

УДК 678.01:54:678.762

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ЭПОКСИДИРОВАННОГО
цис-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА С *n*-АМИНОДИФЕНИЛАМИНОМ**

V. П. Кирпичев, А. И. Якубчик

Результатом химической модификации каучуков первичными ароматическими аминами является получение полимеров, в состав макромолекул которых входят группы, способные ингибировать цепные окислительные процессы, происходящие при старении полимерных материалов. Получаемые таким образом высокомолекулярные антиоксиданты должны обладать целым рядом существенных преимуществ по сравнению с обычно применяемыми до сих пор низкомолекулярными стабилизаторами. К этим преимуществам высокомолекулярных антиоксидантов следует отнести, прежде всего, отсутствие летучести при повышенных температурах и в условиях высокого вакуума, отсутствие вымывания водой и некоторыми органическими растворителями, хорошую совместимость с полимерами сходного химического строения [1, 2].

Авторами данной статьи начато систематическое изучение способов синтеза и свойств высокомолекулярных антиоксидантов аминного типа.

Экспериментальная часть

Методика проведения эксперимента, очистка и характеристика исходного *цис*-1,5-полибутиадиена и продуктов реакции эпоксидированного каучука СКД с ароматическими аминами подробно описана в [3].

n-Аминодифениламин (*n*-АДФА) синтезировали по описанной методике из дифениламина через N-нитрозо-*n*-нитродифениламина [4, 5]. Чистый *n*-АДФА, полученный перекристаллизацией из *n*-октана, имел температуру плавления 67° и давал все качественные реакции, характерные для производных *n*-фенилендiamина. Элементарный состав, определенный микрометодом, совпадал с вычисленным.

Найдено, %: С 78,48; Н 6,42; N 15,1.
C₁₂H₁₂N₂. Вычислено, %: С 78,26; Н 6,52; N 15,22

Количественное определение *n*-АДФА, прореагировавшего с эпоксидными группами эпоксиполибутиадиена, проводили спектрофотометрическим способом по разработанной нами методике [6].

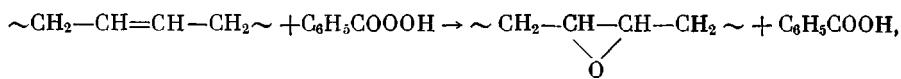
Результаты и их обсуждение

При выборе способа получения высокомолекулярных антиоксидантов (ВАО) мы исходили из следующих основных предпосылок:

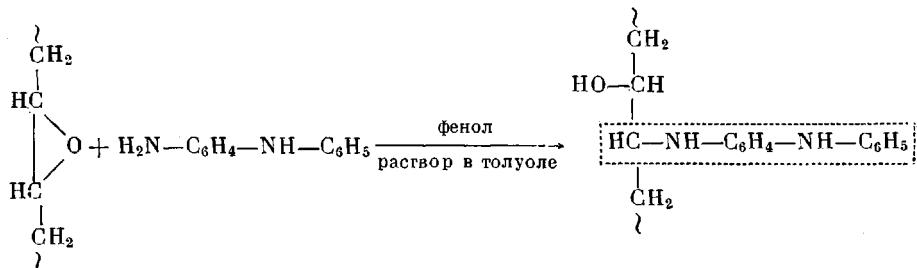
1) реакция химической модификации полимера должна быть проведена таким образом, чтобы положение заместителей в модифицированном звене ВАО было аналогичным расположению заместителей в каком-либо эффективном низкомолекулярном антиоксиданте;

2) высокомолекулярные антиоксиданты, полученные химической модификацией какого-то полимера ароматическими аминами, применяются для стабилизации полимеров аналогичного химического строения; при этом условии обеспечивается их хорошая взаимная растворимость.

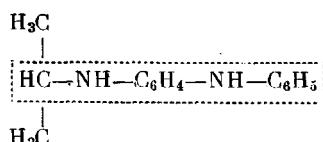
Выбранная нами для исследования реакция химической модификации *cis*-1,4-полибутадиена (каучука СКД) *n*-аминодифениламином полностью удовлетворяет этим требованиям. Реакцию проводили в две стадии: эпоксидирование каучука СКД гидроперекисью бензоила на глубину 2–10%:



взаимодействие первичных аминных групп *n*-АДФА с эпоксидными группами эпоксиполибутадиена (ЭСКД) в присутствии катализатора (фенола):



Строение модифицированного звена в полученном таким способом ВАО аналогично строению известного эффективного антиоксиданта 4010-НА (*N*-изопропил-*N'*-фенил-*n*-фенилендиамина):



