

УДК 541.64:542.952:547.322

## ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

© 2003 г. Н. С. Шаглаева, О. В. Лебедева, Г. А. Пирогова,  
С. В. Федоров, Л. В. Байкалова, Р. Г. Султангареев

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
Сибирского отделения Российской академии наук  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Поступила в редакцию 20.02.2003 г.

Принята в печать 26.05.2003 г.

Установлено, что радикальная сополимеризация винилхлорида с 1-винилимидазолом и его производными сопровождается дегидрогалогенированием винилхлоридных звеньев сополимера. Степень дегидрохлорирования изменяется в зависимости от строения азольного цикла и от состава сополимера. Изучен состав сополимеров.

Поливинилхлорид и его сополимеры относятся к числу наиболее важных и широко применяемых в промышленности высокомолекулярных соединений. Их используют для получения пластмассовых изделий, электроизоляционных материалов, гибких пленок, труб, листов. Сополимеры винилхлорида с винилацетатом и другими мономерами являются исходными продуктами для производства лаков и клеев [1, 2].

Область применения сополимеров и их технические характеристики во многом определяются химической природой сомономера. Так, например, известно, что при введении звеньев азотсодержащих мономеров в макромолекулу ПВХ улучшаются адгезионные свойства [3, 4]. Эти звенья, как правило, являются также внутренними пластификаторами и легко сшиваются при повышенных температурах, обеспечивая увеличение когезии материала, что особенно важно для пастообразных композиций. С другой стороны, соединения, содержащие атомы азота, могут способствовать дегидрохлорированию ПВХ [1, 5].

Тем не менее специальных исследований влияния химической природы сомономера на степень дегидрохлорирования в процессе сополимеризации до настоящего времени не проводилось.

Цель настоящей работы – изучение влияния строения имидазольного цикла, состава исходной

смеси и сополимера на реакцию дегидрохлорирования в процессе сополимеризации винилхлорида (ВХ) с 1-винилимидазолом (ВИМ), 1-винилбензи-мидазолом (ВБИ) и его производными.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеризацию мономеров в массе и в среде ДМФА проводили в запаянных ампулах при 60°C в присутствии ДАК в атмосфере аргона. Реакционную массу растворяли в ДМФА, сополимер осаждали ледяной водой. Переосаждение сополимеров проводили из раствора сополимера в ДМФА ледяной водой и сушили в вакууме до постоянной массы. Переосаждение сополимера проводили дважды. Состав сополимера по элементному анализу рассчитывали по стандартной методике [6].

ИК-спектры получали на спектрометре “Specord IR-75” в таблетках KBr и вазелиновом масле.

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C сополимера регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы “Varian” (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе ДМСО-d<sub>6</sub>. В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль л). Относительная ошибка количественного определения содержа-

E-mail: khal@iioch.irk.ru (Шаглаева Нина Савельевна).

**Таблица 1.** Сополимеризация 1-винилимидазола и 2-метил-1-винилимидазола ( $M_1$ ) с ВХ ( $M_2$ ) в массе ([ДАК] = 0.5 мас. %, 60°C)

Опыт, №	Состав исходной смеси, мол. доли		Содержание, мас. %		Состав сополимера, рассчитанный по содержанию N и Cl, мол. доли				Выход, %
	$M_1$	$M_2$	N	Cl	N		Cl		
					$m_1$	$m_2$	$m_1$	$m_2$	
1-Винилимидазол									
1	0.90	0.10	28.64	0.93	0.9432	0.0568	0.9756	0.0244	92
2	0.75	0.25	26.23	1.60	0.8306	0.1694	0.9583	0.0417	90
3	0.50	0.50	25.49	2.15	0.7978	0.2022	0.9441	0.0559	84
4	0.10	0.90	21.30	5.69	0.6253	0.3747	0.8566	0.1434	72
2-Метил-1-винилимидазол									
1	0.04	0.96	12.24	26.80	0.3409	0.6591	0.3932	0.6068	83
2	0.25	0.75	15.86	19.03	0.4769	0.5231	0.5346	0.4654	89
3	0.50	0.50	20.81	8.65	0.7019	0.2981	0.7631	0.2369	92
4	0.75	0.25	22.45	5.02	0.7889	0.2111	0.8565	0.1435	95

