

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**

Том VII

1965

№ 12

УДК 678.01 : 54+678.742

**О ВЛИЯНИИ ГАЛОИДА В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ
НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОЛИВИНИЛЕНА ***

A. A. Берлин, Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев

При изучении процесса карбонизации хлорсодержащих полимеров было установлено, что строение полимера и, в частности, расположение галоида в цепи макромолекулы существенно влияет на механизм образования и свойства углеродистой структуры [1].

Поскольку на ранних стадиях термообработки полимеров дегидрохлорирование приводит к возникновению сопряженных виниленовых или хлорвиниленовых групп, для лучшего понимания процессов их дальнейшего превращения представляло интерес выяснить химическую реакционную способность поливиниленов и влияние атомов хлора в цепи сопряжения.

Необходимые для работы высокомолекулярные сопряженные полиены были получены дегидрохлорированием поливинил- и поливинилиденхлорида при помощи амилата натрия при эквимолярном соотношении реагирующих компонентов [2]. Продукты дегидрохлорирования обнаруживали характерные для сопряженных полиенов цветные реакции с раствором треххлористой сурьмы в хлороформе и с трихлоруксусной кислотой. А элементарный анализ (табл. 1) и ИК-спектры указывали на образование полимеров структуры $-(\text{CH}=\text{CH}-)_n$ и $-(\text{CH}=\text{CCl})_n$ — соответственно.

Таблица 1

Характеристика исходных полимеров и продуктов дегидрохлорирования

Полимер	Элементарный состав, %			Степень дегидрохлорирования, %	\bar{M}_v	Температура разложения, °C
	C	H	Cl			
Поливинилхлорид (ПВХ)	38,0	5,5	56,0	—	64500	170
Продукт дегидрохлорирования ПВХ	91,6	8,25	0,14	99,5	—	400—430
Поливинилиденхлорид (ПВДХ)	25,0	2,34	72,7	—	—	130
Продукт дегидрохлорирования ПВДХ	37,5	2,8	54,5	51	—	175

Так, ИК-спектр поливинилена был полностью аналогичен спектру линейного полиацетилена, синтезированного при помощи катализаторов Циглера — Натта [3], и характеризовался наличием двух полос поглощения при 1005 и 1660 cm^{-1} .

ИК-спектр продукта дегидрохлорирования поливинилиденхлорида имел полосы, отвечающие колебаниям связей в хлорвиниленовых звеньях (850,

* 61-е сообщение из серии «Полимеры с системой сопряжения».

1540 и 1580 см^{-1}). Наличие полос, связанных со скелетными колебаниями углеродной цепи исходного полимера (1046 и 1070 см^{-1}), свидетельствовало о сохранении при дегидрохлорировании конформации зигзагообразной углеродной цепи и преимущественно внутризвенном отщеплении галоида и водорода.

Реакционная способность полиенов и влияние атома хлора в цепи сопряжения изучались нами на примере реакций катализитического гидрирования, галоидирования, взаимодействия с малеиновым ангидридом и молекулярным кислородом.

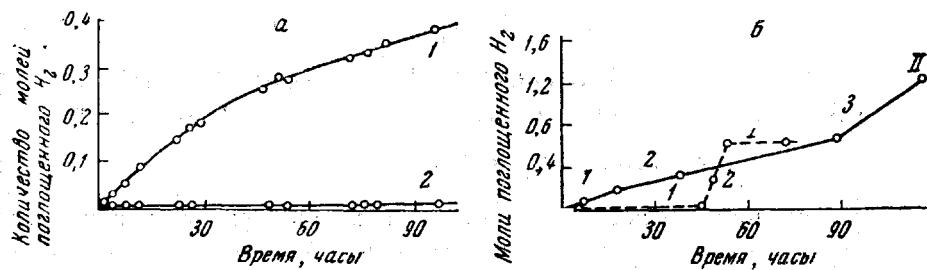


Рис. 1. Гидрирование полиенов с катализатором Ni-Ренея: а — поливинилена (1) и поливиниленхлорида (2) в декалине при 100° и $P_{\text{H}_2} = 200 \text{ ат}$; б — поливиниленхлорида в присутствии едкого кали:

I — в декалине: 1 — при 20° и 100 ат ; 2 — при 100° и 190 ат ; II — в этаноле: 1 — при 20° и 110 ат ; 2 — при 95° и 212 ат (+ 8 г катализатора); 3 — при 95° и 208 ат (+ 8 г катализатора)

На рис. 1 представлены кинетические кривые поглощения водорода. Как видно из рис. 1, а, в отличие от поливинилена, поглощающего в этих условиях 0,4 моля водорода, поливиниленхлорид не обнаруживает какого-либо заметного присоединения водорода.

