

УДК 541.64:539.199

ИНТЕРПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ В МАКРОМОЛЕКУЛЕ

© 1997 г. И. И. Воинцева, Л. М. Гильман, П. М. Валецкий

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 18.02.97 г.
Принята в печать 04.06.97 г.

Спектральными методами с использованием модельных реакций изучена структура интерполимеров на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и разветвленного полиэтиленимина. В составе интерполимеров обнаружены межцепные ковалентные C–N-связи и межцепные ионные комплексы с переносом заряда; кроме того, в цепях полиэтиленимина присутствуют солевые группировки $R_3NH^+Cl^-$, $R_2NH_2^+Cl^-$, $RNH_3^+Cl^-$, а в цепях поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 – протяженные участки полисопряжения. Установлена взаимосвязь между структурой и свойствами интерполимеров, а также возможные пути их регулирования.

Интерполимерная реакция является единственным способом получения гибридных полимеров на основе поли-1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 (ПТХБ) и полиэтиленимина (ПЭИ), так как звенья этих полимеров не могут быть объединены в одной макромолекуле на стадии их синтеза из мономеров: ПТХБ получают радикальной, а ПЭИ – ионной полимеризацией мономеров [1, 2].

При взаимодействии ПТХБ с разветвленным ПЭИ в общем растворителе (хлороформе) получены растворимые интерполимеры, пленки которых приобретают новые свойства, отсутствую-

щие у исходных гомополимеров: черную окраску, отсутствие растворимости, пониженное электрическое сопротивление, парамагнетизм, ионообменные свойства, относительно высокие деформационно-прочностные характеристики (табл. 1).

Синтез интерполимеров ПТХБ–ПЭИ различного состава и молекулярной массы был описан ранее [3]. Цель настоящей работы – изучение структуры и свойств интерполимеров ПТХБ–ПЭИ и установление взаимосвязи между ними. Для этого методами ИК-фурье-спектроскопии, резонансного комбинационного рассеяния и электронной

Таблица 1. Свойства продуктов взаимодействия ПТХБ с аминами (состав – эквифункциональный)

Полимеры	Содержание, %		ρ_v , Ом см	N, спин/г	U, мг-экв/г	Механические свойства пленок		
	Cl	N				σ_p , МПа	ϵ , %	E, МПа
Исходные:								
ПТХБ	67.94	–	$\sim 10^{16}$	Нет	Нет	2	<1000	–
ПЭИ	–	31.31	–	Нет	Нет	Пленку не образует		
Модельные:								
ПТХБ–ТЭА	50.82	3.14	$\sim 10^{16}$	1.8×10^{18}	Нет	Пленку не образует		
ПТХБ–ДЭА	56.80	2.46	$\sim 10^{16}$	2.4×10^{18}	Нет	7	2	–
Интерполимер								
ПТХБ–ПЭИ	41.89	11.66	5×10^8	8.5×10^{19}	9.33	37	31	600

Примечание. Здесь и в табл. 2 ρ_v – удельное объемное электрическое сопротивление, N – концентрация парамагнитных центров, U – обменная ёмкость, σ_p и ϵ – разрывная прочность и относительная деформация пленок, E – модуль Юнга.

Таблица 2. Изменение свойств интерполимеров ПТХБ–ПЭИ в зависимости от состава и при введении ТЭА

Образец	Состав интерполимера ПТХБ–ПЭИ, мол. %	ρ_v , Ом см	N, спин/г	Набухаемость и механические свойства пленки			
				m_h/m_c	σ_p , МПа	ϵ , %	E, МПа
1	75 : 25	5×10^{15}	3.0×10^{19}	2.0 (P)	10 (2)	270 (1000)	200
2	50 : 50	3×10^{12}	5.6×10^{19}	—	19	130	500
3	33 : 67	5×10^8	8.5×10^{19}	1.4 (23)	37 (7)	31 (530)	600
4	25 : 75	4×10^8	—	1.2 (15)	26 (9)	33 (340)	450
1*	75 : 25	2×10^8	—	—	5	25	—
2*	50 : 50	1×10^7	3.8×10^{20}	—	9	15	—
3*	33 : 67	2×10^7	1.5×10^{20}	—	12	20	—

Примечание. В скобках приведены значения данного параметра для модельного полимера ПТХБ–ДЭА (модельный полимер 1 растворим в хлороформе).

