

УДК 678.01:54:678.743

**ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА**

[Г. С. Колесников], А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов

Настоящая работа посвящена изучению процессов хлорметилирования и последующего аминирования полифениленэтила с целью получения водорастворимых полиэлектролитов, а также исследованию привитых сополимеров, полученных полимеризацией винильных мономеров в присутствии продукта аминирования хлорметилированного полифениленэтила.

Полифениленэтил различного молекулярного веса синтезировали по методике [1]. Хлорметилирование полифениленэтила осуществлялиmonoхлордиметиловым эфиром в присутствии катализатора.

Сложность хлорметилирования растворимых полимеров заключается в том, что реакция хлорметилирования сопровождается нежелательной побочной реакцией, приводящей к образованию метиленовых мостиков между макромолекулами.

Изучение влияния природы катализатора на процесс хлорметилирования полифениленэтила показало, что наиболее эффективным катализатором процесса является $ZnCl_2$. Зависимость содержания хлора в хлорме-

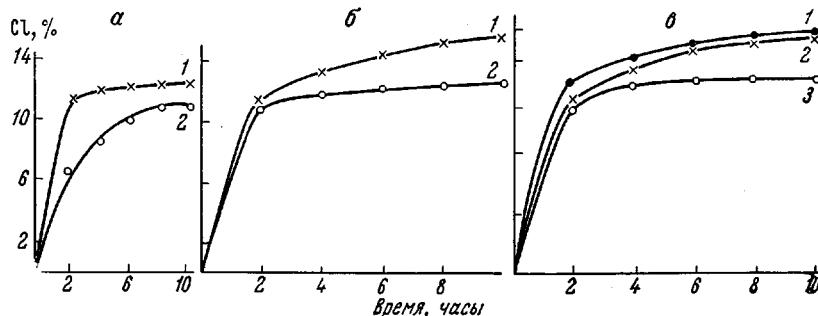


Рис. 1. Зависимость степени хлорметилирования от продолжительности реакции (a, б) и от молекулярного веса полифениленэтила (в)
а: 1 — 12% $ZnCl_2$, 2 — 12% $SnCl_2$; б: 12 вес.% $ZnCl_2$: 1 — 45, 2 — 35°; в — M_w полифениленэтила 3000 (1), 20 000 (2) и 45 000 (3)

тилированном полифениленэтиле от продолжительности реакции в присутствии катализаторов $SnCl_2$ и $ZnCl_2$ в количестве 12% от веса полимера (рис. 1, а) показывает, что $SnCl_2$ является менее эффективным катализатором по сравнению с $ZnCl_2$.

Наибольшее содержание хлора в хлорметилированном полифениленэтиле достигается при 45°, причем дальнейшее повышение температуры реакции приводит к структурированию продукта (рис. 1, б).

Как известно [2], процесс хлорметилирования линейных полимеров в значительной степени зависит от их молекулярного веса, при-

чем высокий молекулярный вес исходных полимеров способствует протеканию побочных процессов, приводящих к образованию структурированного продукта. На рис. 1, в представлена зависимость содержания хлора в хлорметилированном полифениленэтиле от продолжительности реакции при хлорметилировании полифениленэтила с молекулярным весом $M_w = 3000$, 20 000 и 45 000. Как видно, с большей степенью превращения протекает реакция для полифениленэтила с $M_w = 3000$.

Аминирование хлорметилированного полифениленэтила

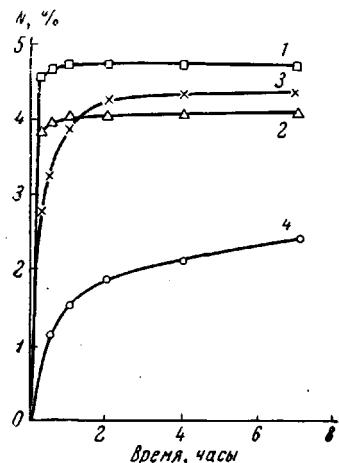


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость содержания азота в продуктах аминирования от продолжительности реакции при применении триметиламина (1), диметилмоноэтаноламина (2), пиридина (3) и триэтиламина (4)

Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости от концентрации аминированного полифениленэтила при использовании пиридина (1), диметилмоноэтаноламина (2) и триметиламина (3)

проводили в растворе в диоксане при 40° в присутствии аминирующего агента, взятого в двукратном мольном избытке. В качестве аминирующего агента применяли триметиламин, диметилмоноэтаноламин, пиридин и триметиламин.