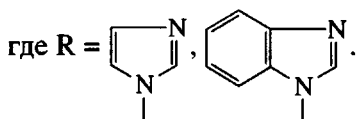
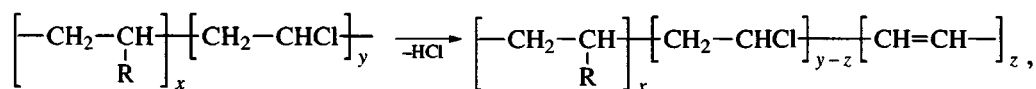
ния сомономеров по данным ЯМР и элементного состава сополимеров не превышала 6.7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При радикальной сополимеризации ВИМ с ВХ в массе образуются нерастворимые продукты. Кроме того, найдено несоответствие состава сополиме-

ра, рассчитанного по содержанию хлора, составу, рассчитанному по содержанию азота (табл. 1).

Столь неожиданное поведение исследуемой системы можно объяснить, предположив, что в ходе сополимеризации происходит дегидрохлорирование части винилхлоридных звеньев сополимера:



Образующийся в результате элиминирования хлористый водород протонирует имидазольное кольцо в макромолекулярной цепи в положении 3 с образованием 1-винилимидазолий катиона. Положительный заряд на атоме азота приводит к появлению электрофильного центра в положении 2 имидазольного кольца, который, по-видимому, и участвует в формировании пространственных структур.

Полученные шитые сополимеры могут быть использованы при изготовлении ионообменных мембран, диафрагм, смол, а также в качестве сорбентов металлов.

Введение метильной группы в положение 2 имидазольного кольца должно приводить к растворимым продуктам реакции. И действительно, при проведении сополимеризации ВХ с 2-метил-1-винилимидазолом (МВИМ) в массе сополимеры независимо от их состава оказались растворимыми в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО, ДМАА, N-метилпирролидон-2) (табл. 1). Растворимые продукты получены также при проведении радикальной сополимеризации ВИМ и ВБИ с ВХ в ДМФА (табл. 2).

Доказательством протекания сополимеризации по виниловой группе сомономеров служат данные ИК- и ЯМР-спектроскопии. В ИК-спектрах анализируемых образцов исчезают полосы поглощения виниловых групп гетероцикла (ВИМ и ВБИ) (960, 1650  $\text{cm}^{-1}$ ), наблюдаются полосы ва-

**Таблица 2.** Сополимеризация 1-винилимидазола и 1-винилбензидазола ( $M_1$ ) с ВХ ( $M_2$ ) (ДМФА, [ДАК] = 0.5 мас. %, 60°C)

Опыт, №	Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, рассчитанный по спектрам ЯМР $^{13}\text{C}$ , мол. доли				Z, %
	$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$	CH=CH	кватернизованное звено имидазола	
1-Винилимидазол							
1	0.80	0.20	0.8945	0.0353	0.0351	0.0351	49.9
2	0.60	0.40	0.7745	0.0871	0.0692	0.0692	44.3
3	0.40	0.60	0.6065	0.2365	0.0785	0.0785	25.0
4	0.20	0.80	0.4117	0.4113	0.0885	0.0885	17.7
1-Винилбензидазол							
1	0.80	0.20	0.8363	0.0767	0.0480	0.0480	38.5
2	0.50	0.50	0.7519	0.1429	0.0526	0.0526	26.9
3	0.30	0.70	0.5540	0.3850	0.0305	0.0305	7.3
4	0.20	0.80	0.4658	0.5342	—	—	—

лентных колебаний азольных циклов и C—Cl-связи (1480–1500 и 680  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Появление в ИК-спектрах интенсивной полосы в области 1600  $\text{см}^{-1}$ , которая характерна для валентных колебаний сопряженных двойных связей C=C, можно объяснить протеканием реакции дегидрохлорирования. Кроме того, в ИК-спектрах сополимеров появляется широкая полоса в области 2600–3000  $\text{см}^{-1}$ , характерная для аммониевого катиона. В пользу реакции элиминирования свидетельствуют и данные элементного анализа (составы сополимеров, рассчитанные по содержанию массовой доли хлора и азота, не согласуются между собой).