* В процессе синтеза к интерполимеру добавлен ТЭА (1 моль/моль ПТХБ).

спектроскопии изучена структура интерполимера ПТХБ–ПЭИ эквифункционального состава (ПТХБ : ПЭИ = 33 : 67 мол. %), пленка которого по всем параметрам имеет наилучшие физико-механические свойства (табл. 2, образец 3).

Кроме того, изучены свойства модельных систем – продуктов взаимодействия ПТХБ с диэтиламином (ДЭА) и триэтиламином (ТЭА); механизм образования и строение этих систем описаны в работах [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для интерполимерной реакции использовали ПТХБ – белый, каучукоподобный полимер, $M = 5 \times 10^4$, $[\eta] = 0.46$ дL/g (хлороформ, 25°C), содержание Cl 67.94% (вычислено 67.57), а также разветвленный ПЭИ – вязкая бесцветная смола, $M = 1 \times 10^4$, $[\eta] = 0.18$ дL/g; содержание N 31.31% (вычислено 32.70%).

Интерполимерную реакцию между ПТХБ и ПЭИ проводили так же, как и модельные (полимераналогичные) реакции [5]: разбавленные (2%-ные) растворы ПТХБ и ПЭИ в хлороформе смешивали при 25°C (раствор мгновенно приобретает красную окраску, быстро переходящую в черную). Раствор интерполимера помещали на целлофановую подложку, растворитель испаряли при комнатной температуре. При этом образуется черная, не растворимая в хлороформе (и других растворителях) пленка (интерполимерная

сетка), которую экстрагировали хлороформом и сушили в вакууме при 25°C.

Найдено, %: C 35.59; H 6.25; N 11.66; Cl 41.89. Для $C_8H_{13}N_2Cl_3$ вычислено, %: C 39.42; H 6.03; N 11.49; Cl 43.74.

ИК-фурье-спектры полимеров ("Bruker IFS-113V") снимали в виде тонких пленок, полученных поливом проб реакционного раствора на кремневую подложку. Электронные спектры ("Specord M-40") записывали при концентрации полимеров в растворе 8×10^{-3} моль/л. Набухаемость полимеров (m_h/m_c – отношение масс набухшей и сухой пленки) определяли в хлороформе при 25°C. Деформационно-прочностные свойства пленок, а также их удельное электрическое сопротивление ρ_v измеряли контактным методом, как в работе [6]. Спектр ЭПР интерполимера приведен в работе [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В отличие от поливинилхлорида, который реагирует с аминами только при 100–150°C, ПТХБ, содержащий в своем составе аллильные атомы хлора и водорода, легко вступает в реакцию с аминами, амидами, гуанидинами, а также с их высокомолекулярными аналогами при комнатной или пониженной температуре (вплоть до температуры жидкого азота) с образованием окрашенных в черный цвет продуктов [8]. Эта цветная реакция настолько чувствительна, что может служить качественной реакцией на присутствие в любой системе аминогрупп.