Таблица I

Свойства полимерных полизлектролитов

(Молекулярный вес исходного полифениленэтила 20 000; содержание хлора в хлорметилированном полифениленэтиле 17%, продолжительность реакции аминирования 7 час.)

Аминирующий агент	Содержание N, %	Степень превращения, %	Емкость, мг-экв/г
Триметиламин	4,71	97	3,3
Пиридин	4,26	96	3,0
Диметилмоноэтаноламин	4,10	97	2,9
Триэтиламин	2,42	60	1,7

При аминировании хлорметилированного полифениленэтила триметиламином, диметилмоноэтаноламином и пиридином процесс аминирования проходит достаточно полно и степень аминирования достигает 97%, в то время как при аминировании триэтиламином при тех же условиях степень превращения достигает всего 60% (рис. 2).

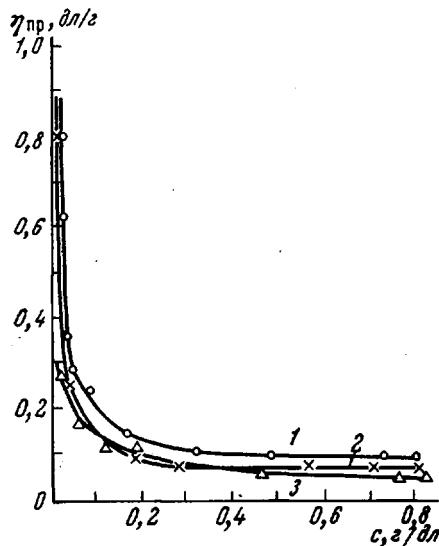


Рис. 3

Таким образом, были синтезированы водорастворимые полиэлектролиты катионного типа на основе полифениленэтила, представляющие собой порошки ярко-коричневого цвета, растворимые в метаноле, диметилформамиде и в воде. Полимерный полиэлектролит, полученный аминированием хлорметилированного полифениленэтила триэтаноламином, частично растворим в воде, что по-видимому, связано с низкой степенью превращения в аминированный полифениленэтил. Основные свойства синтезированных полимерных полиэлектролитов представлены в табл. 1.

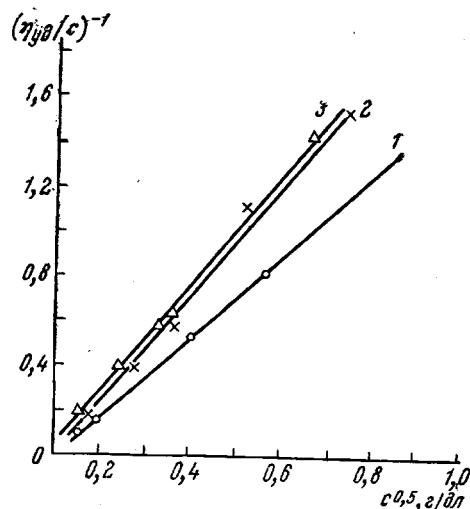


Рис. 4. Зависимость $(\eta_{sp}/c)^{-1}$ от $c^{0.5}$ для полифениленэтила, аминированного пиридином (1), диметилмоноэтаноламином (2) и триметиламином (3)

Как видно из рис. 5, а, зависимость приведенной вязкости от концентрации водных растворов полимерных полиэлектролитов в присутствии 1 н. NaCl имеет обычный линейный характер.

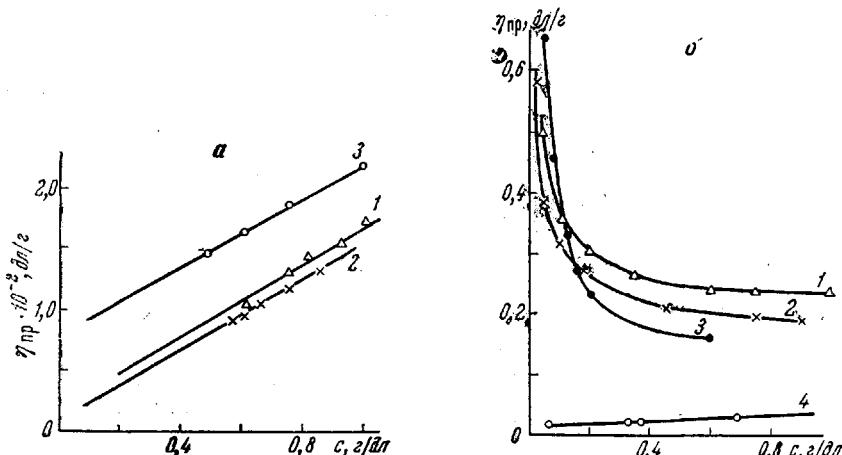


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости от концентрации аминированного полифениленэтила:

