

Выводы

1. Показано, что при термическом разложении поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии метилметакрилата (ММА) происходит химическое взаимодействие, приводящее к снижению скорости дегидрохлорирования и изменения начального цвета полимера.

2. Термостабильность системы ПВХ — ММА повышается в присутствии стабилизаторов, связывающих HCl.

Поступила в редакцию
15 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Reiff, Kunststoffe, 58, 277, 1968.
2. A. D. Seibel, Пат. США 3316132, 1967, РЖХим., 9C537П, 1969.
3. А. В. Новожилов, И. П. Ротенберг, В. Г. Вахтин, Пласт. массы, 1966, № 1, 9.
4. J. C. McNeill, D. Neill, Makromolek. Chem., 117, 265, 1968.
5. О. Марек, М. Томка, Акриловые полимеры, изд-во «Химия», 1966.
6. L. H. Wartman, Industr. and Engng Chem., 47, 1013, 1955.
7. К. С. Минскер, Л. Д. Бубис, Высокомолек. соед., А9, 52, 1967.
8. Б. П. Штаркман, Н. А. Окладнов, Т. И. Радбиль, И. М. Монич, И. Н. Разинская, С. А. Аржаков, Пласт. массы, 1967, № 8, 11.
9. R. S. Prabhakara, M. Santappa, J. Polymer Sci., 6, A-1, 95, 1968.

УДК 541.64:542.61:678.6

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ СОЛЬВОЛИЗА БРОМИРОВАННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНЭТИЛА В АМИДНЫХ АПРОТОННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер

Одним из интересных полимеров с системой сопряженных связей является поли-(*n*-ксилилиден) или полифениленвинил, в основной цепи которого фенильные ядра связаны друг с другом группами $-\text{CH}=\text{CH}-$. Тем не менее и до настоящего времени не существует удобного синтетического пути получения этого полимера. В последние годы были предприняты многочисленные попытки синтеза поликсилилидена [1—4], но многостадийность и невысокие выходы продуктов вследствие разнонаправленного протекания реакций в большинстве стадий делают предложенные в этих работах способы неприменимыми для синтеза полимера с системой сопряженных связей по всей длине макромолекул.

Растворимый полифениленвинил, обладающий достаточно высокой степенью сопряжения, был получен нами исчерпывающим дегидробромированием бромированного полифениленэтила (БПФЭ) в растворе в диметилформамиде в присутствии LiI [5, 6]. В связи с поиском оптимальных условий получения полифениленвинаила представлялось целесообразным более подробное исследование сольволиза БПФЭ в амидных аprotонных растворителях.

Опыты по дегидробромированию БПФЭ в амидных растворителях проводили с полимером, молекулярный вес которого, определенный вискозиметрически, был равен 10 500. Содержание брома в полимере составляло 41,35 %. Мы уже отмечали, что введение в раствор БПФЭ в диметилформамиде иодистого лития значительно повышает скорость элиминирования HBr [5]. Раствор LiI в диметилформамиде оказался наиболее эффективным при дегидробромировании бромированных производных полифениленэтила, у которых содержание брома не превышает $\sim 43,5\%$, т. е. когда на одно элементарное звено полимера приходится не более од-

ного атома брома. Так, дегидробромирование БПФЭ, содержащего 34,15% брома, в диметилформамиде в присутствии LiI приводит к полному элиминированию брома из полимера уже при 60—70°. Аналогичная обработка БПФЭ с содержанием брома выше ~ 43,5% никогда не сопровождается полным отщеплением брома в виде HBr, причем содержание остаточного брома соответствует его избытку против монозамещения в исходном полимере. Из сказанного можно, очевидно, сделать вывод, что при применении раствора LiI в диметилформамиде не образуются производные полифениленэтила с тройными углерод-углеродными связями.

