ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А)XXXI 1989 № 2

УДК 541(64+49)

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

**Воинцева И. И., Лебедева Т. Л., Естифеева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П.**

Изучены особенности взаимодействия полиэтиленимина с полимерами, содержащими в своем составе легкоподвижные аллильные атомы хлора (с поли-1,1-дихлор- и 1,1,2-трихлорбутадиеном). Показано, что реакция между функциональными группами полимеров протекает через равновесную стадию образования комплекса с переносом заряда, который затем переходит в стабильное соединение (парный полимер) с ковалентными связями C–N.

Химические реакции между полимерами, протекающие за счет взаимодействия функциональных групп, расположенных вдоль цепи, открывают путь к получению так называемых парных полимеров. Ранее нами были изучены реакции Фриделя – Крафтса между поли-1,1,2-трихлорбутадиеном-1,3 и ПС [1] и ПВХ и ПС [2].

Цель настоящей работы – изучение некоторых аспектов механизма взаимодействия полиэтиленимина (**ПЭИ**) с рядом хлорсодержащих полимеров (табл. 1). Параллельно в качестве модельной была изучена полимераналогичная реакция между ПТХБ и диэтиламином (**ДЭА**).

Для реакции использовали разветвленный ПЭИ [1] с $M=1\cdot10^4$. ПТХБ и ПДХБ получали радикальной полимеризацией в массе соответствующих диеновых мономеров [3]. В качестве растворителя был выбран хлороформ, потому что он оказался единственным растворителем, в котором растворимы оба полимера-реагента (ПЭИ в выбранных условиях реакции с хлороформом не реагирует).

Для проведения реакции готовили 2%-ные растворы каждого из полимеров в хлороформе, а затем сливали их при комнатной температуре. Для снятия ИК-спектров полимер из раствора высаживали на подложку из KBr. Спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Количественный анализ вели по полосе $\nu_{C-Cl}$ (аллильный) методом базовой линии [4]; в качестве внутреннего стандарта использовали полосу $\nu_{C-Cl}$ (при двойной связи).

*Таблица 1*

**Характеристика исходных хлорсодержащих полимеров**

| Полимер | Формула повторяющегося звена | $M\cdot10^{-4}$ | [η], дл/г | Содержание хлора, % | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | найдено | вычислено |
| Поли-1,1,2-трихлорбутадиен-1,3 (**ПТХБ**) | $-CH_2-CH=CCl-CCl_2-$ | 5 | 0,35 | 66,59 | 67,57 |
| Поли-1,2-дихлорбутадиен-1,3 (**ПДХБ**) | $-CH_2-CH=CCl-CHCl-$ | 5 | 0,26 | 57,18 | 57,72 |
| Поли-2-хлорбутадиен-1,3 (**ПХБ**) * | $-CH_2-CH=CCl-CH_2-$ | – | 0,64 | 39,01 | 40,11 |
| **ПВХ** ** | $-CH_2-CHCl-$ | 3 | – | 57,50 | 56,80 |

* ПХБ заводского производства марки Наирит-ДП.
** ПВХ заводского производства марки ВА-15.

[1] Готовый ПЭИ был любезно предоставлен нам П. А. Гембицким.

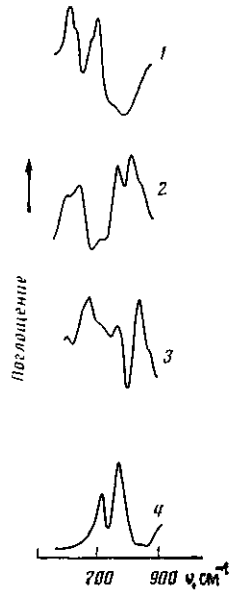



Рис. 1

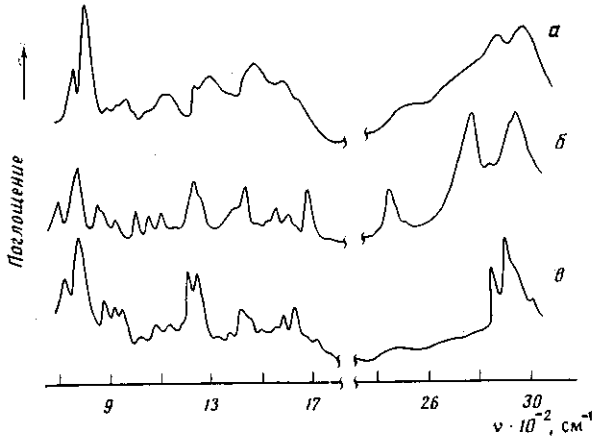



Рис. 2

**Рис. 1. ИК-спектры хлорсодержащих полимеров ПВХ (*1*), ПХБ (*2*), ПДХБ (*3*) и ПТХБ (*4*)**

**Рис. 2. ИК-спектры продуктов взаимодействия ПТХБ с ПЭИ (*а*) и ПТХБ с ДЭА до (*б*) и после (*в*) обработки содовым раствором**

