

УДК 54-126 + 678.7

Кинетика ацетилирования гидроксильных групп в олигодиенах, полученных модификацией нефункциональных каучуков меркаптоэтанолом и пероксидом водорода

Л.В. Ермольчук¹, В.П. Бойко¹, В.К. Грищенко¹, Е.В. Лебедев¹, Ю.К. Гусев², В.Н. Забористов³

¹Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины

48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Воронежский филиал ФГУП «НИИСК»

3б, ул. Менделеева, Воронеж, 394014, Россия

³ОАО Ефремовский завод синтетического каучука

2, ул. Строителей, Ефремов Тульской обл., 301840, Россия

Проведено кинетическое ацетилирование гидроксильных групп в олигобутадиенах, модифицированных пероксидом водорода и меркаптоэтанолом. Определено содержание гидроксильных групп с различной реакционной способностью и константы скорости ацетилирования гидроксильных групп.

Ранее мы сообщали о модификации нефункциональных низкомолекулярных полибутадиенов (жидких каучуков) меркаптоэтанолом (МЭ) и пероксидом водорода (ПВ) с целью введения в них реакционноспособных гидроксильных групп [1]. Следующим этапом этой работы является определение реакционной способности гидроксильных групп и дифференциация их по этому свойству. В данном сообщении приводятся результаты кинетического ацетилирования гидроксильных групп.

Метод кинетического ацетилирования (МКА), первоначально предложенный Сиггиа и Ханна [2, 3] для анализа смесей спиртов, позволяет определить не только содержание спиртов в двухкомпонентных, а иногда и в трехкомпонентных смесях спиртов, но и константу скорости менее реакционноспособных гидроксильных групп [3]. После работы [2] появились модификации метода, позволяющие находить эти величины как в эквимолекулярной смеси реагентов (спирт – уксусный ангидрид), так и при избытке одного из компонентов, обычно уксусного ангидрида [4–6]. Авторы метода впервые [7] применили его для анализа гидроксильных групп полиоксиэтиленгликолей (ПЭГ). Он позволил дифференцировать гидроксильные группы, находящиеся в молекулах ПЭГ. В дальнейшем МКА был использован для анализа олигомеров разных типов [8–14], в т. ч. и гидроксилсодержащих олигодиенов [10, 14]. В этих работах результаты ацетилирования использованы для анализа механизмов реакций получения олигомеров.

Прежде всего остановимся на достоинствах и

недостатках МКА. В отличие от большинства других методов, которые используются для определения и дифференциации гидроксильных групп в олигомерах [15], МКА позволяет определить константы скорости ацетилирования менее реакционноспособных гидроксильных групп. Сравнение этих данных с константами скоростей других олигомеров, а также модельных низкомолекулярных спиртов, позволяет получить важную информацию о реакционной способности функциональных групп в олигомерах, а также о механизмах их вхождения в олигомер (иницирование, передача цепи первичными радикалами, обрыв первичными радикалами и т. д.). В принципе возможно определение констант скоростей и более реакционноспособных групп. Приведенные ниже формулы позволяют это сделать для молекул, содержащих два вида гидроксильных групп.

МКА требует больших количеств гидроксилсодержащего компонента, он трудоемок и длителен, но позволяет получить данные, которые нельзя получить другими методами. Поэтому очень перспективным представляется совместное использование методов ЯМР и кинетического ацетилирования, а также ИК-спектроскопии.

Для выяснения механизма радикальной полимеризации диенов под действием ПВ важно иметь как можно более полную информацию о гидроксильных группах олигомеров [16–19]. Обычно эту информацию получают методом ЯМР. Этот метод относительно нетрудоемкий, требует мало вещества и очень информативен. Однако при интерпретации спектров

ЯМР могут возникнуть серьезные затруднения при отнесении полос поглощения как из-за отсутствия подходящих стандартов, так и вследствие близости сигналов структур разного строения. По этой причине при интерпретации спектров ЯМР гидроксилсодержащих олигодиенов мнения исследователей при отнесении некоторых полос разошлись [20]. Все это делает использование независимого МКА весьма полезным в плане изучения реакционной способности гидроксильных групп в гидроксилсодержащих олигодиенах.

