УДК 543.555.4, 543.556.4

А. І. Гладій, Ф. І. Цюпко, І. П. Полюжин, Й. Й. Ятчишин, М. М. Ларук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра аналітичної хімії

РОЗРОБКА МЕТОДИКИ АНАЛІТИЧНОГО КОНТРОЛЮ РЕАКЦІЇ КАТАЛІТИЧНОГО АЦИЛЮВАННЯ ГІДРОКСІПОЛІОКСІАЛКІЛЕН(МЕТ)АКРИЛАТІВ АНГІДРИДАМИ ДИКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

© Гладій А. І., Цюпко Ф. І., Полюжин І. П., Ятчишин Й. Й., Ларук М. М., 2014

Створено методику визначення кислотного числа реакції каталітичного ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів фталевим та малеїновим ангідридами з використанням кондуктометричного методу аналізу.

Ключові слова: кондуктометрія, визначення кислотного числа.

The method for determining the acid number of catalytic acylation reaction of hydroxypolyoxyalkylen(meth)acrylates by phthalic and maleic anhydrides is suggested. This method is based on the conductometric analysis.

Key words: conductometry, the acid number determination.

Постановка проблеми. Упродовж останніх років широкого застосування набувають полікарбоксилати: як стоматологічні адгезиви, як гіперпластифікатори цементних сумішей, як антикорозійні покриття та як деемульгатори для зневоднення сирої нафти. Їх одержують, переважно, за двома стадіями: синтез нових мономерів з просторово доступною карбоксильною групою та подальша кополімеризація останніх з різними комономерами залежно від практичного застосування.

Створення нових карбоксилвмісних мономерів реакцією ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами дикарбонових кислот потребує надійного аналітичного контролю процесу їх одержання та дослідження кінетики і енергетики реакції – як основи для проектування їх виробництва. Проведення цієї реакції у присутності амінних каталізаторів робить неможливим застосування загальноприйнятої морфолінової методики визначення вмісту ангідриду в реакційній суміші, тому розробка методики аналітичного контролю для цього типу процесів є актуальної задачею.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Раніше [1] досліджували кінетику реакції некаталітичного ацилювання гідроксі(поліалкіленоксі)(мет)акрилатів (ГПАМА) фталевим ангідридом (ФА) з використанням морфолінового методу кількісного визначення вмісту ангідридів карбонових кислот [2, 3], який заснований на титруванні HCl надлишку морфоліну, що не вступив у реакцію з ангідридом. Було встановлено, що збільшення поліоксіалкіленового ланцюга кінцевого карбоксилвмісного мономера призводить до погіршення розчинності реакційної суміші у метанолі, що стало причиною модифікації методики морфолінового методу [4]. Збільшення величини поліоксіалкіленового ланцюга синтезованих карбоксилвмісних мономерів сприяє появі індукційного періоду та істотно знижує швидкість реакцій ацилювання [1, 5], що вимагає застосування каталізаторів.

Використання як каталізаторів органічних амінів під час ацилювання фталевим та малеїновим (МА) ангідридами ГПАМА унеможливлює застосування морфолінового методу внаслідок частко-

вого зв'язування ангідридів амінним каталізатором [3] (рис. 1). Визначення ступеня перетворення ангідриду за зміною кислотного числа реакційної суміші під час перебігу реакції ацилювання ГПАМА ФА та МА дозволить дослідити кінетику цих процесів. Згідно з запропонованим авторами [6] механізмом реакції каталітичного ацилювання у присутності основних каталізаторів (рис. 1), кислотно-основне титрування модельних реакційних сумішей водним розчином гідроксиду калію призведе до появи кількох стрибків титрування за рахунок різниці констант іонізації кислот в суміші (рис. 2).