а — измерена в 1 н. NaCl; аминирование проведено: 1 — пиридином, 2 — диметилмоноэтаноламином, 3 — триметиламином; б — аминирование проведено пиридином; M_w полифениленэтила 45 000; вязкость измерена: 1 — в воде, 2 — в метаноле, 3 — в диметилформамиде, 4 — в 0,1 н. NaCl

Исследование поведения водорастворимого полиэлектролита с исходным молекулярным весом 45 000, аминированного пиридином (после хлорметилирования), в водных растворах показало, что в полярных растворах

рителях (метанол, диметилформамид) зависимость приведенной вязкости от концентрации описывается вогнутой кривой (рис. 5, б).

Синтезированные полиэлектролиты переводили из Cl-формы в OH-форму, для чего водный раствор водорастворимого полиэлектролита в Cl-форме пропускали через анионит АВ-17. Кривые потенциометрического титрования (рис. 6) показывают, что синтезированные нами водорастворимые полиэлектролиты основного характера содержат однотипные ионогенные группы, т. е. являются монофункциональными полимерными полиэлектролитами.

Было установлено, что продукт аминирования хлорметилированного полифениленэтила при нагревании в водной среде инициирует полими-

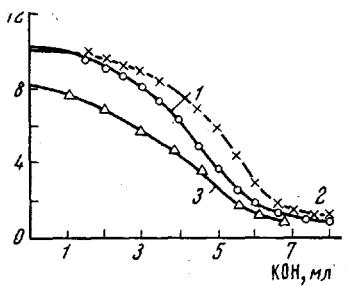


Рис. 6. Потенциометрические кривые титрования аминированного полифениленэтила. Аминирование проведено trimетиламином (1), диметилмоноэтаноламином (2) и пиридином (3)

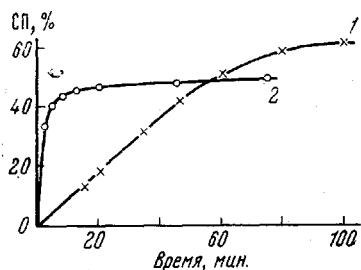
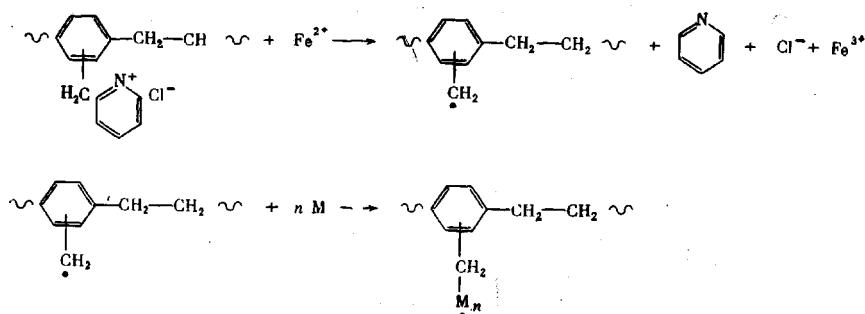


Рис. 7. Полимеризация акриламида в присутствии аминированного полифениленэтила без добавок (1) и с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2). Количество инициатора 3 вес.%, 70°; СП — степень превращения

зацию винильных мономеров [4], причем в присутствии ионов двухвалентного железа получены привитые сополимеры, не содержащие гомополимеров.

Механизм инициирования полимеризации винильных мономеров продуктом аминирования пиридином хлорметилированного полифениленэтила в присутствии ионов Fe^{2+} может быть представлен по аналогии с механизмом инициирования системой перекись — Fe^{2+} [5] следующим образом:



Таким образом, проведением полимеризации винильных мономеров в присутствии хлорметилированного и аминированного полифениленэтила и небольших количеств ионов железа могут быть получены привитые сополимеры, не содержащие гомополимеров.

Нами изучены процессы полимеризации акриламида и метилметакрилата в присутствии хлорметилированного и аминированного пиридином полифениленэтила (ХППФ) в качестве инициатора, а также в присутствии ионов двухвалентного железа.