В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров ВИМ и ВБИ с ВХ, полученных в растворе ДМФА, отсутствуют сигналы виниловых фрагментов ВИМ, ВБИ и ВХ, но наблюдаются уширенные резонансные сигналы, соответствующие атомам углерода имидазольного кольца (136.6; 129.9; 116.9 м.д.), сигналы атомов углерода фрагмента >CHCl (55.0–58.0 м.д.) и группы >N—CH (48.0–52.0 м.д.). Химические сдвиги атомов углерода ВИМ и ВБИ в сополимерах приведены в табл. 3. В то же время в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  анализируемых образцов (ВИМ и ВБИ с ВХ) имеется группа сигналов фрагмента CH=CH (128.03–127.58 м.д.), что является прямым доказательством протекания реакции дегидрохлорирования. Потеря растворимости продуктов реакции при хранении, появление окраски у сополимеров, качественная реакция с нитратом серебра на хлорид-ионы также косвенно

указывают на протекание процесса дегидрохлорирования.

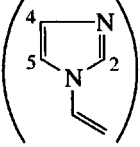
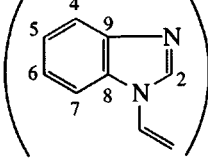
Данные элементного анализа сополимеров (содержание C, H, N и Cl), полученные химическими методами, хорошо согласуются с содержанием этих элементов, рассчитанным по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  в предположении, что выделившийся хлористый водород полностью связан с пиридиновым атомом азота гетероцикла.

Ниже в качестве примера приводится расчет состава сополимера ВБИ с ВХ табл. 2, опыт 3: количественный анализ спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  показал, что звенья ВБИ, ВХ, дегидрохлорированные последовательности звеньев ВХ и кватернизованные звенья ВБИ находятся в мольном соотношении 55.40 : 38.50 : 3.05 : 3.05 соответственно. Элементный состав структурного звена сополимера, определенный двумя независимыми методами (табл. 4), практически одинаков.

Из данных табл. 2 видно, что сополимеры в исследованной области составов исходной смеси всегда обогащены звеньями N-винилазола. Следовательно, ВИМ и ВБИ оказываются более активными мономерами, чем ВХ.

Определение констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$  стандартными методами для данных систем невозможно, так как в состав сополимера включено четыре типа звеньев: ВИМ или ВБИ, ВХ, дегидрохлорированные последовательности звеньев ВХ и кватернизованные звенья гетероцикла.

**Таблица 3.** Химические сдвиги атомов углерода в сополимерах ВИМ–ВХ и ВБИ–ВХ (равномольное соотношение исходной мономерной смеси)

Атомы углерода, фрагменты	Диапазон хим. сдвигов, м.д.	
	ВИМ–ВХ 	ВБИ–ВХ 
C <sub>2</sub>	136.6	140.5–146.0*
C <sub>3</sub>	–	–
C <sub>4</sub>	129.9	120.3
C <sub>5</sub>	116.9	122.7
C <sub>6</sub>	–	110.0–112.599
C <sub>7</sub>	–	–
C <sub>8</sub>	–	140.5–146.0*
C <sub>9</sub>	–	133.6
>NCH	48.0–52.0	50.4–53.2
>CH <sub>2</sub>	Не определяются**	41.5–44.4
>CH <sub>2</sub> ВХ	Не определяются**	44.4–47.6
–CHCl	55.0–58.0	56.2–60.0

\* Сигналы атомов C<sub>2</sub> и C<sub>8</sub> ВБИ в сополимере перекрываются.

