

УДК 541.64 : 547.551

**НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ХИМИЧЕСКОЙ  
МОДИФИКАЦИИ ЭПОКСИДИРОВАННОГО  
*цис*-1,4-ПОЛИБУТАДИЕНА ПЕРВИЧНЫМИ АРОМАТИЧЕСКИМИ  
АМИНАМИ**

***B. П. Кирпичев, А. М. Щедринский, А. И. Якубчик***

В наших предыдущих сообщениях [1—3] описана реакция химической модификации эпоксидированного *цис*-1,4-полибутадиена (каучука СКД) *n*-аминодифениламином и  $\beta$ -нафтиламином. Эта реакция представляет собой удобный метод синтеза высокомолекулярных антиоксидантов аминного типа для каучуков общего назначения. К преимуществам полученных данным способом высокомолекулярных антиоксидантов следует отнести прежде всего их высокую эффективность, отсутствие летучести при повышенных температурах и в условиях высокого вакуума, отсутствие вымывания водой и некоторыми полярными органическими растворителями, хорошую совместимость с каучуками сходного химического строения.

Цель настоящей работы — изучение общих закономерностей реакции эпоксидированного *цис*-1,4-полибутадиена с первичными ароматическими аминами, в частности установление зависимости реакционной способности *пара*- и *мета*-замещенных анилинов от  $\sigma$ -констант заместителей.

**Экспериментальная часть**

В работе использовали *цис*-1,4-полибутадиен с молекулярным весом  $M = 32\,000$  (СКДН). Для очистки от низкомолекулярных примесей и антиоксидантов полимер трижды переосаждали спиртом из бензольного раствора. Очищенный и высушенный до постоянного веса СКДН имел элементарный состав, близкий к рассчитанному, и содержание непредельных остатков 97%. Содержание 1,2-звеньев, вычисленное из ИК-спектров поглощения, составляло 4,0%, содержание *транс*-1,4-звеньев — 9,0%, *цис*-1,4-звеньев — 84,0%.

Найдено, %: С 88,65, Н 10,90. ( $C_4H_6$ )<sub>n</sub>. Вычислено, %: С 88,8, Н 11,11.

Полимер СКДН эпоксидировали гидроперекисью бензоила в хлороформе [2]; степень эпоксидирования большинства использованных образцов составляла 20—25%.

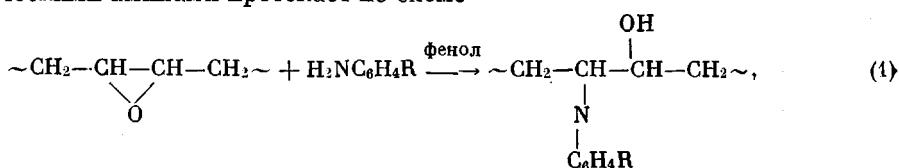
Реакцию эпоксидированного СКДН (ЭСКДН) с ароматическими аминами проводили при 160° в защищенных ампулах в атмосфере аргона в присутствии фенола в качестве катализатора (1,0 моля на моль амина). В качестве растворителя использовали толуол; концентрация ЭСКДН в растворе — 4%. Ароматические амины применяли в трехкратном избытке по отношению к концентрации эпоксидных групп в растворе.

Методы очистки продуктов реакции и количественного определения ароматических аминов, прореагировавших с эпоксиполимером, описаны в работе [1]; способ обработки кинетических данных — в работе [3].

Для реакции применяли следующие ароматические амины, относящиеся к ряду *пара*- и *мета*-замещенных анилина: *n*-аминодифениламин (*n*-АДФА),  $\beta$ -нафтиламин ( $\beta$ -НА), *n*-анизидин, *m*-анизидин, *n*-толуидин, *m*-толуидин, *n*-хлоранилин. Амины очищали многократной перекристаллизацией из подходящих растворителей или перегонкой. Их физико-химические характеристики и элементарный состав соответствовали имеющимся в литературе данным.

## Результаты и их обсуждение

Реакция эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена с первичными ароматическими аминами протекает по схеме



где  $\text{R} = \text{H}; n\text{-C}_6\text{H}_5-\text{NH}; 3,4-(\text{CH})_2; n\text{-CH}_3\text{O}; m\text{-CH}_3\text{O}; n\text{-CH}_3; m\text{-CH}_3; n\text{-Cl}; m\text{-Cl}$ .

