

УДК 541.64:547.654

**О РЕАКЦИИ ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ С Н-ФЕНИЛ- β -НАФТИЛАМИНОМ**

*B. P. Кирпичев, Г. Н. Маглыши, Т. В. Ефремова,
A. И. Якубчик*

В последнее время возрос интерес к изучению модифицированных каучуков, содержащих циклопропановые звенья в цепи [1–5]. Однако химические свойства циклопропановых группировок в полимерах исследованы недостаточно. Отмечается лишь, что эти группы в каучуках обладают высокой устойчивостью даже по отношению к самым агрессивным реагентам [1, 2].

Цель данной работы — изучение реакции дихлорциклопропановых групп в полимерах со вторичными ароматическими аминами, результатом которой является получение высокомолекулярных антиоксидантов аминного типа.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. Для работы использовали сополимер бутадиена (80%) и изопрена (20%) (ПДИ) с молекулярным весом $M = 2470$ и суммарным содержанием *cis*-1,4-бутадиеновых и изопреновых звеньев, равным 80%. Необходимость использования низкомолекулярного полимера объясняется плохой растворимостью дихлорциклопропановых производных высокомолекулярных каучуков в обычных растворителях, что создает большие трудности для изучения их химических свойств в растворителях [1]. Выбор для исследования сополимера ПДИ определяется доступностью этого олигомерного продукта, получаемого стереоспецифической сополимеризацией бутадиена и изопрена.

Дихлорциклопропановые производные полимера ПДИ (МПДИ) получали действием трет.изоамилата натрия на раствор ПДИ в смеси толуола и хлороформа. Реакция легко протекает при 0° в инертной атмосфере в колбе, снабженной механической мешалкой, капельной воронкой и обратным холодильником. Трет.изоамилат натрия в толуольном растворе, медленно прикальваемый из капельной воронки, вызывает щелочной гидролиз хлороформа, результатом которого является образование дихлоркарбена [6]. Дихлоркарбен в этих условиях быстро реагирует с двойными связями полимера, давая, в зависимости от количества применяемого трет.изоамилата натрия, дихлорциклопропановые производные полимера ПДИ с любой степенью модификации, вплоть до $n = 100$. Образцы МПДИ, использовавшиеся нами, имели обычно степень модификации $n = 30$ –35. Синтез трет.изоамилата натрия описан в литературе [7]. Степень модификации полимера ПДИ дихлоркарбеном определяли по результатам элементарного анализа на хлор по Шёнегеру [8].

Реакцию полимера МПДИ с неозоном Д (N-фенил- β -нафтфиламином) проводили в запаянных стеклянных ампулах в растворе в хлороформе в присутствии безводного хлористого алюминия. Сероуглерод, применявшийся в работе [9], не является подходящим растворителем, поскольку дихлорциклопропановые полимеры с $n > 10$ в нем плохо растворимы. Неозон Д предварительно очищали перекристаллизацией из разбавленного спирта. Очищенный неозон Д имел т. пл. 108° (что совпадает с данными [10]).

Найдено, %: С 87,56; Н 6,11; N 6,43. $C_{16}H_{13}N$. Вычислено, %: С 87,55; Н 5,92; N 6,53.

Хлористый алюминий дозировали и вводили в реакционную смесь в виде насыщенного раствора в хлороформе. Очень важно отсутствие следов влаги и кислорода, что достигалось применением сухих перегнанных растворителей и предварительной тренировкой стеклянных ампул. Концентрация МПДИ во всех опытах составляла 2 г/100 мл растворителя, неозон Д брали в большом избытке к концентрации дихлор-

циклогексановых звеньев в растворе. Концентрацию AlCl_3 варьировали в широких пределах — от 0,1 до 1,0 моль/моль дихлорциклогексановых звеньев. Точность термостатирования $\pm 1^\circ$.

После окончания реакции полученные продукты модификации полимера МПДИ неозоном Д (МПДИ — НД) выделяли из раствора и очищали от непрореагировавших реагентов и AlCl_3 многократным переосаждением и экстракцией подкисленным спиртом и высушивали до постоянного веса. ИК-спектры образцов снимали в тонком слое на приборе UR-10, УФ-спектры снимали в хлороформе на приборе СФ-4. По результатам УФ-спектров и элементарного анализа на N и Cl рассчитывали степень модификации и глубину реакции дихлорциклогексановых звеньев полимера МПДИ с неозоном Д.

