

кул, які відіграють роль компатибілізатора, і така методика може бути застосована для проведення контрольованого реакційного змішування поліетилену з поліпропіленом.

1. Пат. 3153681. США. 2. Пат. 3137672. США. 3. Варваренко С.М., Ройтер Ю.В., Носова Н.Г. Особливості співполімеризації 2-трет.бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну з вищими ефірами акрилового ряду // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 361. С.69-72.
4. Носова Н.Г., Ройтер Ю.В. Радикальне прищеплення поліпропіленових ланцюгів до пероксидвмісних олігомерів // Вісн. ДУ "Львівська політехніка". 1999. № 361. С.62-63.

УДК 547.568.1-39

Шибанова О.Б., Токарєв В.С., Воронов С.А.
ДУ "Львівська політехніка", кафедра ОХ

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ВЗАЄМОДІЇ СУКЦИНАНГІДРИДУ І ДІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ

© Шибанова О.Б., Токарєв В.С., Воронов С.А., 2000

Вивчено реакцію ацилювання діетиленгліколю (ДЕГ) сукцинангідридом (СА) у N,N-діметилформаміді (ДМФ) у присутності триетиламіну (ТЕА) як каталізатора. Методом H^1 ЯМР підтверджено структуру отриманих естерів і досліджено кінетику процесу. Встановлений перший порядок швидкості реакції по концентрації СА і ДЕГ та лінійна залежність швидкості реакції від концентрації ТЕА.

Acylation of diethylenglykol (DEG) with succinic anhydride (SA) was studied in N,N-dimethylformamide using triethylamin (TEA) as a catalyst. The structure of resulting esters was confirmed by means of H^1 NMR spectroscopy which was applied for studying the process kinetic as well. It was established that the rate of this reaction has the first order of magnitude with respect to both SA and DEG concentrations and depends on TEA concentration linearly.

Реакція утворення кислих естерів при взаємодії ангідридів багатоосновних кислот зі спиртами мають важливе промислове значення для одержання цінних органічних сполук [1, 2], а також для одержання і модифікації полімерів [3–5]. В останньому випадку ацилюють ді- або поліатомні спирти, або гідроксилвмісні природні чи синтетичні полімери. Нещодавно ми показали, що ця реакція може бути успішно використана для полімерної модифікації поверхні оксиду силіцію [6, 7]. Ця реакція є привабливою у зв'язку з високою ефективністю, одержанням цільових продуктів з високими виходами практично без побічних сполук, технічною простотою виконання. В роботах [4, 5] показано, що деякі з органічних амінів можуть бути використані як ефективні каталізатори цієї реакції.

Метою даної роботи було дослідження реакції ацилювання, каталізованої триетиламіном на модельній системі діетиленгліколь – сукцинангідрид у N,N-діметилформаміді.

Хімічні зсуви сигналів протонів вихідних речовин і продуктів реакції

ПРОТОН	СИГНАЛ	ЧАСТОТА
$(\overline{CH}_3 - CH_2)_3N$	триплет	0,94-0,96
$-CH_2 - \overline{CH}_2 - COOH$	дуплет	2,40
$-OCO - \overline{CH}_2 - CH_2 -$	дуплет	2,42
$-\overline{CH}_2 - COO - C -$	дуплет	2,47
$(\overline{CH}_3)_2SO$	синглет	2,48
$(CH_3 - \overline{CH}_2)_3N$	квадруплет	2,48-2,49
$-\overline{CH}_2 - \overline{CH}_2 - анг$	синглет	2,90
\overline{H}_2O	синглет	3,20
$-\overline{CH}_2 - O - CH_2 -$	квадруплет	3,39-3,47
$-CH_2 - \overline{CH}_2 - O - H$	квадруплет	3,48-3,52
$-C - \overline{CH}_2 - O -$	квадруплет	3,50-3,60
$-C - \overline{CH}_2 - O - CO -$	квадруплет	4,10-4,12
$-O\overline{H}$	триплет	4,38-4,42
$-COO\overline{H}$	синглет	11,96

У таблиці наведені хімічні зсуви сигналів протонів вихідних речовин і продуктів реакцій, що були знайдені при ЯМР спектроскопічних дослідженнях. Ці результати, як видно, добре узгоджуються із запропонованими структурами сполук.

На рис.1 показані кінетичні залежності взаємодії ДЕГ і СА, які свідчать про значне прискорення процесу в присутності ТЕА.

На рис.2 наведені залежності швидкості реакції сукцинування від концентрації реагентів: СА, ДЕГ і ТЕА. Отримані лінійні залежності вказують на перший порядок реакції відносно обох реагентів – ангідриду і гліколю. Залежність швидкості реакції від концентрації катализатора є також лінійною. Екстраполяція лінійного наближення до нульової концентрації ТЕА дозволяє визначити швидкість некатализованого процесу – це значення становить $0,68 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с), що достатньо добре збігається із значенням, визначеним експериментально для процесу без участі катализатора $0,65 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с).

