

УДК 541.64:547.551

© 1990 г. И. И. Войнцева, А. П. Супрун, Е. А. Аскадская,  
Т. Л. Лебедева, А. И. Прокофьев

## СРАВНЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПОЛИТРИХЛОРБУТАДИЕНА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ АМИНАМИ

На примере взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (I) с полиэтиленимином (II) и диэтиламином (III) в растворе показано, что реакция полимера с полимером происходит с большей скоростью и с большей конверсией функциональных групп, чем взаимодействие полимера с низкомолекулярным веществом, если не существует проблемы взаимопроникновения разнородных макромолекулярных клубков. Парные полимеры, образующиеся при взаимодействии соединений I и II в отличие от продуктов взаимодействия соединений I и III образуют частую полимерную сетку, в которой сохраняется ~10% звеньев с КПЗ, обусловливающих парамагнетизм.

В работе [1] на примере взаимодействия бутилакрилатных сополимеров, содержащих OH- и ClO-группы, с гексаметилендиизоцианатом и бутилакрилатным сополимером, содержащим изоцианатные группы, установлено, что конверсия функциональных групп при взаимодействии полимера с низкомолекулярным веществом близка к 100%, а полимера с полимером не превышает 20% даже в концентрированных (20–30%-ных растворах). Авторы работы пришли к выводу, что причиной низкой конверсии функциональных групп является невозможность глубокого взаимопроникновения реагирующих макромолекулярных клубков вследствие их несовместимости и образующихся химических связей; в результате взаимодействие функциональных групп происходит только в тонком поверхностном слое. Такой же вывод был сделан нами при изучении взаимодействия поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) с ПС в условиях реакции Фриделя – Крафтса [2].

В настоящей работе изучено химическое взаимодействие в растворе таких полимеров, для которых вследствие особенностей протекающей реакции не существует проблемы взаимопроникновения макромолекулярных клубков (ПТХБ и полиэтиленимин (ПЭИ)). Для сравнения изучено взаимодействие одного из полимеров (ПТХБ) с низкомолекулярным аналогом второго полимера – диэтиламином (ДЭА).

Для работы использовали ПТХБ с  $M=5 \cdot 10^4$ ,  $[\eta]=0,4$  дL/g (хлороформ, 25°), содержание хлора 65,65% (вычислено 67,57%); ПЭИ с  $M=1 \cdot 10^4$ ,  $[\eta]=0,1$  дL/g, содержание азота 31,31% (вычислено 32,70%).

Реакцию между ПТХБ и аминами проводили в разбавленных растворах в хлороформе при таких концентрациях, которые соответствуют порогу перекрывания макромолекулярных клубков  $[\eta] \cdot c_0 \sim 1$ , при эквифункциональном соотношении реагирующих групп и 25°.

При слиянии растворов ПТХБ с растворами ПЭИ и ДЭА мгновенно появляется темное окрашивание, а через некоторое время, зависящее от условий реакции [3], реакционный раствор желатинизирует. В выбранных условиях раствор ПТХБ и ПЭИ желатинизирует через 5,5 ч, а ПТХБ с ДЭА – через 10 ч.

Уже через несколько секунд после слияния растворов ПТХБ и ПЭИ их нельзя разделить на исходные компоненты с помощью селективного растворителя: бензол (растворитель – ПТХБ и осадитель – ПЭИ) осаждает продукт реакции в виде темноокрашенного полимера; метanol (растворитель – ПЭИ и осадитель – ПТХБ) не вызывает выпадения осадка из реакционной смеси.

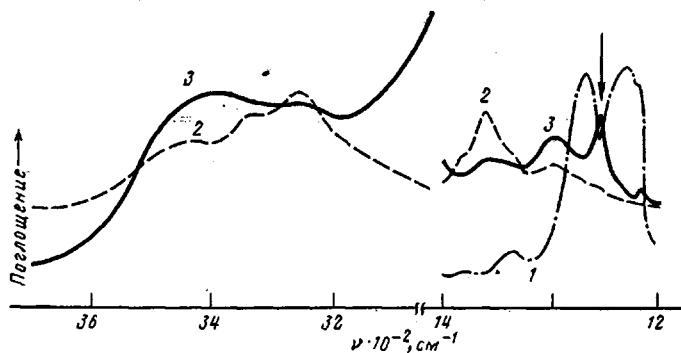


Рис. 1. ИК-спектр конечного продукта взаимодействия ПТХБ с ПЭИ: 1 – ПТХБ, 2 – ПЭИ, 3 – парный полимер ПТХБ+ПЭИ