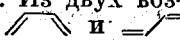
В подавлении реакции присоединения водорода, очевидно, большую роль играет электрофильный характер и экранирующий эффект атомов хлора. Это явление аналогично наблюдаемому для низкомолекулярных хлоролефинов [4].

Если гидрирование поливиниленхлорида проводить в присутствии едкого кали, реакция сопровождается дегалоидированием образца. Так как замещение хлора на водород в виниленхлоридных звеньях мало вероятно, то, по-видимому, протекает внутримолекулярное элиминирование галоидводорода с образованием тройных углерод-углеродных связей и последующее их гидрирование. Процесс идет через стадию образования полиена. Подтверждением этого служит ИК-спектр гидрированного поливиниленхлорида. Характерным является исчезновение полос поглощения 1046 и 1070 см^{-1} и появление интенсивных полос при 1020 и 1650 см^{-1} . В целом спектр гидрированного образца был подобен спектру поливинилена, полученного дегидрохлорированием поливинилхлорида. Степень дехлорирования поливиниленхлорида в процессе гидрирования в присутствии КОН составляла 85,8 %. Довольно устойчивый к кислороду при комнатной температуре поливиниленхлорид после гидрирования в присутствии едкого кали активно взаимодействовал с молекулярным кислородом.

При галоидировании суспензии поливинилена в четыреххлористом углероде при комнатной температуре газообразным хлором в течение 20 час. наблюдалось превращение черного продукта в белый порошок. Элементарный анализ указывал на присоединение 62,7 % хлора. Галоидирование газообразным хлором протекает по радикальному механизму и сопровождается замещением атомов водорода на хлор, о чем свидетельствовало выделение хлористого водорода. Поливиниленхлорид в тех же условиях присоединял значительно меньше хлора (59,2 % Cl, вместо 54,5 % в исходном продукте). Окраска полимера при этом изменялась

незначительно, а ИК-спектр не отражал существенных изменений по сравнению с исходным образцом.

Исключительно важную и интересную область реакций сопряженных систем представляют реакции образования аддуктов с диенофильными компонентами (реакция Дильса — Альдера). Влияние структуры полиена на способность к взаимодействию с диенофилами проверено нами на примере реакции с малеиновым ангидридом. Установлено, что полиен, полученный дегидрохлорированием поливинилхлорида, реагирует неполностью с малеиновым ангидридом при 100° и выход аддукта составляет 38,5 % от теоретически возможного. Ограниченнное присоединение малеинового ангидрида к сопряженному высокомолекулярному полиену, очевидно, обусловлено особенностями пространственной конформации полиенового скелета.

Диеновый синтез является примером реакций, для которых пространственная конформация молекул имеет решающее значение. Из двух возможных копланарных конформаций диеновой компоненты  лишь цисоидная создает достаточное сближение концевых углеродных атомов, необходимое для диеновой конденсации. Положение, величина и характер заместителя существенно влияют на способность, скорость образования и стереохимическое строение аддукта.

С повышением температуры реакции возрастает вероятность перехода в *цис*-форму энергетически более выгодной трансоидной конформации сопряженного полиена, что должно сказаться на выходе аддукта. Если же заместитель закрепляет трансоидную конформацию, диеновый синтез становится невозможным.

При переходе от поливинилена к поливиниленхлориду наблюдалось заметное понижение активности по отношению к малеиновому ангидриду и поливиниленхлорид не образовывал аддукта при 100° . С повышением температуры до 200° присоединялось 26 % малеинового ангидрида от теоретически возможного. Определение хлора после аддуктирования указывало на эквивалентное отщепление галоида во время реакции (табл. 2).

