

УДК 678.743:678.01:54

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ \*

*A. E. Куликова, Е. Н. Зильберман, Н. М. Тепляков*

Ранее [1] нами было показано, что при взаимодействии поливинилхлорида (ПВХ) с алифатическими аминами идут два конкурирующих процесса — аминирование и дегидрохлорирование. В случае первичных алифатических аминов наблюдается также процесс структурирования.

Эта работа посвящена исследованию реакции ПВХ с ароматическими аминами — *n*-толуидином, анилином и дифениламином.

Ароматические амины реагируют с ПВХ лишь при температурах выше 100°, что объясняется их пониженной основностью по сравнению с алифатическими аминами. При нагревании раствора ПВХ в *n*-толуидине в течение 1 часа при 120° был получен аминированный полимер, содержащий после переосаждения 0,2% азота. В ИК-спектре этого полимера обнаружены полосы поглощения 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{NH}$ ) и 1600 и 1490  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C=C}$  ароматич.). По теплостойкости этот полимер был аналогичен исходному ПВХ.

Из таблицы видно, что с ростом температуры опыта в полимере уменьшается содержание хлора при одновременном увеличении содержания азота. При этом количество выделяющегося солянокислого *n*-толуидина практически эквивалентно содержанию азота в продуктах реакции. При повышении температуры опыта выше 140° скорость выделения хлористого водорода резко возрастает (см. рисунок). Малая

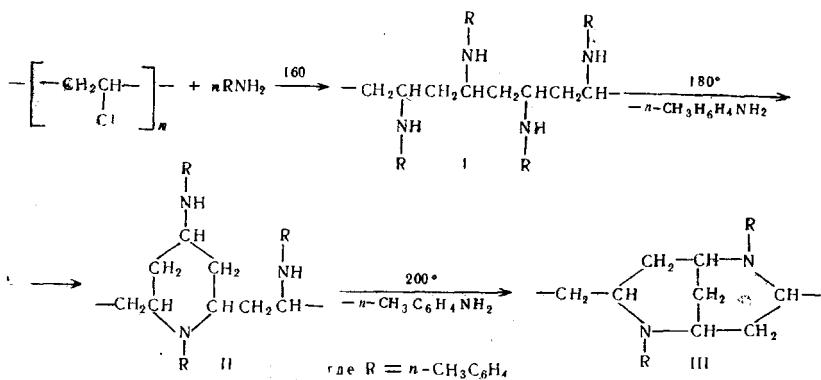
Выделение хлористого водорода при нагревании раствора ПВХ в *n*-толуидине (1) и анилине (2)

скорость аминирования при температуре ниже 140°, вероятно, связана с тем, что в этих условиях с *n*-толуидином взаимодействуют преимущественно лабильные атомы хлора ПВХ (у третичного атома углерода и аллильные). С повышением температуры опыта в реакцию с *n*-толуидином вступают хлорвинильные звенья. При этом вязкость аминированного ПВХ значительно понижается, очевидно, вследствие частичной деструкции полимера на низкомолекулярные фрагменты.

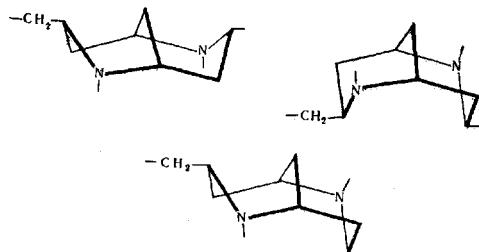
При 160° из продуктов реакции, наряду с частично аминированным низковязким ПВХ, был выделен в виде солянокислой соли полимерный продукт с  $\eta_{\text{уд}} = 0,04$ , содержащий азот, ионный хлор и не содержащий ковалентно связанного хлора. По элементарному составу и ИК-спектру (в области 3000—2600  $\text{cm}^{-1}$  наблюдалась широкая полоса, характерная для валентных колебаний группы  $\overset{+}{\text{NH}_2}$ ) полученный продукт, вероятно, имел

\* 5-ое сообщение из серии «Реакции поливинилхлорида».