Эта схема реакции может осложняться протеканием вторичных процессов взаимодействия эпоксидных групп ЭСКДН с образовавшимися в ходе первой стадии вторичными амино- и гидроксильными группами, а также с фенолом. Контрольными опытами показано, что присоединение фенола по эпоксидным группам ЭСКДН не происходит [3]. В соответствии с приведенной выше схемой, в ИК-спектрах продуктов реакции в области 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  должны появиться полосы поглощения, характерные для валентных колебаний вторичных ароматических и гидроксильных групп. ИК-спектры продуктов модификации ЭСКДН *n*-аминодифениламином (продукт ВАО-1Н) и  $\beta$ -нафтиламином (продукт ВАО-2Н), приведенные в качестве примера на рис. 1, подтверждают это предположение. Исходный полимер ЭСКДН в этой области не имеет полос поглощения. Для *n*-АДФА характерны три полосы поглощения: при 3390 и 3475  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся соответственно к симметричным и асимметричным колебаниям связей N—H в первичной ароматической аминогруппе, и при 3430  $\text{cm}^{-1}$ , относящаяся к валентным колебаниям N—H во вторичной ароматической аминогруппе. В ИК-спектре продукта ВАО-1Н имеется лишь одна полоса, характерная для вторичных ароматических аминогрупп (3430  $\text{cm}^{-1}$ ), и полоса поглощения гидроксильных групп (3600  $\text{cm}^{-1}$ ), что свидетельствует в пользу протекания реакции по схеме (1) и одновременно об отсутствии вторичных процессов. Косвенным указанием на отсутствие взаимодействия вторичных ароматических и гидроксильных групп с ЭСКДН является также то, что ни в одном случае не наблюдалось образование спиртовых нерастворимых продуктов. Эти наблюдения вполне согласуются с литературными данными о пизкой реакционноспособности дизамещенных «внутренних» эпоксициклов с вторичными амино- и гидроксильными группами [4, 5].

В ИК-спектре  $\beta$ -НА в области 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  имеются две полосы поглощения (3398 и 3485  $\text{cm}^{-1}$ ), характерные для первичной аминогруппы. В продукте ВАО-2Н эти полосы исчезают и появляется новая полоса при 3430  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для вторичных ароматических аминогрупп. Аналогичные изменения в этой области наблюдаются в ИК-спектрах продуктов модификации ЭСКДН всеми другими первичными ароматическими аминами. В области 800—1800  $\text{cm}^{-1}$  появляются все наиболее интенсивные характеристические полосы вторичных ароматических аминов: полосы поглощения бензольных ядер (1500—1600  $\text{cm}^{-1}$ ), деформационных колебаний N—H (1620  $\text{cm}^{-1}$ ), валентных колебаний C<sub>аром</sub>—N

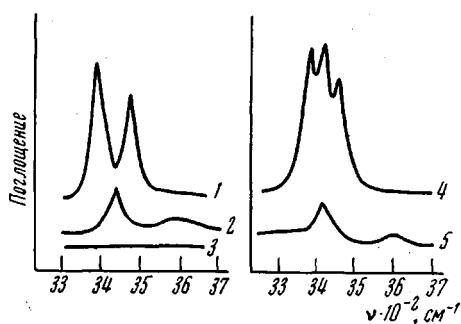


Рис. 1. ИК-спектры  $\beta$ -НА (1); ВАО-2Н (2); ЭСКДН (3); *n*-АДФА (4) и ВАО-1Н (5)

( $1280 \text{ см}^{-1}$ ), ряд полос поглощения в области  $800\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ , характерных для дизамещенных или монозамещенных бензольных соединений [6].

Изменения, наблюдаемые в УФ-спектрах продуктов модификации ЭСКДН ароматическими аминами по сравнению с исходными аминами, также имеют общий характер. Во всех случаях наблюдается смещение максимумов поглощения на 5–10  $\text{мкм}$  в длинноволновую область

Таблица 1

**Положение максимумов поглощения в УФ-спектрах первичных ароматических аминов и продуктов их реакции с ЭСКДН в диоксане**

Ароматический амин	$\lambda_{\text{макс.}} \text{ мкм}$	
	исходный амин	продукт реакции амина с ЭСКДН
Анилин	240, 291	252, 299
<i>n</i> -Cl-Анилин	247, 302	259, 309
<i>m</i> -Cl-Анилин	243, 297	255, 306
<i>n</i> -Толуидин	244, 299	253, 308
<i>m</i> -Толуидин	242, 297	251, 306
<i>n</i> -Анизидин	242, 310	251, 318
<i>m</i> -Анизидин	239, 298	250, 309
$\beta$ -Нафтиламин	246, 280, 340	254, 286, 350
<i>n</i> -Аминодифенил-амин	250, 286	293

