ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том V 1963 № 11

УДК 541.64+678.743

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ГОМОГЕННОЙ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА В АЛЬДЕГИДАХ

Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов

Одним из наиболее новых и простых методов получения высококристаллического поливинилхлорида (ПВХ) является гомогенная свободно-радикальная полимеризация винилхлорида (ВХ) в некоторых альдегидах. В связи с этим, изучению стереорегулирующего действия альдегидов уделяется большое внимание. После первых кратких сообщений [1—3], совсем недавно появилась работа [4], где изучен «альдегидный эффект» в процессе полимеризации ВХ. Авторами исследовано главным образом влияние заместителей в некоторых алифатических и ароматических альдегидах на кристалличность образующегося полимера и выдвинуты представления, при помощи которых делается попытка объяснить «альдегидный эффект». В работе [5] приведены результаты кинетического исследования полимеризации ВХ в ацетальдегиде, инициируемой динитрилом азоизомасляной кислоты в растворе в тетрагидрофуране. Работа [6] посвящена изучению полимеризации винильных мономеров во многих классах органических соединений. Показано, что система альдегид — мономер стереоспецифична только для ВХ. Получен ПВХ, характеризующийся 19 четкими рефлексами и достаточно хорошо индицирующийся по решетке синдиотактического ПВХ [7].

В работе [8] предложен механизм гомогенной радикальной стереоспецифической полимеризации ВХ в альдегидах.

В настоящей работе приводятся новые сведения, касающиеся стереоспецифической гомогенной полимеризации ВХ в альдегидах.

В экспериментальной части использовалась ранее описанная [6] методика.

Во всех указанных работах стереоспецифическая полимеризация ВХ в альдегидах вызывалась инициаторами свободно-радикального типа (динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила, собственные перекиси альдегидов, УФ-облучение и т. п.). Свободно-радикальный механизм процесса подтвердился ингибирующим эффектом при введении в реакционную среду гидрохинона, хингидрона, порошка черенковой серы и йода, взятых в количестве 1% от веса мономера. В присутствии ингибиторов не было обнаружено даже следов полимера в течение 30 суток при 0, 22 и 50°. При полном отсутствии инициатора и ингибиторов полимеризация ВХ также не имела места. Только лишь при УФ-облучении под лампой ПРК-2 в течение 1,5 часов наблюдалось образование стереорегулярного полимера с выходом до 10%. Без ингибиторов полимеризация в темноте протекала с нормальными выходами. Доказательством радикального механизма процесса также являлось характерное изменение окраски при полимеризации в присутствии дифенилпикрилгидразила.

При получении кристаллического ПВХ обычно использовалось молярное соотношение мономер : альдегид = 1 : 1. Мы расширили пределы соотношения. При помощи электронографического метода и величины отношения D_{635}/D_{692}, являющейся мерой кристалличности синдиотактического ПВХ, показано, что при эквимолекулярном соотношении и избытке альдегида достигалась максимальная стереорегулярность продукта реакции, тогда как даже некоторый избыток мономера приводил к частичной аморфизации полимера. При соотношении мономер : альдегид = =1 : 0,7 и дальнейшем увеличении содержания ВХ, имела место сильная аморфизация полимера ($D_{635}/D_{692} = 1{,}6 \div 1{,}7$).

Однако после отделения полимера отгонкой ВХ и альдегида в другой реакционный сосуд наблюдалось увеличение степени кристалличности ПВХ до максимальной по мере уменьшения содержания мономера в смеси.

Поскольку стереоспецифичность каталитической системы связана с эффектом растворителя, представляло интерес исследовать влияние различных добавок на полимеризационный процесс. Результаты суммированы в табл. 1.