В табл. 2 приведены свойства ХППФ, использованных в качестве инициаторов полимеризации акриламида и метилметакрилата.

Изучение влияния ионов двухвалентного железа на процесс полимеризации акриламида в присутствии ХППФ показало, что введение в реакционную смесь небольшого количества ионов Fe^{2+} сильно повышает скорость полимеризации. Как видно из рис. 7, в присутствии $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в количестве 5 % от веса ХППФ степень превращения акриламида в полимер достигает 45 % в течение 6—7 мин., в то время как в отсутствие Fe^{2+} такая же степень превращения достигается через 50 мин.

Образование привитых сополимеров при инициировании полимеризации винильных мономеров ХППФ по вышеуказанному механизму может

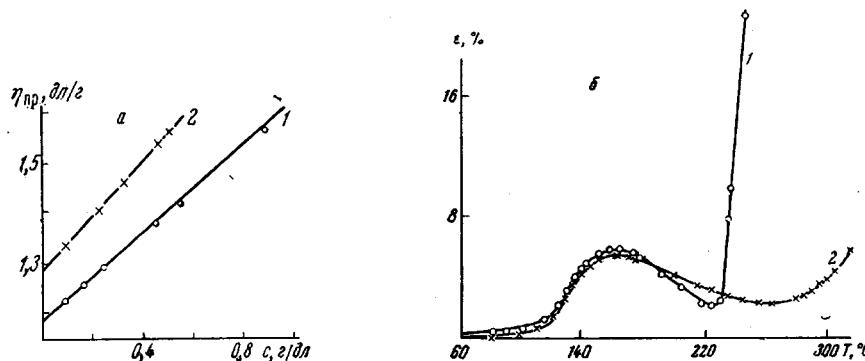


Рис. 8. Зависимость приведенной вязкости от концентрации (а) и термомеханические кривые (б) привитого сополимера полиметилметакрилата и полифениленэтила, аминированного пиридином. M_w исходного полифениленэтила: 1 — 20 000, 2 — 45 000

быть легко показано на примере образования привитых сополимеров дифильного типа, поскольку такие сополимеры легко могут быть очищены от гомополимеров, присутствующих в продуктах реакции привитой сополимеризации. В качестве примера нами был выбран привитый сополимер полиметилметакрилата с аминированным полифениленэтилом.

Таблица 2
Свойства хлорметилированных и аминированных пиридином
привитых полифениленэтилов

Мономер	Молекулярный вес исходного полифениленэтила	Содержание Cl в аминированном полимере, %	Емкость, мг-экв/г
Акриламид	3 000	9,82	2,77
Метилметакрилат	20 000	11,5	3,25
Метилметакрилат	45 000	7,55	2,13

Привитые сополимеры полиметилметакрилата с аминированным полифениленэтилом синтезировали сополимеризацией в эмульсии в присутствии ионов Fe^{2+} , взятых в эквимолекулярном количестве к четвертичной соли аминированного полифениленэтила. Следует отметить, что аминированный полифениленэтил является не только инициатором полимеризации, но и эмульгатором. Синтезированный таким образом привитый сополимер содержит, наряду с гидрофобным полиметилметакрилатом, гидрофиль-

ный аминированный полифениленэтил, т. е. является привитым сополимером дифильного типа.

Как известно, подобные привитые сополимеры не растворяются в полярных и в неполярных растворителях, а растворяются в их смесях [6, 7]. Действительно, синтезированный нами привитый сополимер не растворяется в таких растворителях, как метанол, ацетон, бензол, дioxсан и др., в то время как хорошо растворяются в смеси бензол — метанол (1 : 1), а также в бензиловом спирте.

Состав привитого сополимера определяли по количеству хлора (1,3%) и азота (0,4—0,5%) соответственно, что соответствовало 15%-ному содержанию остатков аминированного полифениленэтила с $M_w = 20\ 000$ в привитом сополимере. Количество хлора в привитом сополимере после его многократного переосаждения из раствора в смеси бензол — метанол петролейным эфиром практически оставалось неизменным.

На рис. 8, а представлена зависимость приведенной вязкости от концентрации привитого сополимера в растворе в смеси бензол — метанол (1 : 1), из которого видно, что эта зависимость носит линейный характер. Выше было показано, что зависимость приведенной вязкости от концентрации аминированного полифениленэтила в растворе в метаноле описывается вогнутой кривой.

