

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1968

УДК 678.762:678.01:54

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ МОДИФИКАЦИИ *цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА β -НАФТИЛАМИНОМ

B. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Г. Н. Маевши

Изучение химических превращений высокомолекулярных соединений занимает важное место в химии полимеров не только потому, что реакции высокомолекулярных веществ имеют ряд специфических особенностей по сравнению с реакциями низкомолекулярных соединений, но и потому, что метод химической модификации часто является единственным путем получения полимеров с данными свойствами [1].

В данной работе исследовалась реакция эпоксидированного *цис*-1,4-полибутадиена с β -нафтиламином. В результате этого исследования мы впервые получили эффективные высокомолекулярные антиоксиданты, не описанные до сих пор в литературе. Лишь недавно появился американский патент [2], описывающий синтез полимерных антиоксидантов алкилированием фенолов полимерами бутадиена и изопрена с молекулярным весом 1000—16 000. Поскольку полимерные антиоксиданты имеют ряд существенных преимуществ по сравнению с обычно применяемыми низкомолекулярными антиоксидантами, изучение реакций их получения представляет большой интерес.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Использовали *цис*-1,4-полибутадиен (каучук марки СКД) с молекулярным весом 250 000. Каучук очищали от антиоксидантов (N -фенил- β -нафтиламина и N,N' -дифенил- α -фенилендиамина) экстракцией смесью метилэтилкетон — спирт (3 : 1) и двукратным пересаждением из толуольного раствора метиловым спиртом. Такая обработка обеспечивает полное удаление антиоксидантов из полимера [3]. Все операции по очистке каучука СКД проводили в аргоне. Очищенный *цис*-1,4-полибутадиен имел элементарный состав, близкий к рассчитанному, и непредельность, равную 98%. Содержание 1,2-звеньев, вычисленное из ИК-спектров поглощения, составляло 3,4%, содержание 1,4-транс-звеньев — 3,0%.

β -Нафтиламин. Продажный β -нафтиламин (β -НА) очищали двукратной перекристаллизацией из разбавленного спирта. Высущенный β -НА был охарактеризован по элементарному составу, температуре плавления (109,8°) и спектрам поглощения в ИК- и УФ-областях (рис. 1 и 2); по литературным данным т. пл. 110,0° [4]

Найдено, %: C 84,27; H 6,05; N 9,71.
C₁₀H₉N. Вычислено, %: C 83,92; H 6,29; N 9,79.

Эпоксидирование *цис*-1,4-полибутадиена проводили 0,2 н. раствором гидроперекиси бензоила в хлороформе при 0° в течение 6—7 час. при периодическом перемешивании раствора. Концентрация полимера в растворе в CHCl₃ — 2%. Для получения степени эпоксидирования, равной 2—10%, брали точно рассчитанное количество гидроперекиси бензоила. После окончания реакции эпоксидированный каучук осаждали спиртом и высушивали в вакууме (1—2 мм). Определение эпоксидных групп в эпоксиполибутадиене (ЭСКД) проводили по методике с использованием раствора соляной кислоты в диоксане [5].

Реакцию модификации ЭСКД β -нафтиламином проводили в запаянных ампулах в аргоне в присутствии фенола в качестве катализатора (0,1—1,0 моля по отношению к взятому β -НА). В качестве растворителя использовали толуол; концентрация рас-