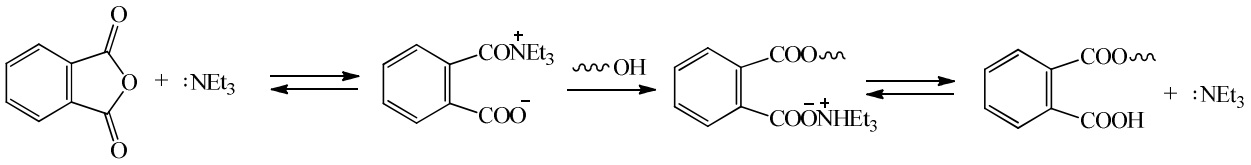

Рис. 1. Механізм реакції каталітичного ацилювання на прикладі ФА [6]

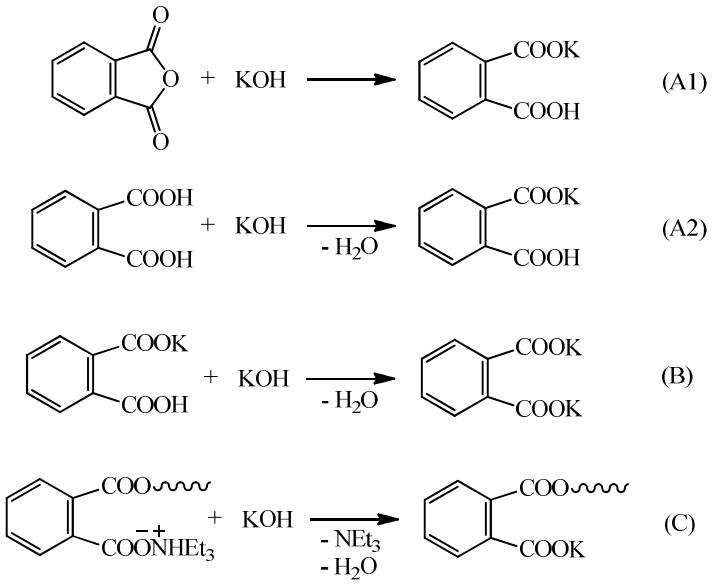

Рис. 2. Послідовність стадій титрування компонентів модельної суміші водним розчином КОН залежно від сили кислот ($pK_{A1} \approx pK_{A2} < pK_B < pK_C$)

Ця послідовність витрати КОН та малі межі стрибків титрування робить неможливим візуальне визначення точки еквівалентності з використанням змішаних або універсальних кислотно-основних індикаторів. Тому досліджено можливість застосування потенціометричного та кондуктометричного титрування для розроблення методики визначення кислотного числа під час каталітичного ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот.

Мета роботи. Розроблення методики визначення витрати ангідридів дикарбонових кислот у реакції ацилювання спиртів у присутності амінних каталізаторів.

Експериментальна частина. Як модельну ацилюючу реакційну систему використовували суміш ФА і гексапропіленглікольмоноакрилату (Bisomer PPA6) у еквімоляному співвідношенні та в присутності інгібітора термополімеризації – монометилового естеру гідрохінону з додаванням різної кількості каталізатора – триетиламіну (ТЕА).

Результати експериментів та їх обговорення. Після попередньої гомогенізації реакційної суміші ФА-PPA6 еквімолярного складу з додаванням 0,1 % моль. метоксигідрохінону за

температури 110°С проводився такий відбір наважки проби, на титрування якої витратилося б не більше ніж 75 мл 0,1М водного розчину КОН. Розчинність аналізованої проби перевірена в таких розчинниках: ацетон, метанол, ізопропанол, диметилсульфоксид, бензол, диметилформамід. Встановлено, що найкращим розчинником є диметилформамід (ДМФА), який дозволяє розчиняти реакційну пробу за кімнатної температури.

Вигляд початкової ділянки кривої потенціометричного титрування модельної суміші, отриманої без попереднього гідролізу (рис. 3), відображає процеси гідролізу ФА та взаємодії утвореної кислоти з титрантом. Це приводить до неповноти взаємодії ФА з КОН та до занижених значень вмісту ФА у модельній суміші в межах 92–93 % від теоретичного (таблиця). Додавання води до аналізованої проби з подальшим нагріванням до температури 60 °С впродовж 5 хв гідролізує ФА до кислоти. Далі фталева кислота (ФК) титрується за двома ступенями, що відображається двома чіткими стрибками на кривій титрування (рис. 3). Попередній гідроліз аналізованої проби дозволяє встановити стрибки титрування обох карбоксильних груп ФА та цим самим досягнути 99–100 % визначення ФА від теоретичного (таблиця).