Оценку антиокислительных свойств образцов МПДИ — НД проводили по скорости окисления цис-1,4-полибутадиена (каучука СКД) и изменению его характеристической вязкости в процессе окисления при 130° в атмосфере чистого кислорода. Для сравнения исследовали окисление каучука СКД без антиоксидантов и с неозоном Д. Окисление каучуков проводили на приборе, обеспечивающем автоматическую запись количества кислорода, поглощенного образцом.

Обсуждение результатов

Реакция дигалоциклогексановых соединений с ароматическими углеводородами была описана Будрусом и Нерделем [9]. Она протекает в сероуглероде в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса (AlCl_3 , FeCl_3) и уже при 0° дает хорошие выходы (65—80%). Механизм реакции заключается в раскрытии трехчленного цикла с образованием инденовых произ-

Таблица 1

Влияние температуры на глубину
реакции МПДИ с неозоном Д
(продолжительность реакции — 8 час.,
[неозон Д]/[МПДИ] = 5,0)

$T, {}^\circ\text{C}$	$[\text{AlCl}_3]/[\text{МПДИ}]^*$	Содержание неозона Д в образце, вес. %	n	Глубина реакции, %
60	0,33	3,1	1,4	4,1
80	0,33	5,2	2,3	7,0
100	0,33	11,0	5,1	15,4
120	0,33	52,0	31,0	92,0
100	0,16	7,1	3,2	9,7
120	0,16	34,0	19,6	57,0

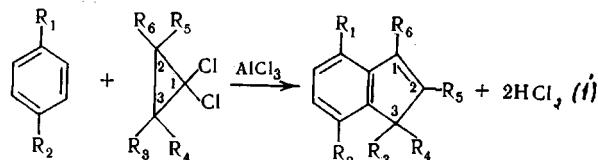
Таблица 2

Влияние концентрации AlCl_3 на
присоединение неозона Д к МПДИ
(120° , [неозон Д]/[МПДИ] = 5,0)

$[\text{AlCl}_3],$ моль/л	Время реакции, часы	Содержание неозона Д в образце, вес. %	n	Глубина реакции, %
0,016	2	4,0	1,8	5,4
0,032		8,2	3,8	11,0
0,064		16,9	7,8	22,8
0,032	4	24,3	12,7	38,0
0,064		32,0	18,1	54,0
0,032	8	34,0	19,6	57,0
0,064		52,0	31,6	92,0

* [МПДИ] — мольная концентрация дихлорциклогексановых звеньев в растворе.

водных, причем происходит выделение двух молей HCl и перегруппировка одного из радикалов в дихлорциклогексан из положений 2 или 3 в положение 1 (схема 1)



где $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = R_5 = \text{CH}_3$; $R_6 = \text{CH}_3$ или C_6H_5 . На дигалоциклогексановых производных полимеров данная реакция не изучалась. Равным образом не известна и реакция конденсации дигалоциклогексанов с ароматическими аминами, поэтому прежде всего предстояло исследовать экспериментальные условия реакции между полимером МПДИ и неозоном Д.

В табл. 1 представлены результаты, иллюстрирующие влияние температуры на протекание реакции МПДИ с неозоном Д.

Как видно из этой таблицы, резкое увеличение скорости реакции наблюдается при 120°, когда в зависимости от концентрации AlCl_3 выход реакции дихлорциклогепановых звеньев с неозоном Д достигает 60—90%.

Все продукты МПДИ — НД легко растворяются в хлороформе, при степени модификации до $n = 15$ они представляют собой вязкотекущие полимеры темного цвета, при $n > 15$ — серые порошкообразные вещества.

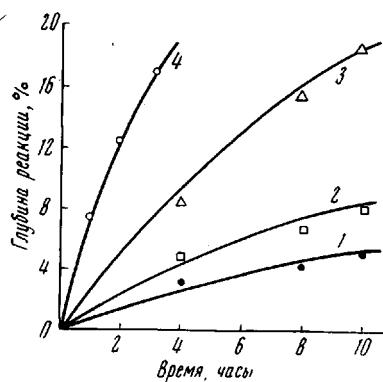


Рис. 1. Зависимость глубины реакции МПДИ с неозоном Д от продолжительности опыта при 60° (1); 80° (2); 100° (3); 120° (4)

от продолжительности опыта. Данные, приведенные на этом рисунке, показывают четко выраженную зависимость выхода реакции от времени и температуры, однако, без знания детального механизма этой еще мало изученной реакции не позволяют вывести какие-либо количественные закономерности. Все опыты неоднократно повторены, причем воспроизводимость результатов была вполне удовлетворительной.