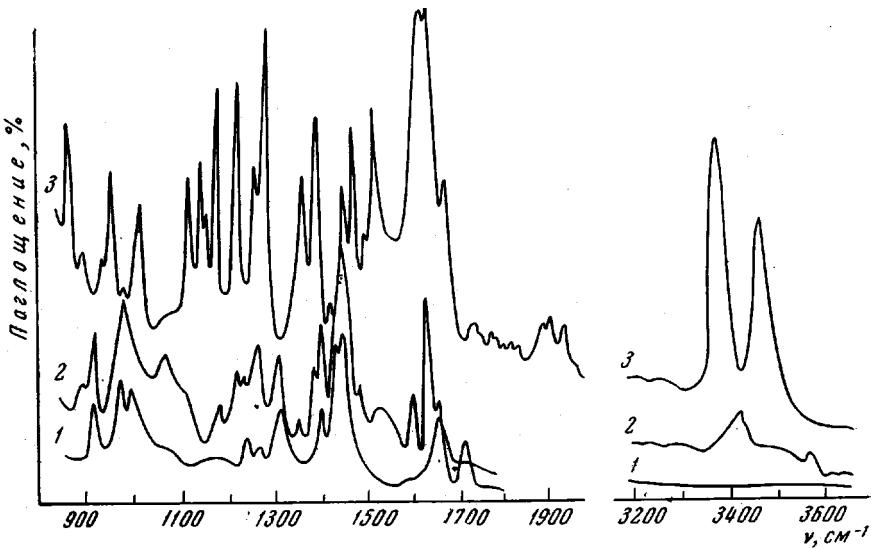


Рис. 1. ИК-спектры цис-1, 4-полибутадиена (1), ВАО-2 (2) и β -НА (3) в CCl_4

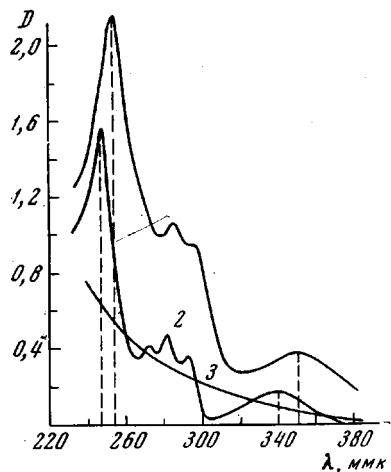


Рис. 2

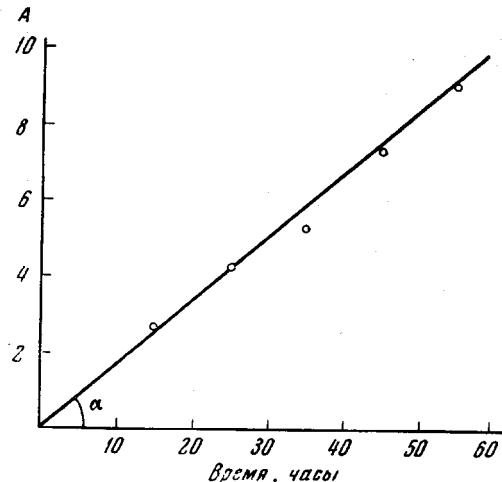


Рис. 3

Рис. 2. УФ-спектры ВАО-2 (1 — верхняя кривая), β -НА (2) и цис-1,4-полибутадиена (3) в диоксане

$$\text{Рис. 3. Зависимость } t = \frac{1}{k} \frac{2,302}{c(b-a)} \cdot \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \text{ для реакции модификации ЭСКД} \\ \beta\text{-нафтиламином при } 160^\circ \text{ (} k = 4,65 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1} \text{). } A = \frac{2,302}{c(b-a)} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$$

твora ЭСКД — 2—4%. Температуру реакции варьировали в пределах 100—250°, продолжительность реакции — от 10 до 50 час. β -НА применяли в 4-кратном избытке к содержанию этоксигрупп в ЭСКД. После окончания реакции ампулы вскрывали, продукт модификации дважды переосаждали спиртом из толуольного раствора, затем экстрагировали смесью метилэтилкетон — спирт (3 : 1) в аппарате Сокслета в течение 6—8 час. Как уже отмечалось выше, такая обработка полимера обеспечивает полное удаление непрореагированного β -НА.

Полученный высокомолекулярный антиоксидант (в дальнейшем обозначаемый ВАО-2) высушивали до постоянного веса при 4—2 мм. ИК-спектры образцов (рис. 1) снимали на приборе UR-10 в растворе в CCl_4 ; УФ-спектры (рис. 2) снимали на приборе СФД-2 в диоксане, очищенном от гидроперекисей, с использованием кварцевых кювет толщиной 1 см. Количественное определение содержания химически связанного β -НА в НАО-2 проводили спектрофотометрическим способом по разработанной

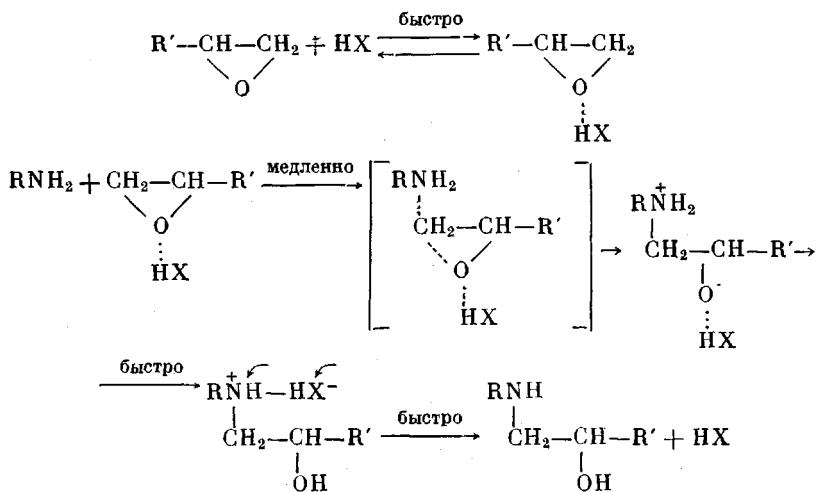
яами методике [6]. Для вычисления результатов использовали формулу

$$\%_{\text{вес.}}^{\text{A}} = \frac{(D - D_n)}{\alpha_{\text{макс}}^{\text{A}} c_n} \cdot 100,$$