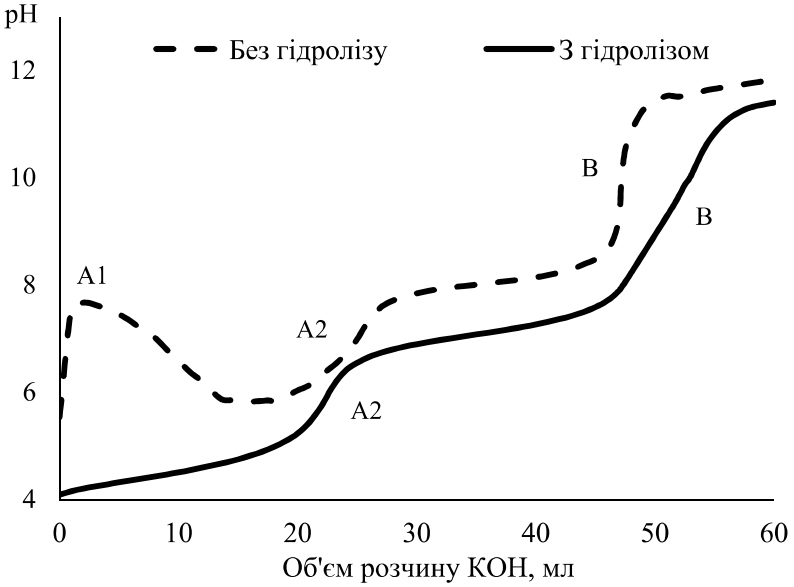

Рис. 3. Вигляд кривих потенціометричного титрування проб модельної суміші ФА-РРА6 з попереднім гідролізом та без нього

Вплив гідролізу на результати визначення ФА модельної суміші

Кількість ФА	Модельна суміш			
	Без гідролізу		З гідролізом	
	Введено	Знайдено	Введено	Знайдено
ν, ммоль	2,75	2,53 – 2,56	2,75	2,72 – 2,75
ω, % мол.	100	92–93	100	99 – 100

Додавання каталізатора реакції (ТЕА) показало, що характер кривих залежить від його концентрації в межах 0,1 – 1,0 моль ТЕА/моль ФА (рис. 4). Як видно з рис. 3, при еквімолярному співвідношенні ФА: ТЕА = 1:1, на початковій ділянці кривої потенціометричного титрування відсутній стрибок А2 за рахунок зв’язування однієї карбоксильної групи фталевої кислоти. При зменшенні концентрації амінного каталізатора практично зникає другий стрибок титрування на ділянці “С”, де продуктом реакції є дикалієва сіль ФК. За концентрацій, більших, ніж 1,0 моль ТЕА/моль ФА експериментальні дані для ділянки “С” згладжували рівнянням S-подібної кривої, параметри якої знаходили за методом найменших квадратів за допомогою програмного блока Given пакета MathCAD, а потім проводили диференціювання згладженої кривої і отримували об’єм точки еквівалентності як максимум першої похідної (рис. 5). Це дозволило точніше встановити точку

еквівалентності для ділянки з малою величиною стрибка титрування і визначити вміст ФА в модельній суміші у межах 99–100 % від теоретичного для концентрації каталізатора більшої, ніж 0,5 моль ТЕА/моль ФА.

