

УДК 66.095.26:678.744

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ БУТИЛАКРИЛАТА
ТИОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ, ИНИЦИИРОВАННОЙ ГИДРОПЕРЕКИСЬЮ
КУМИЛА

Е. И. Калинина, Е. М. Лукина, В. П. Масленников

Смолы на основе акриловых эфиров, синтезированные с применением в качестве телогенов серосодержащих соединений, находят применение как пластификаторы в производстве синтетических каучуков и пластмасс, а также в кожевенной промышленности при обработке поверхности кожи [1, 2]. Ранее нами было изучено взаимодействие гидроперекиси кумила с меркаптанами [3]. В связи с этим определенный интерес представляет изучение некоторых кинетических закономерностей процесса теломеризации эфиров акриловой кислоты меркаптантами, инициированного гидроперекисью кумила.

Экспериментальная часть

Методы получения, очистка и характеристика использованных в настоящем исследовании гидроперекиси кумила (ГПК), дисульфида, тиоэтиленгликоля (ТЭГ) и этилацетата описаны в работе [3]. Бутилакрилат (БА) был очищен от ингибитора перегонкой в вакууме; собирали фракцию с т. кип. 48–49°/20 мм. Полученный продукт содержал 99,7% основного вещества согласно результатам бромометрического анализа [4]. Реакционный сосуд, имеющий λ-образную форму, тщательно продували сухим азотом. В одно колено сосуда помещали раствор БА, а в другое — раствор ТЭГ в этилацетате. Сосуд погружали в терmostat, температура которого поддерживалась в пределах $\pm 0,05^\circ$. По истечении времени, достаточного для установления в смеси заданной температуры (15 мин.), в сосуд вносили навеску ГПК и содержимое его тщательно перемешивали. За ходом реакции следили по убыли концентрации ТЭГ [5] и по расходу БА [6]. После окончания реакции из реакционной массы при понижении давления отгоняли растворитель и непрореагировавшие БА, ТЭГ и ГПК. В дальнейшем выдерживали теломер при разряжении, создаваемом форвакуумным насосом, до тех пор, пока его вес не переставал изменяться. Средний молекулярный вес образовавшегося теломера определяли криоскопическим методом. При этом навеску теломера выбирали таким образом, чтобы полученные бензольные растворы были близки к идеальным.

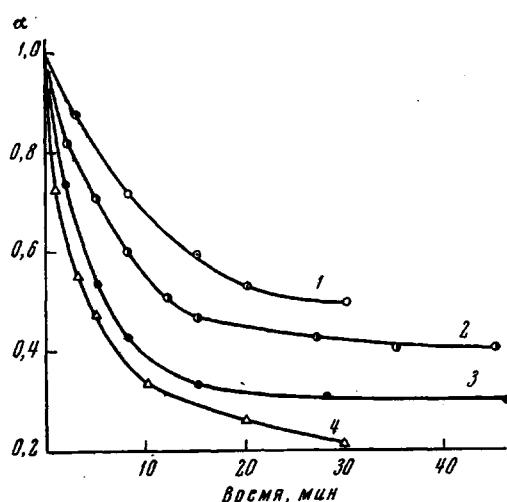


Рис. 1. Влияние температуры на процесс теломеризации БА тиоэтиленгликолем (ТЭГ), инициированной ГПК

$\alpha = c / c_0$, где c_0 — начальная концентрация БА и ТЭГ, c — концентрация тех же компонентов к моменту времени t ; $[ГПК] = 0,04$ моль/л; $[ТЭГ] = 0,15$ моль/л; $(1 - 20^\circ; 2 - 30^\circ; 3, 4 - 40^\circ)$; $[BA]_0$ (моль/л): 1 — 3 — 3; 4 — 2, 3