где $\%_{\text{вес.}}^{\text{A}}$ — содержание β -НА в ВАО-2, вес.%; $\alpha_{\text{макс}}^{\text{A}}$ — удельный коэффициент поглощения химически связанного β -НА в ВАО-2, определенный из результатов элементарного анализа на азот и УФ-спектров поглощения при $\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ мкм}$; D — измеренная оптическая плотность раствора ВАО-2 в диоксане при $\lambda_{\text{макс}} = 350 \text{ мкм}$; D_n — поправка на фоновое поглощение полибутадиена при $\lambda = 350 \text{ мкм}$; c_n — концентрация раствора ВАО-2 в диоксане, г/л.

Результаты и их обсуждение

Из литературных данных известно, что α -окиси легко реагируют с аминами в присутствии катализаторов [7]. Реакция протекает по следующему механизму [8]:



Скорость реакции существенно зависит от характера замещения эпокиси, основности аминов, природы катализатора и растворителя. Эпоксидные смолы, имеющие внешнюю эпоксидную группу, легко отверждаются алифатическими аминами при комнатной температуре. Внутренние эпоксидные группы (например, окись 2-метил-пентена-2) очень медленно реагируют с первичными аминами и вообще не реагируют с более стерически затрудненными вторичными и третичными аминами [9]. Поскольку ароматические амины в силу своей меньшей основности реагируют с эпокисями значительно медленнее, чем алифатические, следовало ожидать, что реакция модификации ЭСКД β -нафтиламином будет протекать с заметной скоростью при довольно жестких условиях. Мы исследовали реакцию β -НА с ЭСКД при температурах от 100 до 250° (табл. 1). Из приведенных результатов видно, что даже при 140—160° реакция протекает довольно медленно.

Эти результаты находятся в соответствии с литературными данными [10] о том, что для структурирования эпоксидированного полибутадиена и натурального каучука этилендиамином в присутствии фенола в качестве катализатора необходимо длительное нагревание (около 50 час.) при 140°. При этом следует отметить, что для структурирования совсем не обязательно количественное использование эпоксидных групп; достаточно образования лишь нескольких поперечных связей между макромолекулами. При повышении температуры реакции глубина превращения возрастает. Однако при высоких температурах (200—250°) происходит деструкция эпоксидированного каучука, что затрудняет выделение и очистку продуктов

реакции, а также повышается вероятность взаимодействия эпоксидных групп с гидроксильными и катализатором (фенолом), что для нас является нежелательным.

В качестве катализаторов реакции аминов с эпоксиоединениями могут применяться различные вещества — вода, спирты, кислоты, фенолы. Особенно эффективными катализаторами оказались карбоновые кислоты и фенол. Однако применение фенола предпочтительнее, так как кислоты могут образовывать соли с основными аминами или ацетилировать их, что приводит к нерациональному расходу и аминов, и катализаторов.

Таблица 1

Влияние температуры на глубину реакции β -НА с ЭСКД
(Продолжительность реакции 30 час., катализатор — фенол (0,1 моля))

Температура, °C	Содержание эпоксигрупп в ЭСКД, %	Содержание β -НА в ВАО-2, вес. %	Количество звеньев каучука, содержащих β -НА, %	Глубина превращения эпоксигрупп, %
100	6,5	0,5	0,17	2,6
120	10,0	1,1	0,37	3,7
140	16,5	2,8	1,10	6,7
160	19,0	4,7	1,90	10,0
180	6,5	3,0	1,20	18,4
200	4,5	3,1	1,20	26,7
250	4,5	5,5	2,30	51,1

Кинетика реакции аминов с эпоксиоединениями описывается в общем случае уравнением [7]

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(b - x)(kc + k'x), \quad (1)$$

где a — концентрация эпоксидных групп; b — концентрация амина; c — концентрация катализатора; x — концентрация эпоксидных групп, прореагировавших за время t ; k — константа скорости реакции, ускоряемой катализатором (фенолом); k' — константа скорости реакции, ускоряемой образовавшимися гидроксильными группами.

