

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 3

1963

678. 742

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА
С АМИНАМИ И АММИАКОМ

*С. А. Адылов, Д. Е. Ильина, Б. А. Кренцель,
М. В. Шишкина*

Введение в макромолекулу полиолефинов, в частности полиэтилена, атомов хлора открывает возможности дальнейших превращений в цепях полимеров при взаимодействии хлора с другими реакционноспособными атомами и группами. Одной из таких возможностей является обмен хлора на аминогруппу. Как известно, низкомолекулярные алкилхлориды при реакции с аммиаком или аминами в определенных условиях сравнительно легко образуют соответствующие аминопроизводные. Что касается аминирования хлорированных полиолефинов, то этот вопрос в литературе освещен весьма скучно. Сообщалось, что сульфохлорированный полиэтилен реагирует с аминами с образованием высокомолекулярных соединений, содержащих сульфамидные группы [1]. Сульфамидополиэтилен образует интересные продукты присоединения с альдегидами и другими веществами.

По опубликованным данным [2], при аминировании хлорированного каучука образуются высокомолекулярные соединения с ионообменными свойствами. Этими работами, по сути дела, ограничиваются литературные данные о взаимодействии хлорированных полиуглеводородов с аминами.

В настоящей работе была предпринята попытка осуществить аминирование хлорированного полиэтилена высокой плотности (полученного с катализатором Циглера) при помощи некоторых ароматических и алифатических аминов и аммиака.

Исходный полиэтилен представлял собой высококристаллический полимер с температурой плавления 132° и характеристической вязкостью $[\eta] = 4,15$ (декалин, 135°).

Кристаллическая структура исходного полиэтилена иллюстрируется ИК-спектром поглощения (рис. 1, a).

Хлорирование этого полиэтилена проводили по методике, разработанной нами ранее применительно к хлорированию полипропилена [3]. Был получен ряд образцов хлорированного полиэтилена, содержащих разные количества хлора и отличающихся по характеристической вязкости и температуре плавления. Характеристика полученных образцов полиэтилена содержится в табл. 1.

Как показало исследование ИК-спектров поглощения хлорированного полиэтилена, во всех случаях установлено наличие связей C—Cl; по мере увеличения содержания хлора в полимере интенсивность линий, характерных для этой связи, увеличивается. Небольшое количество CH₃-групп, содержащихся в исходном полиэтилене, сохраняется и в хлорированном полимере. На рис. 1, б приведен ИК-спектр одного из образцов хлорированного полиэтилена. Интересно отметить, что, как показало рентгено-

структурное исследование, хлорированный полиэтилен сохраняет кристаллическую структуру исходного полиэтилена, как это видно на рис. 2.

Аминирование различных образцов хлорированного полиэтилена проводили при помощи анилина, ди-*n*-бутиламина и водного раствора аммиака. Полученные экспериментальные результаты сведены в табл. 2.

Анализ полученных данных показывает, что во всех случаях наряду с частичной заменой атома хлора на аминогруппу имеет существенное значение реакция дегидрохлорирования. Это находит себе подтверждение как в результатах спектрального исследования полученных полимерных продуктов, так и в несоответствии рассчитанного (по содержанию азота в полимере) и экспериментально найденного превращения хлора в хлорированном полиэтилене (табл. 3).

Таблица 1
Характеристика образцов хлорированного полиэтилена

Опыт, №	Содержание хлора, %	Характеристическая вязкость (декалин, 120°)	Температура плавления, °С
11	1,29	4,1	130
13	7,19	3,6	129
14	18,69	2,9	128
15	21,99	2,4	127
16	26,86	1,6	126
10	60,86	0,7	205