Каучук СКД, модифицированный *n*-АДФА, хорошо совмещается с исходным *cis*-1,4-полибутадиеном и *cis*-1,4-полиизопреном. Проведенные нами предварительные испытания показали, что эти продукты модификации обладают всеми ожидавшимися преимуществами высокомолекулярных антиоксидантов. Их эффективность как стабилизаторов для каучука СКД оказалась более высокой, чем эффективность смеси антиоксидантов *N*-фенил-β-нафтиламина (неозон Д) и *N,N'*-дифенил-*n*-фенилендиамина (ДФФД), применяемой в настоящее время для стабилизации каучуков регулярного строения*. Результаты этих испытаний будут изложены в следующих сообщениях. В данной статье рассмотрены лишь вопросы, касающиеся изучения экспериментальных условий и кинетики реакции эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена с *n*-АДФА. Изучение этих вопросов представляет несомненный интерес, во-первых, для выбора оптимальных условий синтеза ВАО с необходимой степенью модификации, во-вторых, для выяснения возможных специфических особенностей реакции эпоксидных групп в высокомолекулярном веществе по сравнению с аналогичной реакцией низкомолекулярных α-окисей с ароматическими аминами.

Прежде всего нами была исследована зависимость глубины реакции эпоксидных групп ЭСКД с *n*-АДФА от температуры в интервале 100–200° (рис. 1, а). Эта зависимость имеет вид экспоненциальной кривой, причем ниже 100° реакция протекает очень медленно. Заметное увеличение скорости реакции наблюдается лишь при 160–170°. Из этого же рисунка следует, что глубина реакции сильно зависит от концентрации катализатора (фенола) в реакционной смеси. Более подробное изучение зависимости глубины реакции ЭСКД с *n*-АДФА от концентрации фенола в растворе показало, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на пря-

* Пользуемся случаем, чтобы выразить благодарность сотрудникам ВНИИСК им. С. В. Лебедева К. Б. Плотникову и М. П. Рониной за помощь в выполнении этой части работы.

мые линии, которые, однако, не проходят через начало координат (рис. 1, б). Это свидетельствует о том, что некатализическая реакция между эпоксидными группами ЭСКД и *n*-АДФА также имеет место и вполне согласуется

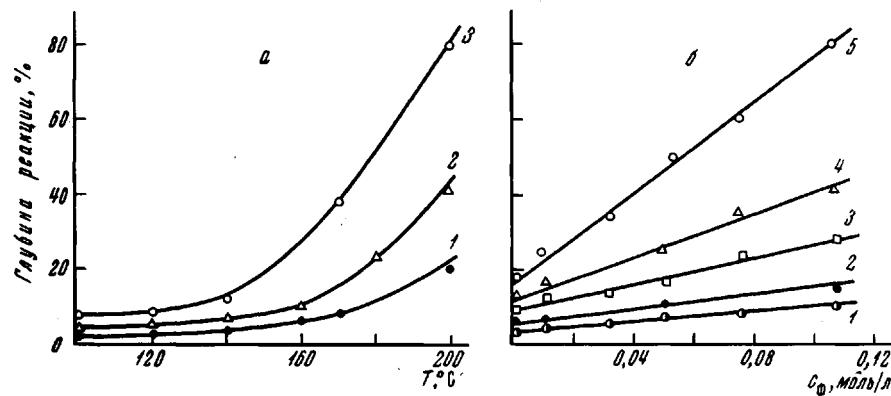


Рис. 1. Зависимость глубины реакции ЭСКД с *n*-АДФА:

а — от температуры при концентрации фенола: 1 — 0,011, 2 — 0,054 и 3 — 0,108 моль/л (время реакции — 40 час.); б — от концентрации фенола (*c*_ф) в растворе: 1 — 120, 2 — 140, 3 — 160, 4 — 170 и 5 — 200° (время реакции — 40 час., концентрация *n*-АДФА в растворе — 0,108 моль/л)

с имеющимися в литературе указаниями на возможность протекания некатализической реакции α -окисей с ароматическими аминами [7].

Аналогично увеличению концентрации фенола глубина реакции ЭСКД с *n*-АДФА возрастает с увеличением концентрации ароматического амина в растворе, причем особенно сильное увеличение скорости реакции наблюдается при одновременном увеличении концентраций *n*-АДФА, фенола и эпоксидных групп, что может быть достигнуто при применении концентрированных растворов ЭСКД при сохранении постоянного отношения [амин] : [фенол] : [эпоксис] (таблица).