В том случае, когда $kc \gg k'x$, катализом за счет образовавшихся гидроксильных групп можно пренебречь, и уравнение принимает вид

$$\frac{dx}{dt} = kc(a - x)(b - x). \quad (2)$$

Мы исследовали влияние продолжительности нагревания на глубину реакции β -НА с ЭСКД при 160° (табл. 2).

Таблица 2

Влияние продолжительности реакции на глубину реакции β -НА с ЭСКД
(160° , 0,5 моля фенола, содержание эпоксизвеньев в ЭСКД — 16,5)

Продолжительность реакции, часы	Определено содержание β -НА в ВАО-2, вес. %	Количество звеньев каучука, содержащих β -НА, %	Глубина превращения эпоксигрупп, %
15	2,80	1,14	6,9
25	4,30	1,77	10,7
35	5,10	2,13	12,9
45	7,30	3,00	18,1
55	8,50	3,55	21,5

Анализ этих результатов показывает, что данная реакция протекает в соответствии с кинетическим уравнением (2). На рис. 3 представлена зависимость

$$t = \frac{1}{k} \cdot \frac{2,302}{c(b-a)} \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}. \quad (3)$$

Константа скорости реакции k при 160° , вычисленная как тангенс угла наклона этой прямой, равна $4,65 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Увеличение концентрации катализатора (фенола) приводит к значительному возрастанию скорости реакции (табл. 3), что также находится в соответствии с уравнением (2).

Таблица 3

Влияние количества катализатора на глубину реакции β -НА с ЭСКД

(160° , продолжительность реакции 30 час., содержание эпоксигрупп в ЭСКД — 16,5%)

Количество фенола, моли моль β -НА	Определено содержание β -НА в ВАО-2, вес. %	Количество звеньев каучука, содержащих β -НА, %	Глубина превращения эпоксигрупп, %
0,0	1,25	0,50	3,0
0,1	1,64	0,66	4,0
0,3	3,00	1,20	7,3
0,5	5,10	2,13	12,9
0,7	5,70	2,40	14,6
1,0	8,10	3,47	21,0

Таблица 4

Влияние увеличения отношения β -НА : эпоксись на глубину превращения эпоксидных групп

(160° , продолжительность реакции 45 час., содержание эпоксигрупп в ЭСКД — 10%, количество фенола — 3 моля/моль эпоксидных групп)

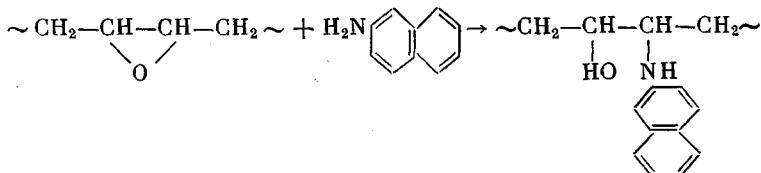
Мольное отношение β -НА : эпоксись	Концентрация раствора ЭСКД, %	Определено содержание β -НА, вес. %	Количество звеньев каучука, содержащих β -НА, %	Глубина реакции, %
1,0	2	0,72	0,28	2,8
1,0	4	3,10	1,20	12,0
2,0	2	1,28	0,50	5,0
3,0	2	2,50	0,97	9,7
3,0	4	5,90	2,43	24,3
5,0	2	3,00	1,30	13,0

Мы исследовали также влияние избытка β -НА на увеличение глубины превращения эпоксидных групп (табл. 4).

Как видно из этой таблицы, очень сильный эффект на увеличение глубины превращения эпоксидных групп оказало увеличение концентрации раствора ЭСКД с 2 до 4% в толуоле при сохранении мольных отношений амин : эпоксись и фенол : эпоксись, т. е. при одновременном увеличении объемных концентраций эпоксиси, фенола и β -НА в 2 раза. Расчеты показали, что данные табл. 3 и 4 удовлетворительно соответствуют кинетическому уравнению (2). Константа скорости реакции, вычисленная из табл. 3 и 4 по уравнению (3), оказалась равной $4,9 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$, что практически совпадает со значением константы скорости, найденной из рис. 1 ($4,65 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$).

Для доказательства факта присоединения β -НА к ЭСКД мы использовали спектры поглощения модифицированных образцов в ИК- и УФ-областях (рис. 1 и 2).

