

УДК 541.64:547.322

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛХЛОРИДА С 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛОМ И 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ¹

© 2008 г. Н. С. Шаглаева*, О. В. Лебедева**, Ю. Н. Пожидаев**,
Р. Г. Султангареев*, М. В. Маркова*, В. Н. Салауров*

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

**Иркутский государственный технический университет
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

Поступила в редакцию 30.08.2007 г.
Принята в печать 08.04.2008 г.

Радикальная сополимеризация винилхлорида с 2-метил-5-винилпиридином и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндолом сопровождается дегидрохлорированием. В системе винилхлорид–2-метил-5-винилпиридин выделяющийся хлористый водород взаимодействует с “пиридиновым” атомом азота, образуя заряженные звенья гетероцикла. В случае системы винилхлорид–1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол образующийся хлористый водород инициирует катионную димеризацию азотсодержащего мономера. Синтезированные сopolимеры на основе винилхлорида превосходят промышленный ПВХ по термостойкости и растворимости в органических растворителях.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из важнейших крупнотоннажных термопластов, объем его мирового производства уступает только полиолефинам, и он может перерабатываться почти всеми известными методами. Высокое содержание хлора в этом полимере (почти 57%) обусловливает как его основные достоинства, так и недостатки. ПВХ имеет очень высокую вязкость расплава и недостаточно устойчив при температуре переработки в изделия. Выделяющийся при нагревании ПВХ хлористый водород катализирует дальнейший процесс разложения полимера. Температура размягчения ПВХ выше его температуры разложения, и он не может перерабатываться в чистом виде. Это вынуждает вводить в ПВХ стабилизаторы и пластифицирующие добавки, что существенно понижает экологическую безопасность ПВХ-материалов.

Несомненно, наиболее перспективный путь модификации – сополимеризация винилхлорида (ВХ) с различными винильными мономерами, позволяющая изменить характеристики образующихся

продуктов. Области применения сopolимеров на основе ВХ и их технические характеристики во многом определяются химической природой сомономера. Гетероциклические азотсодержащие сомономеры применяют для увеличения адгезионных свойств, а также свето- и термостабилизации сopolимеров ВХ [1]. Высокая полимеризационная активность азотистых мономеров в реакции сополимеризации позволяет легко варьировать состав, а значит, и свойства сopolимеров. Можно ожидать, что хлористый водород, образующийся в результате дегидрохлорирования, будет связан с атомом азота гетероцикла, и при определенном соотношении звеньев сомономеров возможно сочетание таких, зачастую трудно совместимых, качеств, как высокие эксплуатационные показатели и доступность переработки в изделия.

Цель настоящей работы – исследование закономерностей радикальной сополимеризации ВХ с винильными производными азотсодержащих гетероциклов и изучение свойств синтезированных сopolимеров.

В качестве винильных производных азотсодержащих гетероциклических соединений использовали 2-метил-5-винилпиридин (МВП) и 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол (ВТИ). При-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 06-08-00317 и 06-08-00320).

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

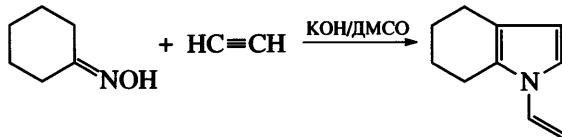
Таблица 1. Константы мономеров

Мономер	$T_{\text{кип}}$, °С/Па	n_D^{20}
BХ	$-13.7/101.3 \times 10^3$	—
ВТГИ	85–86/400	1.5562
МВП	46–48/266	1.5454

существие “пиридинового” атома азота в гетероцикле, способного улавливать образующийся при дегидрохлорировании хлористый водород, делает азотсодержащие соединения весьма перспективными мономерами, поскольку появляется возможность исключить автокатализический характер элиминирования. Не вызывает сомнений и тот факт, что азотсодержащие соединения будут способствовать выделению хлористого водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ВТГИ с выходом 93% синтезировали по реакции Трофимова [2, 3]



МВП – коммерческий мономер, который очищали вакуумной перегонкой. Контроль степени чистоты мономеров осуществляли по константам, приведенным в табл. 1.

Сополимеризацию систем ВХ–ВТГИ и ВХ–МВП осуществляли в условиях свободнорадикального инициирования под действием ДАК при 60°C. Ампулы заполняли гравиметрическим способом. По окончании сополимеризации 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. Сополимер переосаждали дважды.

Турбидиметрическое титрование осуществляли на фотометре КФК-2. Для титрования использовали растворы полимеров в ДМСО или ДМФА, в качестве осадителя – гексан или ацетон соответственно.