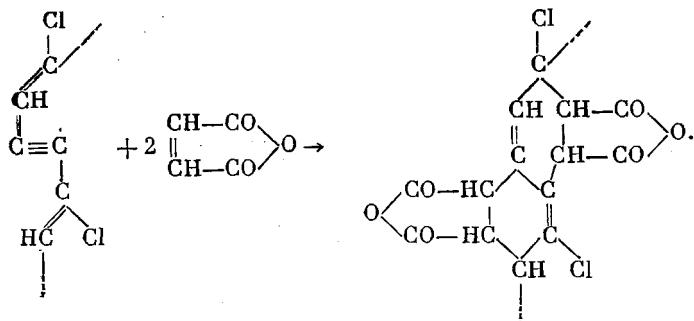
При рассмотрении процесса термораспада поливиниленхлорида было установлено, что при 200° наблюдается разложение полимера, сопровождающееся выделением хлористого водорода.

Таблица 2

Результаты анализа, полученные при изучении реакции поливиниленов с малеиновым ангидридом

Полимер	Условия реакции			Навеска полимера, г	Количество Cl, выделившееся при аддуктировании, мг	Навеска аддукта, г	Количество Cl, эквивалентное присоединению (подсчитано), мг	Расход KOH (мг) на омыление аддукта		Cl выделившийся при реакции, мг	KOH, соответствующее Cl, мг	Степень аддуктирования, %
	растворитель	температура, °С	время, часы					теоретич.	анализ			
Поливинилен	Ксиол	100	20	0,2958	—	0,3015	—	231,5	89,1	—	—	38,5
Поливиниленхлорид	То же	100	20	0,9920	—	0,2826	—	145,8	103,0	65,4	103,0	—
Поливиниленхлорид	Декалин	195	12	0,3348	23,6	0,1213	25,5	62,7	50,7	21,8	34,4	26,0

Вероятно, в условиях проведения диенового синтеза при 200° эlimинирование галоидоводорода и образование тройной связи облегчает переход поливиниленхлорида в цисоидную конформацию и благоприятствует взаимодействию с малеиновым ангидридом по схеме:



Влияние атомов хлора в цепи сопряжения сказывается на реакции с молекулярным кислородом, который можно рассматривать как своеобразный диепофиль [5]. Как видно из рис. 2, относительная скорость поглощения кислорода резко уменьшается при переходе от поливинилена к поливиниленхлориду. Его элементарный состав не менялся при длительном пребывании образца на воздухе (3–4 месяца).

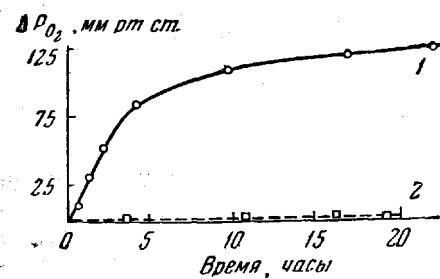
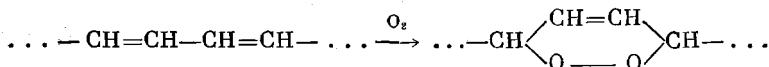


Рис. 2. Относительная скорость поглощения молекулярного кислорода при 20° поливиниленом (1) и поливиниленхлоридом (2). ($P_{O_2} = 300$ мм рт. ст.)

Результаты элементарного, физико-химического анализа, а также изучение свойств окисленного поливинилена позволили сделать предположение о том, что взаимодействие кислорода с ациклическим сопряженным полиеном протекает с образованием 1,4-циклических перекисей:



Атом хлора в цепи сопряжения является довольно лабильным. Под действием химических реагентов или при нагревании наблюдается отщепление хлористого водорода и образование тройных углеродных связей.

На возможность образования при дегидрохлорировании поливинилиденхлорида сопряженных тройных или кумулированных углеродных связей указывали ранее некоторые исследователи [6]. Из литературных данных, касающихся ИК-спектров поглощения низкомолекулярных ацетиленов и кумуленов, следует, что полосы, соответствующие колебаниям этих связей, не всегда проявляются. При наличии псевдоцентросимметричности структуры условия электронного распределения таковы, что становится невозможным проявление валентных колебаний тройных и алленовых связей. Нарушение симметричности структуры, смещение электронной плотности за счет введения полярной группы на конце молекулы приводило к «закреплению» образующихся электронных диполей и появлению достаточно интенсивной линии в области $1940-2200 \text{ cm}^{-1}$ [7].