Таблица 1

Влияние добавок растворителей при полимеризации винилхлорида в масляном альдегиде

(Температура 20—22°, время 3 часа, содержание активного кислорода в альдегиде — 0,03%)

Добавка растворителя *	Выход, %	Тип ** кристалличности	Добавка растворителя *	Выход, %	Тип ** кристалличности
Вода ***	0,5	IV	Метилэтилкетон	6,0	II—III
Метанол	6,8	IV	Этилацетат	7,0	IV
Этанол	8,5	IV	Амилацетат	5,2	III
н-Бутиловый спирт	6,1	IV	Серный эфир	2,9	I
Хлористый этил	2,88	I	Дибутиловый эфир	3,3	I
Тетрахлорэтилен	4,5	II	Тетрагидрофуран	4,1	II
Хлорбензол	2,5	II	Бензол	2,8	II
Муравьиная кислота	7,0	IV	Толуол	2,7	II
Уксусная кислота	9,1	III	Ксилол	2,2	II
Масляная кислота	10,8	III	Изооктан	2,6	II
Ацетон	9,0	II			

* Молярное соотношение мономер : альдегид : растворитель=1 : 1 : 1. ** Тип I — более 17 четких колец, тип II—10—14 четких колец, тип III — 6—8 колец, тип IV—4 кольца. *** Насыщенный раствор воды в альдегиде.

Из таблицы видно, что соединения, содержащие гидроксильную, карбоксильную и сложноэфирную группы, значительно ухудшают степень кристалличности полимера. Химически инертные среды, например простые эфиры, заметно не изменяли пространственную укладку мономерных звеньев в макромолекуле. Достаточно высокая кристалличность сохранялась и в ароматических углеводородах. Во всех отмеченных случаях ПВХ получался с низким коэффициентом полимеризации, колеблющимся от 15 до 35.

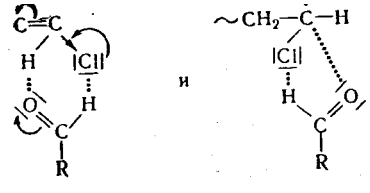
Авторы работы [4] для объяснения стереорегулирующего действия альдегидов предположили образование ассоциата между альдегидом как донорной молекулой и растущей свободно-радикальной цепью как акцептором радикала. Ассоциат представлялся в виде π-комплекса:

$$\sim CH_2-\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{CH^{\cdot}} + H-\overset{\overset{\displaystyle |O|}{\|}}{C}-R \rightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle |O|}{\|}}{C}-\vec{H}\cdot\overset{\overset{\displaystyle Cl}{|}}{CH}-CH_2\sim$$

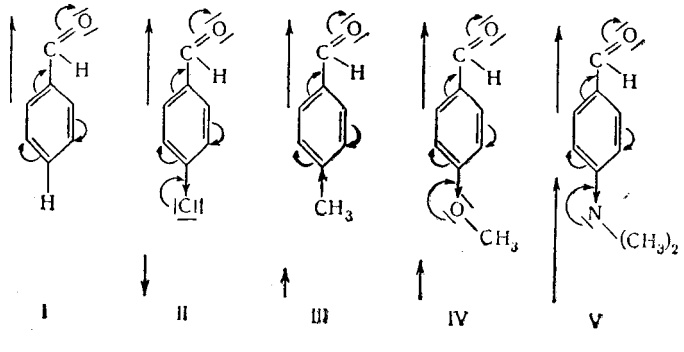
По их мнению, стереорегулирующий эффект определялся устойчивостью π-комплекса, а последняя зависит от электронной плотности карбо-

нильной группы. Наблюдаемый эффект альдегидов объяснялся с точки зрения различной способности их к комплексообразованию в зависимости от структуры (альдегиды с повышенной электронной плотностью карбонильной группы дают более стойкие π-комплексы). Однако эта схема не объясняет всех известных экспериментальных данных, например, полученных в работе [6]. Непонятно, почему не оказывают заметного стереорегулирующего действия другие карбонилсодержащие соединения (кетоны, сложные эфиры, кислоты и их амиды), устойчивость π-комплекса у которых должна быть в ряде случаев того же порядка или даже выше.