Длина волны во всех измерениях 670 нм.

Вязкость разбавленных растворов сополимеров измеряли в капиллярном вискозиметре Уббелоде при 25°C.

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы “Thermo Finnigan”.

ИК-спектры сополимеров получали на спектрометре “Specord IR-75” в таблетках с КВг и в вазелиновом масле, а также на спектрометре “Bruker IFS-25”.

Спектры ЯМР ^{13}C образцов сополимеров регистрировали на спектрометре VXR-500S фирмы “Varian” (рабочая частота 125.5 МГц) с релаксационной задержкой 2.5 с, импульс 90° в растворе ДМСО- d_6 . В качестве релаксанта использовали *трикс*-ацетилацетонат хрома (0.02 моль/л). Мольное соотношение компонентов сополимеров определяли обычным способом: долю одного атома углерода азотсодержащего мономера q_N приняли равным одному атому углерода, что соответствует 1 молью мономера (M_N). Количество молей других компонентов рассчитывали по формуле

$$M_X = q_X/q_N,$$

где q_X – доля атома углерода компонента X; $q_X = I_X/I_{\text{общ}}$ (I_X и $I_{\text{общ}}$ – интегральная интенсивность сигнала атома X и общая интегральная интенсивность). Относительная ошибка интегрирования составляет 3%. Относительная ошибка количественного определения содержания сомономеров (мас. %) и элементного состава сополимеров не превышает 6.7%.

Спектры ЯМР ^1H снимали на спектрометре DPX-400 фирмы “Bruker” (с рабочей частотой 400.13 МГц) в C_6H_6-d_6 , ДМСО- d_6 . Концентрация растворов полимеров 1%.

Молекулярные характеристики растворов сополимеров определяли методом упругого светорассеяния с помощью малоуглового лазерного фотометра рассеянного света KMX-6/DC фирмы “Milton Roy” (США). Источником света служил гелий-неоновый лазер мощностью 2 Вт, $\lambda = 630$ нм, измерения проводили при угле рассеяния 6.5° . Перед измерением растворы сополимеров обеспыливали фильтрованием через мем-

Таблица 2. Сополимеризация ВТГИ (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 1.5 мас. %, 60°C, 6 ч)

Состав мономерной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли				[η], дл/г	Выход сополимера, %
		расчет по N		расчет по Cl			
M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2		
0.23	0.77	0.49	0.51	0.51	0.49	0.18	7
0.39	0.61	0.64	0.36	0.68	0.32	0.09	12
0.52	0.48	0.73	0.27	0.82	0.18	0.08	18
0.72	0.28	0.85	0.15	0.91	0.09	0.07	23
0.88	0.12	0.90	0.10	0.98	0.02	0.05	31

бранные фильтры Millipore со средним диаметром пор 0.45 мкм. Результаты измерения обрабатывали по методу [4].

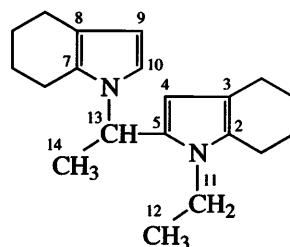
Инкремент показателя преломления растворов сополимеров $(dn/dc)_\mu$ измеряли с помощью дифференциального рефрактометра КМХ-16 фирмы "Milton Roy" (США). В качестве раствора сравнения при измерениях $(dn/dc)_\mu$ использовали растворитель, приведенный в диализное равновесие с раствором сополимеров.

Кривые термографического анализа образцов снимали на дериватографе фирмы МОМ (Венгрия); скорость нагревания на воздухе 5 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радикальной сополимеризацией ВХ с ВТГИ при различных соотношениях мономеров в смеси получены сополимеры, которые представляют собой порошки от желтого до темно-коричневого цвета, растворимые в ДМСО, ДМФА, ДМАА, N-метилпирролидоне-2 (МП).

Увеличение содержания ВТГИ в исходной смеси приводит к повышению выхода сополимера и к уменьшению характеристической вязкости (табл. 2). В ИК-спектрах анализируемых образцов наблюдаются полосы поглощения пиррольного кольца (690, 912, 1200, 1300, 1380, 1490 и 1540 см^{-1}) и связи C–Cl (~660 см^{-1}). В спектрах ПМР и ЯМР ^{13}C анализируемых образцов присутствуют резонансные сигналы, принадлежащие димеру:



Спектр ЯМР ^1H , м.д.: 1.77 и 2.66 (циклогексановый фрагмент); 5.84 и 6.19 (пиррольное кольцо); 5.17 и 1.54 ($>\text{CH}-\text{CH}_3$).