Реакция β -НА с эпоксигруппами каучука протекает по следующей схеме:



В результате этой реакции происходит N-оксиалкилирование β -НА и первичная аминогруппа превращается во вторичную. Соответственно этому в ИК-спектрах поглощения (рис. 1) вместо двух полос поглощения для β -НА (3398 и 3485 см^{-1}), соответствующих симметричным и асимметричным колебаниям первичной аминогруппы, обнаруживается только одна полоса поглощения при 3430 см^{-1} . Эти результаты соответствуют имеющимся в литературе данным [11] о ИК-спектрах поглощения первичных и вторичных ароматических аминов и служат надежным подтверждением превращения первичной аминогруппы во вторичную. В ИК-спектрах каучуков, модифицированных β -НА, обнаружен также ряд наиболее сильных полос поглощения, характерных для спектра чистого β -НА: 1632 и 1520 см^{-1} (колебания бензольного ядра), 1610 см^{-1} (деформационные колебания NH).

В УФ-спектрах модифицированных образцов каучука (рис. 2) наблюдается сдвиг максимумов поглощения в длинноволновую область примерно на 5 — 10 мкм по сравнению с соответствующими максимумами для β -НА, что также подтверждает факт N-алкилирования β -НА макромолекулами ЭСКД [12].

Проведенные предварительные испытания показали, что продукты модификации ЭСКД β -нафтиламином устойчивы к окислению кислородом при повышенных температурах. Их эффективность как высокомолекулярных антиоксидантов при окислении образцов каучука кислородом при 130° оказалась равной эффективности смеси антиоксидантов неозон Д + ДФФД, которая является в настоящее время общепринятой для стабилизации каучуков регулярного строения.

Наряду с этим ВАО-2, в противоположность низкомолекулярным антиоксидантам, не улетучивается из каучуков при их эксплуатации при повышенных температурах, не вымывается водой и другими растворителями, хорошо смешивается с полимерами и сополимерами бутадиена и изопропена, что имеет следствием отсутствие явления «выщветания» антиоксидантов. Эти преимущества полимерных антиоксидантов позволяют значительно увеличить срок эксплуатации резиновых изделий. Более подробно результаты испытаний синтезированных нами высокомолекулярных антиоксидантов будут изложены в следующих сообщениях.

Выводы

1. Впервые синтезированы высокомолекулярные антиоксиданты модификацией *цис*-1,4-полибутадиена β -нафтиламином.
2. Изучено влияние температуры, продолжительности нагревания и концентрации реагентов и катализатора на глубину реакции β -нафтиламина с эпоксидированным полибутадиеном. Установлено, что реакция β -нафтиламина с эпоксидированным полибутадиеном в области изученных условий эксперимента удовлетворительно подчиняется уравнению реакции второго порядка.
3. На основании УФ- и ИК-спектров поглощения доказан факт присоединения β -нафтиламина к эпоксидированному полибутадиену.

4. Предварительные испытания показали высокую эффективность продуктов модификации *cis*-1,4-полибутадиена β -нафтиламином при применении их в качестве высокомолекулярных антиоксидантов.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
18 XI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 7, 147, 1962.
2. Пат. США 3177166, 1965, РЖХим 22c367, № 22, 1966.
3. A. Fiorenza, G. Bonomi, R. Piacentini, Rubber and Chem. Techn., 36 (4), 1119, 1963.
4. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl., 2. Ergänzungswerk, XII, s. 740, Berlin, 1950.
5. J. Mitchell, I. M. Kolthoff, E. S. Roskauer, A. Weissberger, Organic Analysis, v. 1, p. 129, 1953.
6. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Вестн. ЛГУ, серия физ. и хим., 22, 141, 1967.
7. К. А. Красуский, Исследование реакций аммиака и аминов с органическими окисами, Киев, 1911.
8. J. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
9. T. Colchough, J. I. Cuneen, C. G. Moore, Tetrahedron, 15, 187, 1961.
10. T. Colchough, Trans. Inst. Rubber Ind., 38/1, T11—T15, 1962.
11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Н. И. Кудряшова, Н. В. Хромов-Борисов, Ж. органич. химии, 2, 578, 1966.

MODIFICATION OF *cis*-1,4-POLYBUTADIENE WITH β -NAPHTYLAMINE

V. P. Kirpichev, A. I. Yakubchik, G. N. Maglysh

Summary

Modification of priorely epoxidated *cis*-1,4-polybutadiene (ESKD) with β -naphthylamine has been studied. Reaction is carried out in sealed ampules in toluene solution, argon atmosphere and in presence of phenol as catalyst. Effects of temperature, time, phenol quantity and ratio β -NA: ESKD on reaction extent have been examined. Preliminary test shows high efficiency of the reaction product as high molecular antioxidant for stereoregular rubbers.
