

3. Липатов Ю. С., Керча Ю. Ю., Сергеева Л. М. Структура и свойства полиуретанов.— Киев : Наук. думка, 1970.— 279 с.
4. Исследование множественных переходов в полиуретансемикарбазидах / Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, А. П. Греков, Р. Л. Шаповал.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1972, 14, № 15, с. 1187—1192.
5. Об особенностях термического и термомеханического поведения наполненного полиуретансемикарбазида / Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, В. В. Ярошенко.— Докл. АН УССР. Сер. Б, 1975, № 2, с. 128—131.
6. Жарков В. В., Копусов Л. И., Козлова Т. В. ИК-спектроскопия для изучения синтеза и структуры полиуретанов.— Пласт. массы, 1981, № 2, с. 41—45.
7. О характере и механизмах влияния термической предыстории на структуру и молекулярную подвижность кристаллизующегося полиуретана / Ю. В. Зеленев, М. П. Летуновский, Т. В. Козлова, В. В. Жарков.— Высокомолекуляр. соединения. Сер. А, 1978, 20, № 2, с. 306—313.
8. Печковская К. А. Сажа как усилитель каучука.— М. : Химия, 1968.— 215 с.
9. Температурные переходы в блоксополиуретане и влияние на них границы раздела с твердым телом / Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Ю. Ю. Керча, Н. А. Липатников.— Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 1973, 15, № 5, с. 1057—1066.
10. Крафчик С. С., Керча Ю. Ю., Липатов Ю. С. Исследование изотермической кристаллизации наполненного линейного полиуретана.— Синтез и физико-химия полимеров, 1971, вып. 8, с. 103—108.
11. Исследование влияния наполнителей на деформационное поведение сегментированного полиамидоуретана / Ю. Ю. Керча, Ю. С. Липатов, Л. А. Косенко, Г. А. Янголь.— В кн.: Физико-химические свойства и синтез высокомолекулярных соединений.— Киев : Наук. думка, 1976, с. 69—76.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР, Киев

Поступила 03.05.83

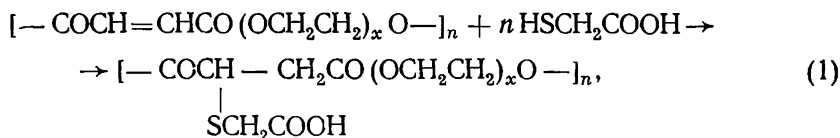
УДК 547.261.1

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭФИРАМИ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ГЛИКОЛЕЙ

Ю. В. Танчук, А. А. Корниенко, С. И. Котенко

В предыдущем сообщении [1] нами показано, что меркаптоуксусная кислота (МУК) легко присоединяется по двойной связи моно- и диэфиров малеиновой кислоты с образованием соответствующих производных карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты. По нашему мнению, эта реакция может быть использована для химической модификации (полной или частичной) непредельных полиэфиров с целью увеличения их гидрофильности и получения таким образом иономеров и полиэлектролитов гетероцепного типа, обладающих способностью набухать и растворяться в воде и водных растворах минеральных и органических оснований.

В настоящей работе показано, что МУК легко присоединяется по двойной связи полиэфиров малеиновой кислоты и гликолей с образованием сложных полиэфиров меркаптоянтарной кислоты и этилен-, диэтилен- и триэтиленгликоля (полиэфироокислот) по схеме



где $x = 1, 2$ и 3 ; $n = 40-47$. Изучена кинетика этой реакции.

Скорость образования полиэфироокислот определяли иодометрическим титрованием по уменьшению концентрации сульфгидрильных групп ($-\text{SH}$) в процессе реакции. Реакцию проводили в среде диметилформамида (ДМФА). Как и в случае мономерных эфиров малеиновой кислоты [1], присоединение МУК по двойной связи полиэфиров в этих условиях проходит в отсутствие катализатора (оснований, ди- и триэтиламина [2] (ТЭА), метилата натрия [3]). Здесь, как и в случае моно-

мерных алкилмалеатов [1, 4], МУК является, по-видимому, не только нуклеофильным агентом, а и катализатором, выступая в роли источника подвижных атомов водорода (протонов), необходимых для успешного протекания реакции [4]. Причем ДМФА в этом случае выступает не только высокополярной средой, в которой МУК диссоциирует на ионы ($\text{HSCH}_2\text{COOH} \rightleftharpoons \text{HSCH}_2\text{COO}^- + \text{H}^+$), но и является хорошим растворителем для полигликольмалеатов.

Алкантиолы в среде ДМФА без катализатора с эфирами малеиновой кислоты не реагируют [4], а непредельные моно- и полиэфиры без катализатора не присоединяют МУК в среде диоксана, плохого для них растворителя.