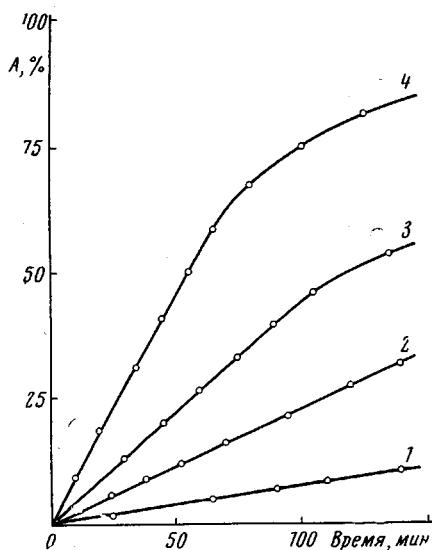
Ускоряющее влияние LiI можно объяснить следующим образом. В полярных аprotонных растворителях не происходит образования водородной связи между анионом и растворителем (что наблюдается в протонных растворителях), поэтому анионы менее сольватированы и более реакционноспособны. В частности, галогенид-ионы в полярных аprotонных растворителях обладают сильными как основными, так и нуклеофильными свойствами, что и позволяет им действовать в качестве агентов дегидрогалогенирования [7—10].

Известно, что большинство реакций стицеления протекает или по мономолекулярному механизму ($E-1$) или по бимолекулярному ($E-2$) [11—14]. При протекании реак-

Дегидробромирование БПФЭ в N-метил-2-пирролидоне при 60 (1); 70 (2); 80 (3) и 90° (4). A — степень превращения

ции по механизму $E-1$ стадия, на которой происходит образование карбоневого иона, определяет скорость реакции. Так как основание не участвует в стадии, определяющей скорость, то последняя не должна зависеть от его концентрации. Тот факт, что скорость дегидробромирования БПФЭ в диметилформамиде резко увеличивается при введении в раствор LiI, который служит источником сильного основания (иодид-иона), противоречит механизму $E-1$. Полярные аprotонные растворители являются такими, в которых реакции, идущие по механизмам S_N1 и $E-1$, по-видимому, невозможны. Дело в том, что при этих реакциях наряду с образующимся катионом должен сольватироваться и анион. Однако диметилформамид может предоставлять электроны только для стабилизации катиона. Поэтому анион, если он вообще образуется при этих условиях, обладает высокой энергией и единственная возможность стабилизации состоит в обратной реакции с образованием исходного продукта. В конечном итоге мономолекулярная реакция затрудняется [14].

Было изучено влияние природы амидного растворителя на скорость дегидробромирования БПФЭ. На рисунке приведены кинетические кривые элиминирования HBr из БПФЭ в растворе в N-метил-2-пирролидоне в интервале температур 60—90°. Дегидробромирование БПФЭ в амидных растворителях отвечает реакции первого порядка. Константы скорости элиминирования HBr вычисляли по методу наименьших квадратов; их значения представлены в табл. 1. Скорость дегидробромирования БПФЭ в N-метил-2-пирролидоне значительно выше скорости элиминирования HBr в диметилформамиде. Поскольку физические свойства аprotонных амидных растворителей изучены в настоящее время недостаточно полно, то для объяснения их различного влияния на скорость элиминирования



НВг из БПФЭ мы ограничимся лишь качественным рассмотрением некоторых свойств указанных растворителей.

Паркер [9] отмечает, что внутри этого класса растворителей нет очевидной корреляции между скоростью реакции бимолекулярного замещения или отщепления и многими свойствами растворителей, которые должны были влиять на скорость (диэлектрическая постоянная, диполь-

Таблица 1

Кинетические данные о сольволизе БПФЭ
в амидных растворителях

Растворитель	ϵ (25°)	T, °C	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	E, ккал/ моль
Диметилформамид *	36,7 [16]	110	3,45	18
		100	1,82	
		90	0,92	
		80	0,46	
N-метил-2-пирролидон	32,9 (20°) [17]	90	2,08	21
		80	0,90	
		70	0,43	
		60	0,13	
Диметилацетамид	37,8 [16]	100	1,90	—

* Данные о сольволизе БПФЭ в диметилформамиде взяты из работы [5].