строение солянокислой соли поли-*N*-винил-*n*-толуидина (I). Выход этого продукта с повышением температуры опыта растет, а содержание азота и хлора в нем падает. Понижение содержания азота и хлора в полимере можно объяснить образованием в цепи полимера звеньев пиперидиновой структуры (II) за счет циклизации уже аминированных участков цепи. Пиперидиновые звенья могут образоваться и взаимодействием атомов хлора в исходном полимере с *n*-толуидином аналогично реакции 1,5-дигалогенпентанов с аминами [2]. Начавшаяся перестройка макромолекулы с повышением температуры опыта может продолжаться, и не исключена возможность более сложной циклизации с образованием бициклических звеньев (III), что ведет к дальнейшему уменьшению содержания азота и хлора в полимере. Схематически это можно представить следующим образом:



В пользу данной схемы говорит выделение *n*-толуидина при нагревании до  $200^\circ$  продукта, полученного при  $180^\circ$ . Пространственное строение бициклов можно представить в виде спаренных ванн или кресел, или ванны с креслом:



Модель Стюарта — Бриглеба, построенная согласно данной бициклической формуле, подтверждает возможность образования продукта со звеньями такого строения.

Солянокислые соли продуктов, образующихся в интервале температур  $160—200^\circ$ , представляют собой порошки красного цвета, очень гигроскопичные (при хранении на воздухе расплываются), хорошо растворимые в воде, спиртах, 1,2-дихлорэтане и нерастворимые в бензоле, ксиолах, толуоле, петролейном эфире и серном эфире, обладающие поверхностно-активными свойствами (поверхностное натяжение  $0,05\%$ -ного раствора в воде при  $20^\circ$   $21,9$  дин/см). Они не имеют резко выраженной температуры плавления и плавятся в пределах  $80—100^\circ$ . Их водные и спиртовые растворы флуоресцируют зеленым светом. При подщелачивании этих растворов выделяются свободные основания белого цвета, которые при стоянии становятся зелеными, а затем черными и нерастворимыми в воде и соляной кислоте. Если свободные основания обработать соляной кислотой сразу после их выделения, они полностью растворяются и вновь появляется флуоресценция.

## Взаимодействие ПВХ с *n*-толуидином \*

Температура опыта, °C	Частично аминированный ПВХ				Хлоргидрат полностью аминированного продукта				
	выход, г	уд. вязкость, Ηуд	содержание, %		выход, г	содержание, %			
			N	Cl (общий)		C	H	N	Cl (ионный)
100	4,8	0,64	Следы	56,4	Не образуется				
120	4,8	0,63	0,2	56,3	То же				
140	4,7	0,51	1,3	51,4	»				
160	3,4	0,29	2,6	44,0	0,6	63,9 ***	7,1	8,2	20,8
180	1,3	0,10	5,9	20,2	3,3	64,8	6,9	8,0	20,3
200	Не выделились				4,0	66,0	7,2	7,6	19,2
200**	То же				5,5	67,6 ****	7,1	7,2	18,1

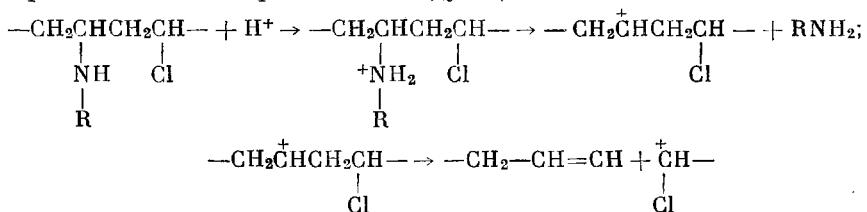
\* Мольное соотношение  $(-\text{CH}_2\text{CHCl}-)$ : амин = 1 : 2,3; продолжительность опытов — 1 час; уд. вязкость исходного ПВХ — 0,64; исходное количество ПВХ — 5 г.

\*\* Продолжительность опыта — 4 часа.

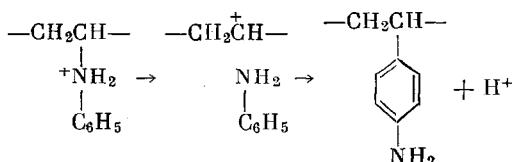
\*\*\* Рассчитано для полимера I —  $[C_9H_{12}NCl]_n$ , %: C 63,7; H 7,1; N 8,3; Cl 20,9.

\*\*\*\* Рассчитано для полимера III —  $[C_{22}H_{28}N_2Cl_2]_n$ , %: C 67,5; H 7,1; N 7,1; Cl 18,2.

