

УДК 541.64:547(322+335)

ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ РАДИКАЛЬНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-ВИНИЛАЗОЛАМИ

© 2004 г. Н. С. Шаглаева, С. В. Федоров, О. В. Лебедева, Г. А. Пирогова, Р. Г. Султангареев

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

Поступила в редакцию 25.09.2003 г.

Принята в печать 15.04.2004 г.

Исследована реакция дегидрохлорирования в ходе радикальной сополимеризации винилхлорида с 1-венилазолами. Показано, что степень дегидрохлорирования повышается с увеличением основности 1-венилазолов. Установлены зависимости степени дегидрохлорирования от состава исходной смеси. Образующийся в результате элиминирования хлористый водород полностью улавливается пиридиновым атомом азота гетероцикла, и тем самым исключается автокатализический характер реакции дегидрохлорирования.

Сополимеры на основе винилхлорида (**ВХ**) находят широкое применение для производства волокон, пластмасс, электроизоляционных пластиков, лаков, красок, причем область применения сополимеров во многом определяется природой сомономера. Так, например, соединения на основе **ВХ** и азотсодержащих мономеров наиболее часто используются для создания лакокрасочных, герметизирующих, клеящих композиций и других адгезивов [1, 2]. В то же время нами ранее было установлено, что соединения, содержащие атомы азота, в частности 1-венилимидаэол и его производные, способствуют дегидрохлорированию звеньев **ВХ** в процессе сополимеризации [3]. Исследование влияния химической природы сомономера на степень дегидрохлорирования в процессе радикальной сополимеризации до сих пор не проводилось.

Цель настоящей работы – изучение влияния строения азольного цикла, состава исходной смеси и сополимера на реакцию дегидрохлорирования в процессе радикальной сополимеризации **ВХ** с 1-венилазолами (**ВАЗ**). В качестве 1-венилазолов были использованы 1-венилимидаэол (**ВИМ**), 1-венилбензимидаэол (**ВБИМ**), 1-венил-1,2,4-триазол (**ВТ**) и 1-венилпиразол (**ВП**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Очистка исходных веществ и ДМФА описана в работе [4]. Сополимеризацию мономеров в среде

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

ДМФА проводили до глубоких конверсий (80–90%) в запаянных ампулах при 60°C в присутствии ДАК в атмосфере аргона. Реакционную массу растворяли в ДМФА, сополимер осаждали ледяной водой. Переосаждение сополимеров проводили дважды из раствора сополимера в ДМФА ледяной водой и сушили в вакууме до постоянной массы.

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

Спектр ЯМР ¹³C образца сополимера регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы “Varian” (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе ДМСО-d₆. В качестве релаксанта использовали *трис*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Мольное соотношение компонентов сополимеров определяли обычным способом: долю одного атома углерода **ВАЗ** *q_{ВАЗ}* считали соответствующей 1 молью **ВАЗ** *m_{ВАЗ}*. Количество молей других компонентов рассчитывали по формуле

$$m_X = q_X / q_{\text{ВАЗ}},$$

где *q_X* – доля атома углерода компонента X; *q_{ВАЗ}* = *I_X*/*I_{общ}* (*I_X* и *I_{общ}* – интегральная интенсивность сигнала атома углерода компонента X и общая интегральная интенсивность). Относительная ошибка интегрирования составляет 3%, относительная ошибка количественного определения

Таблица 1. Химические сдвиги атомов углерода в сополимерах ВАЗ–ВХ

Атомы углерода, фрагменты	Диапазон хим. сдвигов, м.д.			
	ВИМ	ВБИ	ВТ	ВП
C ₂	136.6	140.5–146.0*	–	–
C ₃	–	–	151.1–152.3	128.5–131.5
C ₄	129.9	120.3	–	105.3
C ₅	116.9	122.7	143.0–145.0	139.5
C ₆	–	123.2	–	–
C ₇	–	110.0–112.5	–	–
C ₈	–	140.5–146.0*	–	–
C ₉	–	133.6	–	–
>NCH	48.0–52.0	50.4–53.2	52.2–55.0	55.5–57.5
>CH ₂	Не определено**	41.5–44.4	40.3–43.2	40.0–45.0
>CH ₂ BX	Не определено**	44.4–47.6	43.2–46.2	45.0–46.8
–CHCl	55.0–58.0	56.2–60.0	55.0–59.0	56.7–60.0

* Сигналы атомов C₂ и C₈ ВБИ в сополимере перекрываются.

