

УДК 630.892.6: 668.481

А.И.Ламоткин, доцент; Г.С.Турк, асс.; Н.А.Осипович, студ.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ α -ПИНЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

В настоящее время большое распространение получают вторичные продукты на основе терпеновых углеводов. Одним из таких продуктов являются терпеномалеиновые смолы (ТМС), исходным сырьем для синтеза которых являются монотерпеновые углеводороды, различные виды скипидаров и малеиновый ангидрид (МА). Область применения этих смол постоянно расширяется [1].

Основным компонентом различных скипидаров является α -пинен. Так, содержание его в живичном скипидаре достигает 70% [2]. Поэтому изучение реакции взаимодействия α -пинена с МА представляет несомненный практический и теоретический интерес.

Немногочисленные работы, в которых изучалась данная реакция [3-5], позволили установить ряд общих закономерностей ее протекания:

- с безводным МА α -пинен практически не взаимодействует;
- в процессе малеинизации под действием малеиновой кислоты α -пинен изомеризуется с образованием смеси п-ментадиенов, бициклических терпенов и небольших количеств продуктов диспропорционирования;
- продукты изомеризации α -пинена, содержащие сопряженные двойные связи, реагируют с МА по реакции Дильса-Альдера с образованием моноаддуктов;
- терпены, которые содержат несопряженные двойные связи, взаимодействуют с МА по реакции енового синтеза с образованием моно- и диаддуктов;
- в процессе малеинизации происходит также и полимеризация терпеновых углеводов с образованием полимерных продуктов.

В данной работе были изучены кинетические закономерности взаимодействия МА с α -пиненом в присутствии 0,3% воды от массы реагирующих веществ. Вода использовалась в качестве инициатора изомеризации.

Исходный α -пинен выделяли из живичного скипидара на насадочной ректификационной колонне эффективностью 90 т.т. По данным газожидкостного хроматографического анализа (ГЖХ), массовая доля пинена составила 100%. МА: $C_{10}H_{16}O$ - Т2 6-09-5396-88, марки ч.д.а. для дополнительной очистки перегонялся под вакуумом.

Реакцию α -пинена с МА проводили в реакторе с электрообогревом, снабженным магнитной мешалкой, обратным холодильником и контактным термометром с терморегулятором. Температуру в реакторе поддерживали с точностью $1,5^{\circ}C$. Исходные вещества брались в эквимолярных количествах. Так как реакция протекает довольно медленно, контроль за ходом процесса осуществляли путем периодического отбора проб из реакционной смеси с последующим их анализом на содержание свободного МА. Анализ проводили по известной методике [6].

Реакцию изучали при температуре 120, 140 и $160^{\circ}C$. Результат эксперимента представлен на рис.

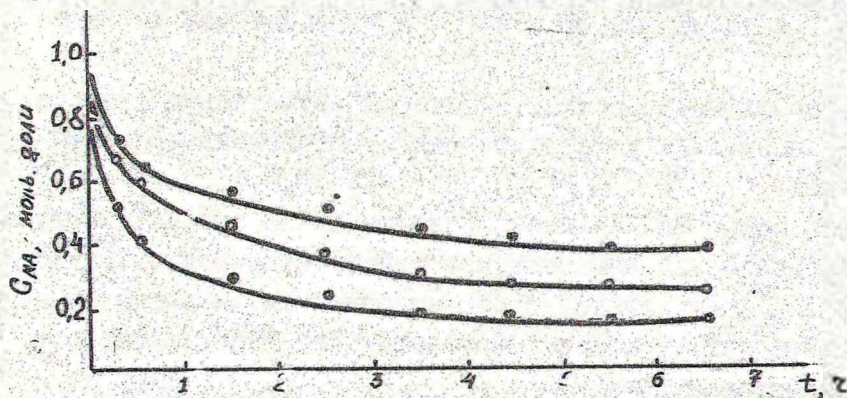


Рис. Кинетические кривые изменения концентрации МА в реакционной смеси при различных температурах в присутствии воды (0,3%): 1- $120^{\circ}C$; 2- $140^{\circ}C$; 3- $160^{\circ}C$.