Кроме того, предложенный комплекс не объясняет экспериментально важного факта, согласно которому система винильный мономер — альдегид стереоспецифична только для ВХ [6]. Отметим также, что нами не наблюдалось увеличения степени кристалличности и в случае полимеризации акрилонитрила, содержащего сильный электроотрицательный заместитель. Лучше объясняет стереоспецифичность процесса гомогенной свободно-радикальной полимеризации ВХ в альдегидах механизм, изложенный в работе [8]. Стереоспецифичность свободно-радикальной гомогенной полимеризации в общем случае обусловливается наличием достаточно большого и полярного заместителя при двойной связи мономера [9]. Это должно способствовать увеличению скорости ориентации присоединяющихся мономерных звеньев с образованием чередующихся *d*- и *l*-конфигураций. В связи с этим наиболее благоприятные условия для получения синдиотактического полимера могут быть созданы за счет образования ассоциатов, увеличивающих полярный заместитель в мономере и на конце растущей макромолекулы. Этот ассоциат можно представить в виде ассоциатов типа



В обоих случаях определяющим фактором является распределение электронной плотности в молекуле альдегида, а последнее, в свою очередь, определяется природой радикала R, связанного с карбонильной группой. Для карбонильной группы характерна поляризация π-связи и естественно предположить, что увеличение поляризации карбонильной группы (влияние электронодонорных заместителей) должно создавать более благоприятные условия для образования ассоциата. Эти представления находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, приведенными не только в работах [6 и 7], но и в работе [4]. Влияние заместителя R видно на примере *пара*-замещенных бензальдегидов: хлорбензальдегида, толуилового альдегида, метоксибензальдегида, диметиламинобензальдегида.



Здесь показано распределение электронной плотности в бензальдегиде и его *пара*-замещенных. Прямыми стрелками указано направление действия заместителей.

Электронная плотность от метильной группы смещается в сторону ядра, т. е. в альдегиде (III) действие одной группы усиливается действием другой. В случае Cl,—OCH_3, —$N(CH_3)_2$-групп результирующий эффект получается при сложении отрицательного индукционного эффекта и таутомерного эффекта.

В случае Cl (II) преобладает первый эффект, и вследствие некоторого смещения электронного облака ядра в сторону хлора поляризация карбонила должна несколько уменьшиться. Поэтому в хлорбензальдегиде должен получаться полимер с несколько меньшей степенью кристалличности, чем в бензальдегиде, что подтверждается электронографически.

Аналогичные закономерности, еще более четкие, наблюдались в альдегидах алифатического ряда: в случае CH_3CHO $D_{635}/D_{692} = 2{,}4$, а в случае $ClCH_2CHO$ — $D_{635}/D_{692} = 1{,}9$ [4].

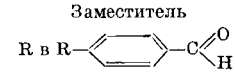
Относительно стереоспецифического действия хлорзамещенных алифатических альдегидов можно заметить, что уменьшение кристалличности ПВХ в этом случае объясняется сильным индукционным эффектом Cl-атомов, оттягивающих электронное облако от карбонила. При этом, естественно, следует ожидать существенного увеличения молекулярного веса ПВХ по сравнению с полимеризацией ВХ в алифатических альдегидах, поскольку наличие большого положительного заряда на карбонильном углеродном атоме затрудняет гомолитический отрыв водорода в альдегидной группе при атаке макрорадикалом. Известно, что в присутствии альдегидов обрыв материальной цепи в радикальной полимеризации происходит за счет отрыва атома водорода альдегидной группы.

В случае — OCH_3 и —$N(CH_3)_2$-групп (IV и V) преобладает таутомерный эффект.

Смещение электронной плотности за счет системы сопряженных связей бензольного кольца увеличивает поляризацию $\rangle C{=}O$-группы. Вследствие этого в альдегидах III, IV, V условия для образования ассоциатов, а следовательно, и полимеров ВХ соответствующей кристалличности более благоприятны (см. табл. 2).