Таблица 3
Влияние концентрации неозона Д на глубину реакции модификации полимера МПДИ (100°, $[\text{AlCl}_3] = 0,064 \text{ моль/л}$, продолжительность реакции 8 час.)

$[\text{Неозон Д}] / [\text{МПДИ}]$, моль/моль	Содержание неозона Д в образце, вес. %	n	Глубина реакции, %
2,5	8,7	4,0	12,0
5,0	12,0	5,8	17,2
10,0	14,8	7,2	21,4
15,0	20,0	10,1	30,3

Таблица 4
Сравнение различных методов расчета химически связанных неозонов Д в образцах МПДИ — НД

Образец	Cl, %	N, %	Содержание неозона Д в образце, вычислено, %		
			из УФ-спектров	из N	из Cl
МПДИ	26,3	—	—	—	—
МПДИ — НД-1	19,1	0,8	11,0	11,5	11,8
МПДИ — НД-2	17,9	1,0	14,0	14,8	15,0
МПДИ — НД-3	1,7	3,2	52,0	49,7	50,5

Таким образом, проведенное исследование условий реакции полимера МПДИ с неозоном Д показало, что при 100—120° можно получать, в зависимости от концентрации реагентов и продолжительности опыта, продукты модификации практически с любым содержанием химически связанных неозонов Д в образцах, что особенно важно для их применения в качестве высокомолекулярных антиоксидантов.

В соответствии со схемой реакции (1), приведенной выше, на каждый моль прореагировавшего неозона Д должно выделяться два моля HCl. Результаты элементарного анализа на хлор и азот показывают, что действительно наблюдается полное соответствие между количеством неозона Д, присоединившегося к МПДИ, и остаточным хлором в образцах МПДИ — НД (табл. 4).

Эта таблица, являясь иллюстрацией надежности вычисленных результатов (среднее расхождение результатов не превышает 5%), подтверждает одновременно протекание реакции по схеме (1). Однако остается неясным,

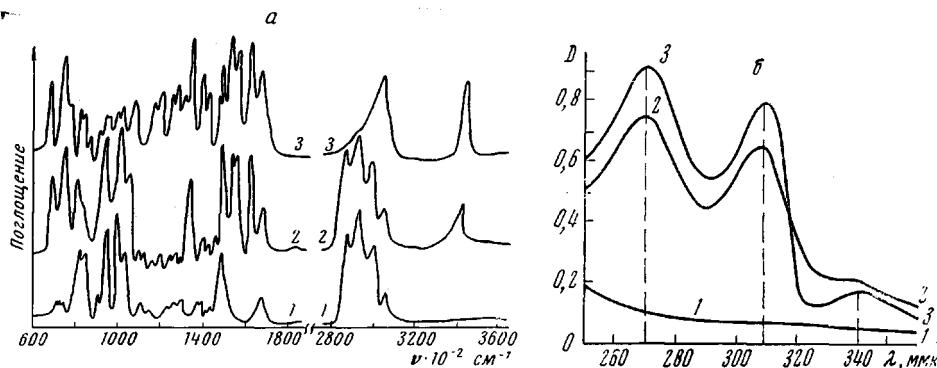
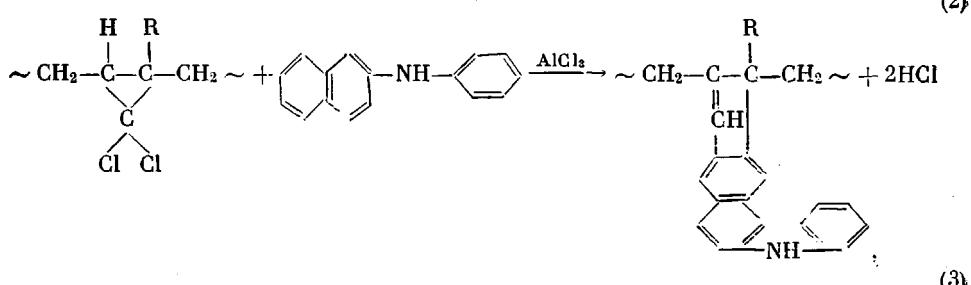
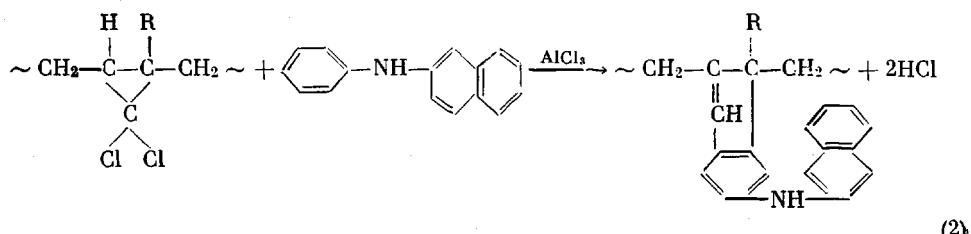