** Сигналы атомов углерода групп CH₂ в ВИМ и ВХ перекрыты интенсивным сигналом растворителя DMSO-d₆.

содержания сомономеров, по данным ЯМР, не более 6.7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении сополимеризации ВАЗ с ВХ в среде ДМФА получены порошкообразные продукты реакции, растворимые в ДМСО, ДМФА, циклогексаноне, смеси ацетона, бутилацетата и толуола в соотношении 1 : 2 : 3 соответственно. Известно, что растворимость ПВХ в органических средах не превышает 5% [1, 2], что исключает возможность использования растворов ПВХ для получения лаковых покрытий. Новые сополимеры растворяются в широком круге растворителей и способны давать растворы до концентрации 50%, что отвечает требованиям к лакокрасочным материалам.

В ИК-спектрах сополимеров наблюдаются полосы валентных колебаний азольных циклов и связей C–Cl (1480–1500 см⁻¹ и 680 см⁻¹ соответственно), но отсутствуют полосы двойных C=C-связей ВАЗ. В спектрах ЯМР ¹³C сополимеров отсутствуют сигналы виниловых фрагментов ВАЗ и ВХ, но наблюдаются уширенные резонансные

сигналы, соответствующие атомам углерода азольного кольца, фрагментам >CHCl, >N–CH₂ и >CH₂. Хим. сдвиги атомов углерода звеньев ВАЗ и ВХ в сополимерах приведены в табл. 1.

О протекании реакции дегидрохлорирования в процессе сополимеризации судили по группе сигналов ~CH=CH~ фрагмента (128.03–127.58 м.д.) в спектрах ЯМР ¹³C анализируемых образцов. Для количественной оценки протекания реакции элиминирования HCl нами было введено понятие степени дегидрохлорирования Z [3]

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

где A – содержание звеньев ~CH=CH~, B – содержание звеньев ВХ и ~CH=CH~. Содержание звеньев ВХ и ~CH=CH~ в сополимере определяли по спектрам ЯМР ¹³C. Полученные результаты, которые приведены в табл. 1, указывают на то, что дегидрохлорирование имеет место при взаимодействии ВИМ и ВБИМ с ВХ. В случае сополимеризации ВТ с ВХ реакция элиминирования наблюдается только при высоких содержаниях азольного сомономера. Сополимеризация ВП–ВХ протекает без побочных процессов: в спектре

Таблица 2. Сополимеризация ВАЗ (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}C , мол. доли			Z, %
	M_1	M_2	m_1	m_2	$\text{CH}=\text{CH}$	
ВИМ–ВХ						
1	0.80	0.20	0.9296	0.0353	0.0351	49.9
2	0.60	0.40	0.8437	0.0871	0.0692	44.3
3	0.40	0.60	0.6850	0.2365	0.0785	25.0
4	0.20	0.80	0.5002	0.4113	0.0885	17.7
ВБИМ–ВХ						
1	0.80	0.20	0.8753	0.0767	0.0480	38.5
2	0.50	0.50	0.8045	0.1429	0.0526	26.9
3	0.30	0.70	0.5845	0.3850	0.0305	7.3
4	0.20	0.80	0.4658	0.5342	—	—
ВТ–ВХ						
1	0.80	0.20	0.8295	0.1223	0.0482	28.1
2	0.65	0.35	0.7987	0.1851	0.0162	8.1
3	0.30	0.70	0.4672	0.5328	—	—
4	0.20	0.80	0.3846	0.6154	—	—
ВП–ВХ						
1	0.80	0.20	0.8421	0.1579	—	—
2	0.50	0.50	0.7855	0.2145	—	—
3	0.30	0.70	0.6090	0.3910	—	—
4	0.20	0.80	0.3490	0.6510	—	—

ЯМР ^{13}C продуктов реакции отсутствует группа сигналов, характерная для фрагмента $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$. Следовательно, реакция дегидрохлорирования в исследуемых системах зависит от природы сомономера, а именно от основности ВАЗ. Значения основности pK_{Bn^+} таковы: 7.52 (ВИМ), 5.78 (ВБИМ), 2.97 (ВТ) и 1.70 (ВП) [5, 6]. Основность ВИМ в ряду исследуемых сомономеров максимальна, и степень дегидрохлорирования для сополимеров ВИМ–ВХ имеет наибольшее значение. По-видимому, дегидрохлорирование протекает через образование промежуточного комплекса в макромолекулярной цепи, строение которого приведено в работе [3]. С повышением основности пиридинового атома азота ВАЗ атом водорода группы CH_2 в ВХ становится более подвижным и, следовательно, облегчается отщепление HCl.

