

при низких температурах отжига подвижность цепей недостаточна для того, чтобы произошло в заметном количестве образование γ -формы. В то же время при отжиге при температурах выше 190° не создаются условия, благоприятные для образования γ -формы.

К сожалению, имеющихся данных недостаточно, чтобы сделать вывод, является ли γ -форма новой формой или в процессе отжига происходит частичное упорядочение α -формы, следствием чего явилось появление второго пика на термограмме с максимумом при $191 \pm 3^\circ$. В работе [5] отмечается, что α -форма может находиться в низко- и высокоупорядоченном состояниях. Сравнение результатов рентгенографических исследований, полученных в настоящей работе (рис. 2), показывает, что картины рассеяния рентгеновского излучения аналогичны тем, которые приведены в работах [2, 5].

Выводы

1. Методом дифференциального-термического анализа и рентгенографии показано, что образование α - и β -форм в образцах поливинилиденфторида (ПВФ) зависит от того, происходило ли охлаждение образцов после прессования без давления или под давлением.

2. Установлено, что при отжиге образцов, содержащих α -форму, в температурном интервале $140-190^\circ$ на термограмме появляется второй пик, максимум которого соответствует $191 \pm 3^\circ$ (γ -форма).

3. Дифрактограммы образцов, содержащих α -форму, и образцов, содержащих совместно α - и γ -формы, отличаются только интенсивностью и шириной рефлексов.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
4 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Макаревич, Ж. прикл. спектроскопии, 2, 341, 1965.
2. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
3. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, М. П. Мленик, Высокомолек. соед., 7, 933, 1965.
4. S. Enomoto, J. Kawai, M. Sugita, J. Polymer Sci., 6, A-2, 861, 1968.
5. Е. Л. Гальперин, Б. П. Космынин, Высокомолек. соед., А11, 1432, 1969.

УДК 541.64:678.7

АМИНОАЛКИЛИРОВАНИЕ ПОЛИИЗОПРЕНА

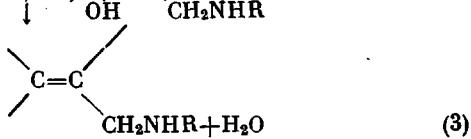
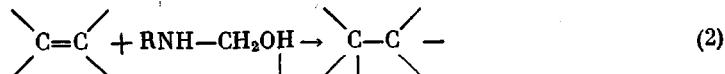
Е. Э. Потапов, И. А. Туторский, Т. Г. Самойленко,
Б. А. Догадкин

Введение различных функциональных групп в макромолекулу диено-ых полимеров открывает новые пути для их структурирования, создания новых вулканизационных структур, улучшения когезионных свойств эластомеров и повышения адгезии к другим полимерам.

Нами изучена реакция аминоалкилирования полиизопрена, позволяющая одновременно вводить в макромолекулу гидроксильные и аминогруппы путем взаимодействия полимера с формальдегидом и аммиаком или алифатическими аминами.

Известно, что простые олефины или диены, например бутадиен [1], изобутилен [2], 2-метил-1-пентен [3], реагируют с формальдегидом или алифатическими аминами

по схеме



При избытке формальдегида последний взаимодействует с вторичными аминогруппами с образованием соответствующих метилольных производных, способных к конденсации.

Мы изучали взаимодействие натурального каучука с формальдегидом (параформом) и солянокислыми метиламинами и этилендиамином, взятыми в эквимолекулярных количествах. Катализатором процесса служил AlCl_3 , который вводили в полимер в количестве 1 % от суммарного веса формальдегида и амина.

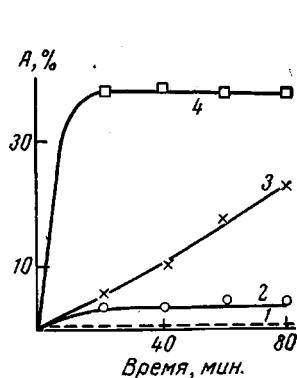


Рис. 1

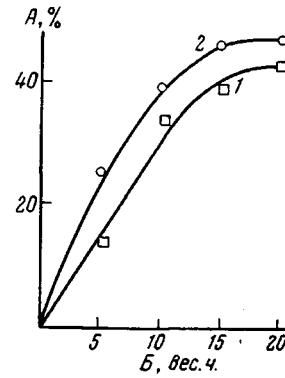


Рис. 2

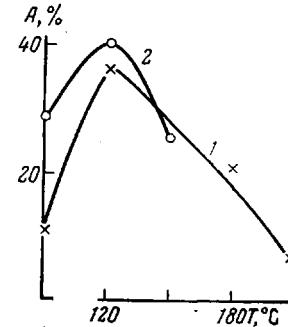


Рис. 3

Рис. 1. Кинетика образования геля в процессе нагревания натурального каучука с формальдегидом и аминами при 140°:

1 — 3 вес. ч. параформа + 1 вес. ч. AlCl_3 ; 2 — 3 вес. ч. параформа + 7 вес. ч. $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$; 3 — 3 вес. ч. параформа + 7 вес. ч. $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ + 1 вес. ч. AlCl_3 ; 4 — 4 вес. ч. параформа + 6 вес. ч. $\text{HCl}[\text{HNH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$; A — количество геля