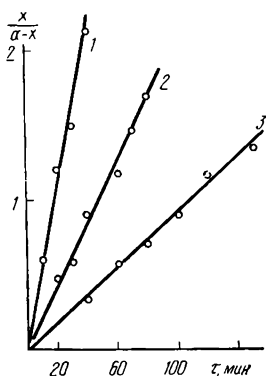


Рис. 1. Анаморфозы кинетических кривых реакции МУК с полиэфиром малеиновой кислоты и диэтиленгликоля в ДМФА: 1 — 343; 2 — 323, 3 — 303 К.

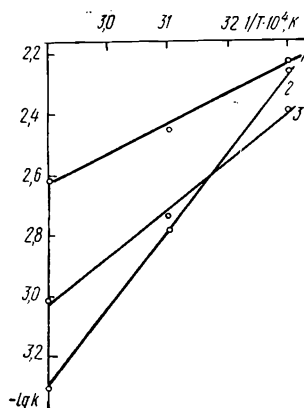


Рис. 2. Обратная температурная зависимость констант скорости k (1), k_I и k_{II} (2, 3 соответственно) МУК с полиэфиром малеиновой кислоты диэтиленгликоля: 1 — в ДМФА; 2, 3 — в диоксане. Исходная концентрация (C_0) реагентов 0,2 моль/л, в диоксане [ТЭА] = 0,06 моль/л.

Реакция МУК с полиэфирами малеиновой кислоты и диэтиленгликоля в среде ДМФА удовлетворительно (коэффициент корреляции 0,987—0,994) описывается уравнением второго порядка

$$\frac{d[\text{аддукт}]}{d\tau} = k[\text{CH}=\text{CH}][\text{HSCH}_2\text{COOH}], \quad (2)$$

где [аддукт], [CH = CH] и [HSCH₂COOH] — соответственно текущие концентрации продукта реакции — полиэфироукислоты, исходного непредельного полиэфира и МУК, выраженные в м³/кмоль в расчете на одно мономерное звено (1).

В результате решения уравнения (2) найдены константы скорости реакции $k \cdot 10^3 = 0,75 \pm 0,06$; $1,72 \pm 0,03$ и $4,44 \pm 0,05$ м³/кмоль · с соответственно при 303, 323 и 343 К в ДМФА (рис. 1). По значению средней из них ($k \cdot 10^3 = 1,72 \pm 0,03$ м³/кмоль · с, при 323 К) можно судить о том, что скорость присоединения МУК по двойной связи непредельных полиэфиров примерно в 3 раза ниже скорости соответствующей реакции МУК с мономерными диалкилмалеатами ($k \cdot 10^3 = 5,50 \pm 0,04$ м³/кмоль · с) и в 25 раз ниже ($k \cdot 10^2 = 4,36 \pm 0,02$ м³/кмоль · с) скорости с моноалкилмалеатами в аналогичных условиях [4].

На рис. 2, кривая 2, показано, что кинетика реакции присоединения МУК по двойной связи непредельных полиэфиров в среде ДМФА удовлетворительно (коэффициент корреляции 0,989) подчиняется уравнению Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E/RT). \quad (3)$$

Найденная из этой зависимости энергия активации (E) составляет 38,8 кДж/моль; $A = -4660$.

Из анализа приведенных данных можно сделать вывод, что реакция МУК с полиэфирами малеиновой кислоты в среде ДМФА проходит по обычному механизму нуклеофильного присоединения подобно аналогичной реакции МУК с мономерными диалкилмалеатами [4]. Однако полимерная природа неопределенных соединений несколько снижает скорость реакции, по-видимому, за счет свернутого клубкообразного конформационного состояния их макромолекул в растворе.

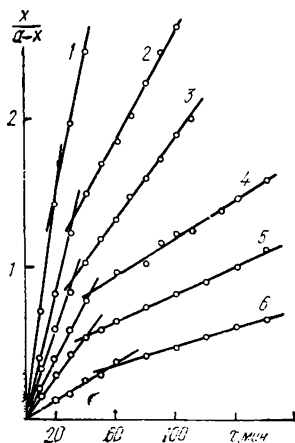


Рис. 3. Анаморфозы кинетических кривых реакции МУК с полиэфиром малеиновой кислоты и диэтиленгликоля в диоксане при различных концентрациях ТЭА, моль/л: 1 — 0,15; 2 — 0,10; 3 — 0,08; 4 — 0,06; 5 — 0,04; 6 — 0,02. $T=323$ К. $C_0=0,2$ моль/л.

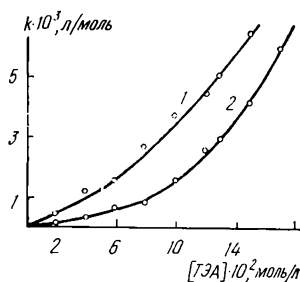


Рис. 4. Зависимость констант скорости реакции k_I (1) и k_{II} (2) от концентрации ТЭА (катализатора) в реакционной среде при 323 К. $C_0=0,2$ моль/л.