Для выбора оптимальных условий реакции необходимо иметь в виду, что при высоких температурах, близких к 200°, происходит деструкция эпоксидированного *чис-1,4*-полибутадиена, о чем можно судить по сильному уменьшению характеристической вязкости получаемых при этом образцов ВАО. Продукты модификации, получаемые из концентрированных растворов ЭСКД (4%) при 140—170° становятся нерастворимыми при сушке или длительном хранении даже в инертной атмосфере. Особенно заметно явление сшивания для образцов, получаемых из ЭСКД, со степенью эпоксидирования 10% и более, что может быть объяснено увеличением вероятности взаимодействия образовавшихся в ходе первой стадии гидроксильных групп с непрореагировавшими эпоксидными группами при увеличении их содержания в полимере. Следует отметить, что сшивание образцов происходит не в ходе реакции в

Зависимость глубины реакции ЭСКД с *n*-АДФА
от концентраций *n*-АДФА, фенола и
эпоксидных групп в толуоле при различных
температурах
(Время реакции — 40 час.)

Температура, °С	Концентрация, моль/л			Мольное отношение <i>n</i> -АДФА : Фенол : Эпоксис	Глубина реакции, %
	<i>n</i> -АДФА	Фенол	Эпокси		
160	0,036	0,054	0,036	1:1,5:1	3,7
	0,072	0,054	0,036	2:1,5:1	6,6
	0,108	0,054	0,036	3:1,5:1	10,5
	0,180	0,054	0,036	5:1,5:1	14,4
140	0,108	0,011	0,036	3:0,3:1	4,6
	0,108	0,054	0,036	3:1,5:1	7,9
	0,108	0,108	0,036	3:3:1	11,5
120	0,054	0,108	0,018	1:2:0,33	4,5
	0,108	0,215	0,036	1:2:0,33	12,8
	0,216	0,432	0,072	1:2:0,33	40,0
	0,054	0,027	0,018	3:1,5:1	7,5
	0,108	0,054	0,036	3:1,5:1	27,5
	0,216	0,108	0,072	3:1,5:1	70,0

растворе, а после их выделения в конденсированном состоянии. Все полученные образцы ВАО были полностью растворимы во всех обычных растворителях для каучуков. В соответствии с этими наблюдениями оптимальными условиями исследуемой реакции можно считать следующие: температура реакции 160—170°, применение 2%-ных растворов ЭСКД со степенью эпоксидирования не выше 10% и 3—5-кратного избытка *n*-АДФА и фенола по отношению к концентрации эпоксидных групп в растворе.

Жесткие условия реакции ЭСКД с *n*-АДФА вполне объяснимы. Во-первых, ароматические амины реагируют с α -окисями значительно медленнее, чем алифатические, что связано с пониженной основностью ароматических аминных групп [8]; во-вторых, необходимость проведения реакции в толуоле, являющемуся хорошим растворителем как для каучука СКД, так и для всех других реагентов и продуктов реакции, также приводит к уменьшению скорости реакции по сравнению с проведением реакции в полярных растворителях или вообще без растворителя; в-третьих, из литературных данных известно, что диалкилзамещенные внутренние эпоксидные группы эпоксиполибутадиенов очень малореакционноспособны [9]. На модельных соединениях было установлено, что внутренние эпоксидные группы α -окиси 2-метилпентена-2 лишь очень медленно реагируют с первичными аминами и вообще не реагируют со вторичными аминами [10]. Методом ИК-спектроскопии было показано, что в случае исследованной нами реакции ЭСКД с *n*-АДФА процесс останавливается на стадии образования вторичных аминогрупп. Контрольными опытами с фенолом доказано что присоединения фенола к эпоксидным группам также не происходит.

При отсутствии реакции ЭСКД с фенолом и вторичными аминогруппами скорость реакции должна описываться следующим уравнением:

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

где dx/dt — скорость реакции, a , b и c_k — концентрации эпоксидных групп, *n*-АДФА и фенола соответственно, x — концентрация эпоксидных групп, прореагировавших к моменту времени t , k_k — константа скорости реакции, ускоряемой катализатором, k' — константа скорости реакции, ускоряемой образовавшимися в ходе реакции гидроксильными группами. Это уравнение было выведено и доказано для реакции низкомолекулярных α -окисей с аминами при предположении, что реакция между ними протекает по тримолекулярному механизму с промежуточным образованием трехчленного переходного комплекса амин — окись — катализатор [11]. Если учесть, что некatalитическая реакция между ЭСКД и *n*-АДФА также имеет место, то уравнение (1) для изучаемой нами реакции примет вид

$$\frac{dx}{dt} = (a - x)(b - x)(k_0 + k_k c_k + k'x), \quad (2)$$

где k_0 — константа скорости некatalитической реакции *n*-АДФА с эпоксидными группами.