Аналогичная зеленая флуоресценция характерна для производных акридина. В УФ-спектрах полученных продуктов видны полосы поглощения ( $\lambda_{\text{макс}} = 262, 362 \text{ мкм}$ ), типичные для акридина. Оба эти факта указывают на возможность присутствия в цепи полимера группировок, имеющих строение акридинового производного. В связи с тем, что в опытах, приведенных в таблице, была возможность контакта реакционной смеси с кислородом воздуха, мы предположили, что возникновение акридиновых группировок объясняется частичным окислением полимера с образованием альдегидных групп, которые при последующем взаимодействии с *n*-толуидином дают производное акридина [3]. Действительно, при нагревании ПВХ с *n*-толуидином в вакууме до 200° получен полимер (III), раствор которого не флуоресцирует. Вместе с тем, незначительное увеличение вязкости в отсутствие кислорода воздуха ( $\eta_{\text{уд}} = 0,08$  вместо 0,04 в присутствии кислорода воздуха) указывает на то, что деструкция ПВХ идет не только за счет окисления полимера. Очевидно, разрыв связи С—С в основном идет в местах образования иона карбония по следующей схеме:



Если приведенная выше схема верна, то в случае замены в рассматриваемой реакции *n*-толуидина анилином, у которого *para*-положение не занято, разрыв связи C—N может завершиться перегруппировкой с появлением первичной аминогруппы в *ортого*- и *para*-положениях:



Из рисунка видно, что анилин взаимодействует с ПВХ медленнее, чем несколько более основной *n*-толуидин. Так же, как и в случае *n*-толуидина,

в реакции ПВХ с анилином образуются два основных продукта — частично аминированный ПВХ и полностью аминированный полимер. С повышением температуры опыта также наблюдается падение вязкости и выхода частично аминированного ПВХ. В ИК-спектре полностью аминированного продукта взаимодействия ПВХ с анилином, полученного при  $180^\circ$ , в области валентных колебаний аминогрупп были обнаружены полосы 3230 и  $3385 \text{ см}^{-1}$ , характерные для первичной аминогруппы. В ИК-спектре продукта, полученного при  $150^\circ$  и ниже, эти полосы отсутствовали, а была лишь одна полоса  $3410 \text{ см}^{-1}$ , характерная для вторичной аминогруппы. Следовательно, наличие первичной аминогруппы в продуктах взаимодействия ПВХ с анилином [4] можно объяснить внутримолекулярной перегруппировкой N-виниланилиновых звеньев под действием кислых реагентов при высокой температуре, а приведенная выше схема разрыва связей C—C в ПВХ, подвергнутом ариламинированию, вполне вероятна.

При нагревании до  $180^\circ$  раствора ПВХ в дифениламине получен продукт, содержащий лишь 0,5% азота и 53,0% хлора. Его вязкость мало отличалась от вязкости исходного ПВХ. По-видимому, сильное ослабление основных свойств у дифениламина ведет к тому, что он при данной температуре опыта взаимодействует преимущественно с лабильными атомами хлора ПВХ.

В вышеописанных опытах даже при высоких температурах ( $180$ — $200^\circ$ ) реакция дегидрохлорирования ПВХ с образованием двойных связей в присутствии ароматических аминов либо незначительна, либо совсем не имеет места. Однако дегидрохлорирование не наблюдается лишь в том случае, когда берутся два и более молей амина на одно мономерное звено ПВХ. При меньшем количестве амина наряду с аминированием идет дегидрохлорирование, и продукт получается структурированным, так как в этом случае амина не достаточно для полного аминирования ПВХ. Кроме того, образующийся солянокислый амин катализирует реакцию дегидрохлорирования.

### Экспериментальная часть

Исходный ПВХ был получен сусpenзионной полимеризацией и содержал 56,5% хлора;  $\eta_{\text{D}}$  его 1%-ного раствора при  $20^\circ$  была 0,64. Удельную вязкость ПВХ и продуктов его взаимодействия с аминами определяли в 1,2-дихлорэтане.

Константы аминов соответствовали литературным.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-10 в области  $3600$ — $400 \text{ см}^{-1}$ .