Для изучения области протекания данной химической реакции была установлена зависимость константы скорости реакции от температуры в пределах $120-160^{\circ}C$. Константу скорости реакции определяли по уравнению массопередачи [7]:

$$G = K \cdot F \cdot C_{cp} \cdot V, \quad (I)$$

где V - реакционный объем, см; G - количество МА, вступившего в реакцию, в единицу времени; C_{cp} - среднелогарифмическое значение концентрации МА в реакционном объеме при условии, что концентрация МА на границе раздела фаз стремится к нулю;

K - константа скорости реакции; F - поверхность раздела фаз в единице объема, $\text{см}^2/\text{см}^3$.

Так как F определить очень трудно, то из уравнения (I) определялась величина $K \cdot F$. Значения G , $C_{\text{ср}}$ и V определялись из материального баланса от эта.

Проведенные расчеты показали, что в начальный период протекания данной реакции величина $K \cdot F$ практически не зависит от температуры. Это позволило нам предположить, что реакция на данном этапе протекает в диффузионной области.

В дальнейшем (примерно через 1 час после начала процесса) реакция переходит в кинетическую область, в которой наблюдается явная зависимость величины $K \cdot F$ от температуры.

Из литературы известно, что реакции терпеновых углеводородов с МА в концентрированных растворах протекают как необратимые реакции второго порядка [8,9]. Для проверки этого предположения мы определили константу скорости данной реакции. С учетом того, что исходные реагенты брались в эквимольных количествах, константу скорости рассчитывали по следующему уравнению:

$$K = x/a (a-x) \cdot t, \quad (2)$$

где x - количество реагирующего вещества в единице объема за время t ; a - его начальная концентрация.

Результаты расчета констант скоростей представлены в табл.

Табл. ... Константы скорости малаинизации α -пинена в присутствии воды (0,3%)

Температура, °C	Константа скорости реакции, $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с} \cdot 10^{-1}$							
	Время протекания реакции, ч							
	0,25	0,5	1,5	2,5	3,5	4,5	5,5	6,5
120	1,28	0,90	0,32	0,30	0,26	0,24	0,23	0,22
140	1,51	1,06	0,62	0,56	0,54	0,48	0,43	0,39
160	3,09	2,22	1,31	1,09	1,04	0,90	0,81	0,70

Рассчитанные значения констант скоростей показывают, что при протекании реакции в кинетической области для каждой из температур они меняются незначительно. Это подтверждает наше предположение о втором порядке данной реакции. Средние значения констант скоростей для каждой из температур составили: 120°C - 0,026 $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$; 140°C - 0,051 $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$; 160°C - 0,098 $\text{см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$.

Используя полученные значения констант скорости для температурного интервала 120-160°C, по формуле Аррениуса была рассчитана энергия активации, которая составила 43,72 кДж/моль.

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Реакция взаимодействия α -пинена с МА в присутствии воды протекает как необратимая реакция второго порядка.
2. На начальном этапе реакция протекает в диффузионной области, в дальнейшем реакция переходит в кинетическую область.
3. В кинетической области реакция проходит с энергией активации 43 кДж/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матушиа Т. Аддукты Дильса-Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол // Polimery - 1980, -U.25. -№6-7. - 227. - 230.
2. Иванов М.А. и др. Смолистые вещества древесины и целлюлозы. -М.: Лесная промышленность, 1968.
3. Hultsch K. Uber die Anlagerung von Maleinsaeureanhydrid an Terpenkohlewasserstoffe // Ber. - 1939. - J.72B. -N.6. S. 1173 - 1187.
4. Sugathan K.K., Verhese S. Studies in terpenes. Part. On the comparative behavior of α - and β -pinenes towards maleic anhydride // J.Indian Chem. Soc. - 1963. - U. 40. - N.40. - P. 677-685.
5. Sugathan K.K., Verhese S. Studies in terpenes. Part. The action of maleic acid on certain terpenes // Parfum. and Essentoil Res. - 1965. -N.II.-P. 733-736.
6. Байбаева С.Г., Муринд Л.А. и др. Методы анализа лакокрасочных материалов. -М.: Химия, 1974.
7. Левеншиль О. Инженерное оформление химических процессов. -М.: Химия, 1969.
8. Бенсон С. Основы химической кинетики. -М.: Мир, 1964.
9. Littmann E.R. The mechanism of the diene synthesis // J. Am. Chem. Soc. - 1936. - U.58. -N7. -P. 1316 - 1317.