\*\* Сигналы атомов углерода групп CH<sub>2</sub> в ВИМ и ВХ перекрыты интенсивным сигналом растворителя ДМСО-d<sub>6</sub>.

**Таблица 4.** Элементный состав сополимера ВБИ с ВХ (опыт 3 из табл. 2)

Элемент	Состав, мас. %	
	спектр ЯМР <sup>13</sup> C	химический анализ
C	66.31	66.28
H	5.37	5.40
N	15.0	14.82
Cl	13.32	13.50

Количественный анализ спектра ЯМР <sup>13</sup>C позволяет рассчитать степень дегидрохлорирования по уравнению

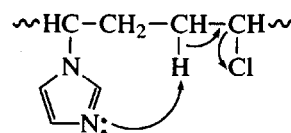
$$Z = A/(B + A),$$

где Z – степень дегидрохлорирования, A – содержание звеньев CH=CH, B – содержание звеньев ВХ и CH=CH.

Степень дегидрохлорирования увеличивается с повышением доли ВИМ, ВБИ в исходной смеси

и достигает максимального значения для ВИМ–ВХ (49.9%) при содержании ВИМ 0.8945 мол. долей в составе сополимера. Следовательно, ВИМ и ВБИ способствуют реакции дегидрохлорирования, увеличивая подвижность атома хлора в цепи полимера. При этом значение степени дегидрохлорирования для сополимера ВИМ–ВХ (49.9%) больше, чем для ВБИ–ВХ (34.8%) при одинаковом составе исходной смеси, что, по-видимому, объясняется различными значениями констант основности 1-винилазолов: значения pK ВИМ и ВБИ соответственно равны 7.52 и 5.78 [7].

Следует отметить, что с увеличением содержания винилхлоридных звеньев или при уменьшении звеньев как ВИМ, так и ВБИМ в сополимере, количество полиеновых структур в результате элиминирования понижается. При содержании звеньев ВХ 0.5342 мол. долей в сополимере ВБИ–ВХ реакция элиминирования практически не протекает. По-видимому, в макромолекулярной цепи сополимера возможно образование промежуточного комплекса между звеньями сомономеров, в результате которого снижается энергия диссоциации связей C–H и C–Cl в ВХ и облегчается отщепление HCl. И чем больше основность 1-винилазола, тем легче атом водорода в ВХ подвержен атаке и тем больше степень дегидрохлорирования.



Таким образом, изменяя природу и количество вводимого сомономера, можно существенно влиять на степень дегидрохлорирования сополимеров на основе ВХ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972.
2. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968.
3. Пат. № 1062872 Англия. 1967 // РЖХим. 1967. 24С352П.
4. Федосеев Б.И., Пасманик В.И., Кирилов А.И., Мушый Р.Я., Серая В.И. // Тр. Науч.-исслед. ин-та химии и технологии полимеров. 1985. С. 10.

5. Шаглаева Н.С., Михалева А.И., Саранулова Г.И., Лебедева О.В., Халиуллин А.К., Заварзина Г.А., Волков А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2267.
6. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
7. Байкалова Л.В., Домнина Е.С., Кашик Т.В., Гаврилова Г.А., Кухарева В.Н., Афонин А.В., Мамасева Т.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 842.

## Dehydrochlorination in the Free-Radical Copolymerization of Vinyl Chloride with 1-Vinylimidazole and Its Derivatives

N. S. Shaglaeva, O. V. Lebedeva, G. A. Pirogova, S. V. Fedorov,  
L. V. Baikalova, and R. G. Sultangareev

*Favorskii Institute of Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

**Abstract**—The free-radical copolymerization of vinyl chloride with 1-vinylimidazole and its derivatives was shown to be accompanied by dehydrochlorination of vinyl chloride units of the copolymer. It was established that the degree of dehydrochlorination depends on the structure of theazole ring and the composition of the copolymer. The composition of the synthesized copolymers was studied.