ный момент, поляризуемость, вязкость, степень ассоциации). Более высокие скорости сольволиза БПФЭ в N-метил-2-пирролидоне мы связываем, прежде всего, с большей основностью этого растворителя [15]. Несомненно, что определенное влияние на скорость сольволиза БПФЭ в амидных растворителях оказывает их различная сольватирующая способность.

Сольволиз алкилгалогенидов в амидных апротонных растворителях сопровождается автокатализом, если только начальные концентрации алкилгалогенидов не слишком низкие [18—20]. В [5] отмечено, что при начальных концентрациях БПФЭ в диметилформамиде 10 и 20 г/л скорость дегидробромирования практически одинакова. Сольволиз БПФЭ в N-метил-2-пирролидоне уже при начальной концентрации полимера 10 г/л характеризуется отчетливо выраженным автокатализом (табл. 2).

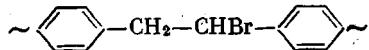
Таблица 2

Сольволиз БПФЭ в N-метил-2-пирролидоне при 90°
(Концентрация полимера 10 г/л)

Время, мин.	Степень превращения, %	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹	Время, мин.	Степень превращения, %	$k \cdot 10^4$, сек ⁻¹
10	9,0	1,61	45	40,5	1,92
20	18,0	1,65	55	49,3	2,20
35	31,2	1,78	65	58,3	2,25

Причиной автокатализа при сольволизе БПФЭ в этом растворителе является то, что последний в значительно меньшей степени сольватирует анионы, чем диметилформамид [21]. Следовательно, в N-метил-2-пирролидоне бромид-ион будет более сильным основанием, чем в диметилформамиде. Увеличение констант скорости дегидробромирования БПФЭ со временем также свидетельствует против механизма E-1.

Имеется еще один фактор, способствующий дегидробромированию БПФЭ по механизму E-2. Это наличие β- и α-фенильных групп в основ-



Показано [22—24], что фенильные группы оказывают отчетливое влияние на реакции отщепления: *E*-2 реакции ускоряются как α -фенильными, так и β -фенильными группами, причем последними в более сильной степени. Одной из причин влияния фенильных групп является то обстоятельство, что эти группы, находясь в α - или β -положении, могут вступать во взаимодействие с возникающей двойной связью. Прежде всего этого можно ожидать в том случае, если переходное состояние реакции очень похоже на конечный продукт (олефин), т. е. в случае типичной реакции *E*-2. Сопряжение двойной связи с фенильной группой увеличивает устойчивость обеих систем [14].

Было изучено также влияние молекулярного веса БПФЭ и содержания брома в полимере на скорость дегидробромирования. Изменение молекулярного веса БПФЭ практически не сказывается на скорости элиминирования НВг. Характер изменения последней со временем не меняется при увеличении содержания брома в полимере вплоть до $\sim 43,5\%$. При большем же содержании брома в БПФЭ скорость дегидробромирования вначале такая же, как и в случае полимера, у которого на элементарное звено приходится один атом брома, но затем она заметно уменьшается (табл. 3).

Таблица 3

Влияние содержания брома в БПФЭ на скорость его дегидробромирования в диметилформамиде при 100°

Время, мин.	Содержание брома в полимере, %			
	41,35		49,03	
	степень превращения, %	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	степень превращения, %	$k \cdot 10^4$, сек $^{-1}$
15	13,2	1,57	13,0	1,55
30	26,4	1,70	25,8	1,66
45	39,0	1,83	39,0	1,83
75	57,0	1,88	51,1	1,59
105	68,2	1,82	57,5	1,36
135	76,1	1,77	66,3	1,34
165	81,5	1,70	69,0	1,18

Такое уменьшение скорости сольволиза БПФЭ с «избыточным» содержанием брома в ходе реакции объясняется, по-видимому, проявлением эффекта «самостабилизации» вследствие образования сопряженной системы ароматических и двойных связей. Очевидно, что чем больше брома содержится в исходном полимере, тем выше стабилизирующий эффект, так как в систему сопряжения будут вовлечены неподеленные электроны атомов брома. Сравнение характера изменения во времени констант скорости сольволиза в диметилформамиде БПФЭ с различным содержанием брома позволяет сделать вывод, что дегидробромирование БПФЭ в амидных растворителях начинается в произвольных местах полимерной цепи, а затем развивается как последовательное элиминирование НВг.