Представляло интерес выяснить, насколько это уравнение, выведенное для низкомолекулярных α -окисей, будет справедливо для реакции эпоксидированных каучуков с *n*-АДФА, и в случае его справедливости определить величины констант k_0 , k_k , k' и энергий активации некatalитической и каталитических реакций. Для этой цели нами была исследована зависимость глубины реакции от продолжительности опыта при различных температурах и концентрациях реагентов (рис. 2, а). Ход кривых, приведенных на рис. 2, а, не имеет вида, характерного для автокатализического ускорения процесса. Отсутствие автокатализической реакции было доказано также по независимости величины $\frac{dx}{dt} / (a - x)(b - x)$ от x .

$$\frac{dx}{dt} / (a - x)(b - x) = (k_0 + k_k c_k) + k'x \quad (3)$$

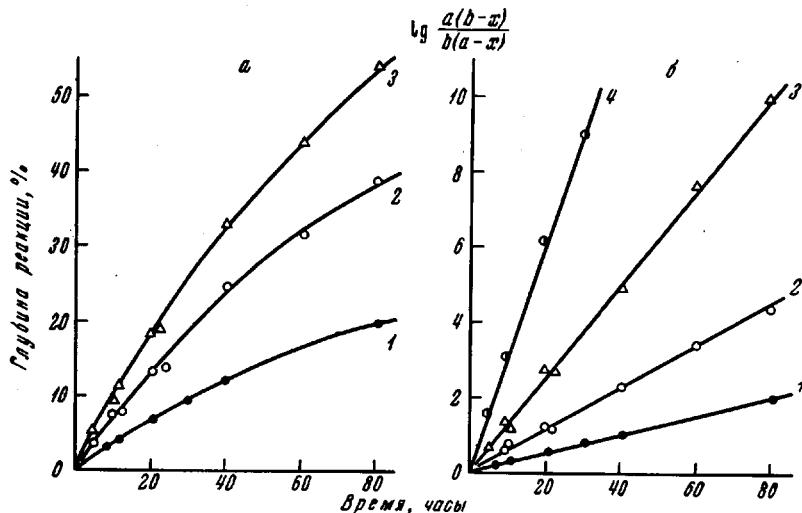


Рис. 2. Зависимость глубины реакции ЭСКД с *n*-АДФА (а) и
 $\lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ (б) от продолжительности реакции:

1 — 140, 2 — 160, 3 — 170 и 4 — 200° (концентрация фенола и *n*-АДФА равны 0,108 моль/л)

Значение dx/dt определяли из кривых рис. 2, а графическим дифференцированием. Постоянные в пределах ошибок опыта значения $dx/dt / (a - x)(b - x)$ для данной температуры позволяют пренебречь возможной автокатализитической реакцией и принять, что $k'x = 0$. При этом условии интегрирование уравнения (2) дает уравнение (4), которое является уравнением реакции псевдовторого порядка

$$t = \frac{1}{(k_0 + k_K c_K)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (4)$$

На рис. 2, б представлена зависимость $\lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$ от продолжительности реакции при различных температурах. Прямолинейный ход этой зависимости является наглядной иллюстрацией отсутствия влияния автокатализа гидроксильных групп на кинетику реакции ЭСКД с *n*-АДФА. Отсутствие автокатализитической реакции в данном случае легко объяснить, так как, во-первых, фенол является более сильным катализатором реакций α -окисей с аминами, чем спиртовые группы, во-вторых, концентрация фенола в реакционной смеси на всех стадиях в несколько раз превышает концентрацию гидроксильных групп x . Поэтому возможное слабое катализитическое влияние гидроксильных групп маскируется сильным катализитическим действием фенола, т. е. $k_K \gg k'x$.

Тангенс угла наклона прямых на рис. 2, б дает величину $(k_0 + k_K c_K)$. Для определения констант k_0 и k_K необходимо знать значение этой величины при данной температуре для нескольких различных концентраций фенола c_K . Из полученных нами экспериментальных данных была построена зависимость $(k_0 + k_K c_K)$ от c_K (рис. 3), откуда легко рассчитать k_0 и k_K .