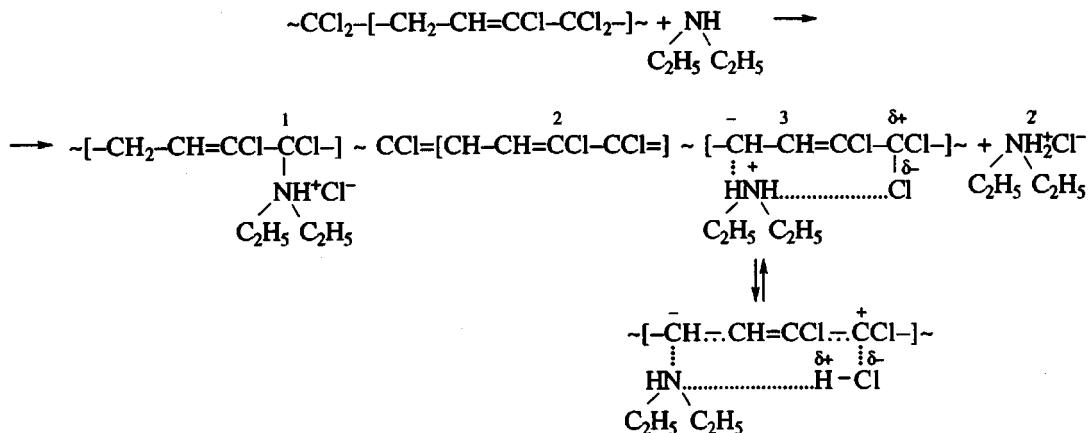


Схема I

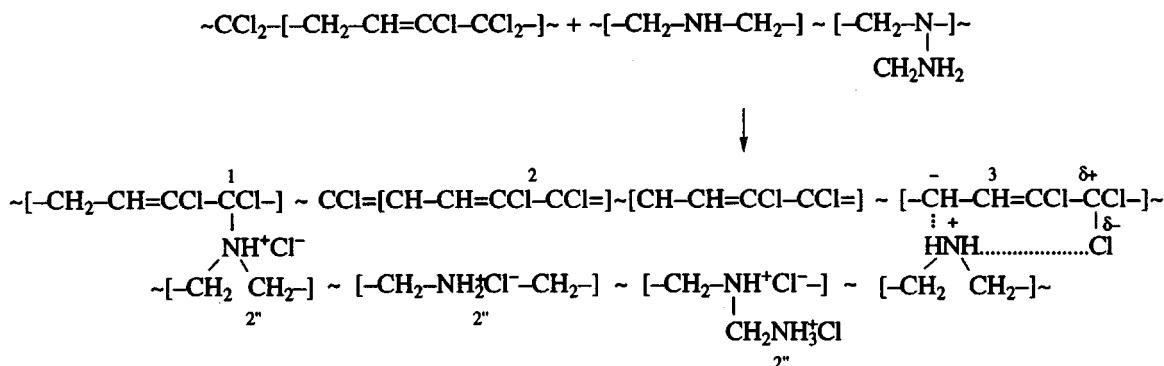


Схема II

Ранее [4, 5] в ходе полимераналогичных реакций между ПТХБ и низкомолекулярными аминами с различной степенью N-замещения, моделирующими отдельные фрагменты в цепи разветвленного ПЭИ, нами были получены модельные полимеры, в составе которых были обнаружены третичные C–N-связи 1; сопряженные двойные связи 2; а также локально-сопряженные ионные комплексы с переносом заряда (КПЗ), стабилизированные водородными связями (Н-комплексы) 3 (схема I). В качестве побочного продукта реакции были выделены растворимые в хлороформе низкомолекулярные соли аминов 2'. Это показало, что при взаимодействии ПТХБ с аминами происходит конкуренция реакций замещения хлора на аминогруппу и эlimинирования HCl; кроме того, большую роль в ходе реакции играют водородные связи.

В процессе интерполимерной реакции между ПТХБ и ПЭИ (как и в модельных реакциях) уже через ~30 мин от начала реакции наблюдается

практически полная конверсия аллильного хлора [7]. В ИК-спектрах интерполимера (рис. 1) существенно уменьшается полоса 720 cm^{-1} (ν_{C-Cl}); в области $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ постепенно появляется несколько полос поглощения, характерных для ν_{C-N} в третичном амине.

Следовательно, при нуклеофильной атаке различных аминогрупп ПЭИ на аллильные атомы хлора ПТХБ происходят межцепные реакции замещения и кватернизации (реакции Гофмана и Меншуткина), в результате которых между цепями ПТХБ и ПЭИ возникают ковалентные C-N-связи (1, схема II).

Две полосы связей C–N (1150 и 1180 см⁻¹) характерны для алифатических аминов, а третья полоса (1260 см⁻¹) – для олефиновых структур (=C–N) [5]. На рис. 1 показано, что полоса 1260 см⁻¹ хорошо видна в дифференциальном спектре интерполимера уже через 30 мин от начала реакции. Следовательно, образование связей C–N между ПТХБ и ПЭИ сопровождается аллильной