Рис. 2. Зависимость гелеобразования от концентрации формальдегида и амина:

1 — НК + $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ + параформ (1 : 1 M); 2 — НК + $\text{HCl}[\text{HNH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ + параформ (1 : 2 M); A — количество геля; B — дозировка модификатора

Рис. 3. Температурная зависимость гелеобразования:

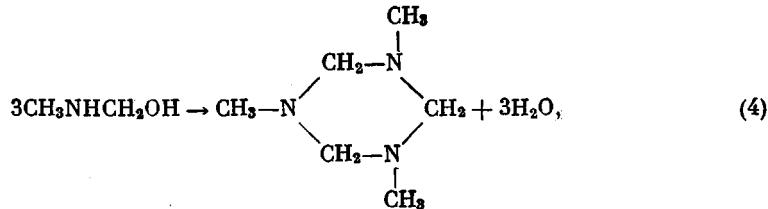
1 — НК + 7 вес. ч. $\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ + 3 вес. ч. параформа + 1 вес. ч. AlCl_3 (время — 80 мин.); 2 — НК + 6 вес. ч. $\text{HCl}[\text{HNH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]$ + 4 вес. ч. параформа (время — 20 мин.). A — количество геля

Все реагенты в количестве 5—20 вес. ч. вводили в бензольный раствор натурального каучука, из которого получали пленки, подвергавшиеся затем вулканизации в прессе при 100—130° в течение 20—100 мин. Натуральный каучук предварительно очищали экстрагированием ацетоном. В прогретых образцах определяли количество гель-фракции путем экстрагирования золь-фракции хлороформом.

При введении в натуральный каучук параформа и солянокислого метиламина в присутствии AlCl_3 и последующем прогреве при 140° в течение 30 мин. в полимере образуется до 20—25 % геля (рис. 1, кривая 3), в то время как сам параформ в этих условиях структурирования не вызывает (кривая 1). В отсутствие катализатора процесс выражен в незначительной степени (кривая 2). Аналогичный эффект имеет место и в случае применения этилендиамина, структурирующее действие которого в силу наличия двух аминогрупп выражено в большей степени (кривая 4).

Увеличение концентрации формальдегида и амина приводит к возрастанию количества геля (рис. 2). При увеличении количества вводимых

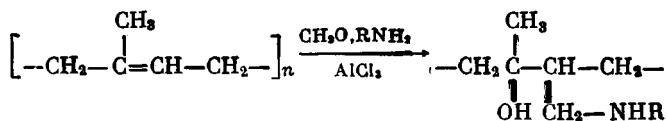
реагентов выше 15% степень структурирования увеличивается незначительно. По-видимому, это объясняется способностью алкиламинов к циклизации [4]



которая не вызывает структурирования. Процессы циклизации наиболее интенсивно протекают при температуре выше 100—120°. Поэтому структурирующее действие зависит от температуры. Действительно, при температуре выше 120° количество геля, образующегося в реакционной системе, уменьшается (рис. 3) как в случае этилендиамина (кривая 2), так и в случае метиламина. Резкое уменьшение количества геля при температуре выше 120° нельзя объяснить только циклизацией метилоламинов. Большое значение имеют процессы деструкции, протекающие при высокой температуре. Наличие свободных гидроксильных или аминогрупп в макромолекуле полизопрена доказано путем обработки золь-фракции прореагировавшего каучука ZnO, которая обладает комплексообразующей способностью по отношению к аминам. Действительно, введение в золь-фракцию 3 вес. ч. ZnO и последующий прогрев при 120° вызывает образование 30% геля. Если же ZnO вводить в каучук одновременно с формальдегидом и амином перед прогревом в прессе, то гелеобразование в указанной системе не протекает или же, в случае этилендиамина, значительно уменьшается.

Анализ строения продуктов с помощью ИК-спектроскопии показал, что аминоалкилирование полизопрена протекает с раскрытием двойной связи, о чем свидетельствует уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1676 cm^{-1} , обусловленной валентными колебаниями $-\text{C}=\text{C}-$ связи. Наличие эфирных связей типа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ в структуре геля вызывает появление в ИК-спектрах слабой полосы при 1120 cm^{-1} .

Таким образом, при взаимодействии формальдегида и солянокислых аминов с полизопреном протекает процесс аминоалкилирования



В дальнейшем аминогруппы реагируют с избытком формальдегида с образованием метилольных производных. Конденсация последних приводит к образованию поперечных связей.

Выводы

1. Показана возможность аминоалкилирования полизопрена при введении в каучук параформа и гидрохлорида метиламина.

2. Установлено, что аминоалкилирование сопровождается процессами структурирования.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
4 XI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. D. Iwiss, F. Jones, Пат. США 1915808, 1952.
2. H. Hartough, Пат. США 2678333, 1952.
3. S. Meisel, J. Dicket, H. Hartough, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4782, 1956.
4. Дж. Ф. Уокер, Формальдегид, Госхимиздат, 1957, 315.