Линейная зависимость приведенной вязкости в смеси бензол — метанол от концентрации привитого сополимера, содержащего аминированный полифениленэтил, обусловлена, по-видимому, ослаблением взаимодействия ионогенных групп друг с другом в смешанном растворителе.

Термомеханические кривые (рис. 8, б) показывают, что привитые сополимеры при температурах выше 150° начинают структурироваться, причем привитый сополимер, содержащий аминированный полифениленэтил с $M_w = 20\ 000$ при дальнейшем повышении температуры переходит в вязкотекущее состояние.

Структурирование привитых сополимеров при нагревании, по-видимому, вызвано разложением аминогрупп привитого сополимера, приводящего к образованию метиленовых мостиков между цепями макромолекул.

Интегральная кривая турбидиметрического титрования привитого сополимера (рис. 9) показывает, что полученные сополимеры являются однородными продуктами.

Экспериментальная часть

Хлорметилирование и последующее аминирование полифениленэтила осуществляли по методике [8]. Процесс полимеризации акриламида в присутствии аминированного полифениленэтила изучали по [4].

Для получения привитого сополимера полиметилметакрилата с аминированным полифениленэтилом в четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и трубкой для ввода газа, помещали 3 г метилметакрилата и 0,6 г аминированного полифениленэтила в 4 мл воды, а также 0,53 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 2 мл воды. Полимеризацию проводили при быстром перемешивании в токе азота при 80° в течение 2 час. Образовавшуюся желтоватую эмульсию отделяли, растворяли в смеси бензол — метанол (1 : 1), осаждали петролейным эфиром и сушили в вакууме при 30°.

При определении молекулярно-весового распределения привитого сополимера в качестве растворителя применяли смесь бензол — метанол (1 : 1); осадитель — петролейный эфир; исходная концентрация раствора 0,0075 г / 100 мл.

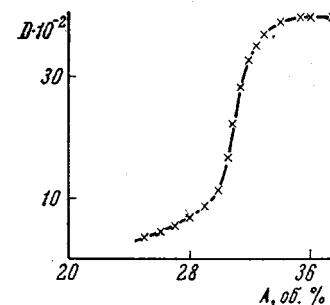


Рис. 9. Интегральная кривая турбидиметрического титрования привитого сополимера полиметилметакрилата и полифениленэтила, аминированного пиридином (M_w исходного полифениленэтила 20 000). А — количество осадителя

Выводы

1. Исследованы процессы хлорметилирования и последующего аминирования полифениленэтила и изучены свойства синтезированных полиэлектролитов.

2. Показана возможность получения привитых сополимеров полимеризацией винильных мономеров в присутствии аминированного полифениленэтила и ионов двухвалентного железа.

3. Изучены свойства привитого сополимера хлорметилированного и аминированного пиридином полифениленэтила и полиметилметакрилата.

Московский
химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
1 X 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Т. В. Смирнова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 85.
2. А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Г. С. Колесников, Пласт. массы, 1966, № 3, 66.
3. R. Fuoss, J. Strauss, J. Polymer Sci., 3, 246, 1948.
4. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов, Высокомолек. соед., А11, 2643, 1969.
5. В. В. Коршак, Методы высокомолекулярной органической химии, Изд-во АН СССР, т. 1, 1953, стр. 408.
6. Цэн Хань-мин, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 2, 1870, 1960.
7. Г. С. Колесников, А. С. Тевлина, А. Т. Джалилов, Т. С. Моргис, Высокомолек. соед., А11, 2554, 1969.
8. А. С. Тевлина, Г. С. Колесников, Н. И. Скрипченко, А. Т. Джалилов, Пласт. массы, 1968, № 3, 27.

CHEMICAL REACTIONS OF POLYPHENYLENEETHYL

G. S. Kolesnikov, A. S. Tevlina, A. T. Dzhaltlov

Summary

Chloromethylation of polyphenyleneethyl with following amination has been studied. The behavior of the synthesized polyelectrolytes has been studied. Graft-copolymers not containing homopolymers have been prepared by polymerization of vinyl monomers in presence of the aminated polyphenyleneethyl and Fe^{2+} -ions. Polymerization of acrylamide in presence of polyphenyleneethyl aminated with pyridine and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ has been investigated. The properties of the graft-copolymer with polymethylmethacrylate have been studied.