Ацетилирование уксусным ангидридом гидроксильных групп в олигодиенах является реакцией второго порядка. Кинетическое уравнение реакции второго порядка при $b \neq a$ имеет вид [3]:

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \cdot \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)},$$

где: b и a – исходные концентрации уксусного ангидрида и гидроксильных групп, моль/л; x – количество прореагировавших реагентов за время t ; k – константа скорости, л·моль⁻¹·с⁻¹.

Это уравнение в координатах $\ln \frac{b-x}{a-x} - t$ является линейным с угловым коэффициентом $\operatorname{tg} \alpha = (b-a)k$. При наличии двух типов гидроксильных групп сначала реагируют группы обоих типов совместно, а через некоторое время остаются менее активные группы. Кинетическая кривая обычно состоит из двух (для бинарной смеси) прямолинейных отрезков: первого – более крутого, на котором реагируют первичные и вторичные гидроксильные группы, и второго – более пологого, на котором реагируют только оставшиеся вторичные группы. Из второго прямолинейного участка находят константу скорости менее активных групп:

$$k_2 = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{b-a}$$

Расчет содержания более активных гидроксильных групп a_1 производится по величине отрезка, отсекаемого второй ветвью кривой на оси ординат, равного:

$$A = \ln \frac{b-a_1}{a-a_1},$$

где: $a_1 = a - a_2$.

Параметры гидроксильрованных каучуков приведены в табл. 1. К названиям исходных нефункциональных каучуков [1] прибавлена буква Г – гидроксильрованный. Напомним, что гидроксильные группы в

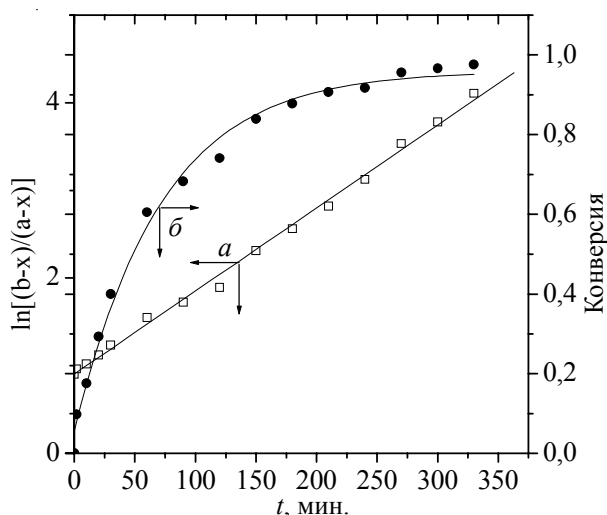
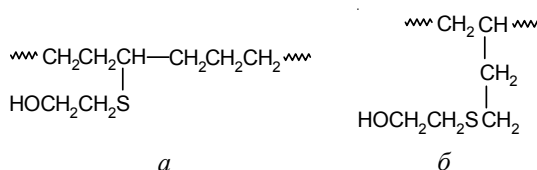


Рис. 1. Кинетическое ацетилирование олигобутадиена ПБН-Г: a – кривая в координатах уравнения второго порядка; b – конверсия гидроксильных групп

каучук ПБН вводили прививкой МЭ в присутствии азоинициатора АИБН [1], а в каучук СКДН-Н – обработкой спиртово-толуольного раствора каучука 50 %-ным ПВ [21].

На рис. 1 и 2 приведены кинетические кривые ацетилирования олигобутадиенов в координатах уравнения второго порядка и кривые конверсии гидроксильных групп во времени, полученные при температуре 298 К.

Из рис. 1 видно, что все гидроксильные группы в олигомере ПБН-Г имеют одинаковую реакционную способность. Это значит, что они находятся в звеньях одинакового строения или же их реакционная способность в разных звеньях одинакова. Фрагменты МЭ могут присоединяться к 1,4- (a) и 1,2-звеньям (b) бутадиена.



