

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
Tom VIII
1966

№ 2

УДК 678.01:54+678.743

АМИНИРОВАНИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
N-ДИАЛКИЛЗАМЕЩЕННЫМИ АМИДАМИ

Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова, Э. Г. Померанцева

Диметилформамид (ДМФ) используется в качестве растворителя при осуществлении различных реакций с поливинилхлоридом (ПВХ), а также при переработке этого полимера. Однако растворы ПВХ в ДМФ при длительном хранении и повышенных температурах неустойчивы [1], поэтому представляло интерес подробнее изучить взаимодействие ПВХ с ДМФ. В связи с тем, что кислые реагенты ускоряют некоторые реакции ДМФ (см., например, [2]), казалось целесообразным изучить взаимодействие ПВХ с ДМФ также в присутствии кислот, в качестве которых мы избрали AlCl_3 и ZnCl_2 .

Таблица 1

Взаимодействие ПВХ с N-диалкилзамещенными амидами в присутствии AlCl_3

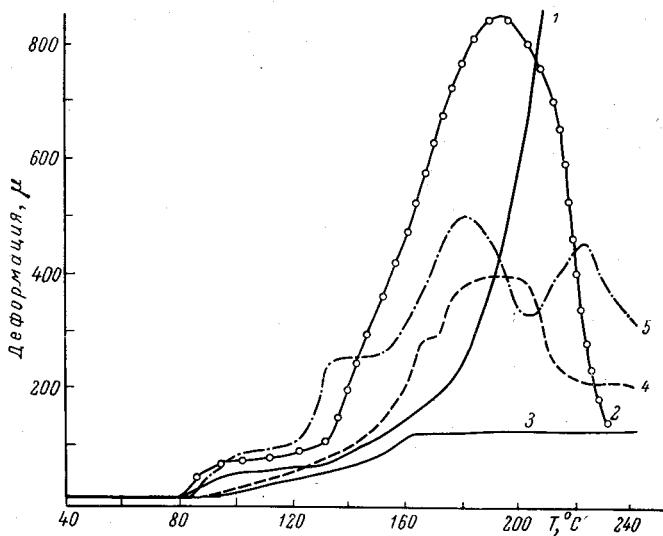
Опыт, №	Амид	Темпера- тура, °C	Время, часы	Молярное соотноше- ние ПВХ: AlCl_3	Характеристика полимера				
					Cl, %	N, %	бромное число	η_{ud}	цвет
1	Диметилформ- амид	100	10	—	55,4	0,47	1,2	1,03	Желтый
2	То же	120	2	—	54,4	0,77	3,2	1,26	Светло-ко- ричневый
3	»	80	1	1:1	52,5	1,50	5,8	1,16	Серый
4	»	80	8	1:1	45,0	2,83	8,2	*	Фиолетовый
5	»	80	2	1:2	48,2	1,32	11,2	*	То же
6	Диэтилацет- амид	100	1	1:1	54,0	1,68	2,0	1,98	Серый
7	Диметилбенз- амид	100	1	1:2	53,2	0,53	1,2	1,64	Желтый
8	То же	120	1	1:1	43,8	1,68	6,8	*	Серый
9	Гексаметилен- бензамид	120	2	1:1	50,1	0,78	6,7	1,89	То же

* Плохо растворим в дихлорэтане.

Нами было найдено, что при нагревании раствора ПВХ в ДМФ до 80° полимер практически никаких изменений не претерпевал. При 100° и выше в растворах появлялся ионный хлор, а выделенный полимер содержал азот (табл. 1); в ИК-спектре полимера, снятого в тех же условиях, что и исходный ПВХ, уменьшилось поглощение в области 600—700 cm^{-1} (валентные колебания C—Cl) и появились полосы поглощения 1016, 1040 cm^{-1} , соответствующие связям C—N третичного аминного азота. Как видно из деформационной кривой (рисунок, кривая 2), в области текучести происходит сшивка полимера, что объясняется наличием в нем

реакционноспособных групп. Приведенные данные и отсутствие в ИК-спектре полосы 1660 cm^{-1} , соответствующей ДМФ, говорят о том, что часть атомов хлора в ПВХ замещается на диметиламинные группы.