Рис. 2. ИК- (а) и УФ-спектры (б) МПДИ (1), МПДИ — НД (2) и неозона Д (3)
На оси абсцисс рисунок, а следует читать $\nu, \text{ см}^{-1}$

каким образом происходит присоединение неозона Д к полимеру — по нафтильной или фенильной группе. В принципе возможны оба направления реакции, приводящие в первом случае к образованию бензинденовых структур, во втором — инденовых структур в боковой цепи полимера



где $\text{R} = \text{H}$ или CH_3 .

Исходя из литературных данных, более вероятной представляется схема (3), поскольку указывается [9], что ароматическое соединение легче вступает в данную реакцию, если оно замещено в 1,4- или 1,2-положениях, например ксиолы, нафталин. Реакция дигалоциклопропанов с бензолом или монозамещенными бензолом не описана. Наличие в ИК-спектрах образцов МПДИ — НД (рис. 2, а) интенсивных полос поглощения при 690 и 730 cm^{-1} , характерных для монозамещенного бензольного ядра, подтверждает это предположение. В ИК-спектре исходного МПДИ имеется полоса поглощения при 730 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям *цикло-1,4-звеньев*

$\text{—C}_4\text{H}_6$ —, однако ее интенсивность много ниже, чем в образцах МПДИ — НД. Установить наличие в полимере бензинденовой структуры прямыми методами не представляется возможным.

В ИК-спектрах образцов МПДИ — НД наблюдаются и другие изменения, подтверждающие факт химического присоединения неозона Д к полимеру. Появляются все наиболее интенсивные и характеристические для

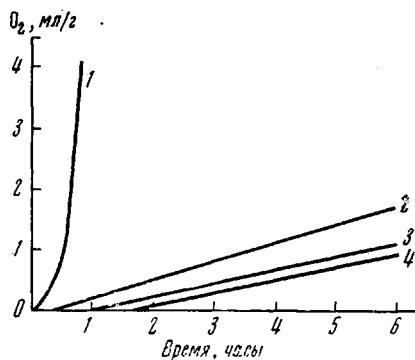


Рис. 3. Скорость поглощения кислорода при 130° каучуком СКД без добавок (1), с 1% неозона Д (2), с 0,5% (3) и 1% МПДИ — НД (4)

новыми звенями значительно выше, чем с дихлорциклогептадиеновыми.

УФ-спектры образцов МПДИ — НД идентичны спектру исходного неозона Д (рис. 2, б). В этих спектрах наблюдается два интенсивных максимума поглощения при $\lambda = 270$ и 309 мкм . Максимум поглощения при $\lambda = 340 \text{ мкм}$, имеющих очень слабую интенсивность даже в спектре чистого неозона Д, в УФ-спектре МПДИ — НД не проявляется, возможно, вследствие его маскировки фоновым поглощением самого полимера. По максимумам поглощения при 270 и 309 мкм рассчитывали содержание химически связанного неозона Д в образцах МПДИ — НД.