Отщепление галоидоводорода под действием химических реагентов проходит по закону случая. При незначительном отщеплении галоида (10%) в поливиниленхлориде образуются преимущественно изолированные тройные углеродные связи. В ИК-спектре, очевидно благодаря соседству с виниленхлоридными звеньями, они дают достаточно интенсивную полосу при частоте 2120 cm^{-1} (рис. 3). При 30%-ном элиминировании галоида

в макромолекуле полимера возникают уже небольшие участки с сопряженными тройными связями, на что указывает сдвиг полосы валентных колебаний $C=C$ связей в длинноволновую часть спектра. Полосы скелетных колебаний углеродной цепи полимера при этом уменьшаются.

При 95%-ном отщеплении галоида полностью исчезают полосы 1046 и 1070 cm^{-1} , но валентные колебания тройных связей не проявляются (рис. 3, а). Широкая полоса в области 1650 cm^{-1} может быть отнесена к колебаниям в группировка типа $-C\equiv C-CH=CCl-$.

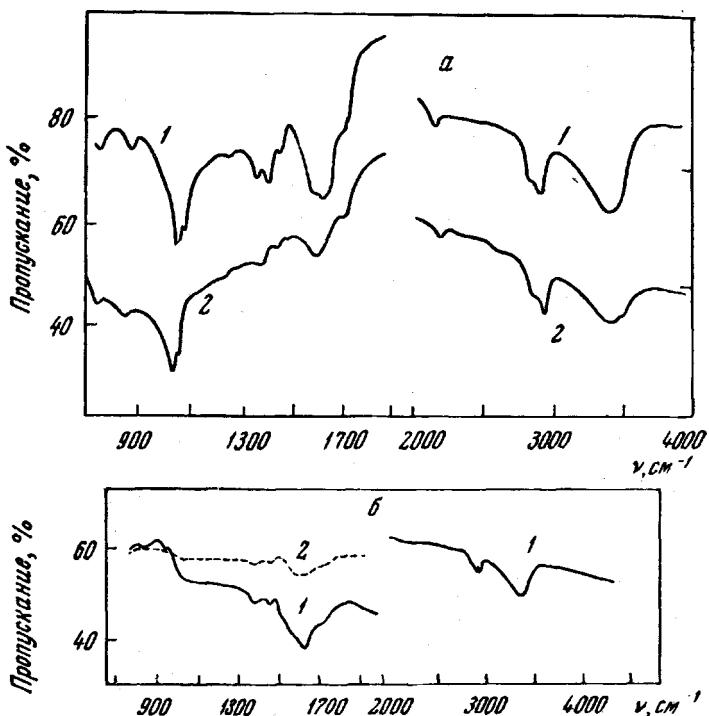


Рис. 3. ИК-спектры поглощения продуктов дегидрохлорирования поливинилхлорида:

а — при 10%-ной (1) и 30%-ной (2) степени дегидрохлорирования, б — при 95%-ном дегидрохлорировании (1) и последующей обработке водой на воздухе (2)

В последнем случае дегидрохлорирование приводит к образованию относительно длинных блоков с сопряженными тройными связями, колебания которых становятся неактивными в ИК-области поглощения. Однако сопряженные тройные углеродные связи являются весьма реакционноспособными и изменяются в ИК-спектре образца после его обработки на воздухе дистиллированной водой подтверждают присутствие таких связей. За исключением полосы при 1650 cm^{-1} , интенсивность которой уменьшается, остальные полосы почти не проявляются. Возникающий непрерывный фон электронного поглощения свидетельствует об образовании пространственной сплошной структуры с развитой системой сопряженных кратных связей. Подобное изменение весьма характерно для полиацетиленовых соединений.

Интересно, что с увеличением степени дегидрохлорирования поливинилхлорида концентрация парамагнитных частиц в образце возрастала с 10^{18} до 10^{19} на 1 г, а ширина линии сигнала ЭПР уменьшалась с 6,2 до 4,5 эрстед.

Экспериментальная часть

Во избежание окисления поливинилена все операции по очистке и подготовке для проведения реакций осуществляли в специальной камере в инертной атмосфере.