Таблица 2

**Значения констант скоростей катализитической  $k_k$  и некатализитической  $k_0$  реакций ЭСКДН с ароматическими аминами при  $160^\circ\text{C}$  в толуоле**

R	$k_0 \cdot 10^6, \text{моль}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$	$k_k \cdot 10^6, \text{моль}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	$pK_a$	$\sigma$
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> —NH	5,0	120	5,61	-0,293
<i>n</i> -CH <sub>3</sub> O	3,1	47,7	5,18	-0,27
<i>n</i> -CH <sub>3</sub>	2,0	40,9	5,08	-0,17
<i>m</i> -CH <sub>3</sub>	1,4	25,8	4,69	-0,07
H	1,3	19,3	4,58	0
3,4-(CH) <sub>4</sub>	1,2	16,0	4,35	0,04
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> O	0,5	12,4	4,20	0,11
<i>n</i> -Cl	--	6,2	3,98	0,23
<i>m</i> -Cl	--	3,1	3,34	0,37

(табл. 1), что согласуется с общими принципами теории электронных спектров и подтверждает факт N-алкилирования ароматических аминов [7].

Установлено, что реакция ЭСКДН со всеми исследованными соединениями протекает в кинетической области, что позволило нам детально исследовать некоторые закономерности ее протекания. Скорость реакции зависит от концентраций всех реагентов — эпоксидных групп, амина и катализатора, причем порядок реакции по каждому из компонентов равен 1. Температурный коэффициент реакции, определенный для *n*-амино-дифениламина в интервале температур  $140\text{--}170^\circ\text{C}$ , равен 2,0.

Исследуя зависимость скорости от концентрации катализатора (фенола), мы нашли, что одновременно протекают два независимых процесса: некатализитическая реакция эпоксидных групп ЭСКДН с первичными ароматическими аминами и каталитическая реакция, ускоряемая фенолом. Доля возможной реакции автокатализического ускорения образующимся в процессе гидроксильными группами полимера пренебрежимо мала, поскольку фенол является гораздо более сильным катализатором, чем спиртовые группы, и его концентрация в растворе в несколько раз выше концентрации OH-групп. Экспериментальные данные подтверждают это предположение: зависимость глубины реакции от времени не имеет вида, характерного для автокатализических процессов (рис. 2, *a*). Отсутствие автокатализического процесса доказано также при анализе общего кинетического уравнения этой реакции

$$dx/dt = (a - x)(b - x)(k_0 + k_k c_k + k_s x) \quad (1)$$

по независимости величины  $(dx/dt)/(a - x)(b - x)$  от  $x$ , где  $dx/dt$  — скорость реакции,  $a$ ,  $b$  и  $c_k$  — концентрации эпоксидных групп, амина и

фенола соответственно,  $x$  — концентрация прореагировавших эпоксидных групп к моменту времени  $t$ ,  $k_0$ ,  $k_k$  и  $k_a$  — константы скоростей некаталитической, каталитической и автокатализитической реакций соответственно [8].

При условии, что  $k_{ax} = 0$ , уравнение (1) после интегрирования приобретает вид

$$t = \frac{1}{(k_0 + k_k \cdot c_k)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \quad (2)$$

Экспериментальные результаты для всех исследованных аминов удовлетворительно описываются этим уравнением реакции псевдовторого порядка (рис. 2, а). Порядок расчета констант  $k_0$  и  $k_k$  описан нами в [3];

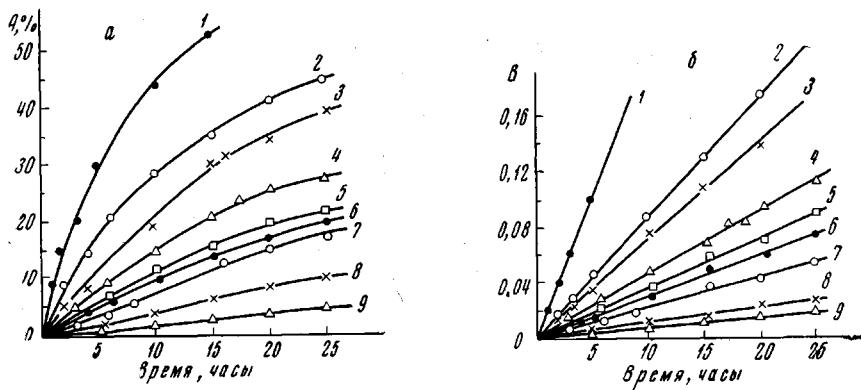


Рис. 2. Зависимость глубины реакции  $A$  (а) и  $\lg \frac{a(b-x)}{(a-x)} = B$  (б) ЭСКДН

