

АМИНОЛИЗ ФЕНИЛАЦЕТАТНЫХ ГРУПП ЭЛАСТОМЕРОВ В РАСТВОРЕ

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

В данной работе приводятся данные по кинетике аминолиза сополимеров бутадиена и *n*-изопропенилфенилацетата (ИПФА) [1, 2] в некоторых растворителях с целью сопоставления скорости аминолиза фенилацетатных групп (ФАГ) макромолекул со скоростью аминолиза ИПФА; аминолиз ИПФА был изучен ранее в [3, 4].

Экспериментальная часть

Сополимеры I и II получены сополимеризацией бутадиена и ИПФА в массе при 60° в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (1 вес. %). Время полимеризации 42 часа. Выход полимера I — 27,8%, количество ФАГ — 9,84 вес.%; полимер очищали трехкратным переосаждением из четыреххлористого углерода в спирт. Выход полимера II — 33,6%, количество ФАГ — 28,05 вес.%, полимер очищали двукратным переосаждением из бензола в спирт.

Сополимер III получен сополимеризацией в эмульсии при 5° в системе, содержащей (вес. ч.) бутадиен — 75; ИПФА — 25; калиевое мыло синтетических жирных кислот — 4; трилон Б — 0,06; FeSO₄ · 7H₂O — 0,02; ронгалит — 0,1, третичный додецилмеркаптан — 0,3; гидроперекись изопропилбензола — 0,25; вода — 200. Время полимеризации 19 час. Выход полимера — 55,6%, количество ФАГ — 25,00 вес.%; полимер дважды переосаждали из бензола в спирт.

Амины очищали так же, как и ранее [3]. Из растворителей, использованных для изучения аминолиза ИПФА [3], сополимеры растворялись лишь в толуоле, диоксане и пиридине. Пиридин разгоняли над щелочью; другие растворители марок х. ч. и ч. д. а. дополнительно не очищали.

Серий контрольных опытов, проведенных с избытком аминов, было установлено, что реакции аминолиза ФАГ сополимера протекают практически количественно и необратимо. В качестве конечного продукта был выделен сополимер, содержащий фенольные группы (полоса при 3615 см⁻¹ в ИК-спектре образца) и не содержащий ФАГ (полоса при 1770 см⁻¹) [5]. ИК-спектры снимали в четыреххлористом углероде на спектрометре UR-10; концентрация сополимера ~ 2%; толщина поглощающего слоя 0,2 мм.

Газожидкостную хроматографию проводили так же, как и ранее [4].

Кинетические исследования проводили по методу, описанному в [3]. Титрование непрореагированного амина осуществляли 0,03 н. раствором хлорной кислоты в диоксане.

Константы скорости аминолиза вычисляли по уравнению второго порядка.

Обсуждение результатов

На рисунке представлена зависимость конверсии циклогексиламина от времени при взаимодействии его с ФАГ полимера. Кинетические кривые получены расчетным путем по уравнению второго порядка.

Из сопоставления экспериментальных точек с расчетными кривыми видно, что уравнение второго порядка достаточно хорошо описывает ука-

Таблица 1

Константы скорости аминолиза сополимера бутадиена и ИПФА

Амин	$k \cdot 10^5$, л/моль·сек					
	толуол		диоксан		пиридин	
	50°	70°	50°	70°	50°	70°
<i>n</i> -Бутиламин	17,2±0,3	37,8±1,0	104±5	206±6	144±7	275±12
β -Оксиэтил-амин	—	—	88,7±3,0	137±6	111±2	237±15
Циклогексил-амин	3,66±0,08	10,9±0,1	17,3±0,6	33,4±1,5	26,7±1,9	47,0±1,4
Диэтиламин	0,648±0,017	1,98±0,04	1,67±0,07	2,59±0,10	3,21±0,15	5,05±0,12

занную реакцию, причем блочные и эмульсионные полимеры ведут себя в реакциях аминолиза идентично. Для других исследованных аминов характер кинетических кривых аналогичен.

Различие в реакционной способности исследованных аминов при аминолизе ФАГ каучуков (табл. 1) определяется главным образом стерическими факторами, как при аминолизе ИПФА [1]. Большое влияние на скорость реакции оказывают полярность и основность растворителей что также было показано нами при аминолизе ИПФА [1].

Диэтиламин в отличие от *n*-бутиламина и β -оксиэтиламина во всех растворителях быстрее реагирует с функциональными группами полимера, чем с низкомолекулярной моделью. По-видимому, это связано с избирательной адсорбцией диэтиламина клубками полимерных молекул, приводящей к местному повышению концентрации амина и соответствующему увеличению скорости.

Представляло интерес изучить реакций аминолиза полимера, содержащего ФАГ, с диэтиламином в присутствии спирта. В соответствии с [4] в этом случае можно было ожидать параллельного протекания реакций аминолиза и катализируемой амином переэтерификации и, следовательно, уменьшения коэффициента скорости, вычисленного по уравнению второго порядка. Поскольку в чистом спирте полимер нерастворим, в качестве растворителя применяли смесь толуола со спиртом.