Результаты исследования и их обсуждение

Изучение теломеризации БА тиоэтиленгликолем, инициированной ГПК, показало, что эта реакция протекает с довольно большой скоростью уже при комнатной температуре. При повышении температуры скорость процесса заметно возрастает (рис. 1). Из наклона прямой, построенной в координатах $\tau_{1/2} - 1/T$ (где $\tau_{1/2}$ — время, в течение которого подвергается пре-

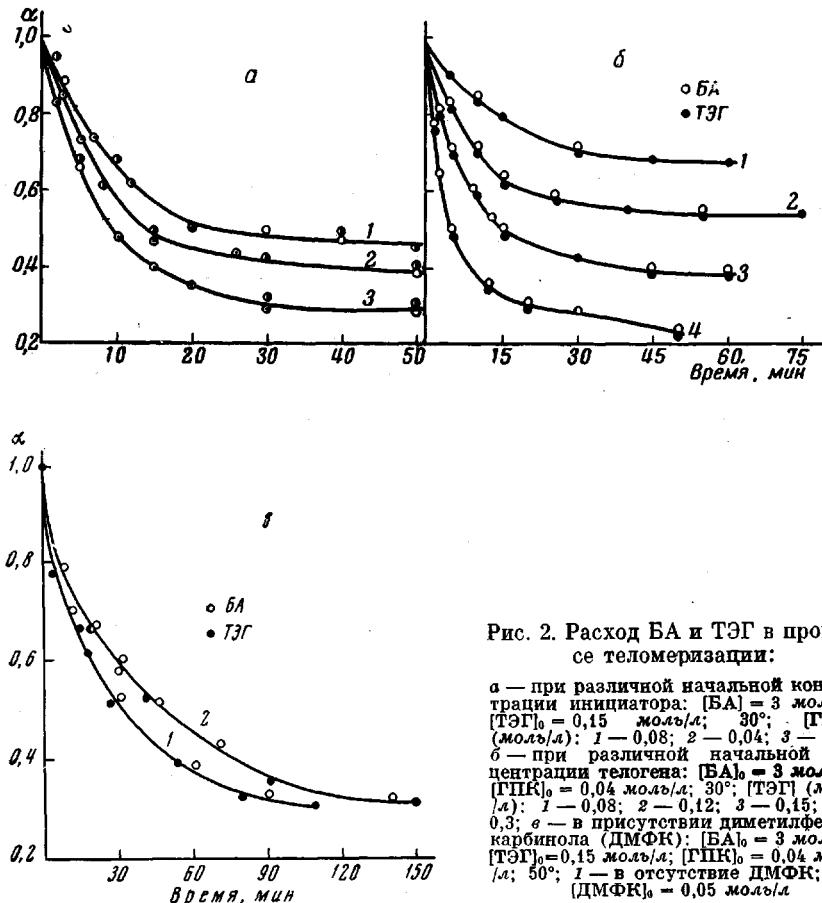


Рис. 2. Расход БА и ТЭГ в процессе теломеризации:

а — при различной начальной концентрации инициатора: $[БА]_0 = 3 \text{ моль/л}$; $[ТЭГ]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$; 30° ; $[ГПК]_0$ (моль/л): 1 — 0,08; 2 — 0,04; 3 — 0,02;
 б — при различной начальной концентрации телогена: $[БА]_0 = 3 \text{ моль/л}$; $[ГПК]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$; 30° ; $[ТЭГ]_0$ (моль/л): 1 — 0,08; 2 — 0,12; 3 — 0,15; 4 — 0,3; в — в присутствии диметилфенилкарбина (ДМФК): $[БА]_0 = 3 \text{ моль/л}$; $[ТЭГ]_0 = 0,15 \text{ моль/л}$; $[ГПК]_0 = 0,04 \text{ моль/л}$; 50° ; 1 — в отсутствие ДМФК; 2 — $[ДМФК]_0 = 0,05 \text{ моль/л}$

вращению половины начального количества телогена), была рассчитана кажущаяся энергия активации процесса, величина которой оказалась равной 11,9 ккал.