Экспериментальная часть

Бромированный полифениленэтил получали бромированием полифениленэтила N-бромускциниimidом в четыреххлористом углероде в присутствии перекиси бензоила [5]. Вязкость полимера определяли в толуоле при 25° , молекулярный вес БПФЭ рассчитывали по уравнению [5]: $[\eta] = 6,1 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.74}$.

Диметилформамид и диметилацетамид марки ч. кипятили несколько часов над P_2O_5 и дважды перегоняли в атмосфере азота.

N-метил-2-пирролидон очищали промывкой 10%-ным раствором NaOH, нейтрализацией бисульфатом натрия и двукратной перегонкой; собирали фракцию с т. кип. 203—204° [25]. LiI применяли плавленый, марки ч.д.а.

Кинетические измерения сольволиза БПФЭ в амидных аprotонных растворителях проводили по методике [5].

Выводы

1. Изучена кинетика дегидробромирования бромированного полифениленэтила (БПФЭ) в амидных аprotонных растворителях. Показано, что скорость элиминирования HBr в *N*-метил-2-пирролидоне значительно выше, чем в диметилформамиде и диметилацетамиде.

2. Высказано предположение, что реакция дегидробромирования БПФЭ в амидных аprotонных растворителях подчиняется механизму *E*-2.

3. Исследовано влияние молекулярного веса БПФЭ и содержания в нем брома на скорость дегидробромирования в диметилформамиде.

Московский химико-технологический
институт имени Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
15 XII 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Ваншнейдт, М. Г. Краковяк, Высокомолек. соед., 5, 805, 1963.
2. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, E. P. Goldberg, J. Polymer Sci., B2, 697, 1964.
3. W. R. Dunnivant, R. A. Markle, J. Polymer Sci., A3, 3649, 1965.
4. K. Ouchi, Austral. J. Chem., 19, 333, 1966.
5. Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., A11, 1341, 1969.
6. Г. С. Колесников, А. Я. Вайнер, Высокомолек. соед., A12, 1138, 1970.
7. J. Miller, A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc., 83, 117, 1961.
8. A. J. Parker, Quart. Revs., 16, 163, 1962.
9. A. J. Parker, Advances in physical organic chemistry, v. 5, Academic press, 1967, p. 173.
10. А. Паркер, Успехи органической химии, т. 5, изд-во «Мир», 1968, стр. 5.
11. К. К. Ингольд, Механизм реакций и строение органических соединений, Изд-во иностр. лит., 1959.
12. D. V. Danthorpe, Elimination Reactions, Elsevier Publ. Co., 1963.
13. О. А. Реутов, Теоретические основы органической химии, Изд-во МГУ, 1964.
14. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965.
15. H. E. Zaugg, J. Amer. Chem. Soc., 82, 2903, 1960.
16. Chemistry of non-aqueous Solvents, Ed. J. J. Lagowski, v. II, Academic press, 1967.
17. P. O. I. Virtanen, Suomen Kemistilehti, B40, 313, 1967.
18. S. D. Ross, M. M. Labes, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4155, 1957.
19. P. O. I. Virtanen, Suomen Kemistilehti, B40, 178, 1967.
20. H. Luthereau, J. Petit, Compt. rend., C268, 584, 1969.
21. R. Alexander, E. C. F. Ko, A. J. Parker, J. Broxton, J. Amer. Chem. Soc., 90, 5049, 1968.
22. У. Сондерс, Ионные реакции в алифатическом ряду, изд-во «Мир», 1967.
23. W. H. Saunders, S. Asperger, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1612, 1957.
24. W. H. Saunders, R. A. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3712, 1957.
25. J. W. Wilt, R. S. Stein, W. J. Wagner, J. Organ. Chem., 32, 2097, 1967.