Кинетические кривые реакций ФАГ полимеров III (1, 4) и II (2, 5, 6) с циклогексиламином при 50° (1–3) и 70° (4–6) в пиридине (1, 4); циоксане (2, 5) и толуоле (3, 6) при начальных концентрациях ФАГ = 0,1386 (1, 4); 0,0951 (2, 5); 0,1273 (6) и циклогексиламина 0,0814 (1, 4); 0,0545 (2, 5) и 0,0965 моль/л (3, 6). Первая точка кривой 3 получена при аминолизе полимера II ($[FAG] = 0,1038$ моль/л); две другие — при аминолизе полимера III ($[FAG] = 0,1273$ моль/л).

Из табл. 2 видно, что при 70° уменьшение коэффициента скорости аминолиза, вычисленного по уравнению второго порядка, весьма незначительно, а при 100° — существенно. Но несмотря на фактическое постоянство коэффициента скорости при 70°, переэтерификация имеет место и в этом случае (наличие этилацетата в реакционной смеси).

Отличие реакций диэтиламина с ИПФА в спирте [4] и с фенилацетатными группами полимера в спирто-толуольной смеси, по-видимому, объясняется меньшей концентрацией спирта во втором случае, что приводит к меньшей относительной концентрации комплекса спирт — диэтиламин (обусловливающего переэтерификацию ФАГ этианолом) и к более высокой «предельной» конверсии диэтиламина [4].

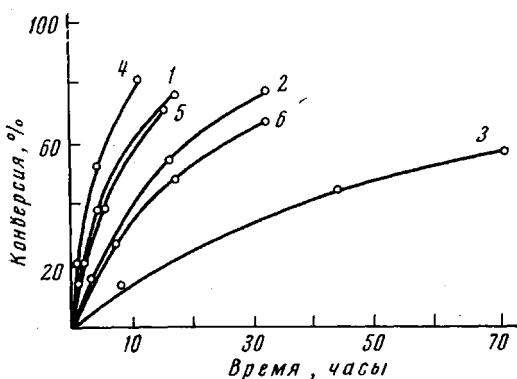


Таблица 2
Аминолиз фенилацетатных групп полимера
III диэтиламином в системе толуол — спирт *

Температура, °С	Время, часы	Конверсия амчна, %	$k \cdot 10^5$, л/моль·сек по уравнению второго порядка
70	18,00	8,61	1,050
	143,00	44,30	0,950
	16,66	27,10	4,16
100	72,0	57,50	2,91
	145,00	64,84	1,82

* Начальные концентрации в растворе, моль/л:
ФАГ — 0,1357; спирта — 3,256; толуола — 6,731; диэтиламина — 0,0650.

Разное соответствие экспериментальных данных для 70 и 100° уравнению второго порядка, возможно, связано с тем, что максимальная конверсия амина при 70° (44%) более далека от «предельной» конверсии, чем достигнутая при 100° (65%), что и объясняет меньшее изменение скорости при 70°.

Другой причиной различного поведения фенилацетатных групп и ИПФА в реакциях с диэтиламином в присутствии спирта, вероятно, является то, что нерастворимый в полимере спирт находится в клубках полимерных молекул в меньшей концентрации, чем в окружающем их растворителе, что приводит к дополнительному уменьшению концентрации спирта непосредственно у реакционного центра.

Будучи высокополярным растворителем, спирт может понижать адсорбцию диэтиламина клубками полимерных молекул, что уменьшает действующую концентрацию амина и соответственно коэффициент скорости. В этой связи становится понятным замедление аминолиза ФАГ полимера в спирто-толуольной смеси по сравнению с реакцией в толуоле (табл. 1 и 2) в противоположность ускорению, вызываемому спиртом при аминолизе низкомолекулярных эфиров [3, 6].

Адсорбция нерастворимых в полимере спирта и комплекса диэтиламина со спиртом клубками полимерных молекул должна соответственно возрасти при повышении температуры, что приведет к изменению соотношения между скоростями аминолиза и переэтерификации в пользу последней и, следовательно, к увеличению несоответствия коэффициента скорости уравнению второго порядка. Сравнение приведенных в табл. 2 данных для 70 и 100° подтверждают этот вывод.

Выходы

1. Аминолиз сополимеров бутадиена и *n*-изопропенилфенилацетата в толуоле, диоксане и пиридине описывается кинетическим уравнением второго порядка и для первичных аминов характеризуется практически теми же константами скорости, что и аминолиз *n*-изопропенилфенилацетата.

2. При взаимодействии фенилацетатных групп (ФАГ) полимера с диэтиламином в смеси толуол — спирт наряду с реакцией аминолиза протекает катализируемая диэтиламином реакция переэтерификация ФАГ спиртом.

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

Поступила в редакцию
11 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

- Л. М. Коган, А. И. Езрилев, А. Б. Пейзнер, А. В. Лебедев, Высокомолек. соед., A10, 2028, 1968.
- А. И. Езрилев, Л. М. Коган, И. Б. Монастырская, А. Б. Пейзнер, Авт. свид. 236004, 1968; Бюлл. изобретений, 1970, № 33.
- Л. М. Коган, А. И. Езрилев, А. В. Лебедев, А. Б. Пейзнер, Ж. общ. химии, 40, 2309, 1970.
- Л. М. Коган, А. И. Езрилев, Ж. общ. химии, 40, 2314, 1970.
- Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
- M. Gordon, J. G. Miller, A. Day, J. Amer. Chem. Soc., 71, 1245, 1949.