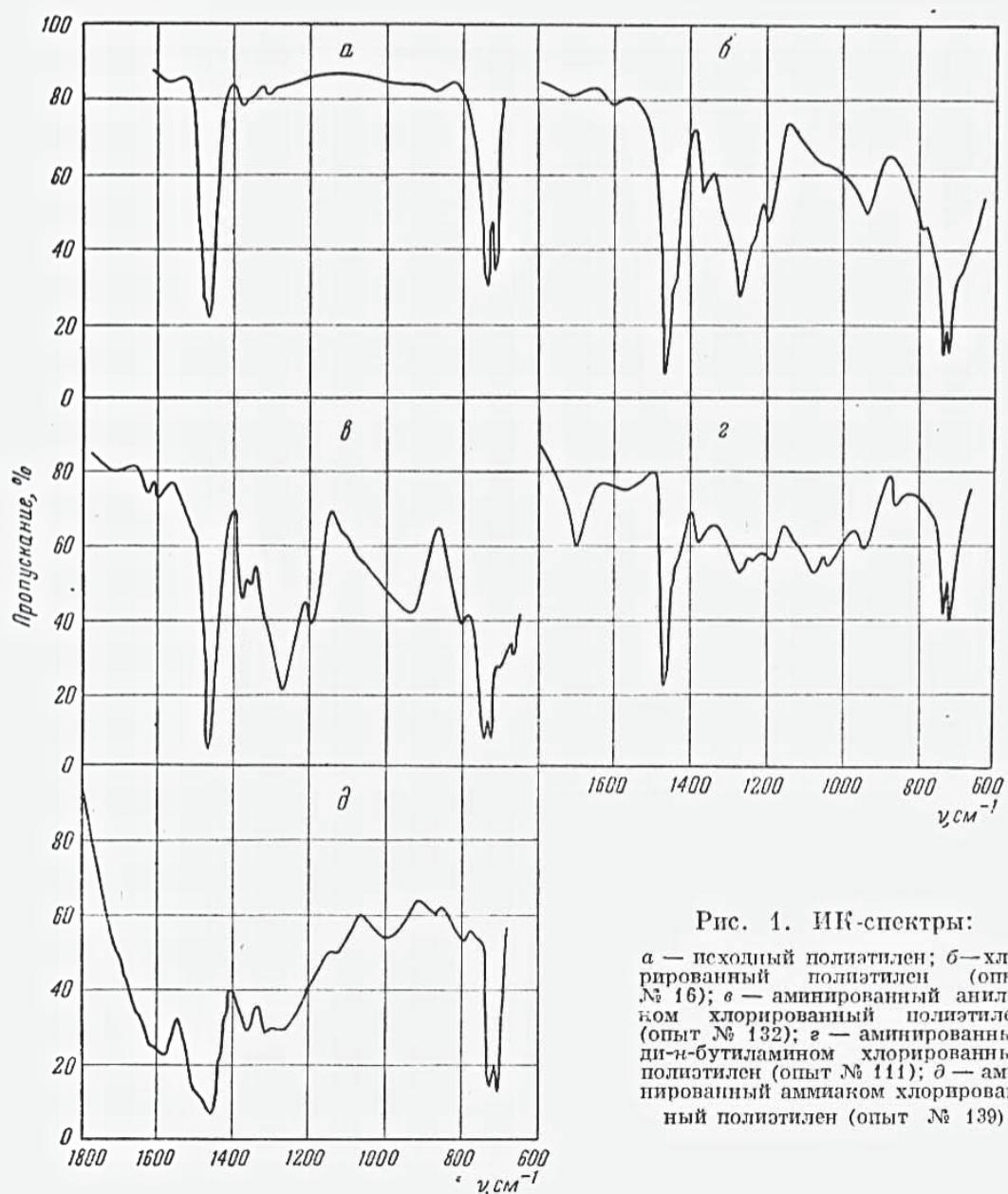


Рис. 1. ИК-спектры:
а — исходный полиэтилен; б — хлорированный полиэтилен (опыт № 16); в — аминированный анилином хлорированный полиэтилен (опыт № 132); г — аминированный ди-*n*-бутиламином хлорированный полиэтилен (опыт № 111); д — аминированный аммиаком хлорированный полиэтилен (опыт № 139)