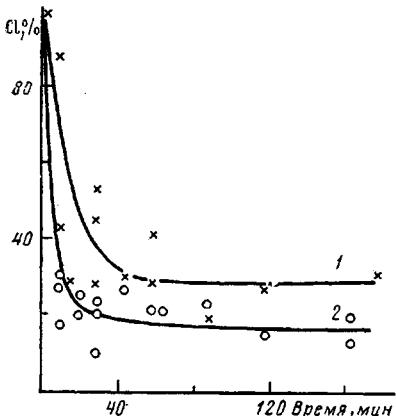


Рис. 2

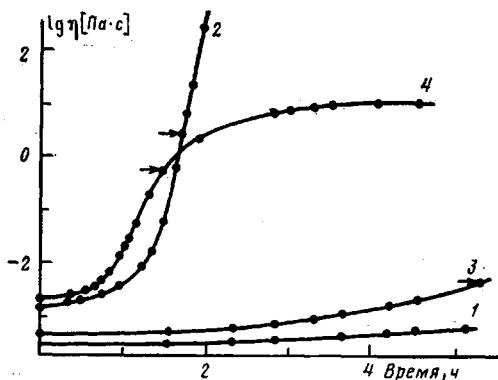


Рис. 3

Рис. 2. Расходование аллильного хлора при взаимодействии ПТХБ с ДЭА (1) и с ПЭИ (2)

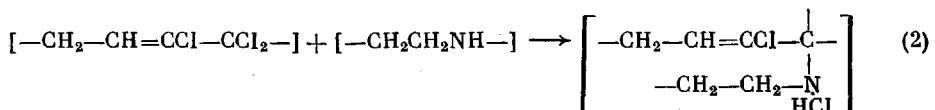
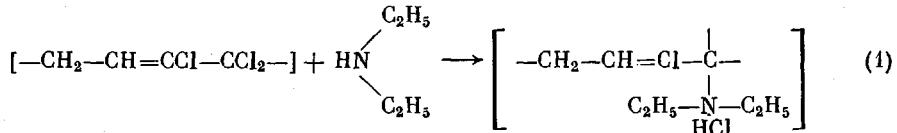
Рис. 3. Изменение вязкости реакционного раствора при взаимодействии ПТХБ с ДЭА (1, 4) и с ПЭИ (2, 3). Концентрация полимеров в растворе 2 (1, 3) и 6% (2, 4). Стрелки указывают на точку гелеобразования

УФ-спектры реакционной смеси снимали на приборе «Hitachi». Скорость реакции и конверсию функциональных групп оценивали по убыванию аллильного хлора в ПТХБ, содержание которого рассчитывали по методике, описанной в работе [3], из ИК-спектров, снятых на приборе UR-20. Для этого в ходе реакции из реакционной смеси отбирали пробы реакционного раствора, несколько капель которого помещали на таблетку KBr.

Конечный продукт получали в виде тонкой пленки (толщина 0,015 мм), ИК-спектр которой снимали на фурье-спектрометре IFS-113V, ЭПР-спектр – на приборе «Varian-E 12A»; густоту полимерной сетки оценивали по набухаемости полимера в хлороформе, которую определяли весовым методом.

Измерение вязкости реакционной среды в ходе реакции проводили в ротационном вискозиметре ВПН-1 [4] при 25° и концентрации полимеров в растворе 2 и 6%.

Ранее было показано [3, 5], что ПТХБ вступает в необратимое взаимодействие как с низкомолекулярными, так и с высокомолекулярными аминами



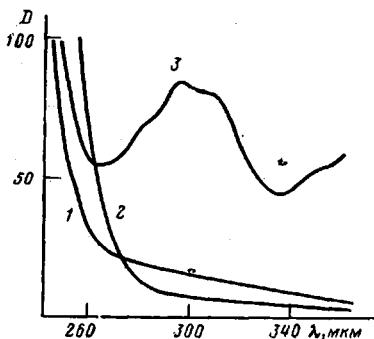


Рис. 4

Рис. 4. Электронные спектры поглощения исходных полимеров и продукта реакции:  
1 – ПТХБ, 2 – ПЭИ; 3 – реакционный раствор