с ароматическими аминами от продолжительности опыта при  $160^\circ$ :

1 — *n*-АДФА; 2 — *n*-анизидин; 3 — *n*-толуидин; 4 — *m*-толуидин; 5 — анилин; 6 —  $\beta$ -НА;  
7 — *m*-анизидин; 8 — *n*-хлоранилин; 9 — *m*-хлоранилин

их значения для исследованных аминов приведены в табл. 2. В этой же таблице приведены величины  $pK_a$  аминов и константы  $\sigma$  соответствующих им заместителей.

Константы скорости некаталитической реакции  $k_0$  имеют измеримое значение только для наиболее основных аминов: *n*-аминодифениламина, *n*-анизидина, *n*-толуидина; значение  $k_0$  обычно на порядок ниже значения константы скорости каталитической реакции и в большинстве случаев не превышает ошибки опыта, которая равна 5—7 %. Для слабоосновных аминов константой  $k_0$  в уравнении (2) можно пренебречь, и тогда константа  $k_k$  может быть непосредственно вычислена по тангенсу угла наклона зависимости

$$t = f \left( \lg \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right)$$

Из табл. 2 следует, что реакция ЭСКДН с ароматическими аминами протекает тем быстрее, чем выше основность амина. Известно, что основность ароматических аминов удовлетворительно коррелирует с константами  $\sigma$  заместителей в *пара*- и *мета*-положениях по отношению к аминогруппе [9]. Поэтому представляло большой интерес установить количественную зависимость между параметрами  $\sigma$ , характеризующими величину электронных влияний *пара*- и *мета*-заместителей на аминогруппу в замещенных анилинах, и их реакционной способностью по отношению к эпоксидированным полимерам. Следует отметить, что подобных корреляционных зависимостей для реакций высокомолекулярных соединений в литературе практически нет.

Анализ приведенных в табл. 2 результатов показывает, что наблюдается удовлетворительная линейная зависимость  $\lg k_k$  от  $\sigma$ -констант заместителей в *пара*- и *мета*-положениях к  $\text{NH}_2$ -группе (рис. 3). Эта зависимость описывается уравнением  $\lg k_k / k_0 = -2,12 \sigma$ , где  $k_0$  — константа скорости реакции ЭСКДН с анилином. Фактор корреляции  $r$  равен 0,94, что является показателем удовлетворительной корреляции.

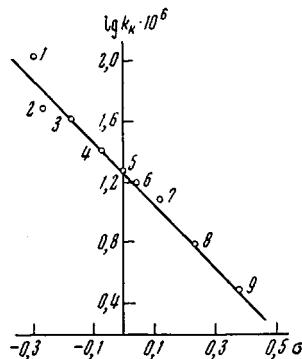
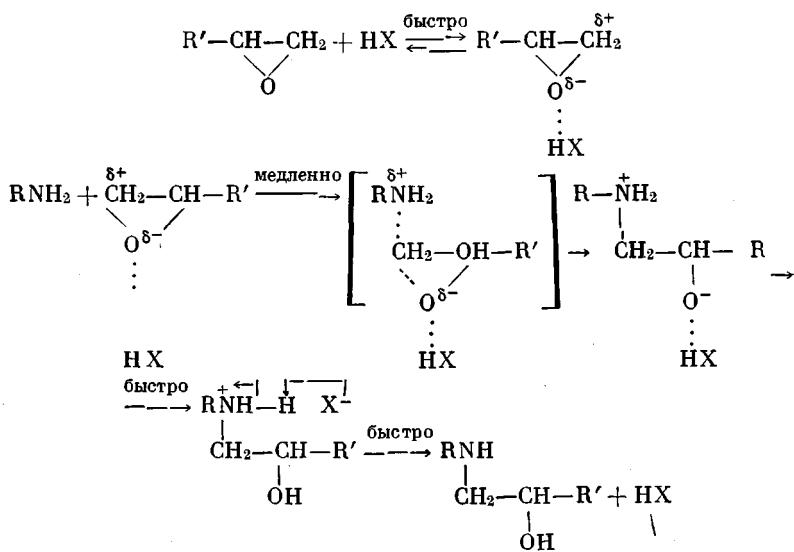


