ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XV 1973 № 3

УДК 541.64:542.938

АММОНОЛИЗ, АМИНОЛИЗ И ЩЕЛОЧНОЙ ГИДРОЛИЗ ФЕНИЛАЦЕТАТНЫХ ГРУПП ЭЛАСТОМЕРОВ В ЛАТЕКСЕ

Л. М. Коган, А. И. Езриелев, Н. Б. Монастырская, А. В. Лебедев

Ранее было показано [1], что сополимеризация бутадиена и *п*-изопропенилфенилацетата (ИПФА) характеризуется относительными активностями ($r_1 = 1{,}17$ и $r_2 = 0{,}155$), обеспечивающими получение полимеров высокой однородности по составу при мольном содержании бутадиена $\geqslant 0{,}8$ даже при больших степенях превращения мономеров. Аминолиз сополимеров бутадиена и ИПФА в растворе приводит к каучукам, содержащим звенья замещенных фенолов [2].

Поскольку практическое значение для синтеза эластомеров с фенилацетатными группами радикальной полимеризацией может иметь только сополимеризация бутадиена и ИПФА в эмульсии [3], представляло большой интерес изучить реакции нуклеофильного замещения фенилацетатных групп сополимера непосредственно в латексе.

Экспериментальная часть

Латекс бутадиенфенольноэфирный, содержащий 25,66% изопропенилфенилацетатных групп от веса полимера (БФЭ-25), получен сополимеризацией в эмульсии при 5° по следующему рецепту (вес. ч.): бутадиен — 75; ИПФА — 25; додецилбензолсульфонат натрия — 4; трилон Б — 0,06; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0,02; ронгалит — 0,1, третичный додецилмеркаптан — 0,3; гидроперекись изопропилбензола — 0,25; вода — 200. Сополимеризацию проводили до глубокой конверсии: незаполимеризованный ИПФА экстрагировали изопентаном до практически полного отсутствия поглощения в УФ-спектре при 246 *ммк* [1]. Остатки изопентана отгоняли из латекса при 60° и перемешивании. Амины очищали так же, как и ранее [4]. Использованные вещества: триэтиламин (концентрация 99,2%), аммиак реактивный в виде водного раствора (концентрация 25,2%), едкое кали х.ч.; спирты — этиловый и *н*-бутиловый, ч.д.а.

Так как аммонолиз, аминолиз и щелочной гидролиз фенилацетатных групп латекса проходит до конца, эти реакции можно использовать для определения количества звеньев сложных эфиров фенолов в эмульсионных сополимерах.

ИК-спектроскопией показано, что полимерная фаза образующегося латекса содержит фенольные группы (наличие полосы при 3615 $см^{-1}$, характерной для фенольного гидроксила [1]). В случае щелочного гидролиза образуются фенолятные группы, превращающиеся в фенольные при подкислении.

Исследование кинетики реакций аммонолиза и аминолиза латекса при 70° проводили в запаянных ампулах, во всех остальных случаях реакции осуществляли в пробирках с притертыми пробками. Температуру регулировали с точностью 0,1°. Реагенты подавали в латекс в виде водных растворов.

Кинетические измерения проводили следующим образом: через определенные промежутки времени реакцию обрывали выливанием содержимого пробирок (или ампул) в 0,1 н. раствор соляной кислоты, избыток которой оттитровывали щелочью с индикатором — метилрот (аммонолиз, аминолиз) или бромтимолблау (щелочной гидролиз). В случае медленных реакций применяли прямое титрование неизрасходованного нуклеофила соляной кислотой.

ИК-спектроскопию и газожидкостную хроматографию производили, как и ранее [1, 5]. Коэффициенты распределения аминов между водой и *н*-гексаном определяли следующим образом. К водному раствору амина определенной концентрации добавляли такое количество воды, чтобы ее общий объем был равен 25 *мл* и приливали 25 *мл н*-гексана. Смесь встряхивали в течение 0,5 часа на качалке, спои раз-

деляли. Количество амина в водном слое определяли титрованием 0,1 или 1 н. соляной кислотой (в зависимости от концентрации амина в системе) с использованием метилрота в качестве индикатора.