Из исследованных хлорсодержащих полимеров в реакцию с ПЭИ вступают только ПДХБ и ПТХБ. При сливании их растворов с раствором ПЭИ появляется интенсивное черное окрашивание, а через некоторое время реакционная масса желатинизирует. Такое явление не наблюдали при сливании растворов ПХБ и ПВХ с раствором ПЭИ даже при длительном нагревании.

Следовательно, можно предположить, что ответственным за реакционную способность ПДХБ и ПТХБ является легкоподвижный аллильный атом хлора, которого нет в ПВХ и ПХБ.

Для доказательства этого предположения были изучены ИК-спектры хлорсодержащих полимеров (рис. 1), а также продуктов реакции ПТХБ с ПЭИ и ДЭА (рис. 2; табл. 2) и ПДХБ с ПЭИ (табл. 2).

Из рис. 1 видно, что в области валентных колебаний C—Cl появляется одна или две полосы поглощения в зависимости от структуры полимера. Эти полосы мы отнесли следующим образом: 765 см$^{-1}$ — $\nu_{C-Cl}$ (при двойной связи), 720 см$^{-1}$ — $\nu_{C-Cl}$ (аллильный). Тогда в ПТХБ и ПДХБ отношение оптических плотностей этих полос $D_{720}/D_{765}$ будет аналитической константой, характеризующей степени реакционной способности полимера.

*Таблица 2*

**Глубина реакции при взаимодействии ПТХБ и ПДХБ с ПЭИ**

| ПЭИ, мол.% | $D_{720}/D_{765}$ | Содержание аллильного хлора, % от исходного | $D_{720}/D_{765}$ | Содержание аллильного хлора, % от исходного |
|---|---|---|---|---|
| | ПДХБ | | ПТХБ | |
| 0 | 0,319 | 100 | 0,635 | 100 |
| 25 | — | — | 0,576 | 91 |
| 50 | 0,084 | 26 | 0,350 | 55 |
| 75 | 0 * | 0 | 0,099 | 16 |

* Величина за пределами чувствительности прибора.

Из рис. 2 и табл. 2 видно, что при взаимодействии с ПЭИ или ДЭА величина $D_{720}/D_{765}$ убывает, т. е. реакция действительно осуществляется за счет аллильных атомов хлора.

Учитывая макромолекулярный характер реагентов, можно было предположить, что только часть звеньев каждого из полимеров будет участвовать в реакции. Мы провели количественную оценку глубины реакции полихлорбутадиенов с ПЭИ, использовав отношение $D_{720}/D_{765}$, которое для исходных полимеров принимали за 100%.

Из табл. 2 видно, что количество прореагировавшего хлора увеличивается с повышением содержания ПЭИ в реакционной среде. При избытке ПЭИ имеющийся в ПДХБ аллильный хлор полностью (в пределах точности эксперимента) реагирует с ПЭИ. В случае ПТХБ глубина реакции при избытке ПЭИ достигает 84%. Это свидетельствует об участии в реакции обоих аллильных атомов хлора ПТХБ (если бы реагировал только один атом хлора, глубина реакции не превышала бы 50%).

Полученные данные показывают, что при избытке одного из полимеров в исходной смеси звенья второго полимера в результате реакции оказываются в значительной степени связанными. Это открывает возможность варьировать свойства конечного продукта, изменяя соотношение исходных полимеров.

Продукты взаимодействия полихлорбутадиенов с ПЭИ и ДЭА на начальных стадиях реакции растворимы. При этом в УФ-спектрах растворов появляется полоса, характерная для реакции с участием комплекса с переносом заряда (КПЗ). Ранее [5] было показано, что взаимодействие ПТХБ с пиридином и метилвинилпиридиновым каучуком также происходит через стадию образования КПЗ.