Рис. 3. Зависимость реакционной способности первичных ароматических аминов по отношению к ЭСКДН от  $\sigma$ -констант  $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{NH}$  (1);  $n\text{-CH}_3\text{O}$  (2);  $m\text{-CH}_3$  (3);  $H$  (4);  $3,4\text{-(CH)}_2$  (5);  $m\text{-CH}_3\text{O}$  (6);  $n\text{-Cl}$  (7);  $n\text{-Cl}$  (8);  $m\text{-Cl}$  (9) в аминах

Знак и величина константы  $\rho$  находятся в соответствии с предложенным Шехтером [10] и Смитом [8] механизмом взаимодействия эпоксей с аминами через образование переходного трехчленного комплекса амин—эпоксис — катализатор



В соответствии с этой схемой, самой медленной стадией реакции является нуклеофильная атака атома углерода эпоксидной группы амином. Как следствие этого, данная реакция должна протекать тем легче, чем выше электронная плотность на атоме азота в аминогруппе. Подтверждением данного предположения и доказательством предложенного механизма реакции являются как отрицательный знак, так и сравнительно большая абсолютная величина  $\rho = 2,12$ .

### Выводы

- Изучена реакция химической модификации эпоксидированного *cis*-1,4-полибутадиена (ЭСКДН) *пара*- и *мета*-замещенными анилинами в присутствии фенола в качестве катализатора. Установлено, что кинетика данной реакции для всех исследованных аминов удовлетворительно описывается уравнением псевдовторого порядка. Определены

константы скоростей каталитической  $k_k$  и некаталитической  $k_0$  реакций ароматических аминов с ЭСКДН. Показано, что автокатализическое ускорение реакции отсутствует.

2. ИК- и УФ-спектры продуктов модификации подтверждают протекание N-алкилирования первичных ароматических аминов макромолекулами эпоксидированного каучука, причем эта реакция останавливается на стадии образования вторичных аминогрупп.

3. Показана применимость корреляционных уравнений для описания реакций высокомолекулярных соединений. Зависимость реакционной способности *пара*- и *мета*-замещенных анилинов с ЭСКДН от констант  $\sigma$  удовлетворительно подчиняется линейному соотношению  $\lg k_k / k_0 = -2,12 \sigma$ . Фактор корреляции  $r = 0,94$ . Знак и величина  $\rho$  подтверждают предложенный механизм реакции эпоксидных соединений с аминами.

Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
4 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Вестник ЛГУ, серия химии и физики, 22, 141, 1967.
2. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Г. Н. Маглыш, Высокомолек. соед., А10, 2347, 1968.
3. В. П. Кирпичев, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед. А11, 2293, 1969.
4. T. Colchough, Trans. and Proc. Instn. Rubber Ind., 38, 11, 1962.
5. T. Colchough, J. I. Cuneen, C. J. Moore, Tetrahedron, 15, 187, 1961.
6. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Сб. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами, под ред. А. Вайсбергера, т. 1, изд-во «Химия», 1967, стр. 81.
8. J. T. Smith, Polymer, 2, 95, 1961.
9. J. Clark, D. D. Perrin, Quart. Rev., 18, 295, 1964.
10. L. Shechter, V. Winstra, Industr. and Engng Chem., 48, 86, 94, 1956.

---

#### SOME REGULARITIES OF THE CHEMICAL MODIFICATION OF EPOXYDIZED *cis*-1,4-POLYBUTADIENE BY PRIMARY AROMATIC AMINES

V. P. Kirpichev, A. M. Shchedrinskii, A. I. Yakubchik

#### С у м м а г у

The kinetics of the reaction of chemical modification of epoxidized *cis*-1,4-polybutadiene by *para*- and *meta*-substituted anilines ( $H_2NC_6H_4R$ ), where  $R = H; p\text{-}C_6H_5NH; 3,4\text{-}(CH)_2; p\text{-}CH_3O; m\text{-}CH_3O; p\text{-}CH_3; m\text{-}CH_3; p\text{-}Cl; m\text{-}Cl$ ) are satisfactorily described by the equation of a pseudosecond order reaction. It has been found that the dependence of the reactivity of  $H_2NC_6H_4R$  on the parameters  $\sigma$  of the substituents obeys the linear correlation equation  $\lg k_k / k_0 = -2,12 \sigma$ . The correlation factor  $r$  is equal to 0,94. The sign and value of  $\rho$  confirm the suggested mechanism of the reaction of epoxy polymers with amines. The regularities observed in IR- and UV-spectra of the reaction products agree with the general reaction scheme.

---