Данные работы [22] свидетельствуют о более высокой реакционной способности 1,2-звеньев: почти все гидроксильные группы находятся в винильных звеньях. В нашем случае это структура (b). Отличие обеих структур заключается только в том, что фрагменты МЭ в первом случае присоединяются непосредственно к основной цепи, а во втором – через

Таблица 1. Параметры гидроксильрованных жидких каучуков

Каучук	Молекулярная масса	Содержание гидроксильных групп, %	Функциональность
ПБН-Г	2000	1,37	1,61
СКДН-НГ	1500	0,67	0,59

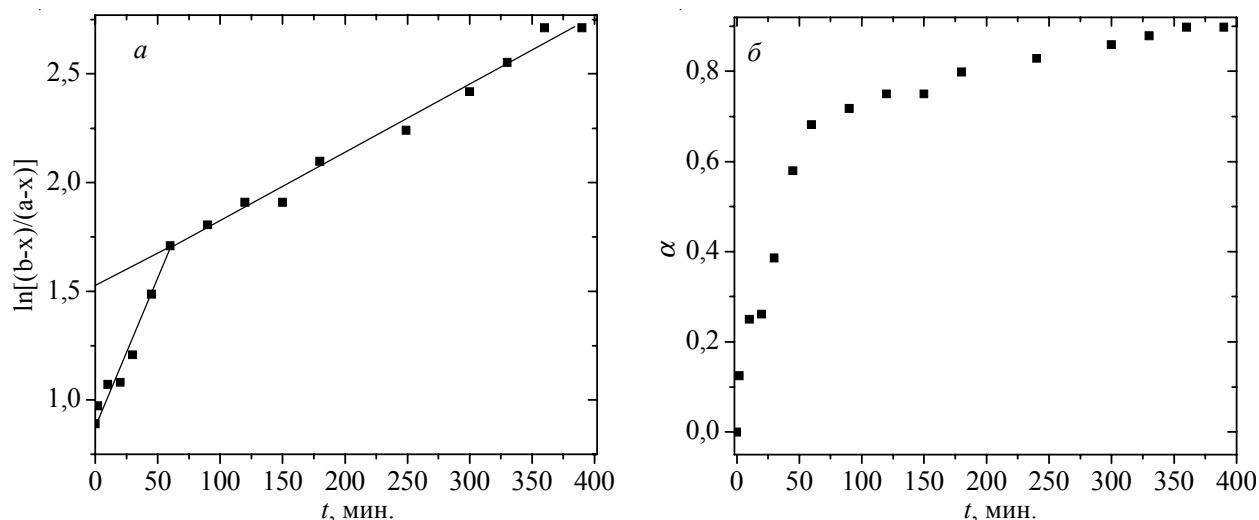


Рис. 2. Кинетическое ацетилирование олигобутадиена СКДН-НГ: *a* – кривая в координатах уравнения второго порядка; *b* – конверсия гидроксильных групп

мостик из двух метиленовых групп. В обоих случаях гидроксильные группы первичные. Нельзя исключить, что небольшое количество гидроксильных групп находится в звеньях (*a*).

К сожалению, сульфгидрильные группы в МЭ мешают количественному ацетилированию гидроксильных групп, поэтому прямое сравнение реакционной способности гидроксильных групп в МЭ и олигомере невозможно. Привитой МЭ имеет длину боковой цепочки, равную таковой пропилового спирта. Если считать, что реакционная способность концевых групп в олигомерах равна таковой для низкомолекулярного спирта аналогичного строения, то следует признать, что вводимые МЭ в олигомер гидроксильные группы менее активные, чем в пропиловом спирте (табл. 2). Это может быть следствием как влияния атома серы, так и стерических затруднений при ацетилировании гидроксильных групп в коротких привесках основной цепи.