*Таблица 3*

**Гелеобразование при взаимодействии ПТХБ с ПЭИ**

| Постоянные параметры серии опытов | Переменный параметр серии опытов | Время до начала гелеобразования, ч |
|---|---|---|
| | ПТХБ : ПЭИ, мол.% | |
| $M_{ПТХБ}$=100 000; концентрация раствора 2%; 20° | 10 : 90 | 36 |
| | 25 : 75 | 4 |
| | 33 : 67 | 3 |
| | 50 : 50 | 4 |
| | 75 : 25 | 12 |
| | $M_{ПТХБ}$ | |
| ПТХБ : ПЭИ=50 : 50 мол.%; концентрация раствора 2%; 20° | 12 000 | – * |
| | 50 000 | 7 |
| | 100 000 | 4 |
| | 200 000 | 3 |
| | 300 000 | 2,5 |
| | Концентрация раствора, % | |
| ПТХБ : ПЭИ=50 : 50 мол.%; $M_{ПТХБ}$=100 000; 20° | 0,5 | – * |
| | 1,0 | – * |
| | 2,0 | 4 |
| | 4,0 | 0,75 |
| | 10,0 | 0,1 |
| | Температура, °С | |
| ПТХБ : ПЭИ=50 : 50 мол.%; концентрация раствора 2%; $M_{ПТХБ}$=100 000 | –20 | – * |
| | 0 | 15 |
| | +20 | 4 |

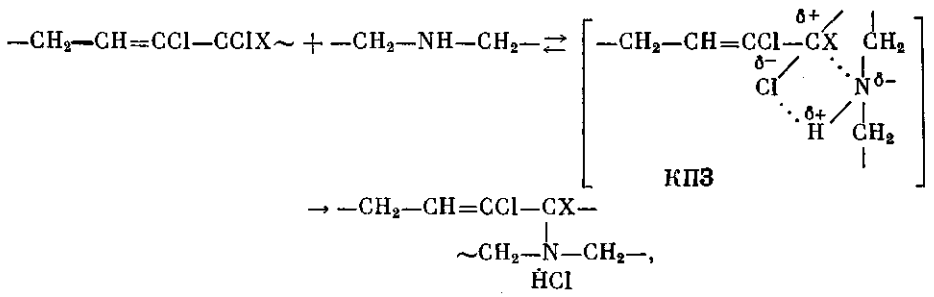
* Гель не образуется за 48 ч.

С течением времени продукты реакции теряют растворимость, и в реакционной среде образуется гель. Скорость гелеобразования зависит от соотношения исходных полимеров, их ММ, условий реакции. На примере взаимодействия ПТХБ с ПЭИ показано, что скорость гелеобразования увеличивается с увеличением $M_{ПТХБ}$, концентрации полимеров в растворе, а также при повышении температуры (табл. 3).

Из табл. 3 видно, что быстрее всего гелеобразование наступает в том случае, когда на 1 моль ПТХБ приходится 2 моля ПЭИ, т. е. при мольном соотношении ПТХБ : ПЭИ=33 : 67. Для ПДХБ скорость гелеобразования максимальна тогда, когда на 1 моль ПДХБ приходится 1 моль ПЭИ. Следовательно, скорость реакции наибольшая, если на каждый аллильный атом хлора приходится один атом азота.

Сравнение скорости гелеобразования полихлорбутадиенов с ПЭИ, проведенное в одинаковых условиях (эквимольное соотношение компонентов, концентрация раствора 10%, 20°), показало, что раствор ПТХБ с ПЭИ желатинизируется быстрее, чем раствор ПДХБ с ПЭИ (0,1 и 24 ч соответственно). Такое увеличение скорости не может быть связано только с увеличением вдвое концентрации реакционноспособных аллильных атомов хлора в ПТХБ по сравнению с ПДХБ. По-видимому, реакционная способность биаллильного хлора выше моноаллильного хлора.

На основании полученных данных схему механизма взаимодействия полихлорбутадиенов с ПЭИ можно представить следующим образом:




где X=H, Cl.

Образующийся на начальном этапе полимерный КПЗ с течением времени превращается в устойчивое соединение с ковалентной связью C—N (парный полимер). Доказательством этого утверждения служит появление в ИК-спектре продуктов реакции полосы валентных колебаний C—N в области 1260 см$^{-1}$, интенсивность которой растет по мере протекания процесса (рис. 2). Отметим, что в третичных алифатических аминах полосы валентных колебаний несопряженной связи C—N появляются в области 1150—1220 см$^{-1}$ (для ароматических аминов — 1310—1360 см$^{-1}$ [6]). Следовательно, в полученном парном полимере осуществляется частичное $p$—$\pi$-сопряжение.