Обсуждение результатов

Из рис. 1, *а* видно, что по своей реакционной способности нуклеофилы располагаются в следующей последовательности: *н*-бутиламин > диметиламин > циклогексиламин > диэтиламин > β-оксиэтиламин > аммиак, которая для *н*-бутил,- циклогексил- и диэтиламинов идентична последовательности реакционных способностей аминов с ИПФА и сополимерами в гомогенных средах [1, 4], обусловленной стерическими факторами. Высокая реакционная способность диметиламина, по-видимому, также связана с его малой стерической затрудненностью. Причины низкой реакционной способности β-оксиэтиламина и аммиака обсуждены ниже.

Из характера кинетических кривых рис. 1 следует, что в условиях эксперимента реакция вначале протекает с большой скоростью, а после ~40—50%-ной конверсии амина (аммиака) скорость заметно уменьшается.

Изучение реакций аммонолиза и аминолиза фенилацетатных групп латекса БФЭ-25 при различных температурах подтвердило, что и в этих случаях характер кинетических кривых качественно не изменяется как в отношении влияния структуры амина на его реакционную способность, так и в отношении замедления реакции после 40—50%-ной конверсии.

Большая начальная скорость с последующим существенным замедлением реакции наблюдалась Гордоном и др. [5] при гидрохлорировании полиизопреновых латексов. Авторами было установлено, что реакция начинается на поверхности латексных глобул, где она протекает с большой скоростью. Однако после образования стеклообразного поверхностного слоя гидрохлорида полиизопрена диффузия хлористого водорода внутрь глобул резко замедляется, что вызывает соответствующее уменьшение скорости реакции. Маловероятно, чтобы подобный механизм был применим для объяснения запределивания кривой конверсия — время (рис. 1), так как продукты аминолиза фенилацетатных групп латекса, являющиеся каучукоподобными полимерами, мало отличаются по температуре стеклования ($T_c = -51{,}8°$) от исходного сополимера ($T_c = -53{,}3°$) и не могут образовывать поверхностной пленки, препятствующей диффузии реагентов внутрь глобул.

По-видимому, значительное замедление аминолиза фенилацетатных групп латекса после 40—50%-ной конверсии амина объясняется образованием в процессе реакции фенольных групп, причем примерно при половинном использовании амина весь непрореагировавший амин связывается фенольным гидроксилом в комплекс, обладающий существенно меньшей нуклеофильностью, чем свободный амин. Эта закономерность аналогична закономерности, выявленной при исследовании аминолиза ИПФА без растворителя [4]. Следует отметить, что образующиеся в реакции ацетамиды, которые, как было ранее показано [4], ускоряют реакцию аминолиза, растворимы в воде значительно лучше, чем в полимерной фазе латекса и поэтому выводятся из зоны реакции, что оказывает дополнительное замедляющее влияние на процесс.

Выведение компонентов из зоны реакции является характерной особенностью химических превращений в латексах. Поскольку химические реакции с нерастворимым в воде полимером протекают в полимерных глобулах, а низкомолекулярные агенты могут растворяться как в полимере, так и в воде, скорость реакций в латексах будет определяться фактической концентрацией реагента непосредственно у реакционного центра, т. е. в полимерной фазе. В связи с этим понятно, что при аммонолизе и аминолизе фенилацетатных групп латекса распределение между водой и полимером играет первостепенную роль.

Очевидно, β-оксиэтиламин и аммиак, являющиеся наиболее гидрофильными веществами среди ряда рассмотренных аминов, мало растворимы в полимерной фазе латекса, что обусловливает их низкую фактическую концентрацию в глобулах полимера и низкую скорость реакций (рис. 1). Однако и в случае олефильных аминов степень их распределения между водой и полимером, вероятно, оказывает определенное влияние на характер процесса. Так, при разбавлении исходного латекса БФЭ-25 до концентрации 4,28% наименьшее замедление реакции наблюдалось при взаимодействии фенилацетатных групп с циклогексиламином, а наибольшее с