Спектр ЯМР ^{13}C , м.д.: 128.99 ($C_{2,7}$), 116.69 ($C_{3,8}$), 106.99 (C_4), 129.04 (C_5), 108.67 (C_9), 117.50 (C_{10}), 49.87 (C_{11}), 24.23 (C_{12}), 47.94 (C_{13}), 22.64 (C_{14}).

Полученные значения хим. сдвигов в спектрах ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C удовлетворительно согласуются с аналогичными величинами, приведенными в работах [3, 5–7], где впервые получены и описаны димеры или олигомеры ВТГИ.

Эти данные можно объяснить, предположив, что радикальная сополимеризация ВХ и ВТГИ сопровождается реакцией дегидрохлорирования. Выделяющийся при эlimинировании хлористый водород реагирует с тетрагидроиндолом с образованием иммониевого катиона. Электрофильная атака иммониевого катиона на пиррольное кольцо макромолекулы сополимера ВХ–ВТГИ приводит к димерам ВТГИ [3, 5, 8].

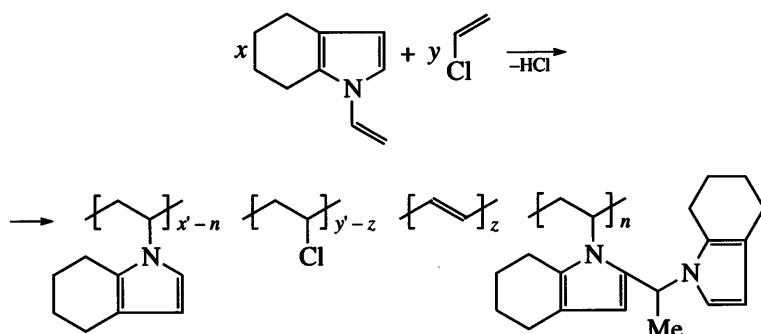
Помимо димера ВТГИ выделен сополимер ВХ–ВТГИ, в котором к звену ВТГИ в основной цепи макромолекулы присоединяется молекула пиррольного мономера. Образование

Таблица 3. Сополимеризация МВП (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 0.5 мас. %, 60°C, 0.5 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, мол. доли				[η], дл/г	Выход, %
		расчет по N		расчет по Cl			
M_1	M_2	m_1	m_2	m_1	m_2		
0.09	0.91	0.65	0.35	0.65	0.35	0.09	5.7
0.12	0.88	0.70	0.30	0.70	0.30	0.10	6.0
0.20	0.80	0.80	0.20	0.80	0.20	0.11	5.1
0.40	0.60	0.90	0.10	0.91	0.09	0.12	5.9
0.52	0.48	0.94	0.06	0.95	0.05	0.08	7.9
0.60	0.40	0.96	0.04	0.97	0.03	0.19	8.0
0.88	0.12	0.98	0.02	0.99	0.01	0.24	9.1

сополимеров доказано кривыми турбидиметрического титрования, которые имеют плавную форму, соответствующую однокомпонентной системе.

На основании полученных результатов вполне логично предположить, что совместная реакция ВХ с ВТГИ в присутствии ДАК протекает по следующей схеме:



Проведена радикальная сополимеризация ВХ с МВП в массе и в растворе ДМФА. В отличие от нерастворимого сополимера N-венилимида зола с ВХ, полученного в массе [9], продукты совместной полимеризации МВП с ВХ независимо от метода осуществления процесса растворимы в органических растворителях (C_6H_6 , ДМФА, ДМСО, МП).

В ИК-спектрах сополимеров отсутствуют полосы поглощения, характерные для двойной связи МВП при 1630 cm^{-1} , но остаются неизменными полосы поглощения пиридина (1600, 1580, 1490, 1020 cm^{-1}) и связи C–Cl (~680 cm^{-1}). В спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров ВХ–МВП наблюдаются уширенные сигналы, соответствующие атомам углерода пиридинового кольца (156.7, 149.0, 136.2, 135.1, 123.2 м.д.), $>\text{CH}_2$ -групп МВП

(38.1 м.д.), CH_3 -группы МВП (24.1 м.д.) и фрагменту $>\text{CHCl}$ винилхлорида (55.0–58.2 м.д.). Сигналы CH_2 -группы ВХ и $>\text{CH}$ -группы МВП перекрываются в области 40.0–48.2 м.д.