В данной работе мы не смогли изучить влияние природы растворителя на исследуемое превращение, как это было сделано в случае мономерных алкилмалеатов [4], поскольку исходные неопределенные полиэфиры обладают ограниченной растворимостью и, кроме ДМФА, удовлетворительно растворяются только в диоксане.

ТЭА, моль/л	k_I	k_{II}
	м ³ /кмоль·с	
0,02	$(5,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$(2,08 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$
0,04	$(1,19 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(4,27 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$
0,06	$(1,60 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$(6,54 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$
0,08	$(2,41 \pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$(8,33 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$
0,10	$(3,47 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	$(1,66 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$
0,15	$(6,04 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$	$(4,00 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}$
0,20	$(1,05 \pm 0,04) \cdot 10^{-2}$	$(1,025 \pm 0,03) \cdot 10^{-2}$
0,22	$(1,25 \pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	

Взаимодействие МУК с неопределенными полиэфирами в растворе диоксана осуществляется только в присутствии катализатора, в качестве которого использован ТЭА. Причем, удобные для исследования скорости реакции достигаются при значительной его концентрации ($[ТЭА]=0,1$ моля на 1 моль полиэфира или МУК). При постоянной концентрации ТЭА реакция удовлетворительно описывается уравнением второго порядка (2). Однако эта закономерность не совсем обычна. На анаморфозах кинетических кривых четко проявляется излом, свидетельствующий о резком изменении (уменьшении) скорости реакции после достижения определенной степени превращения (25—60% двойных связей (рис. 3). Анаморфоза состоит из двух частей — начальной, описывающей более быстрый, и завершающей, описывающей медленный этап реакции. Такое двухступенчатое превращение неопредель-

ных полиэфигов и МУК в полиэфиры карбоксиметилмеркаптоантарной кислоты наблюдается при всех соотношениях исходных реагентов и ТЭА и при проведении реакции в температурном интервале 303—343 К. Во всех случаях начальный (I) и более медленный завершающий (II) этап превращения удовлетворительно (коэффициент корреляции 0,984—0,998) описываются уравнением второго порядка (2).

Значения констант скорости реакции (k_I и k_{II}) полиэфира малеиновой кислоты и диэтиленгликоля (СН=СН) с МУК в диоксане при различной концентрации ТЭА в реакционной среде приведены в таблице (температура реакции $323 \pm 0,2$ К, при $[\text{СН=СН}] = [\text{МУК}] = 0,2$ моль/л). Температурная зависимость k_I и k_{II} (см. рис. 2, кривые 1 и 3) реакции, проводимой в диоксане, также удовлетворительно (коэффициент корреляции 0,992 и 0,989) подчиняется уравнению Аррениуса (каждая ступень превращения в отдельности). Только после завершения начальной ступени наблюдается значительное увеличение энергетического барьера ($E_I = 19,54$, а $E_{II} = 44,8$ кДж/моль). Однако, несмотря на столь существенное энергетическое различие в двухступенчатом взаимодействии МУК с непредельными полиэфирами и учитывая то, что и в среде диоксана и в среде ДМФА образуются одни и те же полиэфиры карбоксиметилмеркаптоантарной кислоты, по-видимому, нет оснований предполагать, что в процессе протекания реакции происходит изменение механизма превращения. Скорее всего, здесь имеет место конформационный переход (сворачивание) макромолекул из развернутого в более компактное (ближе к глобулярному) конформационное состояние за счет ухудшения качества взаимодействия полимер—растворитель (среда) вследствие присоединения к полимерной цепи полярных SCH_2COOH -групп. В конечном итоге, такой конформационный переход приводит к возникновению и увеличению стерических препятствий для подхода нуклеофильных агентов к электрофильным двойным связям, еще не вступившим в реакцию. При этом увеличивается энергетический барьер и уменьшается скорость реакции.

С увеличением концентрации катализатора в реакционной среде увеличивается скорость реакции на начальной (k_I) и завершающей (k_{II}) ступенях превращения. Причем эта закономерность (рис. 4) в отличие от аналогичной закономерности, наблюдаемой при реакции меркаптосоединений с мономерными алкилмалеатами [1, 4], не линейна и свидетельствует, по-видимому, о том, что увеличение концентрации ТЭА в реакционной среде ускоряет реакцию в результате его каталитической активности и одновременно улучшает качество растворителя.

Последнее вызывает разрыхление или частичное разворачивание макромолекулярных клубков, вследствие чего уменьшаются стерические факторы, затрудняющие подход нуклеофильных агентов к двойным связям. При большой концентрации ТЭА излом на анаморфозах кинетических кривых смещается в область более высоких степеней превращения двойных связей (см. рис. 3) и уменьшается разность в скоростях k_I и k_{II} ступеней превращения (см. таблицу).