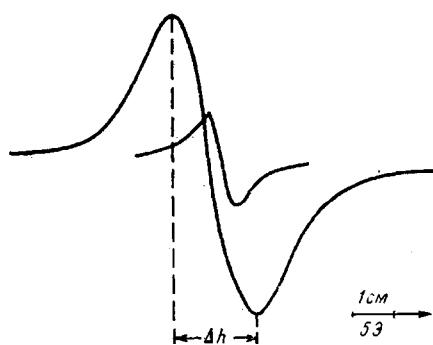


Рис. 5

Рис. 5. Спектр ЭПР конечного продукта взаимодействия ПТХБ с ПЭИ

В ИК-спектрах продуктов взаимодействия ПТХБ с ПЭИ и ДЭА, выделенных через 30 мин от начала реакции, появляется полоса в области  $1260 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний связи C–N третичного амина, которая растет в ходе реакции и становится максимальной в конечном продукте (рис. 1). При этом убывают полосы валентных колебаний реакционноспособных групп: аллильного хлора в ПТХБ [3] и NH-группы ( $3200\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ ) в ПЭИ.

На рис. 2 показано, что при взаимодействии ПТХБ как с ДЭА, так и с ПЭИ концентрация аллильного хлора быстро убывает в начальные моменты времени и уже через 10–15 мин достигает постоянной величины (15–20%), которая практически не меняется даже за точкой гелеобразования.

Из рис. 2 видно, что при взаимодействии ПТХБ с ПЭИ скорость реакции выше, а конверсия функциональных групп больше, чем при его взаимодействии с ДЭА, т. е. в данном случае проявляется кооперативный эффект, как и при образовании полиэлектролитных комплексов. Однако в отличие от последних реакция протекает необратимо и завершается образованием ковалентных связей между двумя реагентами.

Высокая конверсия функциональных групп при взаимодействии ПТХБ и ПЭИ (80–85%) скорее всего связана с разворачиванием макромолекулярных клубков в ходе реакции вследствие полиэлектролитного эффекта, характерного для всех реакций с участием ПЭИ и его производных [6, 7]: в результате ионизации ПЭИ в ходе его алкилирования политрихлорбутиденом вдоль цепи появляются одноименные заряды, вызывающие электростатическое отталкивание сегментов.

Действительно, при изучении изменения вязкости реакционных растворов мы обнаружили, что сразу после начала реакции, т. е. задолго до начала гелеобразования в системе, происходит увеличение вязкости раствора (рис. 3). Следует отметить, что в большинстве случаев в процессах сеткообразования (трехмерная полимеризация, сшивание олигомеров) вязкость раствора остается постоянной или слабо меняется и только в момент гелеобразования резко возрастает [4].

Разворачивание макромолекулярных цепей в ходе реакции, очевидно, обеспечивает доступность функциональных групп двух полимеров и, как следствие, высокую степень конверсии.

Имеется ряд признаков, указывающих на протекание реакции между ПТХБ и аминами через стадию образования КПЗ: продукты взаимодействия ПТХБ с ПЭИ и ДЭА имеют глубокую окраску; в их электронных спектрах появляется широкая полоса поглощения в области 300 мкм (рис. 4), а в спектрах ЭПР (рис. 5) – узкий, одиничный сигнал,  $\Delta H=10 \text{ Э}$  с  $g$ -фактором 2,0037 (спектры исходных соединений таких сигналов не содержат). В ходе реакции с ПЭИ и ДЭА удельное электрическое сопротивление ПТХБ уменьшается на 5–6 порядков.

Приведенные данные наряду с имеющимися в литературе [8] свидетельствуют об образовании в ходе реакции КПЗ и ион-радикальных пар, которые существуют в образующемся продукте с непрореагировавшими звеньями исходных полимеров и звеньями, связанными ковалентной связью С—Н.

По данным ЭПР, концентрация парамагнитных частиц (I, спин/г) в полимере, выделенном сразу после слияния реакционных растворов, составляет  $4,3 \cdot 10^{20}$ , т. е. образование ион-радикальных пар происходит чрезвычайно быстро. Через 45 мин I убывает до  $2,7 \cdot 10^{20}$ , что связано с превращением ион-радикальных пар в ковалентные связи С—Н. Затем наблюдается рост интенсивности сигнала ЭПР, причем максимума ( $5,4 \cdot 10^{20}$ ) величина I достигает в момент гелеобразования. Поскольку концентрация аллильного хлора, оставшегося в полимере, после точки гелеобразования не изменяется, можно предположить, что в момент образования пространственной сетки происходит такая подстройка макромолекулярных цепей, когда слабые КПЗ, образовавшиеся на начальном этапе реакции, превращаются в ион-радикальные пары.