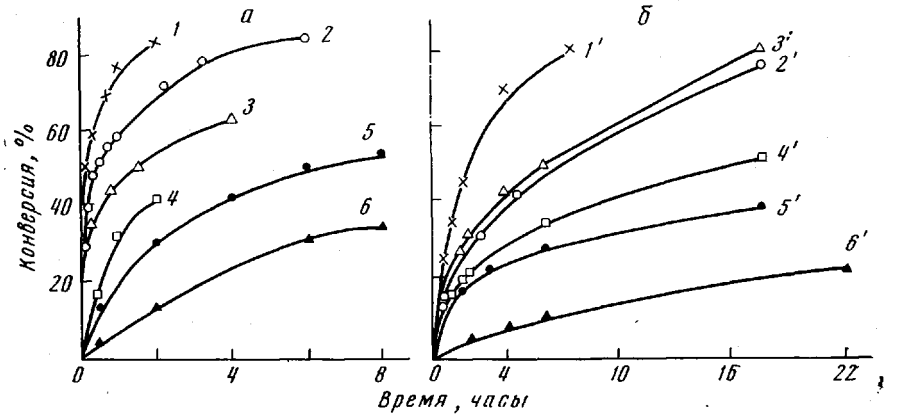


Рис. 1. Кинетика аммонолиза и аминолиза латекса БФЭ-25 концентрации 20, 15 (*а*) и 4,28% (*б*) *н*-бутиламином (*1*, *1'*), диметиламином (*2*, *2'*), циклогексиламином (*3*, *3'*), диэтиламином (*4*, *4'*), β-оксиэтиламином (*5*, *5'*) и аммиаком (*6*, *6'*). Содержание фенилацетатных групп в полимере 25,66 вес.%. Начальные концентрации (*моль/л*) фенилацетатных групп: 0,267 (*1*); 0,262 (*2*); 0,263 (*3*, *5*); 0,245 (*4*); 0,265 (*6*); 0,0599 (*1'*, *2'*, *5'*, *6'*); 0,0592 (*3'*); 0,0602 *моль/л* (*4'*); амина: 0,112 (*1*); 0,150 (*2*); 0,086 (*3*); 0,129 (*4*); 0,147 (*5*); 0,135 (*6*); 0,0194 (*1'*); 0,0209 (*2'*); 0,0215 (*3'*); 0,0201 (*4'*); 0,0211 (*5'*); 0,0205 (*6'*)

диметиламином (рис. 1, *б*). Подобная закономерность, вероятно, объясняется различной степенью распределения указанных аминов в системе полимер — вода. Действительно, циклогексиламин — наиболее олеофилен из всех использованных аминов, а диметиламин, близкий по реакционной способности к циклогексиламину,— значительно более гидрофилен. Литературные данные по коэффициентам распределения аминов в системах бензол — вода и диэтиловый эфир — вода [6], а также наши данные по распределению аминов в системе *н*-гексан — вода (рис. 2), которая более точно моделирует бутадиеновый сополимер, подтверждают этот вывод.

Характерно, что при переходе в область низких концентраций аминов их распределение между *н*-гексаном и водой меняется в сторону лучшей растворимости в воде. Это, несомненно, объясняется увеличением степени диссоциации амина в воде при уменьшении концентрации и приводит к дополнительному уменьшению скорости аминолиза фенилацетатных групп латексов при значительных степенях превращения.

Ранее было показано [7], что щелочной гидролиз ИПФА протекает с высокой скоростью (константа скорости на 3—4 порядка больше константы скорости аминолиза ИПФА *н*-бутиламином). С другой стороны, щелочь практически нерастворима в полимере. Щелочной гидролиз фенилацетатных групп латекса, как видно из рис. 2, протекает с низкой скоростью.

Поскольку в спирто-водной щелочи, наряду с гидролизом ИПФА, с большой скоростью происходит переэтерификация ИПФА в этилацетат [7], была предпринята попытка ускорить образование фенольных групп, применив систему латекс — алкиловые спирты — щелочь. Однако в латексе

эта реакция оказалась замедленной, вследствие того, что как щелочь, так и применяемые спирты (этиловый и даже *н*-бутиловый) плохо растворимы в неполярном полимере. Другой путь вызвать переэтерификацию фенилацетатных групп — это применение в качестве катализаторов переэтерификации аминов [8]. Поскольку первичные и вторичные амины, наряду с тем, что они являются катализатором переэтерификации, участвуют также в образовании замещенных ацетамидов, наличие и идентификация в продуктах реакции полимера, содержащего фенольные группы, в этом случае не могли служить однозначным доказательством реакции переэте-