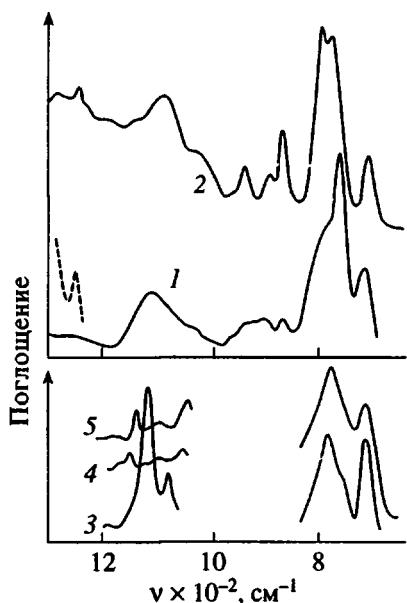


Рис. 1. ИК-фурье-спектры полимеров. 1, 2 – интерполимер через 30 мин от начала реакции (штриховая линия – его дифференциальный спектр) (1) и через 2 года (2); 3 – исходный ПТХБ; 4 – ПТХБ–ДЭА, 5 – ПТХБ–ТЭА.

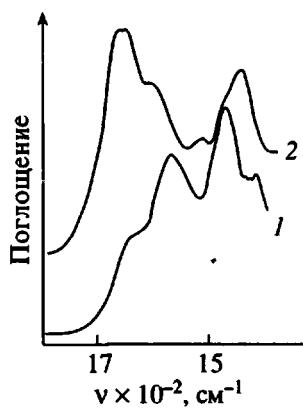
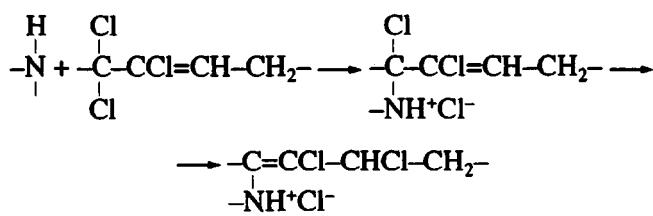


Рис. 2 ИК-фурье-спектры полимеров (область 1400–1700 см⁻¹): интерполимер через 30 мин от начала реакции (1) и через 2 года (2).

перегруппировкой оставшегося атома хлора (подобные перегруппировки характерны для ПТХБ [9]) по схеме



По данным динамического механического анализа [8], интерполимерная сетка имеет две

температуры стеклования, причем образование межцепочных химических связей вызывает ограничение молекулярной подвижности каждой из цепей: температура стеклования каждого из гомополимеров в составе интерполимера сдвинута на 15–20°C в область более высоких температур.

Анализ ИК-фурье-спектров показывает, что в составе интерполимера (схема II), кроме звеньев 1, связанных ковалентными связями C–N, присутствуют также дегидрохлорированные звенья ПТХБ (2) и протонированные звенья ПЭИ, образующие ионогенные группировки (2").

Действительно, в ИК-спектре интерполимера (рис. 2) исчезают полосы поглощения 1600 и 1650 см⁻¹, характерные для изолированных связей C=C в ПТХБ. Вместо них в этой области появляется набор полос поглощения, характерный для систем с сопряженными связями C=C. Одновременно в спектре резонансного комбинационного рассеяния интерполимера (рис. 3) появляются две полосы валентных колебаний: ν_{C-C} 1180 см⁻¹ и ν_{C=C} 1480 см⁻¹ (аналогичные полосы в области 1100 и 1490 см⁻¹ имеются в спектре полиацетилена). При этом переход возбуждающего излучения с длины волны 514.5 на 457.9 нм приводит к уширению обеих указанных полос (дисперсионный эффект); это свидетельствует о существовании в интерполимере набора разновеликих участков сплошного сопряжения, которые прерываются разного рода дефектами, в том числе и сшивками.

По данным ИК-спектроскопии (полоса 3420 см⁻¹), аминогруппы ПЭИ, не участвующие в реакции замещения, при взаимодействии с ПТХБ протонируются, и при взаимодействии с Cl⁻ образуют в составе интерполимера ионогенные группировки 2". В отличие от образующихся в модельных системах низкомолекулярных солей, такие "подвешенные" солевые группировки не удаляются из интерполимерной сетки при промывании пленки хлороформом.

В работе [4] приведен ИК-спектр интерполимера ПТХБ–ПЭИ в области 3500–1800 см⁻¹, в котором имеется набор широких полос поглощения разной интенсивности. Появление этих полос указывает на наличие в интерполимере сильных Н-связанных КПЗ (схема II, структура 3), строение которых должно быть аналогично КПЗ в составе модельных систем (схема I, структура 3).