Изучение ускоренного окисления каучука СКД кислородом при 130° показало, что образцы МПДИ — НД являются эффективными ингибиторами окисления (рис. 3). Как видно из этого рисунка, скорость окисления каучука СКД, стабилизированного добавками МПДИ — НД меньше, чем скорость окисления каучука СКД с неозоном Д. Аналогичные результаты были получены при оценке эффективности этих стабилизаторов по изменению характеристической вязкости каучука СКД в процессе окисления (табл. 5).

Таблица 5

Изменение характеристической вязкости каучука СКД при окислении кислородом при 130°

Антиоксидант	Дозировка антиоксиданта в каучук, г/100 г каучука	[η], дл/г				v^*	
		время, мин.					
		0	20	40	60		
Неозон Д	1,0	2,20	2,04	1,92	1,80	31,1	
МПДИ — НД	1,0	2,20	2,06	1,96	1,82	28,6	
МПДИ — НД	0,5	2,20	2,10	2,00	1,94	21,3	

$$* v = \frac{\Delta [\eta]}{[\eta]_{\text{исх}} \cdot t} \cdot 10^4, \text{ где } t \text{ — время, мин.}$$

Измерения скорости окисления и скорости падения характеристической вязкости являются основными методами оценки эффективности стабилизаторов для каучуков. Меньшая скорость падения $[\eta]$ каучука СКД в присутствии МПДИ — НД свидетельствует о том, что высокомолекулярные антиоксиданты МПДИ являются лучшими ингибиторами термоокислительной деструкции каучуков, чем неозон Д.

Помимо высокой эффективности, образцы МПДИ — НД обладают рядом других преимуществ по сравнению с обычными низкомолекулярными антиоксидантами: они не летучи при повышенных температурах и в условиях высокого вакуума, не вымываются водой и полярными органическими растворителями. По совместимости с каучуками образцы МПДИ — НД намного превосходят неозон Д и другие антиоксиданты аминного типа, что исключает при его применении образование метастабильных смесей.

Выводы

1. Проведена и изучена реакция химической модификации дихлорциклооплановых производных непредельных полимеров N-фенил- β -нафтиламином (неозоном Д) в присутствии $AlCl_3$ в качестве катализатора. Установлено, что реакция протекает с достаточной скоростью лишь при 100—120°, выход реакции достигает в оптимальных случаях 90%.

2. На основании ИК-спектров продуктов реакции и результатов элементарного анализа сделано предположение, что данная реакция протекает с раскрытием трехчленного цикла и образованием N-фениламинобензинденоевой структуры в боковой цепи полимера.

3. Показано, что полученные продукты модификации полимеров неозоном Д являются эффективными антиоксидантами для каучука СКД.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
3 XII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Pinazzi, G. Levesque, Compt. rend., C264, 288, 1967.
2. Ch. Pinazzi, G. Levesque, D. Reux, Compt. rend., 263, 859, 1966.
3. И. С. Лишанский, В. А. Цитохцев, Н. Д. Виноградова, Высокомолек. соед., 8, 186, 1966.
4. И. С. Лишанский. В. А. Цитохцев, Высокомолек. соед., Б9, 720, 1967.
5. В. А. Цитохцев, И. С. Лишанский, Изв. АН СССР, серия химич., 1967, 2620.
6. W. von Dvering, A. K. Hofmann, J. Amer. Chem. Soc., 76, 6162, 1954.
7. J. M. Conia, Bull. Soc. Chim. France, 1950, 537.
8. W. Schöniger, Mikrochem. acta, 1955, 123.
9. J. Budrus, F. Nerdel, Tetrahedron Letters, 36, 3197, 1965.
10. Словарь органических соединений, т. 3, Изд-во иностр. лит., 1949, стр. 431.

ON THE REACTION OF DICHLOROCYCLOPROPANE DERIVATIVES OF UNSATURATED POLYMERS WITH N-PHENYL- β -NAPHTHYLAMINE

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

Summary

A study has been made of chemical modification of dichlorocyclopropane derivatives of butadiene-isoprene copolymers by N-phenyl- β -naphthylamine in the presence of $AlCl_3$ as catalyst. The reaction yield depends on the temperature and reaction time, and under optimum conditions reaches 80-90%. It is suggested from the IR-spectra and the data of elementary analysis of the reaction products that the reaction proceeds with the scission of the three-membered cycle and formation of the N-phenylaminobenzoindene structure in the side polymer chain. The reaction products have been shown to belong to the class of effective amine type high-molecular antioxidants for rubbers.