Исходные полиэфиры малеиновой кислоты и этилен-(I), диэтилен-(II) и триэтиленгликоля (III) получали взаимодействием малеинового ангидрида с гликолями по известной методике [5]. Их характеристика:

	I	II	III
Средняя молекулярная масса (по концевым COOH -группам)	6600	8200	7800
Степень полимеризации (n)	46,5	44	40
Количество OSCH_2CH_2 -звеньев (x)	1	2	3
Бромное число, г/100 г	112	85	69
Эквивалентная (молекулярная) мас- са мономерного звена ($n=1$)	142	186	230

Диметилформаид, диоксан и триэтиламин очищали по известной методике [6], сушили и перегоняли. Меркаптоуксусную кислоту дваж-

ды перегоняли в атмосфере аргона при небольшом вакууме ($19,99 \times 10^2$ н/м²), т. кип. 382—384 К, кислотное число 607, вычисленное 609,06 мг КОН/г, содержание SH-групп 38,3; вычислено 39 %.

Кинетические опыты проводили в атмосфере аргона, температуру поддерживали с помощью ультратермостата U-10 с точностью $\pm 0,2$ К при интенсивном перемешивании. Скорость реакции не зависела от скорости перемешивания. Методика проведения кинетических опытов и определения текущей концентрации SH-групп в реакционной среде иодометрическим титрованием приведена в работе [2].

Полиэфир карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты и диэтиленгликоля (V). К раствору 18,6 г полиэфира малеиновой кислоты и диэтиленгликоля (II) в 200 мл ДМФА прибавляли 9,3 г МУК в атмосфере инертного газа аргона, перемешивали на кипящей водяной бане 6 ч. Степень превращения МУК определяли иодометрическим титрованием проб реакционной смеси, отбираемых через каждые 2 ч.

После практически полного исчезновения МУК в реакционной смеси, обратный холодильник заменяли прямым и растворитель (ДМФА) отгоняли в вакууме водоструйного насоса на водяной бане при 333 ± 5 К в атмосфере инертного газа. Вязкий бесцветный или слегка желтоватый остаток выдерживали в вакууме 1—0,3 мм в течение 5 ч до постоянного веса. Получали 27,8 г. Выход количественный.

Найдено, %: С 42,33, Н 4,27, S 13,80. $C_{10}H_{24}O_7S$. Вычислено, %: С 41,02, Н 4,30, S 13,69. Кислотное число 202,65, вычислено 201,38 мг КОН/г.

Полиэфир карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты и этиленгликоля (IV) получен аналогично. Выход 99,3 %.

Найдено, %: С 42,23, Н 5,11, S 11,37. $C_8H_{20}O_6S$. Вычислено, %: С 43,16, Н 5,07, S 11,52. Кислотное число 239,68, вычислено 238,12 мг КОН/г.

Полиэфир карбоксиметилмеркаптоянтарной кислоты и триэтиленгликоля (VI) получен аналогично. Выход количественный.

Найдено, %: С 43,86, Н 5,38, S 10,11. $C_{12}H_{18}O_6S$. Вычислено, %: С 44,71, Н 5,63, S 9,95. Кислотное число 182,00, вычислено 181,23 мг КОН/г.

ИК-спектры полиэфиров IV, V, VI идентичны и характеризуются наличием в них широких полос поглощения соответственно в области 3600—3200 см⁻¹, 2900—2700 и 1720—1710, соответствующих валентным колебаниям OH-, CH₂- и C=O связи сложноэфирных групп. Следует отметить, что в ИК-спектрах отсутствуют полосы в области 1670—1640 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям C=C и хорошо выраженным в ИК-спектрах непредельных исходных полиэфиров I—III.

1. Танчук Ю. В., Корниенко А. А. Взаимодействие меркаптоуксусной кислоты с эфирами малеиновой кислоты.— Журн. орган. химии, 1981, 17, № 10, с. 2094—2098.
2. Танчук Ю. В., Корниенко А. А. Взаимодействие децилмеркаптана с моноамидами малеиновой кислоты.— Там же, 1977, 13, № 10, с. 2107—2111.
3. Szabo J. L., Stiller E. T. Reaction of mercaptans with unsaturated compounds.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, 70, N 10, p. 3667—3668.
4. Танчук Ю. В., Корниенко А. А. Взаимодействие декантиола с эфирами малеиновой и акриловой кислоты.— Журн. орган. химии, 1980, 16, № 8, с. 1612—1617.
5. Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений.— Л.: Химия, 1972.— 233 с.
6. Общий практикум по органической химии.— М.: Мир, 1965.— 629 с.

Отделение нефтехимии Института физико-органической химии и углехимии АН УССР, Киев

Поступила 06.06.83