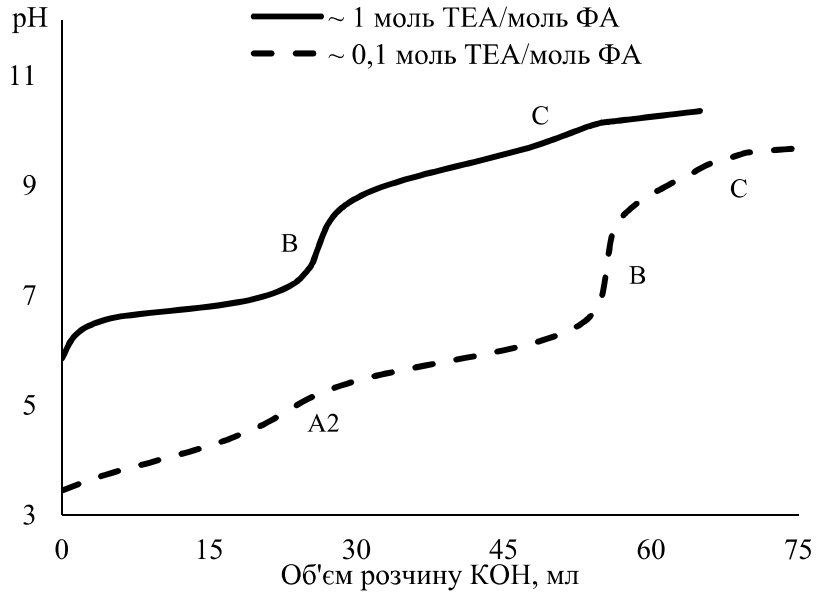

Рис. 4. Криві потенціометричного титрування підготовлених проб з додаванням різної кількості каталізатора ТЕА

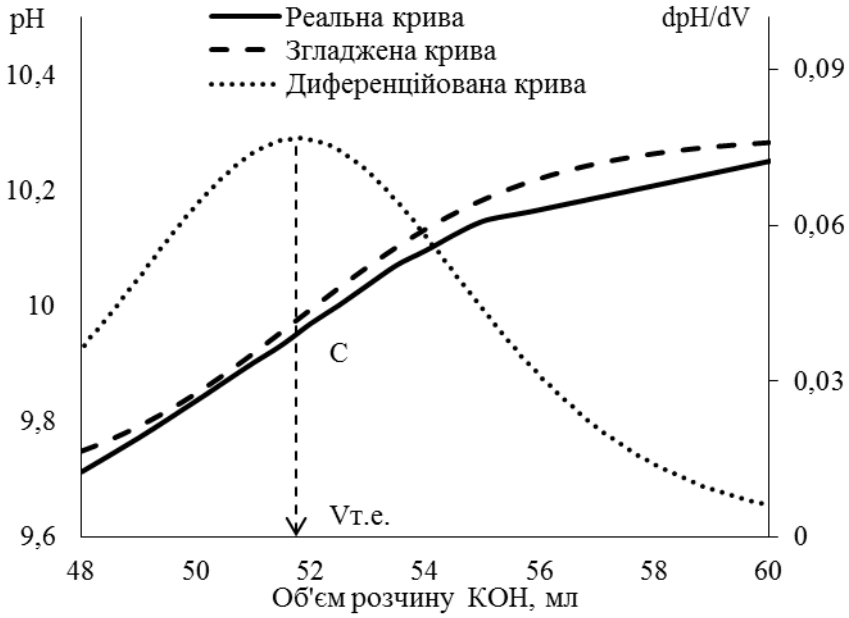

Рис. 5. Згладжування та диференціювання стрибка титрування кінцевої ділянки кривої потенціометричного титрування в присутності 1 моль ТЕА/ моль ФА

Отже, встановлено, що метод потенціометричного титрування дає змогу одержувати точні результати за вмісту каталізатора, більшого, ніж 0,5 моль ТЕА/моль ФА, тому перевірено можливість застосування методу кондуктометричного титрування для аналізу реакційних сумішей з вмістом каталізатора, меншим за 0,5 моль ТЕА/моль ФА. Одержана крива кондуктометричного титрування підготовленої проби модельної суміші з вмістом каталізатора в межах 0,1 –0,2 моль ТЕА/моль ФА показує її придатність для аналізу (рис. 6).