Лебедевой было показано [4, 5], что в модельных системах стабильные Н-комpleксы формируются с участием аллильного протона ПТХБ; их формированию способствует использование в качестве растворителя хлороформа; наиболее стабильны в этих условиях комплексы, образованные первичными и вторичными аминогруппами.

В электронном спектре интерполимера (табл. 3) имеется семь слабых полос поглощения в области

λ_{\max} от 301 до 479 нм, которые скорее всего можно трактовать как результат наложения полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов различных по протяженности участков сопряженных связей C=C и n $\rightarrow \pi$ -переходов КПЗ. Как видно из табл. 3, интенсивность полос в спектре интерполимера ПТХБ-ПЭИ очень мала по сравнению с модельными системами ПТХБ-ДЭА и ПТХБ-ТЭА. По-видимому, наличие химических сшивок между цепями способствует дополнительной стабилизации межцепных H-комплексов 3 (известно, что n $\rightarrow \pi$ -переходы КПЗ дают более слабые полосы поглощения, чем $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходы сопряженных связей C=C [10]). В модельных полимерах H-комpleксы 3 диссоциируют легче, образуя полисопряженные участки 2 и низкомолекулярную соль амина 2'.

Опыт показывает, что при введении низкомолекулярного третичного амина (ТЭА) к раствору интерполимера (1 моль/моль ПТХБ) интенсивность всех полос поглощения в электронном спектре, а также в спектре ЭПР многократно растет. Это может быть связано с увеличением длины полисопряжения в интерполимере, а также с повышением концентрации стабильных КПЗ в результате конкуренции реакций комплексообразования между ПТХБ с ПЭИ и с ТЭА.

Таким образом, интерполимеры на основе ПТХБ и ПЭИ представляют собой полимакромолекулярную систему, в которой разнородные макромолекулы в отдельных звеньях связаны межцепными ковалентными связями и сильными H-связями. В промежутках между сшивками присутствуют дегидрохлорированные звенья ПТХБ, образующие различные по протяженности участки полисопряжения, а также протонированные аминогруппы ПЭИ (в составе аммонийных солей с различной степенью N-замещения).

Сравним теперь состав и свойства модельных систем (ПТХБ-ДЭА и ПТХБ-ТЭА), а также интерполимеров (ПТХБ-ПЭИ). Состав модельных систем существенно изменяется после промывания их растворителями: после промывания хлороформом, в котором хорошо растворяются соли низкомолекулярных аминов, полимеры содержат 2–3% азота (табл. 1); это соответствует наличию в них ~10–25 аминогрупп на 100 трихлорбутадиеновых звена; содержание хлора соответствует удалению ~1 молекулы HCl на звено ПТХБ. Последующая обработка полимеров горячей водой приводит к снижению содержания азота в них до ~1%; это соответствует ~8 аминогруппам на 100 трихлорбутадиеновых звена. По данным ИК-спектроскопии, обработка полимеров горячей водой частично разрушает H-связи, т.е. в них сохраняются преимущественно ковалентно-связанные аминогруппы.

В отличие от ПТХБ, образующего из хлороформа бесцветную, эластичную пленку, продукт

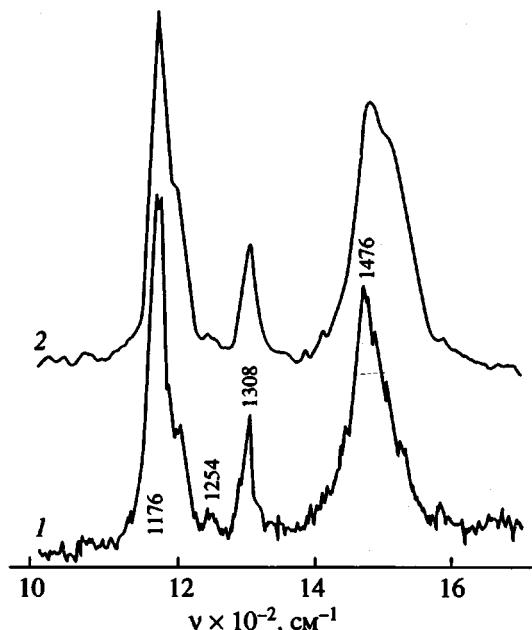


Рис. 3. Спектры резонансного комбинационного рассеяния интерполимера. Длина возбуждающего излучения 514.5 (1) и 457.9 нм (2).