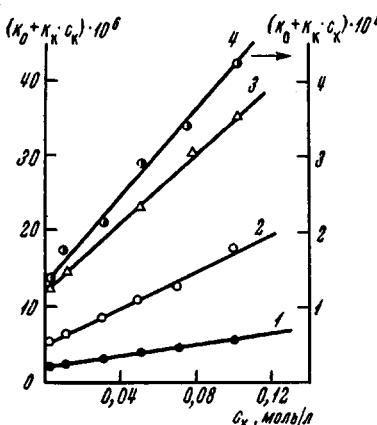


Рис. 3. Зависимость $(k_0 + k_K c_K)$ от c_K для реакции ЭСКД с *n*-АДФА:

1 — 140, 2 — 160, 3 — 170, 4 — 200°

Тангенс угла наклона прямых к оси абсцисс дает значение константы скорости катализической реакции (k_k); отрезок, отсекаемый этой прямой на оси ординат, дает величину константы скорости некатализической реакции ЭСКД с *n*-АДФА при данной температуре (k_0). Вычисленные из этого рисунка значения констант k_0 и k_k для разных температур приведены ниже.

$T, ^\circ\text{C}$	140	160	170	200
$k_0 \cdot 10^5, \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{сек}^{-1}$	0,2	0,5	1,2	13
$k_k \cdot 10^4, \text{ моль}^{-2} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$	0,3	1,2	2,4	30

Величины энергий активации, определенные из приведенных значений констант скоростей по графической зависимости $\lg k$ от $1/T$, оказались равными 24,7 и 26,5 ккал/моль для катализической и некатализической реакций ЭСКД с *n*-АДФА соответственно. Точность определения значений констант скоростей k_0 и k_k , так же как и энергий активации, зависит как от погрешности эксперимента, так и погрешностей графического построения и в нашем случае не превышает $\pm 10\%$ (относительных).

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что в области изученных экспериментальных условий реакция эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена с *n*-аминодифениламином удовлетворительно описывается кинетическим уравнением скорости реакции псевдовторого порядка, выведенным для реакций низкомолекулярных α -окисей с аминами.

Выводы

1. Изучена реакция эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена с *n*-аминодифениламином, в результате которой синтезированы эффективные высокомолекулярные антиоксиданты, не описанные до сих пор в литературе.

2. Показано, что реакция эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена с *n*-аминодифениламином в области изученных условий протекает в соответствии с кинетическим уравнением реакции псевдовторого порядка, выведенным для реакций низкомолекулярных α -окисей с аминами. Автокаталитическое ускорение реакции отсутствует. Определены константы скоростей и энергии активации катализической и некатализической реакций в интервале температур 140—200°.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
30 IX 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Сб. Старение и стабилизация полимеров, изд-во «Наука», 1964, стр. 5.
2. К. Б. Пиотровский, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 11, 242, 1966.
3. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Г. Н. Маглыш, Высокомолек. соед., А10, 2347, 1968.
4. P. Juillard, Bull. Soc. chim. France, 3, 1172, 1903.
5. F. Ullmann, R. Dahmen, Ber., 41, 3747, 1908.
6. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Вестник ЛГУ, серия химия и физика, 22, 141, 1967.
7. Н. Н. Лебедев, К. А. Гуськов, Кинетика и катализ, 4, 116, 1963.
8. L. Shechter, Y. Winstra, R. P. Kurkju, Industr. and Engng Chem., 48, 86, 1956.
9. T. Colchog h, Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 38, 11, 1962.
10. T. Colchog h, J. I. Cuneen, C. J. Moore, Tetrahedron, 15, 187, 1961.
11. J. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.

REACTION OF THE EPOXIDIZED *cis*-1, 4-POLYBUTADIENE WITH *p*-AMINODIPHENYLAMINE

V. P. Kirpichev, A. I. Yakubchik

Summary

Reaction of the epoxidized *cis*-1,4-polybutadiene with *p*-aminodiphenylamine proceeds as two simultaneous reactions (uncatalyzed and catalyzed) with phenol. Autocatalysis with the rising hydroxyl groups is not observed. The reaction rate is obeyed to the pseudo-second order equation valid for the reaction of low molecular epoxycompounds with aromatic amines. Rate constants and activation energies for the catalyzed and uncatalyzed reactions have been determined at 140—200° C. The reaction products are effective high molecular antioxidants for the regular rubbers.