

УДК 541.(64+57)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ
ОЛИГООКСИЭТИЛЕНУРЕТАНМЕТАКРИЛАТОВ И ОЗОНА
С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ**

**З. Г. Земскова, С. Д. Разумовский, Н. Г. Матвеева,
Д. М. Лисицын, А. А. Берлин**

В основу большинства химических методов количественного определения двойных углерод-углеродных связей положена их способность присоединять галогены, галогенводороды, соли ртути и другие соединения [1—4].

Легкость и полнота их присоединения определяются положением двойной связи и характером заместителей.

Наиболее простыми в оформлении и достаточно надежными методами определения неопределенных я являются методы галогенирования (бронирование, иодирование). Однако присоединение галогена в двойным связям часто сопровождается реакциями замещения и окисления, что усложняет определение ненасыщенности или делает метод галогенирования вообще неприменимым для этой цели [4].

С такими трудностями нам пришлось столкнуться при попытках количественного определения концевых метакрилатных двойных связей в олигооксизтиленуретанметакриатах методами бромирования (по Кауфману, Мак-Иллинею и др.). Во всех случаях при определении двойных связей в этих соединениях наблюдалось завышенное значение бромного числа и плохая воспроизводимость результатов.

Для количественного определения метакрилатных групп в α,ω -бис-(метакрилоксиэтилкарбомат-толуилинкарбаминовых) эфирах олигоэтиленгликолов общей формулы $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{X}$, где $\text{X}=\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$, а $n=1-340$,



был использован метод озонирования со спектрофотометрической регистрацией концентрации озона [5].

Высокая скорость присоединения озона по двойным связям, большая селективность, автоматическая запись расхода озона, с одной стороны, а также возможность непосредственной регистрации изменения оптической плотности при $\lambda = 254 \text{ мкм}$ в процессе взаимодействия озона с исследуемым веществом — с другой — делают метод озонирования весьма перспективным как для количественного определения двойных связей, так и для кинетических исследований.

Данная работа посвящена оценке количественного определения концевых двойных связей α,ω -бис-(метакрилоксиэтилкарбомат-4-толуилин-2-карбаминовых) эфиров олигоэтиленгликолов (ОУМ) различного молекулярного веса в интервале 600—15 000 методом озонирования и изучению кинетики этого процесса.

Экспериментальная часть

Исходные ОУМ были синтезированы взаимодействием соответствующих гликолов с избытком 4-(метакрилоксиэтилкарбомат)толуилин-2-изоцианата [6]. Полученные карбаминовые производные охарактеризованы по элементарному составу и ИК-спектроскопически. Молекулярный вес этих продуктов определен методом измерения тепловых эффектов конденсации (ИТЭК) [7]; растворитель — хлороформ.

Раствор испытуемого образца ОУМ концентрации $(1,0-2,0) \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ в количестве 5 мл помещали в реактор барботажного типа с пористым дном, газоотводная трубка которого соединена со спектрофотометром для определения концентрации озона на выходе из реактора. Смесь озона с кислородом необходимой концентрации подавали в реактор.

Предварительно по оптической плотности определяли начальную концентрацию озона в смеси. Об окончании реакции судили по достижении концентрации озона на выходе из реактора, равной исходной концентрации.

Количество израсходованного озона определяли по площади под кривой изменения оптической плотности во времени (заштриховано на рис. 1). Эта площадь эквивалентна количеству двойных связей в исследуемом образце. При соответствующем выборе масштаба и величины дозируемой пробы площадь можно заменить расстоя-

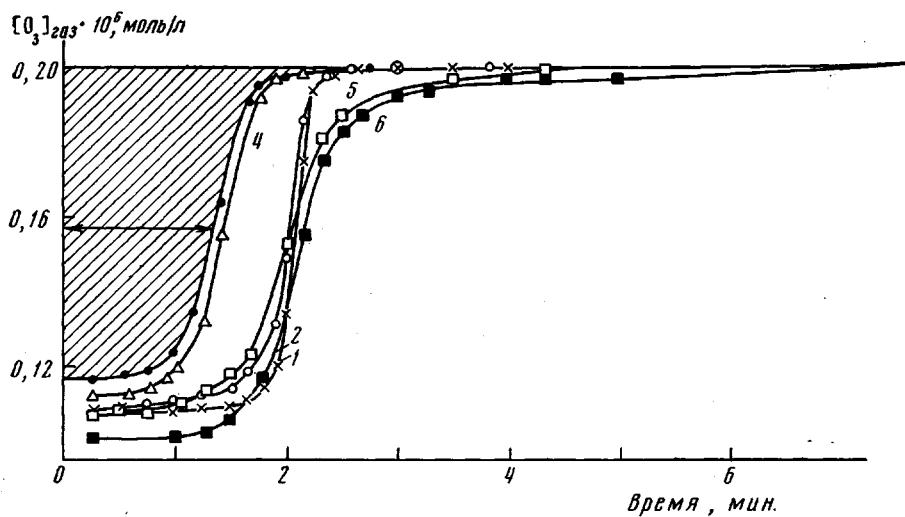


Рис. 1. Зависимость концентрации озона в газе на выходе из реактора от продолжительности реакции. $[O_3]_0 = (1,4-1,1) \cdot 10^{-3}$ моль/л:

1 — МЭГ; 2 — ОУМ-02; 3 — ОУМ-62; 4 — ОУМ-600; 5 — ОУМ-2000; 6 — ОУМ-15 000

нием от оси $[O_3]_{\text{газ}}$ до середины высоты подъема концентрации озона (ширины). Прибор калибровали по монометакриловому эфиру этиленгликоля (МЭГ) (рис. 2).