взаимодействия ПТХБ с ТЭА выделяется из раствора в виде рыхлой массы черного цвета. Полимер ПТХБ-ДЭА, в котором образуются наиболее стабильные H-комплексы 3, пленку из хлороформа образует (табл. 1), но после обработки полимера горячей водой такая пленка рассыпается в порошок.

Таблица 3. Характеристика полос поглощения интерполимера и модельных полимеров в электронных спектрах

λ_{\max} , нм	Мольный коэффициент поглощения ϵ , $\frac{\text{л}}{\text{моль см}}$		
	ПТХБ-ПЭИ	ПТХБ-ДЭА	ПТХБ-ТЭА
301	268	720	1600
349	–	220	1340
368	–	290	1780
392	–	310	2000
423	–	310	2190
448	–	350	2430
479	272*	320*	1870

Примечание. Прочерк – очень слабые полосы.

* $\lambda_{\max} = 488$ нм (вместо 479).

При изучении электропроводящих свойств модельных систем обнаружено, что их электрическое сопротивление ρ_v , сразу после окончания реакции понижается на 4–8 порядков по сравнению с ПТХБ. Однако после промывания хлороформом полимеры вновь становятся диэлектриками, следовательно, их электропроводность обусловлена примесью образующихся в процессе реакции низкомолекулярных солей аминов.

Что касается магнитных свойств модельных систем, то в спектрах ЭПР появляется узкий одиночный сигнал с g -фактором, близким g -фактору свободного электрона, который сохраняется после промывания полимеров хлороформом и горячей водой. Концентрация парамагнитных частиц N для систем ПТХБ–ТЭА и ПТХБ–ДЭА составляет соответственно 1.40×10^{18} и 0.47×10^{18} спин/г; после промывания полимеров растворителями она несколько увеличивается (табл. 1), при этом ΔH практически не меняется. Следовательно, парамагнетизм модельных систем не зависит от присутствия солей аминов или Н-комплексов; по-видимому, он обусловлен присутствием в их составе протяженных полиеновых последовательностей 2.

В отличие от модельных систем состав интерполимера после промывания его хлороформом (и водой) в точности соответствует брутто-формуле, рассчитанной как сумма взятых в реакцию звеньев ПТХБ и ПЭИ (см. экспериментальную часть).

Из раствора интерполимер образует окрашенную в черный цвет, нерастворимую пленку, отличающуюся от пленок модельных систем повышенными деформационно-прочностными характеристиками, наличием стабильных электропроводящих [6] и ионообменных свойств, а также несколько более высокой концентрацией парамагнитных центров (табл. 1).

Совершенно очевидно, что, во-первых, основным фактором, обуславливающим высокие деформационно-прочностные свойства пленки интерполимера, являются межцепные ковалентные C–N-связи 1 и межцепные Н-комpleксы 3. Во-вторых, появление ионообменных свойств вызвано наличием в составе интерполимера ионогенных группировок 2" (модельные полимеры ионообменными свойствами не обладают).

Парамагнетизм, а также черная окраска интерполимера обусловлены наличием участков полисопряжения 2 в дегидрохлорированных звеньях ПТХБ. Наряду с результатами исследования модельных полимеров в пользу этого свидетельствует тот факт, что черное окрашивание и парамагнетизм не наблюдаются в тех реакциях ПЭИ с галоидсодержащими соединениями, где исключена возможность возникновения в полимере сопряженных двойных связей: при его взаимодействии с хлорсульфированным полиэтиленом, а также с эпихлоргидрином, низкомолекулярными дигалоге-

нидами, хлористым бензилом [11, 12]. Эти явления наблюдаются при дегидрохлорировании ПТХБ под влиянием спиртовой щелочи, приводящем к образованию в полимере продолжительной полисопряженной системы [13]. По-видимому, свой вклад в формирование окраски полимеров дают и Н-комплексы.

Электропроводящие свойства интерполимеров связаны с наличием в цепях ПЭИ "подвешенных" солевых группировок, а также межцепных Н-комплексов, которые в отличие от модельных полимеров "встроены" в интерполимерную сетку (величина ρ_v интерполимера не изменяется после экстракции пленки хлороформом или горячей водой).