Выделившаяся при реакции молекула HCl не удаляется из полимера, а остается связанная водородной связью: в ИК-спектре продукта реакции (рис. 2, *а*) появляется широкая слабая полоса в области 2400—2500 см$^{-1}$, характерная для H-связанного HCl [7]. Более четко полоса HCl (2450 см$^{-1}$) проявляется в ИК-спектре продукта модельной реакции ПТХБ с ДЭА (рис. 2, *б*). Для подтверждения наших выводов растворы продуктов реакции ПТХБ с ПЭИ и с ДЭА были промыты 5%-ным раствором соды. После этого полосы поглощения в области 2400—2500 см$^{-1}$ исчезли, что свидетельствует о правильности отнесения данного сигнала к колебаниям H-связанного HCl (рис. 2, *в*).

Известно, что разветвленный ПЭИ может содержать в своем составе до 38% аномальных группировок типа $\begin{array}{c}-N-\\ |\\ C_2H_4NH_2\end{array}$ [8]. Приведенная выше схема реакции верна и для первичных аминогрупп, каждая из которых может участвовать в реакции дважды. Однако рассматриваемые нами стехиометрические соотношения при этом не нарушаются, так как соответст-

вующая ей третичная аминогруппа не может участвовать в реакции замещения.

Следует отметить, что кватернизация образующихся КПЗ не наблюдается: в ИК-спектрах исследованных продуктов отсутствует полоса деформационных колебаний протонированной аминогруппы 1480–1520 $см^{-1}$.

Процесс гелеобразования при взаимодействии полихлорбутадиенов с ПЭИ можно регулировать, вводя в систему соответствующие добавки. Например, можно значительно замедлить гелеобразование, если ввести в реакционную среду метанол или этанол, несмотря на то, что спирты служат осадителями для ПТХБ. Равновесие в процессе образования КПЗ можно сдвинуть влево (т. е. замедлить гелеобразование), вводя в реакционную среду какое-либо ионное соединение, например неорганическую соль. Действительно, при введении 5% KI время гелеобразования увеличилось с 4 до 17 ч (в 4,5 раза) при концентрации 2 мол.% и с 0,1 до 4 ч (в 40 раз) при концентрации 10 мол.%.

Таким образом, в результате взаимодействия ПДХБ и ПТХБ с ПЭИ образуются парные полимеры, которые представляют собой черные, нерастворимые продукты с температурой стеклования 40°, содержащие в своем составе как атомы хлора, так и атомы азота (при эквимольном соотношении ПТХБ : ПЭИ (вычислено/найдено, %): N – 7,00/6,65; Cl – 53,25/47,57.

## ЛИТЕРАТУРА


1. *Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бирштейн Т. М., Канева Е. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 16. № 1. С. 111.
2. *Коршак В. В., Супрун А. П., Воинцева И. И., Мустафаева Б. Б., Слонимский Г. Л., Аскадский А. А., Бычко К. А.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 16. № 5. С. 376.
3. *Соболева Т. А., Супрун А. П., Колесников Г. С.* // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. С. 487, 639.
4. *Бабушкин А. А., Бажулин П. А., Корслев Ф. А., Левшин Л. В., Прокофьев В. К., Стриганов А. Р.* Методы спектрального анализа. М., 1962. С. 271.
5. *Гинзбург Л. В., Польсман Г. С., Кузьминский А. С., Кавун С. М., Седов В. В., Нудельман З. К., Соболева Т. А., Белявский А. Б.* // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. С. 1667.
6. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. М., 1963. С. 369.
7. *Лебедева Т. Л.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1980. С. 75.
8. *Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А.* Полиэтиленимин. М., 1971. 203 с.



Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова АН СССР



Поступила в редакцию
5.VIII.1987


## INTERACTION OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS WITH POLYETHYLENE IMINE


**Vointseva I. I., Lebedeva T. L., Yevstifieva I. I., Askadskii A. A., Suprun A. P.**



Summary

Features of interaction of polyethylene imine with polymers containing the mobile allyl chlorine atoms (poly-1,1-dichloro- and 1,1,2-trichlorobutadiene) have been studied. The reaction between functional groups of polymers is shown to proceed including the equilibrium stage of the charge transfer complex formation transforming then into the stable compound (paired polymer) having the covalent C–N bonds.