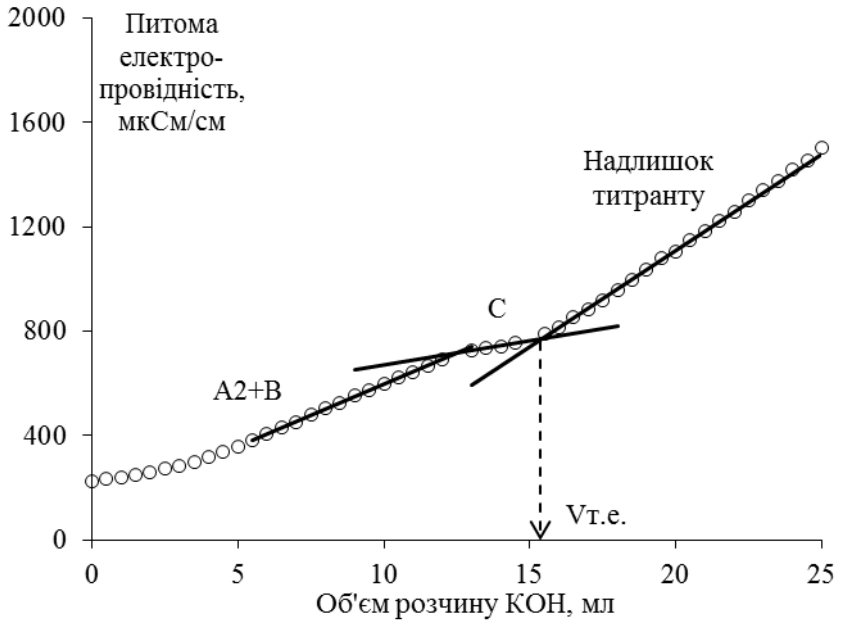

Рис. 6. Вигляд кривої кондуктометричного титрування модельної суміші за кількості каталізатора 0,2 моль/моль ФА

Перша ділянка на рис.6 відповідає титруванню ФК по першому та другому ступенях (А2+В), на другій ділянці титрується комплекс каталізатора з продуктом ацилювання ©, а на третій ділянці електропровідність зростає за рахунок надлишку титранту.

У разі використання МА як ацилюючого агенту в модельній суміші, спостерігаються аналогічні залежності зміни електропровідності кінцевих ділянок кривих кондуктометричного титрування в широких межах зміни концентрації каталізатора. Єдиною відмінністю є наявність чіткого зламу кривої кондуктометричного титрування за рахунок більшої сили малеїнової кислоти (pK_1(МК) = 1,9; pK_1(ФК) = 2,98), що наочно спостерігається за низьких концентрацій каталізатора у межах 0 – 0,1 моль ТЕА/моль МА (рис. 7).

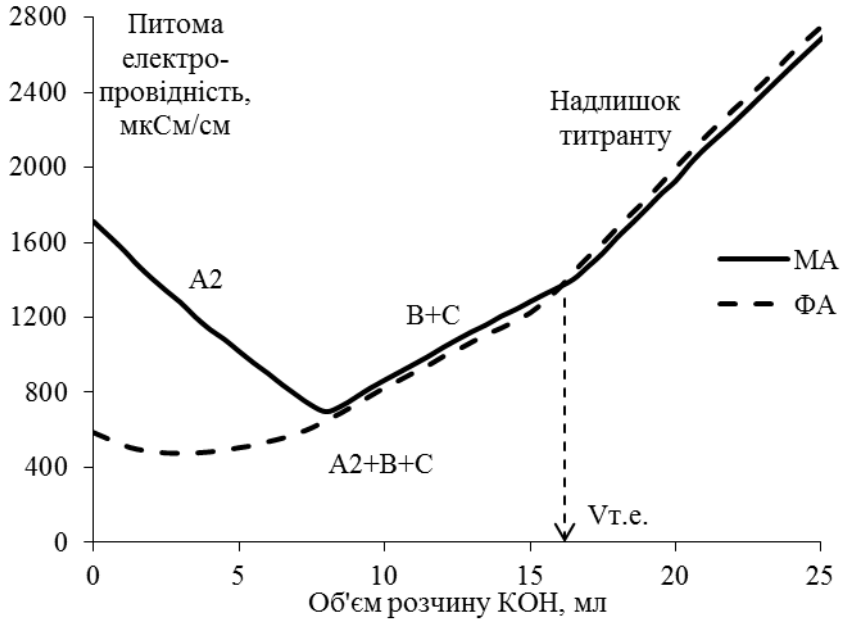

Рис. 7. Криві кондуктометричного титрування модельних сумішей з кількістю каталізатора у межах 0 – 0,1 моль ТЕА/моль ангідриду

Як видно з рис.7, після витрати титранту на першій ділянці (А2), вигляд кривих кондуктометричного титрування на другій та третій ділянках в обох випадках стає майже однаковим, що пояснюється практично співрозмірними і водночас низькими силами кислот другої карбоксильної групи МК і ФК (pK_2(МК) = 6,07; pK_2(ФК) = 5,28).