В табл. 2 показано, что свойства интерполимерных пленок существенно изменяются в зависимости от состава интерполимера (образцы 1–4): максимум прочности и эластичности, а также минимум ρ_v и максимум N соответствуют эквифункциональному составу. По сравнению с модельными полимерами аналогичного состава (значения даны в скобках) пленки интерполимеров слабее набухают, более прочные и менее деформируемые.

Свойства интерполимерных пленок изменяются также при введении ТЭА в раствор интерполимера (табл. 2, образцы 1*-3*): величина ρ_v интерполимера эквифункционального состава понижается в ~10 раз (образцы 3 и 3*). При избытке в интерполимере звеньев ПТХБ, величина ρ_v понижается на 5–7 порядков; одновременно увеличивается концентрация парамагнитных частиц и ухудшаются деформационно-прочностные свойства пленок.

В заключение следует отметить, что ПЭИ вступает в интерполимерную реакцию не только с ПТХБ, но также с его высокомолекулярными аналогами и изомерами, содержащими подвижные атомы хлора и водорода, например, поли-1,3-дихлорбутадиеном-1,3, поли-1,2-дихлорбутадиеном-1,3-поли-1,2,3-трихлорбутадиеном-1,3(полихлоропрен не вступает в эту реакцию). В свою очередь ПТХБ реагирует с полигексаметиленгуанидином (в этом случае реагирующие полимеры не имеют общего растворителя, поэтому интерполимерная реакция проводится в системе вода–органический растворитель [8, 14]). Во всех случаях наблюдается появление черной окраски, парамагнетизма и электропроводности, т.е. найденные закономерности носят общий характер для подобных систем.

Авторы приносят благодарность Т.Л. Лебедевой за ценные замечания при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voinseva I.I., Klimentova N.V., Niazashvili G.A. // Intern. J. Polym. Mater. 1995. V. 29. P. 69.

2. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. М.: Химия, 1971.
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. Лебедева Т.Л. // Дис. ... д-ра хим. наук. М.: ИНХС РАН, 1995.
5. Лебедева Т.Л., Воинцева И.И., Гильман Л.М. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 3. С. 422.
6. Воинцева И.И., Аскадская Е.А., Казанцева В.В. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2081.
7. Воинцева И.И., Супрун А.П., Аскадская Е.А., Лебедева Т.Л., Прокофьев А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 716.
8. Воинцева И.И. // Дис. ... д-ра хим. наук. СПб.: ИВС РАН, 1992.
9. Лебедева Т.Л., Воинцева И.И., Гильман Л.М., Петровский П.В., Ларина Т.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 4.
10. Хигаси К., Баба Х., Рембаум А. Квантовая органическая химия. М.: Мир, 1965.
11. Огородников И.А., Пацевич И.В., Жук Д.С. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 8. С. 447.
12. Пшежецкий В.С., Муртазаева Г.А., Кабанов В.А. Синтез, свойства и практическое использование полиэтиленамина. М.: ИНХС АН СССР, 1974.
13. Воинцева И.И., Гильман Л.М., Кудрявцев Ю.П., Евсюков С.Е., Валецкий П.М. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 7. С. 1116.
14. Воинцева И.И., Хранина Т.И., Гембицкий П.А., Зотова В.И., Тишкова Н.Ю. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1994. № 1. С. 22.

Interpolymers with Conjugated C–C Bonds

I. I. Vointseva, L. M. Gil'man, and P. M. Valetskii

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia

Abstract—The structure of interpolymers based on poly(1,1,2-trichlorobutadiene-1,3) and branched poly(ethylenimine) was studied by spectral methods using model reactions. Interchain covalent C–N bonds and inter-chain ionic charge-transfer complexes were discovered in the interpolymers; furthermore, poly(ethylenimine) chains contain $R_3NH^+Cl^-$, $R_2NH_2^+Cl^-$, and $RNH_3^+Cl^-$ salt groups, whereas extended polyconjugation segments were found in poly(1,1,2-trichlorobutadiene-1,3) chains. For the interpolymers, the structure–properties relationship was established, and possible ways of regulating their properties were determined.