Таблица 2

Влияние полярности заместителей в *пара*-замещенных бензальдегидах на кристалличность синдиотактического поливинилхлорида

Заместитель R в 	Мера кристалличности синдиотактического ПВХ D_{635}/D_{692} [4]	Константа [10] заместителя σ
H	1,6	0
Cl	1,6	+0,227
CH_3	1,7	—0,17
OCH_3	1,8	—0,268
$N(CH_3)_2$	2,9	—0,83

Как видно, увеличение степени кристалличности находится в связи с изменением электронодонорных свойств заместителей, характеризуемых мерой полярного влияния заместителя — константой Гаммета σ, что особенно резко видно на примере увеличения степени кристалличности в случае *п*-диметиламинобензальдегида в ряду *пара*-замещенных бензальдегидов.

При полимеризации ВХ в оксиальдегидах алифатического ряда (по сравнению с хлорзамещенными) наблюдалось низкое значение D_{635}/D_{692}

(ацеталдоль — 1,6, глицидалдоль 1,9) [4]. Это объясняется тем, что гидроксильные группы охотнее участвуют в образовании водородной связи с карбонильной группой. Этим объясняется также сильная аморфизация структуры макромолекул ПВХ при введении в гомогенную стереоспецифическую систему добавок соединений, имеющих в своем составе гидроксильную группу (вода, спирты, органические кислоты).

Выводы

1. Изучен стереоспецифический эффект в свободно-радикальной полимеризации винилхлорида в альдегидах в зависимости от введения в реакционную систему различных добавок.
2. Показано, что введение соединений, содержащих гидроксильную, карбоксильную и сложноэфирную группы, значительно ухудшает степень кристалличности образующегося поливинилхлорида.
3. Предложен и обсужден механизм процесса.
4. Степень кристалличности получающихся полимеров находится в зависимости от величины константы Гаммета.

Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государственном университете им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию 16 III 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. P. H. Burleigh, J. Amer. Chem. Soc., 82, 749, 1960.
2. Химия и технол. полимеров, № 1, 143, 1961.
3. И. Сакурада, Resin Finish and Applic., 9, 186, 1960; РЖХим, 8П21, 1961.
4. J. Rosen, P. H. Burleigh, J. F. Gillespie, J. Polymer Sci., 54, 31, 1961.
5. M. Imoto, K. Takemoto, Y. Nakai, Makromolek. Chem., 48, 30, 1961.
6. К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 4, 383, 1962.
7. Е. Е. Рылов, Д. Н. Борт, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Б. Ф. Теплов, Ж. структурн. химии, 2, 615, 1961.
8. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. Г. Кронман, Ю. А. Сангалов, Д. Н. Борт, Докл. АН СССР, 143, 1116, 1962.
9. N. Gaylord, H. Mark, Makromolek. Chem., 44, 448, 1961.
10. D. H. McDaniel, H. C. Brown, J. Organ. Chem., 23, 420, 1958.

STEREOSPECIFIC EFFECT IN THE HOMOGENEOUS FREE RADICAL POLYMERIZATION OF VINYL CHLORIDE IN ALDEHYDES

G. A. Razuvaev, K. S. Minsker, A. G. Kronman, Yu. A. Sangalov

Summary

The stereospecific, homogeneous polymerization of vinyl chloride in aldehydes proceeds according to the free radical mechanism, polyvinylchloride of maximum crystallinity being produced at a 1 : 1 monomer-aldehyde ratio. The introduction of esters and hydroxyl or carboxyl containing compounds greatly diminishes the crystallinity of the polymer. A mechanism for the process has been advanced and discussed. In accordance with the mechanism the most favorable conditions for preparing syndiotactic polymer are created by the formation of 6-membered associates. The degree of crystallinity of the polymers depends upon Hammett's σ-constant, which is a measure of the polar effect of the substituent.