При ацетилировании каучука СКДН-НГ картина совершенно другая. На кинетической кривой здесь отчетливо обнаруживаются два прямолинейных участка, что указывает на наличие двух типов гидроксильных групп. В отличие от работы [1] при гидроксильровании мы использовали не изобутиловый, а изопропиловый спирт. В этом случае присоединение

радикала изопропилового спирта приводит к введению в олигомер третичных гидроксильных групп, не определяемых ацетилированием [20], поэтому все гидроксильные группы вводятся гидроксильными радикалами. Содержание более активных групп, рассчитанное из этих данных, составило 59 %. Дополнительную информацию по этому вопросу можно получить из величин констант скорости ацетилирования (табл. 2).

Гидроксильные группы в олигобутадиене СКДН-НГ различаются по реакционной способности. Зная константу скорости одного типа (менее активных) гидроксильных групп k_2 , из уравнения начальной скорости:

$$V_0 = (k_1 a_1^0 + k_2 a_2^0) b_0$$

можно найти константу скорости более активных групп k_1 :

$$k_1 = \frac{V_0 / b_0 - k_2 a_2}{a_1}$$

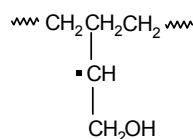
Расчет дает значение $k_1 = 13,03 \cdot 10^{-4}$, что достаточно близко к значению для пропилового спирта. На этом основании мы можем предположить, что в олигомере гидроксильные группы находятся в звеньях близкой структуры. Вероятнее всего, это первичные гидроксильные группы в винильных звеньях,

Таблица 2. Константы скорости ацетилирования гидроксильных групп в олигомерах и некоторых модельных спиртах

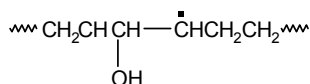
Олигомер (спирт)	Константа скорости $k_2 \cdot 10^4$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Содержание более активных гидроксильных групп, %	Начальная скорость $V_0 \cdot 10^5$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹
ПБН-Г	10,00	>97,6	2,497
СКДН-НГ	4,05	58,9	1,846
Аллиловый	6,68	-	-
Пропиловый	15,62	-	-

**Температура 298 К

образующиеся при атаке гидроксильного радикала на винильную группу:



Менее активные вторичные группы образуются при присоединении гидроксильного радикала в основную цепь:



Новые радикалы далее могут отрывать атом водорода с образованием метиленовой группы или присоединять макрорадикал с образованием разветвления [23].

Таким образом, гидроксирование нефункциональных каучуков МЭ и ПВ дает возможность получать новые функциональные каучуки. Кинетическое ацелирование позволяет дифференцировать гидроксильные группы по реакционной способности и сделать определенные выводы о местоположении этих групп в олигомерах.