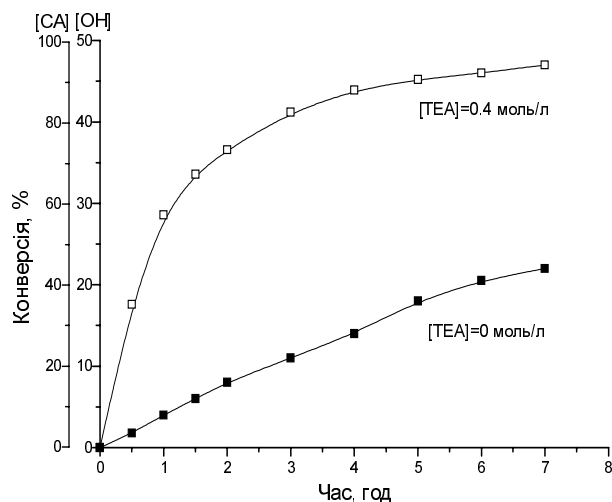


Рис.1. Кінетика реакції взаємодії СА (0,4 моль/л) і ДЕГ (0,4 моль/л) ($[OH] = 0,8$ моль/л) у ДМФА при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Згідно з схемою реакцій рівняння швидкості процесу запишемо у такому вигляді:

$$\frac{d[OH]}{d\tau} = k_A [OH][CA] + k_{AK} [OH][I] = (k_A [CA] + k_{AK} [I])[OH] \quad (1)$$

а $[I]$ визначається константою рівноваги K_p згідно з рівнянням:

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[I]}{[CA][TEA]} \quad (2)$$

У рівнянні 1 концентрація ДЕГ замінена на концентрацію гідроксильних груп, оскільки у молекулі ДЕГ міститься дві таких групи і швидкість реакції визначається їх сумарною концентрацією. Крім того, ми припускаємо, що реакційна здатність $-OH$ груп є однаковою для ДЕГ і продукту II .

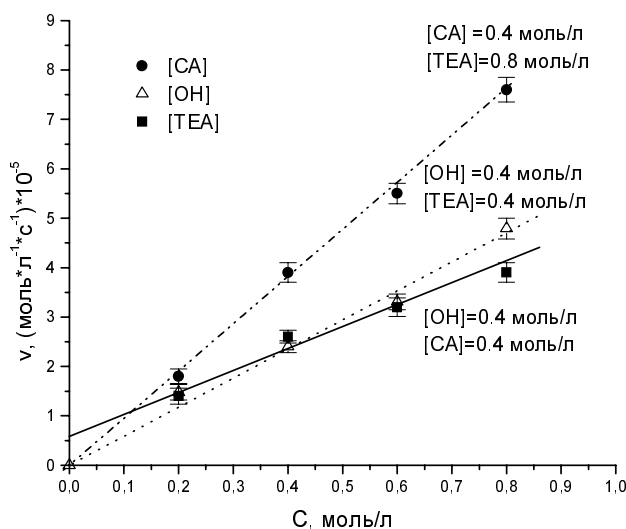


Рис.2. Швидкість реакції ацилювання у ДМФА при 60 °С як функція концентрації реагентів:

СА (●), ДЕГ (Δ) і ТЕА (■).

(Сталі концентрації реагентів для кожної серії дослідів вказані на графіку.)

Комбінуючи рівняння 1 і 2 і після деяких спрощень для початкової швидкості процесу (V_0) одержимо кінетичне рівняння:

$$V_0 = \frac{d[OH]}{d\tau} = k_A [OH]_0 [CA]_0 + (k_{AK} - k_A) [OH]_0 \frac{k_p [CA]_0 [TEA]_0}{1 + k_p [CA]_0 + k_p [TEA]_0} \quad (3)$$

Проаналізувавши одержане рівняння, можна очікувати нелінійну залежність швидкості процесу від концентрації як СА, так і ТЕА, але, всупереч цьому, лінійність цих залежностей спостерігається у достатньо широкому інтервалі концентрацій, наприклад для ТЕА від 0 до 0,8 моль/л. Цей факт легко можна пояснити, якщо припустити, що константа рівноваги утворення комплексу I k_p є дуже малою, тоді рівняння 3 набуває вигляду: $V_0 = k_A [OH]_0 [CA]_0 + (k_{AK} - k_A) k_p [OH]_0 [CA]_0 [TEA]_0$ (4), що добре описує експериментальні залежності (рис.2) і дозволяє визначити константу ацилювання $k_A = 2,15 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹·с⁻¹ і співвідношення констант $(k_{AK} - k_A) \cdot k_p = 13,0 \cdot 10^{-5}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

Тобто, незважаючи на малу концентрацію комплексу СА-ТЕА, його ацилююча здатність значно перевищує ацилюючу здатність вихідного ангідриду, внаслідок чого у присутності ТЕА реакція суттєво прискорюється.

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М., 1982. 2. Воржцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей: 4-е изд. М., 1955. 3. Федорова В.А., Дончак В.А., Тимофеевич Н.Т. Синтез и свойства

олигоэфиров с пероксидными группами // *Пласт. массы*. 1990. Вып.4. С.15-17. 4. Sanchez-Chaves M., Arranz F., Cjrtazar M. Poly(vinyl alcohol) functiolazed by monosuccinate groups // *Polymer*. 1998. S.2751-2757. 5. Arranz. F., Sanchez-Chaves M., Ramirez J.C. Functionalization of dextran: incorporation of carboxy group by O-succinoylation // *Die Angewante Makromolekulare Chemie*. 1992. S.79-89. 6. Shibanova O.B., Voronov S.A., Tokarev V.S., Stamm M., Bednarska O.R. Modification of Quartz Glass by Organic Macromolecules // *Доп. НАН України*. 1999. № 1. С.166-169. 7. Voronov S., Shybanova O., Tokarev V., Stamm M., Medvedevskekh Y., Bedvarska O. Grafting of PEO on Silica Surface Through Reaction with Anchor Polymer // *IV Polish-Ukrainian Symposium on Interfacial Phenomena*. Lublin, Poland. 1999. 8. Vogel A.I., Furniss B.S., Hannaford A.J. *Text book of practical organic chemistry*. 5th ed. Longman, N-Y., 1989. 9. Riddick J.A., Bunger W.B., *Thechnique in chemistry*. 3th ed. W.I., N-Y., 1971.