Кинетику озонирования изучали по изменению оптической плотности озон-кислородной смеси на выходе из реактора в процессе взаимодействия исследуемого образца с озоном по методике [8].

Были найдены константы скорости присоединения озона к двойным связям исследованных объектов и константы скорости окисления эфирных групп (последние по разности оптической плотности на входе в реактор и выходе из него после завершения реакции присоединения к связям $C=C$).

Константы скорости реакций присоединения озона к двойным связям рассчитывали по формуле

$$k_1 = \frac{w([O_3]_0 - [O_3]_{\text{газ}})}{\alpha[C=C][O_3]_{\text{газ}}} = \frac{w(D_0 - D_{\text{газ}})}{\alpha[C=C]D_{\text{газ}}},$$

где w — удельная скорость подачи газовой смеси, л/сек·л раствора $[O_3]$ и $[O_3]_{\text{газ}}$ — начальная и конечная концентрация озона; D_0 и $D_{\text{газ}}$ — начальная и конечная оптическая плотность; $[C=C]$ — концентрация двойных связей, моль/л; α — коэффициент Генри, равный 1,7.

При расчете константы скорости окисления в эту формулу подставляли концентрацию наиболее легко окисляющихся групп в исследуемом веществе (эфирных).

Обсуждение результатов

Известно, что двойные концевые связи с большой скоростью и количественно реагируют с озоном.

Скорость присоединения озона к двойной связи значительно выше скорости сопутствующей реакции окисления [9]. Различные скорости этих процессов позволяют разделить и количественно оценить оба процесса при их совместном протекании (рис. 1). Это особенно важно, поскольку исследованные объекты — олигооксиэтilenуретанметакрилаты различного молекулярного веса — содержат кроме концевых двойных связей другие группы (в частности эфирные), способные реагировать с озоном, а соотношение двойных связей и эфирных групп изменяется в зависимости от молекулярного веса.

Как видно из рис. 1, характер кривых меняется с изменением молекулярного веса исследуемого образца. В начале реакции озон полностью расходуется на взаимодействие с непредельными группами, затем отмечается появление озона в газовой смеси на выходе из реактора, и через некоторое время концентрация озона на вы-

ходе достигает начальной концентрации или некоторой предельной величины и долгое время остается постоянной.

Кривая 1 характеризует поглощение озона МЭГ, являющимся в данном случае стандартом. Кривые поглощения озона, соответствующие олигомерам небольшого молекулярного веса, быстро достигают исходной концентрации озона (кривые 1—4). С увеличением молекулярного веса образца продолжительность достижения начальной концентрации озона на выходе возрастает (кривые 5, 6). Изменение формы кривых (удаление от вертикали хвостовой части) связано с протеканием более медленного процесса — окисления эфирных групп.

По ширине полученных площадей на рис. 1 были определены концентрации метакрильных групп в испытанных образцах, на основании которых рассчитаны молекулярные веса олигомеров. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения молекулярных весов ОУМ, найденных методами озонирования и ИТЭК

Шифр олигомера ОУМ	Молекулярный вес			Шифр олигомера ОУМ	Молекулярный вес			Шифр олигомера ОУМ	
	вычис-лено	озониро-вание	ИТЭК		вычис-лено	озониро-вание	ИТЭК		
62	670	660	659	1,3	1 500	2 100	1 950	2 250	4,1
150	750	750	690	3,1	2 000	2 600	2 510	2 440	3,7
282	890	860	840	2,9	3 000	3 600	3 700	3 960	-0,5
400	1 000	970	990	3,3	6 000	6 600	7 260	6 320	-5,2
600	1 200	1 100	1 250	-0,9	15 000	15 600	14 900	16 600	4,5
1 000	1 600	1 580	1 600	2,8					

Таблица 2

Значения констант скоростей реакций присоединения и окисления

Шифр олиго-мера ОУМ	<i>M</i> (рас-считан-ный)	$k_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	k_2 , л/моль·сек	Шифр олиго-мера ОУМ	<i>M</i> (рас-считан-ный)	$k_1 \cdot 10^{-3}$, л/моль·сек	k_2 , л/моль·сек
МЭГ	130	8,36	—	ОУМ-600	1 200	8,15	0,694
ОУМ-02 *	434	7,58	—	ОУМ-2000	2 600	9,13	0,372
ОУМ-62	670	7,51	—	ОУМ-15000	15 600	11,68	0,193

* Толуилен-2,4-диметакрилоксистилкарбамат.