В присутствии AlCl_3 , взятого в количестве одного моля на каждое мономерное звено ПВХ, аминирование ПВХ диметилформамидом с выделением HCl и CO идет уже при 80° . При этом удается значительно увеличить содержание в полимере винильных звеньев с диметиламинными заместителями (до 14 вес. %). С ростом температуры и продолжительности



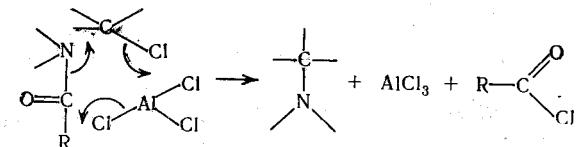
Термомеханические кривые ПВХ:

1 — исходный; 2 — аминированный диметилформамидом при 100° в течение 10 час.; 3 — аминированный диметилформамидом в присутствии AlCl_3 при 80° в течение 8 час.; 4 — аминированный диэтилацетамидом; 5 — аминированный диметилбензамидом

реакции окраска полимера углубляется, а его растворимость в ДМФ и дихлорэтане уменьшается, т. е. дегидрохлорирование начинает преобладать над аминированием. Наряду с этим повышается удельная вязкость полимера.

Далее было изучено взаимодействие ПВХ с другими dialкилзамещенными амидами. При катализитическом (AlCl_3) аминировании ПВХ N-диэтилacetамидом, N-диметилбензамидом и N-гексаметиленбензамидом (табл. 1) реакция начиналась лишь при 100° . В ходе реакции выделения HCl и CO не было. Из реакционной массы были выделены азотсодержащие полимеры, по внешнему виду, ИК-спектру и термомеханической кривой (рисунок) близкие ПВХ, аминированному диметилформамидом. Обработкой продуктов реакции анилином и метанолом были получены соответствующие анилиды или сложные эфиры. Эти данные говорят о том, что в результате аминирования образуются хлорангидриды кислот.

Реакция аминирования ПВХ dialкиламида в присутствии AlCl_3 проходит, вероятно, через промежуточный шестичленный комплекс по схеме:



При этом первоначально получающийся в случае ДМФ хлорангидрид муравьиной кислоты в момент образования диссоциирует на HCl и CO. По аналогичной схеме может идти реакция и без AlCl_3 , когда роль катализатора играет HCl, присутствующий в реакционной смеси благодаря дегидрохлорированию полимера.

Таблица 2

Аминирование ПВХ диметилформамидом в присутствии ZnCl_2 при 120°

Время реакции, часы	Молярное соотношение ПВХ : ZnCl_2	Характеристика полимера				
		Cl, %	N, %	бронное число	η_{ud}	цвет
1	1:2	56,51	0,27	0,0	0,89	Белый
2	1:2	55,30	0,35	0,0	0,75	Соломенный
4	1:2	54,00	0,59	1,3	1,18	Желтый
12	1:2	52,81	0,56	3,0	*	Светло-коричневый

* Нерастворим в дихлорэтане.

Вид термомеханических кривых аминированного ПВХ сильно зависит от условий модификации исходного полимера. Образец, полученный в мягких условиях (см. рисунок, кривая 2), сохраняет текучесть. У ПВХ, аминированного в более жестких условиях (кривые 3—5), наблюдается заметная спивка и исчезает текучесть полимера.

Реакция аминирования ПВХ диметилформамидом в присутствии ZnCl_2 начинается лишь при 120° и, как видно из табл. 2, степень аминирования при этом ниже, чем в присутствии AlCl_3 . Дегидрохлорирования ПВХ в этих условиях практически не наблюдается, а спивка полимера идет очень медленно.

Мы обратили внимание на то, что такие реакционноспособные аprotонные кислоты, как AlCl_3 и ZnCl_2 , в среде N-диалкилзамещенных амидов сравнительно слабо влияют на реакцию дегидрохлорирования ПВХ. Предполагалось, что в условиях аминирования ПВХ диалкиламидаами галогениды координационно-ненасыщенных металлов образуют с последними промежуточные соединения, в которых электрофильная реакционная способность галогенидов металлов ослаблена. Эти соединения далее взаимодействуют с ПВХ, например, по приведенной выше схеме согласованного электронного переноса в цикле с шестью центрами, с той лишь разницей, что вместо свободного AlCl_3 в реакции участвует AlCl_3 , входящий в состав комплекса с амидом. Приведенные ниже результаты опытов подтвердили правильность предположения о том, что аминированию предшествует взаимодействие амидов с катализатором.