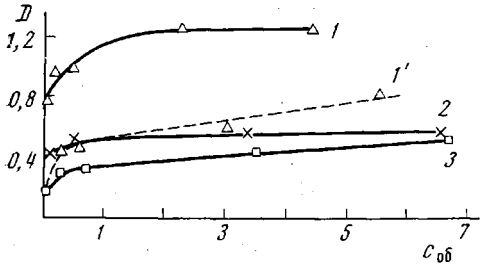


Рис. 2

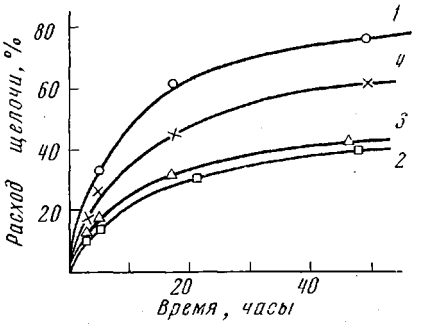


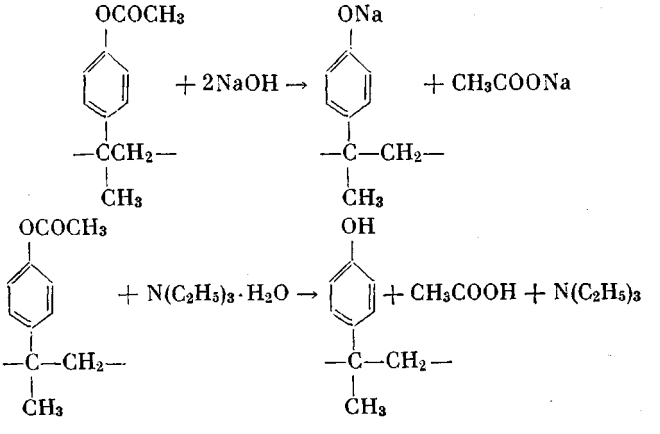
Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения циклогексиламина (*1*, *1'*), *н*-бутиламина (*2*) и диэтиламина (*3*) при 25 (*1—3*) и 5° (*1'*)

Рис. 3. Кинетика омыления фенилацетатных групп латекса при 70° в системах латекс БФЭ-25 — едкий натр (*1*), латекс БФЭ-17 — едкий натр (*2*) (содержание фенилацетатных групп в полимере 17,45 вес.%), латекс БФЭ-17 — едкий натр — триэтиламин (*3*) и латекс БФЭ-17 — едкий натр — триэтиламин — спирт (*4*). Начальные концентрации (*моль/л*) фенилацетатных групп: 0,0630 (*1*), 0,0208 (*2—4*); групп OH: 0,0802 (*1*), 0,0345 (*2—4*); групп (C_2H_5): 0,0125 (*3*, *4*); групп C_2H_5OH: 0,15 (*4*)

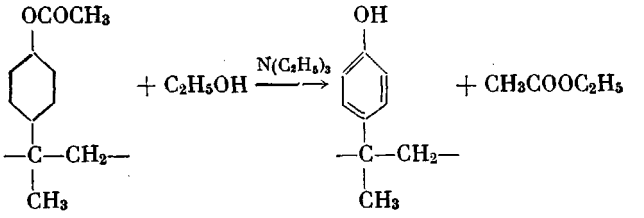
рификации. Тот факт, что эта реакция имеет место и в латексе, был нами доказан при применении в качестве катализатора переэтерификации триэтиламина. Действительно, после длительного (160 час.) нагрева при 70° системы латекс — триэтиламин — этиловый спирт выделен полимер, в ИК-спектре которого обнаружена полоса при 3615 $см^{-1}$, характерная для фенольной группы [1], а в продуктах, экстрагированных из латекса изопентаном методом газожидкостной хроматографии, обнаружен этилацетат. В то же время, в отсутствие спирта в системе латекс — триэтиламин — вода омыление фенилацетатных групп под влиянием гидрата триэтиламина в указанных выше условиях практически не происходит.