Гидрирование. В автоклав емкостью 0,5 л вносили 8 г скелетного Ni-Al катализатора, 250 мл декалина и 2 г поливинилена, продували водородом и доводили давление до 200 ат. Реакцию осуществляли при 100° в течение 96 час. Гидрирование поливиниленхлорида в присутствии щелочного калия проводили в декалине, а также в этаноле в несколько этапов с внесением на каждом этапе свежей порции катализатора (8 г). Реакцию вели при 20—25° и давлении 110 ат; после внесения свежей порции катализатора температуру повышали до 95°, а давление водорода до 200 ат.

По окончании гидрирования продукт отфильтровывали, промывали декалином или спиртом, неоднократным декантированием отделяли полимерный слой. Фильтрат анализировали на ионы хлора.

Галоидирование. В колбу помещали 0,5 г порошкообразного поливинилена, 30 мл CCl_4 и при 20° в течение 20 час. пропускали газообразный хлор.

Реакция с малеиновым ангидридом. В ампулу емкостью 40 мл помещали навеску полимера, двухкратный избыток малеинового ангидрида и 20 мл абсолютированного ксилола. Ампулу продували аргоном, запаивали и нагревали при 100° в течение 20 час. Продукт отфильтровывали, промывали ксилолом, спиртом и высушивали в вакууме при комнатной температуре.

Реакцию в декалине проводили в круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником и трубкой для ввода аргона. В колбу помещали навеску поливиниленхлорида (0,3 г), двухкратный избыток малеинового ангидрида и 30 мл декалина. Реакционную массу кипятили 12 час. Омыление аддукта 0,5 н.спиртовым раствором KOH проводили в течение 12 час. в колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Параллельно в аналогичных условиях проводили слепой опыт.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрометре ИКС-14 с призмами из NaCl и LiF . Сильно окисляющиеся образцы измеряли в виде суспензии в парафиновом масле с соблюдением предосторожностей для предохранения от воздействия молекулярного кислорода.

Выводы

1. Дегидрохлорированием поливиниленхлорида и поливинилиденхлорида при помощи амилата натрия при эквимолекулярном соотношении реагентов получены поливинилены.

2. Показано, что атом хлора в цепи сопряжения подавляет способность полиена к реакциям электрофильного присоединения каталитически возбужденного водорода, газообразного хлора, малеинового ангидрида и молекулярного кислорода.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
12 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Высокомолек. соед., 5, 1303, 1963; В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Ю. Г. Асеев, З. С. Смуткина, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 1003.
2. А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Каляев, Е. Л. Франкевич, Докл. АН СССР, 144, 1042, 1962; Р. М. Асеева, Ю. Г. Асеев, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Ж. структ. химии, 6, 47, 1965.
3. G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Atti Acad. naz. Lincei, 25, 3, 1958.
4. C. F. Winans, J. Amer. Chem. Soc., 61, 3564, 1939; M. M. Paty, M. M. Augland, Bull. Soc. Chim., 5, 1276, 1600, 1939; 6, 473, 1939.
5. G. O. Schenck, Naturwissenschaften, 35, 28, 1948; Z. Naturforsch., 36, 59, 1948; Angew. Chem., 64, 12, 1952.
6. L. Tokarzewski, Roszn. chem., 35, 131, 1961; J. Bohrer, Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. 2, 20, 367, 1958.
7. J. Wotiz, F. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 71, 3441, 1949; 72, 5055, 1950; J. Allan et al., J. Chem. Soc., 1955, 1871; W. Otting, Chem. Ber., 87, 611, 1954.

EFFECT OF HALOGEN IN THE CONJUGATION CHAIN ON THE REACTIVITY OF POLYVINYLENES

A. A. Berlin, R. M. Aseeva, Yu. G. Aseev

Summary

The reactivity of polyvinylenes obtained by dehydrochlorination of polyvinylchloride and polyvinylidenechloride by sodium amylate at equimolar reactant ratios has been investigated. On the example of catalytic hydrogenation, halogenation, and of reaction with maleic anhydride and with molecular hydrogen, it has been shown that chlorine in the conjugation chain lowers the nucleophilicity of the polyene.