При растворении AlCl_3 и ZnCl_2 в ДМФ мы наблюдали образование белых кристаллических осадков, которые представляли собой не описанные ранее комплексы этих солей с ДМФ. AlCl_3 с ДМФ образует комплекс состава $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, а ZnCl_2 — комплекс $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. При пиролизе и гидролизе эти соединения распадаются на составные компоненты. Образование комплексов наблюдалось и в случае других диалкиламидов, но из-за сильной гигроскопичности продуктов реакции состав этих комплексов определить не удалось.

При нагревании ПВХ с расплавами комплексов AlCl_3 и ZnCl_2 с ДМФ идет аминирование полимера с получением продуктов, аналогичных описанным выше *).

* Приносим благодарность В. В. Гузеву за снятие термомеханических кривых и участие в их обсуждении.

Экспериментальная часть

Исходный ПВХ был получен сuspензионным способом, содержал 56,78% хлора и имел удельную вязкость 1%-ного раствора в 1,2-дихлорэтане 0,96. Хлориды алюминия и цинка предварительно были обезвожены. Использовали свежеперегнанный диметилформамид с содержанием 0,02% влаги. Диэтилацетамид, диметилбензамид и гексаметиленбензамид были синтезированы взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с диэтиламином, диметиламином и гексаметиленимином. Константы использованных в работе амидов соответствовали литературным.

Содержание хлора и азота в полимере определяли микросжиганием. Бромное число определяли по методу Кюнппа. Для определения удельной вязкости полимеров использовали 1%-ные растворы в 1,2-дихлорэтане. Для проведения реакции аминирования ПВХ диалкилизамещенными амидами использовали 2,5%-ный раствор ПВХ.

Растворимые в дихлорэтане полимеры после реакции очищали от примесей ди-алкиламидов двухкратным переосаждением метанолом из 1%-ных растворов в 1,2-дихлорэтане. На 10 мл дихлорэтана брали 50 мл метанола. Нерастворимые полимеры очищали от растворителей многочасовой экстракцией метанолом. Полимеры сушили в вакууме при остаточном давлении 5–7 мм и комнатной температуре. Окись углерода, выделяющуюся при аминировании ПВХ диметилформамидом, идентифицировали при помощи раствора фосфорномolibденовой кислоты — хлористого палладия [3] и 5%-ного раствора хлористого палладия [4].

Аминирование ПВХ диметилформамидом в присутствии AlCl_3 (опыт 3). К раствору 2,5 г ПВХ в 97,5 г ДМФ при 20° и перемешивании добавили небольшими порциями 5,6 г AlCl_3 . После нагревания реакционной массы при 80° в течение 1 часа осадили полимер 500 мл метанола и промыли водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах. Получили 2,45 г дважды переосажденного полимера, окрашенного в серый цвет.

Найдено, %: С 40,75; Н 5,25. Другие анализы приведены в табл. 1.

Аминирование ПВХ в присутствии ZnCl_2 и выделение полимера из реакционной массы проводили аналогичным образом.

Аминирование ПВХ диметилбензамидом в присутствии AlCl_3 (опыт 8). Из 2,5 г ПВХ, 97,5 г диметилбензамида и 5,6 г AlCl_3 , нагреванием при 120° в течение 1 часа и осаждением метанолом было получено 2,35 г полимера серого цвета, плохо растворимого в дихлорэтане. Его характеристика после 5-часовой экстракции метанолом приведена в табл. 1. Фильтрат после осаждения полимера метанолом разогнали и получили 0,15 г метилового эфира бензойной кислоты с константами, соответствующими литературным.

Из продуктов реакции аминирования ПВХ гексаметиленбензамидом таким же образом был выделен метиловый эфир бензойной кислоты.