Литература

1. Бойко В.П., Ермольчук Л.В., Грищенко В.К., Гусев Ю.К. // Полимер. журн. – 2006. – **28**, № 2. – С. 161–164.
2. Siggia S., Hanna J.G. // *Analyt. Chem.* – 1961. – **33**, No. 7. – P. 896–900.
3. Сиггиа С., Ханна Дж.Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – М.: Химия, 1983. – 672 с.
4. Reilley C.N., Papa L.J. // *Analyt. Chem.* – 1962. – **34**, No. 7. – P. 801–804.
5. Papa L.J., Mark H.B., Reilley C.N. // *Analyt. Chem.* – 1962. – **34**, No. 11. – P. 1513–1514.
6. Willeboordse F., Critchfield F.E. // *Analyt. Chem.* – 1964. – **36**, No. 12. – P. 2270–2274.
7. Hanna G.J., Siggia S. // *J. Polym. Sci.* – 1962. – **56**, No. 164. – P. 297–304.
8. Окунева А.Г., Гуцин С.И., Лебедев В.С. // *Высокомолекуляр. соединения.* – 1969. – **11**, № 6. – С. 1279–1284.
9. Тютюнджан И. П., Шляхтер Р. А., Короткина Д. Ш., Анухтина Н. П. // *Каучук и резина.* – 1977. – № 12. – С. 11–13.
10. Бойко В. П., Грищенко В. К., Яцимирская Т. С. // *Укр. хим. журн.* – 1982. – **48**, № 4. – С. 415–419.
11. Валуев В.И., Шляхтер Р.А., Анухтина Н.П. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* Сер. А. – 1983. – **9**, № 1. – С. 200–205.
12. Williams D.A.R., Dyke R., Malcomson S., Massey S. // *J. Cellular Plast.* – 1983. – Mar/Apr. – P. 121–124.
13. Philippova O.E., Topchieva I.N., Kuchanov S.I., Kuznev A.I. // *J. Macromol. Sci. – Chem.* – 1986. – **23**, No. 10. – P. 1195–1206.
14. Ako M., Kennedy J. P. // *Polym. Bull.* – 1988. – **19**, No. 2. – P. 137–143.
15. Boiko V. P., Grishchenko V. K. // *Acta Polym.* – 1985. – **36**, No. 9. – P. 459–472.
16. Pham Q. T. // *Makromol. Chem.* – 1978. – **179**, № 4. – P. 1011–1023.
17. Бреслер Л.С., Баранцевич Е.Н., Береснева Н.К. и др. // *Высокомолекуляр. соединения.* Сер.А. – 1977. – **19**, № 4. – С. 723–728.
18. Vilar W. D., Menezes S. M. S., Seidl P. R. // *Polym. Bull.* – 1997. – **38**, № 3. – P. 311–318.
19. Burel F., Oulyadi H., Bunel C. // *Int. J. Polym. Analyt. Charact.* – 2000. – **6**, № 1–2. – P. 193–212.
20. Бойко В.П., Дьякова А.Н. // *Полимер. журн.* – 2004. – **26**, № 4. – С. 260–266.
21. Заявка 58-127712 Япония. Способ получения гидроксилсодержащих полимеров. Накагава Т., Ито К. МКИ С 08 F 136/06, С 08 F 4/30. Опубл. 29.07.83.
22. Boutevin G., Ameduri B., Boutevin B., Joubert J.-P. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – Vol. 75. – P. 1655–1666.
23. Бойко В.П. // *Высокомолекуляр. соединения.* Сер.А. – 2005. – **47**, № 12. – С. 2081–2087.

Поступила в редакцию 18 октября 2007 г.

Кінетика ацетилювання гідроксильних груп в олігодієнах, отриманих модифікацією нефункціональних каучуків меркаптоетанолом і пероксидом водню

Л.В. Ермольчук¹, В.П. Бойко¹, В.К. Грищенко¹, Є.В. Лебедєв¹, Ю.К. Гусєв², В.Н. Заборістов³

¹Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Воронезький філіал ФГУП «НИИСК»

3б, вул. Менделєєва, Воронеж, 394014, Росія

³ВАТ «Єфремовський завод синтетичного каучуку»

2, вул. Будівельників, Єфремов Тульської обл., 301840, Росія

Проведено кінетичне ацетилювання гідроксильних груп в олігобутадієнах, модифікованих пероксидом водню і меркаптоетанолом. Визначено вміст гідроксильних груп з різною реакційною здатністю і константи швидкості ацетилювання гідроксильних груп.

Kinetic acetylation of hydroxyl groups in oligodienes, obtained by modification of unfunctional rubbers with mercaptoethanol and hydrogen peroxide

L.V. Ermol'chuk¹, V.P. Boiko¹, V.K. Grishchenko¹, E.V. Lebedev¹, Yu.K. Gusev², V.N. Zaboristov³

¹Institute of Macromolecular Chemistry NAN of Ukraine

48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Voronezh branch of FGUP «NIISK»

3b, Mendeleev str., Voronezh, 394014, Russia

³JSC "Efremov Synthetic Rubber Enterprise"

2, Stroiteley str., Efremov, Toula reg., 301840, Russia

Kinetic acetylation of hydroxyl groups in oligobutadienes obtained by modification with mercaptoethanol and hydrogen peroxide. Contents of the hydroxyl groups with a different reactivities and rate constants of acetylation of hydroxyl groups were determined.