statistic. Berlin-Gottingen-Heidelberg: Springer-Verlag, 1957.
8. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. -М.: Химия, 1991.

Надійшла 11.09.2004