Таблица 2

Аминирование хлорированных полиэтиленов и свойства полученных продуктов*

Опыт, №	Реагенты	Температура аминирования, °С	Содержание хлора, %		Содержание азота, %	Т. пл., °С		Характеристическая вязкость (декалин, 120°)		Цвет продуктов
			до аминирования	после аминирования		до аминирования	после аминирования	до аминирования	после аминирования	
135	Анилин	70	7,19	6,06	0,46	129	129	3,6	3,2	Белый
133	То же	70	18,69	14,35	0,46	128	129	2,9	2,9	Светло-сиреневый
134	»	70	21,99	21,34	0,25	127	128	2,4	2,0	Телесный
132	»	70	26,86	25,78	0,38	126	128	1,6	0,9	Светло-серый
107	Ди- <i>n</i> -бутил-амин	70	1,29	1,17	Следы	130	129	4,32	4,06	Белый
108	То же	70	7,19	4,65	0,27	129	129	3,6	3,6	Светло-кремовый
104 **	»	50	18,69	13,37	0,3	128	130	2,9	2,04	Кремовый
109	»	70	18,69	14,17	0,26	128	130	2,9	Не раствор.	Светло-коричневый
110	»	70	21,99	16,92	0,54	127	130	2,4	То же	Коричневый
111	»	70	26,86	24,35	0,85	126	130	1,6	»	Светло-коричневый
101	»	60	60,86	37,37	1,85	—	210	0,7	»	Темно-коричневый
139	Аммиак	70	26,86	10,70	2,38	126	134	1,6	»	Коричневый с серым оттенком

* Для аминирования взято 2,0 г полимера, 25 мл амина и 100 мл толуола; продолжительность аминирования 6 час.

** Продолжительность аминирования 7 час.

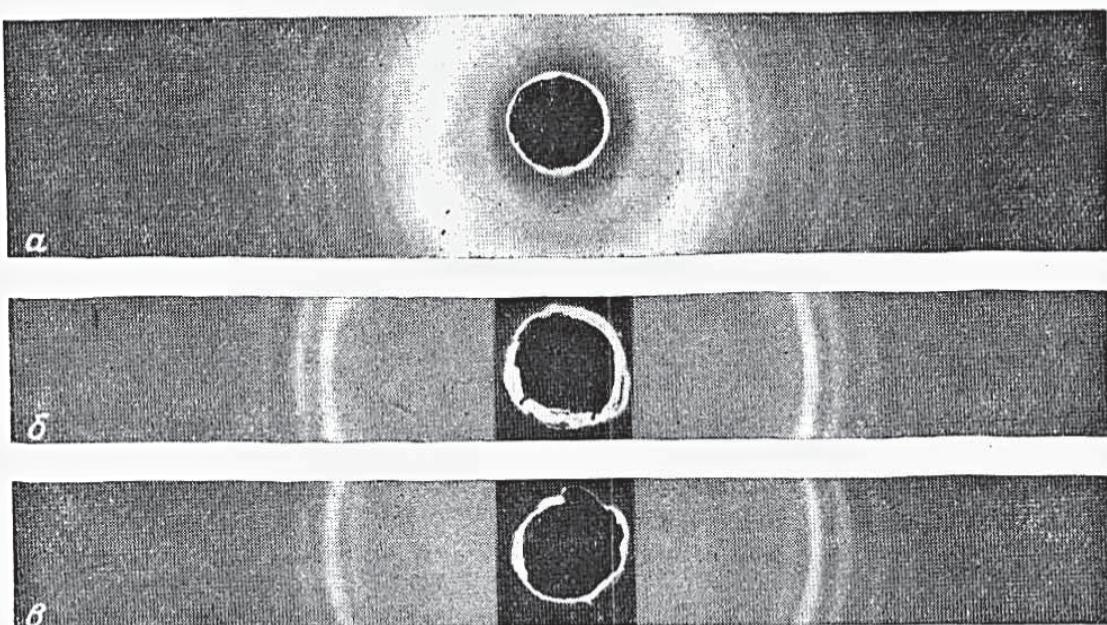


Рис. 2. Рентгенограммы образцов: *a* — исходного полиэтилена (камера РКУ, излучение Cu); *b* — хлорированного полиэтилена (камера ВРС-3, излучение Cu; опыт № 14); *c* — аминированного хлорированного полиэтилена (камера ВРС-3, излучение Cu; опыт № 109)

По мере увеличения содержания хлора в полимере возрастает склонность его к реакции дегидрохлорирования с образованием C=C-связей. Это отражается также и на углублении окраски образующегося продукта

реакции. Окрашенные полимеры нерастворимы, что, по-видимому, объясняется межмолекулярной спивкой.

Из рассмотрения ИК-спектров поглощения следует, что продукт взаимодействия хлорированного полиэтилена с анилином содержит незначительное количество ароматических колец (1600 см^{-1}). В остальном спектр мало отличается от спектра исходного хлорированного полиэтилена. Винильные, винилиденовые и другие алkenовые группы в полученных спектрах не представлены (рис. 1, в).