Согласно расчету, общее число реакционноспособных функциональных групп в 1 г полимера составляет  $\sim 10^{21}$ , а определенная из спектров ЭПР максимальная концентрация парамагнитных частиц в конечном продукте составляет  $\sim 10^{20}$  спин/г. Если учесть, что в ходе реакции ПТХБ с ПЭИ достигается практически полная конверсия аллильного хлора, то можно заключить, что в образующемся парном полимере на каждые 9 звеньев, связанных ковалентной связью, имеется 1 звено, в котором сохраняются ион-радикальные пары, обусловливающие парамагнетизм. Примерно такая же концентрация парамагнитных частиц обнаружена в продуктах взаимодействия ПТХБ с ДЭА. (Для сравнения заметим, что при взаимодействии полициклических оснований и полиазинов с галогенами только 1 из  $10^6$  молекул акцептора образует КПЗ с полным переносом заряда [9].)

Различие в характере взаимодействия ПТХБ с высокомолекулярным и низкомолекулярным аминами проявляется главным образом на глубоких стадиях реакции. При взаимодействии ПТХБ с ДЭА (схема 1) нерастворимый продукт образуется в виде геля, который легко разрушается под влиянием механического воздействия врачающегося цилиндра вискозиметра; его вязкость не изменяется с глубиной реакции после точки гелеобразования (рис. 3); он содержит  $\sim 30\%$  золя (очевидно, продукты с разной степенью замещения функциональных групп), сильно набухает в хлороформе (отношение массы набухшего к массе сухого полимера  $m_b/m_c \sim 20$ ).

В отличие от этого при взаимодействии ПТХБ с ПЭИ (схема 2) образуется сильноспицкий гель, вязкость которого резко возрастает с глубиной реакции (рис. 3). Гель практически не содержит золь-фракции и не набухает в хлороформе ( $m_b/m_c \sim 1,1-1,2$ ).

Таким образом, проведенное исследование позволяет заключить, что взаимодействие ПТХБ с ПЭИ проходит через стадию образования КПЗ и завершается образованием частой пространственной сетки из звеньев ПТХБ и ПЭИ, связанных ковалентными С—Н-связями, в которую включено небольшое количество продуктов незавершенной реакции — парамагнитных звеньев с КПЗ. Аналогичная реакция ПТХБ с низкомолекулярным ДЭА происходит с меньшей скоростью и конверсией функциональных групп; продукт реакции отличается отсутствием пространственного структурирования.

Авторы выражают благодарность Л. З. Роговиной и Г. Г. Никифоровой за участие в выполнении экспериментов, а также П. А. Гембицкому за участие в обсуждении результатов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vollmert B., Shutz H. // Angew. Makromolek. Chemie. 1971. В. 20. S. 71.
2. Аскадский А. А., Воинцева И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2654.
3. Воинцева И. И., Лебедева Т. Л., Евстифеева И. И., Аскадский А. А., Супрун А. П. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 2. С. 416.

4. Васильев В. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНЭОС АН СССР, 1983. С. 55.
5. Соболева Т. А., Воинцева И. И., Супрун А. П., Комарова Л. Г., Бекасова Н. И., Коршак Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 10. С. 750.
6. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин В. А. Полиэтиленимины. М., 1971. С. 115.
7. Пшежецкий В. С., Муртазаева Г. А., Кабанов В. А. // Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленимины: Тематический сборник научных работ. М.: ИНХС АН СССР, 1974. С. 400.
8. Гинзбург Л. В., Польсман Г. С., Кузьминский А. С., Кавун С. М., Седов В. В., Нудельман З. Н., Соболева Т. А., Беляевский А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1667.
9. Карпачева Г. П. // Журн. физ. химии. 1965. Т. 39. № 12. С. 3015.

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

Поступила в редакцию  
13.12.88

I. I. Vointseva, A. P. Suprun, Ye. A. Askadskaya,  
T. L. Lebedeva, A. I. Prokof'ev

**COMPARISON OF REACTIVITY OF POLYTRICHLOROBUTADIENE  
IN INTERACTION WITH HIGH-MOLECULAR  
AND LOW-MOLECULAR AMINES**

**S u m m a r y**

It has been shown for interaction of poly-1,1,2-trichlorobutadiene-1,3 (I) with polyethylene imine (II) and diethylamine (III) in solution that the reaction between two polymers proceeds with higher rate and up to higher degrees of conversion than that between a polymer and a low-molecular compound if the problem of the interpenetration of macromolecular coils of different nature does not exist. Paired polymers formed as a result of interaction of I and II unlike the products of interaction of I and III form the dense polymer network having ~10% units with the charge-transfer complex providing the paramagnetism.