На основі одержаних кривих кондуктометричного титрування встановлена можливість кількісного визначення вмісту ФА та МА у широких межах концентрації ТЕА від 0 до 1,0 моль ТЕА/моль ангідриду. Чіткий злом на кривій титрування дає можливість кількісного визначення вмісту ангідриду в модельній суміші за різної кількості органічного аміну як каталізатора, що підтверджує перевагу кондуктометричного методу аналізу порівняно з потенціометричним. Отже, встановлено можливість використання кондуктометричного методу аналізу для визначення зміни кислотного числа в реакції каталітичного ацилювання ГПАМА ангідридами дикарбонових кислот.

Методика визначення кислотного числа. Наважку проби, яка містить 1,25 – 1,5 ммоль ангідриду дикарбонової кислоти, поміщають у стакан з магнітною мішалкою. До проби додають 10 мл ДМФА і перемішують до розчинення наважки, доливають 70 мл кип'яченої (без CO_2) дистильованої води з температурою (60±5)°С, перемішують 5 хв., охолоджують до кімнатної температури та занурюють електроди кондуктометра. Титрують водним розчином 0,1М КОН порціями по 1 мл., записуючи значення питомої електропровідності для одержання кривої кондуктометричного титрування. За останнім зламом на кривій отримують значення об'єму титранту, який витратився на титрування, та обчислюють кислотне число за формулою: КЧ = $C(KOH)\times V_{T.E.}(KOH)\times M(KOH)/m$ [мг (КОН)/г (проби)].

Висновки. У результаті проведених досліджень встановлено придатність методики кондуктометричного титрування для визначення ступеня перетворення ангідридів дикарбонових кислот у реакції ацилювання гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів фталевим та малеїновим ангідридами в присутності триетиламіну, як каталізатора, та за його відсутності.

1. Andrii Gladii, Vasyl Bereza, Fedir Tsiupko, Yosyp Yatchyshyn. // Synthesis of water-soluble polycarboxylates on the base of phthalic anhydride // Proceedings of the 3rd International Conference of Young Scientists CCT-2013, November 21–23, 2013, Lviv, Ukraine, Electronic edition on CD-ROM, Lviv Polytechnic Publishing House 2013, pp. 88–89. 2. James B. Johnson and G. L. Funk, "Determination of carboxylic acid anhydrides by reaction with morpholine", J. Anal. Chem., vol. 27, no. 9, Sept.1955, pp.1464–1465. 3. С. Сиггиа, Дж. Г. Ханна // Количественный органический анализ по функциональным группам // Пер. с англ. – М.: Химия, 1983. – 672 с. 4. Гладій А. І., Цюпко Ф. І., Ятчишин Й. Й., Ларук М. М. // Аналітичний контроль реакцій ацилування гідроксіполіоксіалкілен(мет)акрилатів ангідридами кислот // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії: Тези доп. / Донецький національний університет; Вид-во "Ноулідж" (Донецьке відділення), Донецьк 2013, 203 с., с. 89. 5. Гладій А. І., Цюпко Ф. І., Ятчишин Й. Й., Ларук М. М. Синтез (мет)акрилових мономерів для водорозчинних полікарбоксилатів // Вісник Національного університету "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". В-во Львівська політехніка, 2013. – 476 с. – 360–363 с. 6. Zdena Sedláková, Karel Bouchal, Michal Ilavský, "Synthesis of 2-(2-carboxybenzoyloxy)ethyl methacrylate and its radical polymerization and copolymerization with butyl methacrylate", J. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol. 201, iss. 1, Oct. 1992, pp. 33–48.