Для идентификации ацетилхлорида, образовавшегося при аминировании ПВХ ди-этилацетамидом, к реакционной массе добавили 5 г анилина, перемешивали еще 0,5 часа и осадили полимер метанолом. После упаривания фильтрата и перекристаллизации остатка из воды был получен ацетанилид; смешанная проба с заведомо известным ацетанилидом плавилась без депрессии.

Синтез комплексов AlCl_3 и ZnCl_2 с ДМФ. К 100 мл ДМФ при охлаждении льдом и перемешивании добавили небольшими порциями 20 г AlCl_3 . К концу дозировки AlCl_3 образовалась густая белая масса. Ее нагревали до 50°, а затем охлаждали, фильтровали и промывали абсолютным эфиром. После сушки в вакуум-экскаваторе получили 76 г (88% в расчете на AlCl_3) комплекса в виде белого порошка (т. пл. 92–95°), быстро расплывающегося на воздухе, растворимого в ДМФ и метаноле и нерастворимого в эфире, бензоле, этилацетате.

Найдено, %: Al 4,62; Cl 18,33; N 14,25; C 36,57; H 7,32.
 $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_6\text{Cl}_3\text{Al}$. Вычислено, %: Al 4,71; Cl 18,46; N 14,69; C 37,79; H 7,35.

Синтез комплекса ZnCl_2 с ДМФ проводили аналогичным образом. Из 25 мл ДМФ и 8 г ZnCl_2 получили 15,2 г (92% в расчете на ZnCl_2) белого кристаллического вещества с т. пл. 111–115°; вещество на воздухе не расплывается, растворяется в ДМФ и метаноле, не растворяется в эфире, бензоле, циклогексаноне, дихлорэтане.

Найдено, %: Cl 25,25; Zn 23,10; N 4,93.
 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{Zn}$. Вычислено, %: Cl 25,14; Zn 23,16; N 4,95.

Аминирование ПВХ комплексом AlCl_3 с ДМФ. Смесь, состоявшую из 3 г ПВХ и 40 г комплекса, нагревали при 90° и перемешивали в течение 4 час.; реакционная смесь окрасилась в фиолетовый цвет. После охлаждения к реакционной массе добавили 50 мл воды, а выпавший окрашенный полимер отфильтровали, промыли водой до удаления ионов хлора и переосадили метанолом из дихлорэтана. После сушки получили 3 г окрашенного в фиолетовый цвет полимера.

Найдено, %: Cl 53,03; N 1,71; бромное число 8,5; $\eta_{ud} = 2,02$.

Выводы

Показано, что при взаимодействии поливинилхлорида с диалкиламида-ми имеет место диалкиламинирование полимера и что хлористый алюминий является катализатором этой реакции. Предложен механизм аминирования поливинилхлорида диалкиламидами.

Научно-исследовательский
институт хлорорганических
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
1 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Фихман, Э. Я. Вайман, А. Б. Пакшев, Химич. волокна, 1964, № 5, 19.
2. Z. Arnold, Collect. czechosl. chem. Communs., 28, 863, 1963.
3. Ф. Файгель, Капельный анализ органических веществ, Госхимиздат, М., 1962, стр. 437.
4. Б. Г. Еремина, Газовый анализ, Госхимиздат, 1953, стр. 115.

POLYVINYLCHLORIDE AMINATION WITH N-DIALKYL SUBSTITUTED AMIDES

E. N. Zil'berman, A. E. Kulikova, E. G. Pomerantseva

Summary

At temperatures above 100° C polyvinylchloride (PVC) is aminated with dimethylformamide (DMFA). It was shown that AlCl_3 is the catalyst of PVC dialkylamination with different N-dialkylamides. The modified polymer contained up to 15 weight % of $-\text{CH}_2 - \text{CH}$ units. The intermediate product at amination with DMFA in presence of

$\begin{array}{c} \text{N} \\ | \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$
 AlCl_3 is complex of composition $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$. The mechanism of PVC amination through six-members transition complex formation is proposed. The thermomechanical curves of aminated PVC confirm the presence of reactive groups in polymer causing polymer crosslinking in the melted state.