Взаимодействие ПВХ с *n*-толуидином. Смесь 10 г ПВХ и 40 г *n*-толуидина выдержали при перемешивании в течение 1 часа при  $180^\circ$ . Охлажденную реакционную массу растворили в 200 мл 1,2-дихлорэтана и отфильтровали кристаллы солянокислого *n*-толуидина. Фильтрат разделили на две равные части. Из одной части фильтрата метанолом осадили 1,3 г частично аминированного ПВХ (A) в виде порошка слегка серого цвета, анализ которого приведен в таблице. Во вторую половину фильтрата пропустили сухой хлористый водород до прекращения выделения хлоргидратов. Полученные хлоргидраты обработали водой и отфильтровали 4,1 г частично аминированного ПВХ, по свойствам и составу аналогичного продукту A, в виде коричневого порошка. Фильтрат упарили в вакууме на водяной бане. Получили 6,9 г продукта темно-красного цвета. Его обработали водой и отфильтровали 3,1 г продукта B, а водный фильтрат упарили в вакууме. Получили 3,3 г полностью аминированного полимера — кристаллического продукта в красного цвета, элементарный состав которого приведен в таблице. Продукт B, порошок коричневого цвета, содержал 6,0% азота, 5,8% ионного и 0,8% ковалентного хлора,  $\eta_{\text{D}} = 0,04$ . При повышении температуры и увеличении продолжительности опыта количество его уменьшалось; одновременно увеличивалось количество продукта B.

Взаимодействие ПВХ с анилином. 5 г ПВХ и 17 г анилина выдерживали при перемешивании и с обратным холодильником в течение 1 часа при  $180^\circ$ . После охлаждения реакционную массу обработали 100 мл 1,2-дихлорэтана и отфильтровали солянокислый анилин. Фильтрат упарили в вакууме. Полученный продукт перенесли в колбу для перегонки с паром и дальнейшую его обработку вели методом, аналогичным [4]. Получили 3,9 г порошка темно-красного цвета с содержанием азота 11,2%. Он хорошо растворим в соляной кислоте, ацетоне и хлороформе, слабо растворим в спирте, бензоле и нерастворим в воде, серном и петролейном эфирах.

Взаимодействие ПВХ с дифениламином. Смесь 2,5 г ПВХ и 15,5 г дифениламина выдержали при перемешивании в течение 1 часа при  $180^\circ$ , после чего

реакционную массу охладили и обработали 1,2-дихлорэтаном. Растворенные в дихлорэтане продукты реакции осадили метанолом. Получили 2,0 г порошка серого цвета с содержанием азота 0,5% и хлора 53,0%; его удельная вязкость была 0,63.

## Выводы

1. Показано, что при нагревании раствора поливинилхлорида в избытке ароматических аминов (*p*-толуидина, анилина и дифениламина) идет замещение атомов хлора поливинилхлорида на ариламиногруппы. В случае *p*-толуидина и анилина реакция замещения сопровождается разрывом цепи полимера, а в случае анилина также внутримолекулярной ароматической перегруппировкой, ведущей к появлению в полимере первичных амино-групп.

2. В результате полного замещения атомов хлора поливинилхлорида на толиламинные группы образуется полимер, солянокислая соль которого хорошо растворима в воде и обладает поверхности-активными свойствами. Предложена схема образования продуктов реакции.

Научно-исследовательский институт  
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию  
29 VII 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Т е п л я к о в, А. Е. К у л и к о в а, Е. Н. З и л ь б е р м а н, Труды по химии и химич. технологии (г. Горький), вып. 3, 1965, стр. 133.
2. Г. М о ш е р, Сб. Гетероциклические соединения, т. 1, Изд-во иностр. лит., 1953, стр. 499.
3. А. Альберт, Сб. Гетероциклические соединения, т. 4, Изд-во иностр. лит., 1955, стр. 380.
4. Z. W o l k ó b e r, Plaste und Kautschuk, 9, 532, 1962.

---

## INTERACTION OF POLYVINYLCHLORIDE WITH AROMATIC AMINES

*A. E. Kulikova, E. N. Zil'berman, N. M. Teplyakov*

### Summary

At heating of polyvinylchloride (PVC) in excess of aromatic amine (*p*-toluidine, aniline, diphenylamine) at temperature above 100°C substitution of chlorine atoms of PVC on arylamine groups occurs without dehydrochlorination and structuration. Reaction of PVC with *p*-toluidine at 160—200°C results in completely aminated polymers which hydrochloride is well soluble in water and alcohols, unsoluble in nonpolar solvents and possesses surface active behaviour. Aqueous solution of the salt shows green fluorescence due to acridine groups in the chains. It has been proposed that the product of *p*-toluidine reaction with PVC at 160°C is poly-*N*-vinyl-*p*-toluidine. At higher temperatures there occurs cyclization to piperidine units in the chains.