Как видно из табл. 1, молекулярные веса олигомеров, найденные по содержанию метакрильных групп и определенные физическим методом (измерением тепловых эффектов конденсации), находятся в хорошем согласии. Ошибка определения составляет $\pm 3\%$.

Были рассчитаны константы скорости присоединения озона к связям $C=C$ метакрильных групп k_1 и константы реакции окисления ОУМ — k_2 (табл. 2).

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что константы скорости присоединения озона к метакрильным двойным связям равны $(8-10) \cdot 10^3$ л/моль·сек и практически не зависят от молекулярного веса.

Константы k_2 являются эффективными константами скоростей реакций окисления различных групп, входящих в состав олигомеров (преимущественно эфирных как наиболее реакционноспособных). Изменение значений констант k_2 с увеличением молекулярного веса отражает, по-видимому, соотношение различных группировок, способных к окислению в зависимости от величины молекулярного веса.

Сопоставление констант k_1 и k_2 показывает, что реакции присоединения озона протекают в 1000 раз быстрее, чем реакции окисления.

От соотношения k_1/k_2 зависит важнейший параметр метода — селективность S , которую можно определить как отношение расхода реагента на основное направление реакции к сумме основного и побочных:

$$S = \frac{A_{\text{осн}} \cdot 100\%}{A_{\text{осн}} + A_{\text{поб}}} = \frac{k_1 [C=C]}{k_1 [C=C] + k_2 [\text{эф}]} \cdot 100\%,$$

где $[C=C]$ — концентрация двойных связей, $[\text{эф}]$ — эфирных групп.

Этот несложный расчет показывает, что селективность метода весьма высока (98—99%). Отсутствие аналогичных расчетов для других методов не позволяет сравнить найденное значение, но можно полагать, что оно гораздо выше.

Существенным является также оценка молекулярных весов, до которых возможно спектрофотометрическое наблюдение присоединения озона к связям C=C на фоне реакции окисления (чувствительность).

Разница в скоростях отчетливо видна, если скорость присоединения больше скорости окисления в ~10 раз и более. Исходя из этого условия, можно определить максимальное число эфирных групп n_{\max} в молекуле или максимальный молекулярный вес M_{\max}

$$n_{\max} = \frac{2k_1[C=C]}{10k_2[\text{эф}]}$$

Вычисленное из этого условия M_{\max} равно $1,7 \cdot 10^5$. Это значение свидетельствует о том, что чувствительность метода выше обычных методов даже в более благоприятных случаях, например при определении непредельности в бутилкаучуках иодометрическим методом [10] (в >10 раз).

Выводы

- Предложена методика количественного определения метакрилатных групп в α,ω -бис-(метакрилоксиэтилкарбамат-4-толуилен-2-карбаминовых) эфирах этиленглиоля.
- Определены константы скорости реакции озона с двойными связями и с насыщенными участками макромолекулы.
- Исходя из значений констант, оценены селективность метода и максимальный молекулярный вес исследуемого полимера, при котором еще возможно определять концевые двойные связи в макромолекуле.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 III 1971

ЛИТЕРАТУРА

- H. P. Kaufman, Z. Untersuch. Lebensm., 51, 3, 1926.
- R. G. Rowe, C. C. Furnas, H. Bliss, Analyt. Chem., 16, 371, 1944.
- F. E. Critchfield, G. Z. Funk, J. B. Johnson, Analyt. Chem., 28, 76, 1958.
- Ф. Е. Критч菲尔д, Анализ основных функциональных групп в органических соединениях, изд-во «Мир», 1965, стр. 145.
- С. Д. Разумовский, Е. М. Бражников, Д. М. Лисицын, А. Н. Саломеев, Е. К. Руссиян, Н. М. Чирков, В. В. Пебалк, Авт. свид. 57125, 1968; Бюлл. изобретений 1969, № 35.
- З. Г. Земскова, Н. Г. Матвеева, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., в печати.
- Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
- С. Д. Разумовский, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 335.
- А. И. Якубчик, Н. Г. Касаткина, Ж. общ. химии, 26, 699, 1956.
- J. S. Unger, G. A. Lutz, Rubber Chem. and Technol., 34, 76, 1961.

INVESTIGATION OF THE REACTION BETWEEN OLIGOXYETHYLENE-URETHANE DIMETHACRYLATES AND OZONE FOR DETERMINATION OF THE DOUBLE BONDS

Z. G. Zemskova, S. D. Razumovskii, N. G. Matveeva,
D. M. Lisitsyn, A. A. Berlin

Summary

The reaction kinetics between ozone and oligooxyethylene-urethane dimethacrylates of different molecular weight have been studied and the reaction rate constants of ozone with a double bond and with saturated fragments of macrochains have been calculated. It is shown that the addition reaction of ozone to the double bond proceeds 1000 times faster than the oxidation reaction. From the methacrylic groups concentration determined by ozonation, the molecular weights of oligomers have been calculated and found to be in good agreement with the values obtained by other methods. The results of the investigation demonstrate a high selectivity and sensitivity of the method.