Была также исследована система латекс — триэтиламин — этиловый спирт — щелочь, в которой, вероятно, могут иметь место следующие реакции:

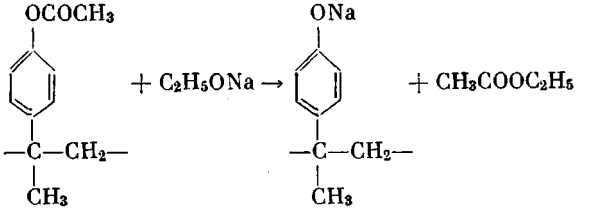


(1)

(2)



(3)



(4)

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH \quad (5$$

Реакции (2) и (4) протекают, как было экспериментально показано, крайне медленно и на характер процесса практического влияния не оказывают. Вместе с тем, можно предполагать, что реакции (1), (3) и (5) протекают с сопоставимыми скоростями. Действительно, из рис. 3 видно, что скорости процессов омыления фенилацетатных групп в системах латекс — щелочь и латекс — триэтиламин — щелочь весьма близки, что подтверждает незначительность вклада реакции (2) в общую скорость процесса, а омыление фенилацетатных групп полимера в системе латекс — триэтиламин — щелочь — спирт происходит существенно быстрее. Это можно объяснить протеканием наряду с реакцией (1) реакции (3), приводящей к образованию этилацетата, который значительно лучше полимера растворим в воде (8,08%) [9] и поэтому быстрее омыляется водной щелочью (реакция (5)). Необходимо отметить, что фактическая конверсия фенилацетатных групп в фенольные превышает ту, которая соответствует расходу щелочи по кривой *4* (рис. 3). Это обусловлено тем, что реакция (3), также приводящая к образованию фенольных групп, не связана с расходом щелочи.

Выводы

1. Аммонолиз и аминолиз фенилацетатных групп латекса не описывается уравнением второго порядка, и скорость реакций в значительной степени определяется распределением амина между водной и органической фазами.

2. Показано, что скорость щелочного гидролиза фенилацетатных групп сополимера в латексе весьма мала. Добавление спирта и триэтиламина в латекс увеличивает скорость превращения фенилацетатных групп в фенольные за счет катализируемой триэтиламином реакции переэтерификации.

Всесоюзный научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию 17 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Коган, А. И. Езриелев, А. Б. Пейзнер, А. В. Лебедев, Высокомолек. соед., **А10**, 2028, 1968.
2. Л. М. Коган, А. И. Езриелев, Н. Б. Монастырская, Высокомолек. соед., **Б15**, 108, 1973.
3. А. И. Езриелев, Л. М. Коган, Н. Б. Монастырская, А. Б. Пейзнер, Авт. свид. 236004, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, 33.
4. А. М. Коган, А. И. Езриелев, А. В. Лебедев, А. Б. Пейзнер, Ж. общ. химии, **40**, 2309, 1970.

5. E. Grampsey, M. Gordon, J. S. Taylor, J. Chem. Soc., 1953, 3925.
6. Справочник химика, т. III, изд-во «Химия», 1964, стр. 474.
7. Л. М. Коган, А. И. Езриелев, Н. Б. Монастырская, Ж. общ. химии, 42, 2264, 1972.
8. Л. М. Коган, А. И. Езриелев, Ж. общ. химии, 40, 2314, 1970.
9. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.

AMMONOLYSIS, AMINOLYSIS AND ALKALINE HYDROLYSIS OF PHENYL ACETATE GROUPS OF ELASTOMERS IN LATEX

L. M. Kogan, A. I. Ezrielev, N. B. Monastyrskaya, A. V. Lebedev

Summary

The reactions of the copolymer of butadiene and *p*-isopropenylphenyl acetate in latex with ammonia, *n*-butylamine, β-hydroxyethylamine, cyclohexylamine, dimethylamine and diethylamine are not described by a second order kinetic équation. The reaction rate decreases significantly after ~40-50% conversion of amines, which is probably due to formation in the course of reaction of phenol groups, with only half of amine being used and the unreacted amine being bound by phenol hydroxyl into a complex having weaker nucleophilic properties than free amine. The reaction rates of ammonolysis and aminolysis of the phenyl acetate groups of elastomers in latex are to a large degree determined by the amines distribution between aqueous and organic phases. The rate of alkaline hydrolysis of phenyl acetate groups of copolymer in latex is very small. Addition of alcohol and triethylamine to latex increases the rate of transformation of phenyl acetate groups to phenol groups owing to the transesterification reaction catalyzed by triethylamine.