Следует отметить, что степень дегидрохлорирования для систем ВИМ, ВБИМ и ВТ с ВХ (опыты 1 и 2 из табл. 2) увеличивается с повышением содержания ВАЗ как в исходной смеси, так и в сополимере.

ВП имеет меньшую основность, поэтому пиридиновый атом азота пиразольного цикла не оказывает влияния на отщепление хлористого водорода. Отсутствие реакции элиминирования при сополимеризации ВП, ВТ (опыты 3 и 4 из табл. 2) с ВХ указывают на то, что ДМФА не влияет на процесс дегидрохлорирования. С другой стороны, ДМФА является полярным аprotонным растворителем, обладающим основными свойствами, и вряд ли можно пренебрегать этим фактом. Исследования, посвященные данному вопросу, показали, что реакция дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА обусловлена присутствием в нем примесей аминного характера (диметиламин, муравьинокислый диметиламин), а также продуктов реакции (HCl, солянокислого диметиламина), накапливающихся в растворе [7, 8]. При этом отщепление хлористого водорода протекает при высоких температурах (90°C и выше). Свежепергнанный ДМФА содержит лишь небольшие количества диметиламина, муравьинокислого диметиламина, концентрация которых колеблется в пределах 10^{-3} – 10^{-2} моль/л [7]. В наших опытах был использован свежепергнанный ДМФА, и, по-видимому, незначительные количества этих примесей не оказывают влияния на реакцию дегидрохлорирования. Кроме того, сополимеризацию проводили при более низкой температуре (60°C), чем в работах [7, 8]. При исследовании состава сополимера ВБИМ–ВХ было показано, что образующийся HCl полностью связан с пиридиновым атомом азота [3]. В случае сополимеров ВТ–ВХ также происходит полное улавливание хлористого водорода гетероциклом и образуются кватернизованные звенья ВТ. Такое заключение сделано на основании совпадения данных элементного анализа, полученных химическими методами и элементного состава, рассчитанного по спектру ЯМР ^{13}C , исходя из предположения, что весь образующийся HCl связан с триазольным кольцом (табл. 3).

Таким образом, в зависимости от природы ВАЗ степень дегидрохлорирования может быть различной, а при проведении реакции ВП с ВХ сополимеры не содержат полиеновых фрагментов

Таблица 3. Элементный состав сополимера ВТ-ВХ, рассчитанный по спектру ЯМР ^{13}C и элементный состав сополимера, определенный химическими методами

Элемент	Состав*, мас. %	
	спектр ЯМР ^{13}C	химический анализ
C	49.44/52.09	48.85/50.32
H	5.22/4.99	5.81/6.40
N	40.25/37.02	39.77/37.48
Cl	5.09/5.90	5.60/.580

* В числителе – опыт 1 из табл. 2, в знаменателе – опыт 2 из табл. 2.

$\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$. Пиридиновый атом азота гетероцикла способен полностью улавливать образующийся при элиминировании хлористый водород, и тем самым исключается автокатализитический характер реакции дегидрохлорирования, что имеет важное значение при переработке и использовании сополимеров на основе ВХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства поливинилхлорида / Под ред. Зильбермана Е.Н. М.: Химия, 1968.
2. Минскер К.С., Федосеев Г.Г. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М.: Химия, 1972.
3. Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Пирогова Г.А., Федоров С.В., Байкарова Л.В., Султангареев Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1769.
4. Лебедева О.В. Дис. канд. хим. наук. Иркутск: Иркутский гос. ун-т. 2001.
5. Байкарова Л.В., Домниной Е.С., Кашик Т.В., Гаврилова Г.А., Кухарева В.Н., Афонин А.А., Мамасева Т.В. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. № 5. С. 842.
6. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 368.
7. Вайман Э.Я., Пакшвер А.Б., Фихман В.Д. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 1. С. 90.
8. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764.

Dehydrochlorination in the Course of Free-Radical Copolymerization of Vinyl Chloride with 1-Vinylazoles

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

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

Abstract—The dehydrochlorination reaction that takes place during free-radical copolymerization of vinyl chloride with 1-vinylazoles was studied. It was shown that the degree of dehydrochlorination increases with the basicity of 1-vinylazoles. Relationships between the degree of dehydrochlorination and the composition of the initial mixture were determined. It was established that the hydrogen chloride being eliminated is completely trapped by the pyridine nitrogen atom of a heterocycle; thus, the autocatalytic character of the dehydrochlorination reaction is excluded.