Таблица 3

Потери хлора в хлорированных полиэтиленах в результате действия аминов и аммиака

Опыт, №	Общее превращение хлора, % от исходного	Количество хлора, замещенного на аминогруппы, % от прореагированного хлора	Потеря хлора за счет дегидрохлорирования, % от прореагированного хлора
135	15,7	35,2	64,8
133	23,2	30,5	69,5
134	2,96	30,5	69,5
132	4,18	27,9	72,1
108	35,3	33,0	67,0
109	34,2	26,4	73,6
110	23,1	37,8	62,2
101*	38,6	9,2	90,8
139	60,1	5,8	94,2

* За мономерную единицу взята $-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$.

Спектр аминированного полимера, полученного при взаимодействии хлорированного полиэтилена с ди-*n*-бутиламином, помимо связи C—N (1073 см^{-1}), ближе всего соответствующей третичным аминам, содержит связи C=C ($1600-1700 \text{ см}^{-1}$). Однако ввиду диффузного характера полос в спектре поглощения не удается определить тип алkenовых группировок (рис. 1, г).

Спектры аминированных полимеров, полученных при взаимодействии хлорированных полиэтиленов с водным раствором аммиака, показывают слабое поглощение в области 682 и 796 см^{-1} , относящееся к валентным колебаниям C—Cl-связи. Широкая полоса поглощения в области $1580-1700 \text{ см}^{-1}$ образована наложением полос поглощения группы NH₂ (1580 см^{-1}) и валентных колебаний связи C=C ($1680-1620 \text{ см}^{-1}$; см. рис. 1, д).

Следует отметить, что во всех случаях при взаимодействии хлорированного полиэтилена с аминами и аммиаком сохраняется кристаллическая структура исходного полиэтилена (см. рис. 2).

Экспериментальная часть

Методика эксперимента для проведения реакции с анилиновым и ди-*n*-бутиламином одинакова.

Хлорированный полиэтилен сусpendировали в толуоле в реакторе, снабженном обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой. К суспензии добавляли по каплям свежеперегнанный амин, и реакционную систему выдерживали при постоянной температуре в течение определенного времени, при непрерывном перемешивании. По окончании реакции прибавляли метанол и полимер отфильтровывали. Полученный продукт тщательно промывали последовательно метанолом, водой, снова метанолом, серным эфиром и высушивали до постоянного веса в вакууме при $35-40^\circ$. В нем определяли содержание хлора и азота и были сняты ИК-спектры поглощения и рентгенограммы.

Аминирование хлорированных полиэтиленов водным раствором аммиака проводили в стеклянной ампуле в атмосфере азота. Ампулу, содержащую водный раствор аммиака и хлорированный полиэтилен, помещали в автоклав и терmostатировали при 70° в течение 6 час. Полученный продукт тщательно промывали водой, серным эфиром,

высушивали в вакууме до постоянного веса при 35—40° и анализировали на содержание хлора и азота.

ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре ИКС-14 (призма NaCl); полимеры брали в виде пленок толщиной 0,02—0,05 мм*.

Выводы

1. Исследовано взаимодействие хлорированного полиэтилена высокой плотности с анилином, ди-*n*-бутиламином и водным раствором аммиака.
2. Показано, что во всех случаях помимо реакции аминирования происходит образование связей C=C в результате реакции дегидрохлорирования. Найдено, что по мере увеличения содержания хлора в исходном полимере степень дегидрохлорирования возрастает.
3. Во всех случаях при взаимодействии хлорированного полиэтилена с аминами и аммиаком сохраняется кристаллическая структура исходного полиэтилена.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Smook, E. T. Pieski, C. F. Hammer, Industr. and Engng. Chem., 45, 2731, 1953.
2. Б. Кабаиванов, М. Михайлов, Х. Карапова, Докл. АН СССР, 112, 267, 1957.
3. Б. А. Крентцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, Ж. прикл. химии, 32, 1404, 1959.

REACTION OF CHLORINATED POLYETHYLENE WITH AMINES AND AMMONIA

S. A. Adylov, D. E. Ilina, B. A. Krentzel, M. V. Shishkina

Summary

The reaction of high density chlorinated polyethylene with aniline, normal dibutylamine and aqueous ammonia solution has been investigated. It has been shown that besides amination C-C bonds are formed due to dehydrochlorination. The degree of dehydrochlorination has been found to increase with increase in the chlorine content of the initial polymer.

* ИК-спектры поглощения получены Т. З. Табасаранской и Т. А. Поликарповой.