Кинетические кривые, полученные при исследовании влияния на скорость процесса начальной концентрации ГПК и ТЭГ, представлены на рис. 2, а и б.

Влияние начальных концентраций инициатора и телогена на величину среднего молекулярного веса образующегося теломера

(50° $[БА] = 3 \text{ моль/л}$)

$[ТЭГ]_0$, моль/л	$[ГПК]_0$, моль/л	Мол. вес	$[ГПК]_0$, моль/л	$[ТЭГ]_0$, моль/л	Мол. вес
0,15	0,02	2460	0,04	0,08	2950
	0,04	2500		0,15	2500
	0,06	2320		0,2	1250
	0,08	2260		0,3	730

Уменьшение скорости теломеризации с ростом начальной концентрации ГПК может быть обусловлено влиянием на этот процесс продуктов реакции ГПК с ТЭГ (рис. 2, в), например диметилфенилкарбинала [7]. Известно также, что первой ступенью образования теломера является реакция между молекулой мономера и радикалом:



Радикал RS^\cdot образуется при окислительно-восстановительном взаимодействии меркаптана с инициатором [8, 9]. При больших количествах перекисного инициатора концентрация радикалов RS^\cdot в системе возрастает. Это в свою очередь приводит к увеличению вероятности реакции отрыва цепи [10]:



Скорость расходования ТЭГ и мономера увеличивается с ростом начальной концентрации ТЭГ. В этом случае существенно возрастает вероятность реакции передачи цепи:



и кроме того, увеличивается вероятность взаимодействия меркаптана с БА [8, 11, 12]



В связи с этим следовало ожидать, что при увеличении начальной концентрации теломера средний молекулярный вес теломера будет уменьшаться. Выполненные нами измерения среднечисленного молекулярного веса продукта теломеризации подтверждают это предположение. Результаты исследования влияния начальных

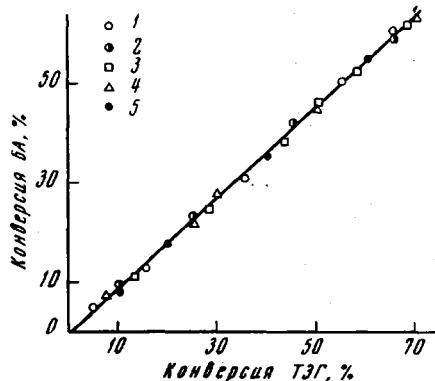


Рис. 3. Зависимость конверсии БА от превращения ТЭГ в процессе теломеризации:

1 — $[ГПК]_0 = 0,02$ моль/л; 2 — $[ГПК]_0 = 0,08$ моль/л; 3 — 30°; 4 — 50°; 5 — 60°

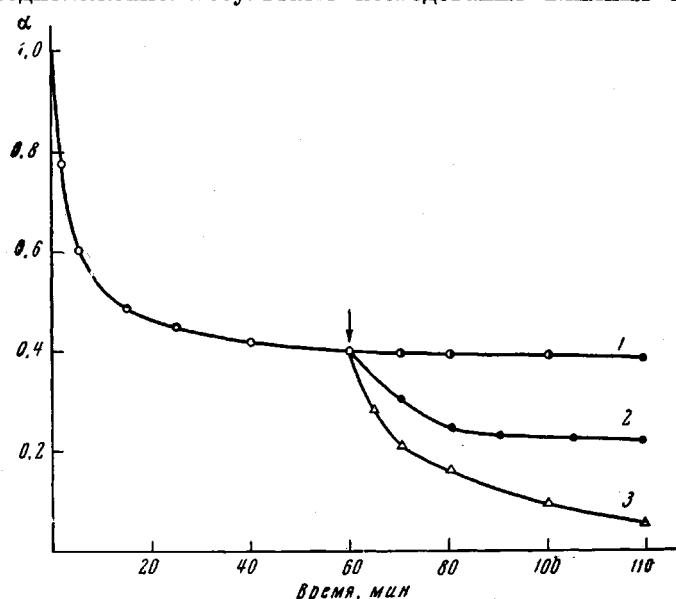


Рис. 4. Влияние различных факторов на процесс превращения мономера в теломер после резкого уменьшения скорости теломеризации:

$[BA]_0 = 3$; $[TEG]_0 = 0,15$; $[ГПК]_0 = 0,04$ моль/л; 30°; 1 — концентрация добавки ГПК 0,04 моль/л; 2 — температура повышена до 40°; 3 — концентрация добавки ТЭГ 0,17 моль/л

концентраций телогена и инициатора на величину среднечисленного молекулярного веса продукта теломеризации приведены в таблице.

Главным фактором, определяющим средний молекулярный вес теломера, является соотношение начальных концентраций мономера и телогена в реакционной смеси.

Заданное соотношение исходных компонентов сохраняется постоянным до глубоких стадий превращения независимо от начальной концентрации инициатора и температуры (рис. 3).

Из кинетических кривых, приведенных на рис. 1 и 2, *a* — *e*, видно, что после резкого замедления скорости расходования ТЭГ и БА их концентрация в реакционной смеси была еще достаточно высокой.

С целью увеличения конверсии мономера в теломер было исследовано влияние температуры, а также добавок ТЭГ и ГПК на конверсию БА после резкого замедления реакции (рис. 4). Было установлено, что добавка ГПК практически не изменяет скорость теломеризации; дополнительное количество телогена увеличивает скорость процесса. Однако в этом случае образуется теломер с более низким молекулярным весом. Наиболее благоприятно на увеличении скорости процесса после резкого замедления расходования БА и ТЭГ оказывается повышение температуры. При этом происходит не только увеличение скорости реакции, но и молекулярный вес теломера сохраняется в желаемых пределах.

Выводы

1. Исследовано влияние начальной концентрации реагирующих веществ и температуры на скорость процесса теломеризации бутилакрилата тиоэтиленгликолем, инициированной гидроперекисью кумила.
2. Криоскопическим методом измерены средние молекулярные веса теломеров, полученных в различных условиях.

Поступила в редакцию
29 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Jacobson, Chem. Abstrs., 34, 5968, 1940.
2. И. М. Лихтерова, Е. И. Калинина, Е. М. Лукина, Авторск. свид. 188007, 1964; Бюлл. изобретений, 1966 г., № 21.
3. Е. И. Калинина Е. М. Лукина, В. П. Масленников, Труды по химии и химической технологии (г. Горький), вып. 2, 1967, стр. 190.
4. Ф. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965, стр. 132.
5. B. Saville, Analyst, 86, 28, 1961.
6. Губен-Вейль, Методы органической химии, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 402.
8. Г. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, 1967, стр. 14.
9. M. S. Kharash, C. F. Fuchs, J. Organ. Chem., 97, 13, 1948.
10. W. J. Dale, J. K. Miller, J. Polymer Sci., 5, 669, 1950.
11. C. Maviel, J. Amer. Chem. Soc., 70, 993, 1948.
12. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева, Е. И. Чуковская, Б. А. Энглин, Успехи химии полимеров, изд-во «Химия», 1966, стр. 138.

TELOMERIZATION OF BUTYLACRYLATE IN PRESENCE OF THIOETHYLENEGLYCOLE INITIATED WITH CUMENE HYDROPEROXIDE

E. I. Kalinina, E. M. Lukina, V. P. Maslennikov

Summary

Rate of butylacrylate telomerization in presence of thioethyleneglycole initiated with cumene hydroperoxide is increased with telogen concentration and temperature and decreased with initiator concentration. The apparent activation energy is 11,9, kcal./mole. Average molecular weight of the telomer is determined mainly by ratio monomer-telogen and does not depend on conversion and reaction conditions.