Сополимеры ВХ с МВП (табл. 3) образуются при любом соотношении мономеров в исследуемой области составов исходной смеси и всегда обогащены звенями МВП. Увеличение содержания гетероцикла в исходной смеси приводит к возрастанию выхода и вязкости сополимера.

На основании зависимости составов исходной смеси и сополимеров при низких степенях конверсии рассчитаны значения относительной реакционной способности ВХ и МВП: $r_{\text{ВХ}} = 0.04$ и $r_{\text{МВП}} = 14.13$. Полученные величины указывают на то, что константа скорости взаимодействия ра-

Таблица 4. Сополимеризация МВП (M_1) с ВХ (M_2) (ДАК 0.5 мас. %, 60°C, 6 ч)

Состав исходной смеси, мол. доли		Состав сополимера, рассчитанный по спектрам ЯМР ^{13}C , мол. доли				$M \times 10^{-3}$	Выход, %
M_1	M_2	m_1	m_2	$\text{CH}=\text{CH}$	заряженное звено гетероцикла		
0.80	0.20	0.9767	0.2333	Не определено		316	84
0.60	0.40	0.9612	0.0388	Не определено		189	71
0.50	0.50	0.8225	0.1411	0.0182	0.0182	129	62
0.40	0.60	0.7944	0.1907	0.0149	0.0149	134	53

дикала ВХ с МВП намного выше, чем константа скорости его взаимодействия со своим мономером и больше аналогичной величины для винилазолов [10].

В спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров МВП–ВХ, полученных при высоких степенях конверсии, и содержании ВХ в исходной смеси больше 50 мол. %, присутствует группа сигналов фрагмента $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$ (128.03–127.58 м.д.), что является прямым доказательством протекания реакции дегидрохлорирования (табл. 4).

Количественный анализ спектра ЯМР ^{13}C сополимера ВХ–МВП (содержание азотсодержащего мономера в исходной смеси 50 мол. %), полученного в массе, показал, что звенья МВП, ВХ, винильной группы и заряженного звена МВП находятся в следующих мольных соотношениях 90 : 15 : 2 : 2 соответственно. Это означает, что количество фрагментов $\sim\text{CH}=\text{CH}\sim$ в макромолекуле МВП–ВХ, как и в случае систем ВХ–винилазолы [11, 12], равно содержанию заряженных звеньев гетероцикла.

Для образцов, полученных при высоких степенях превращения, методом лазерного светорассеяния были определены ММ, которые находятся в пределах $(12.9\text{--}31.6) \times 10^4$ (табл. 4).

Ранее нами было установлено, что радикальная сополимеризация ВХ с 1-венилимидацолом (ВИМ), 1-венилбензимидацолом (ВБИ) или 1-венил-1,2,4-триазолом сопровождается реакцией дегидрохлорирования только при высоких степенях конверсии (выход сополимеров 53–92%) [11, 12], и при этом степень дегидрохлорирования зависит от содержания азотсодержащего гетероцикла в исходной смеси и его основности.

Несмотря на близкое значение основности ВБИ и МВП (pK_{BH}^+ 5.78 и 5.23 соответственно) [11, 12], дегидрохлорирование имеет место при сополимеризации ВХ и ВБИ в среде ДМФА, но не протекает при сополимеризации системы ВХ с МВП в аналогичных условиях. Данный факт можно объяснить тем, что реакционная способность МВП в отличие от ВБИ [10] в несколько раз выше, чем ВХ. Поэтому можно предположить, что сополимер состоит из очень коротких, возможно, даже единичных звеньев ВХ, разделенных звеньями МВП. Такое распределение звеньев ВХ в макромолекуле не способствует развитию процессов дегидрохлорирования.

На основании полученных результатов можно заключить, что МВП в радикальной сополимеризации с ВХ ведет себя одинаково с ВИМ, ВБИ и 1-венил-1,2,4-триазолом [13, 14]. Несколько иной маршрут сополимеризации наблюдается в случае системы ВХ–ВТГИ: сополимеризация этих мономеров сопровождается быстрой катионной олигомеризацией ВТГИ.

Термостойкость синтезированных сополимеров ВХ с МВП и ВТГИ выше, чем у супензионного ПВХ (рис. 1). Повышение температуры начального разложения исследуемых сополимеров можно объяснить отсутствием длинных блоков ВХ. На стадии основной потери массы у исследуемых сополимеров скорость разложения значительно меньше, чем в случае ПВХ. В случае сополимера ВХ–ВТГИ образование полиеновых звеньев в результате дегидрохлорирования уже в процессе синтеза обусловливает весьма низкую скорость его разложения в интервале 200–450°C и высокую температуру полного разложения (600°C).

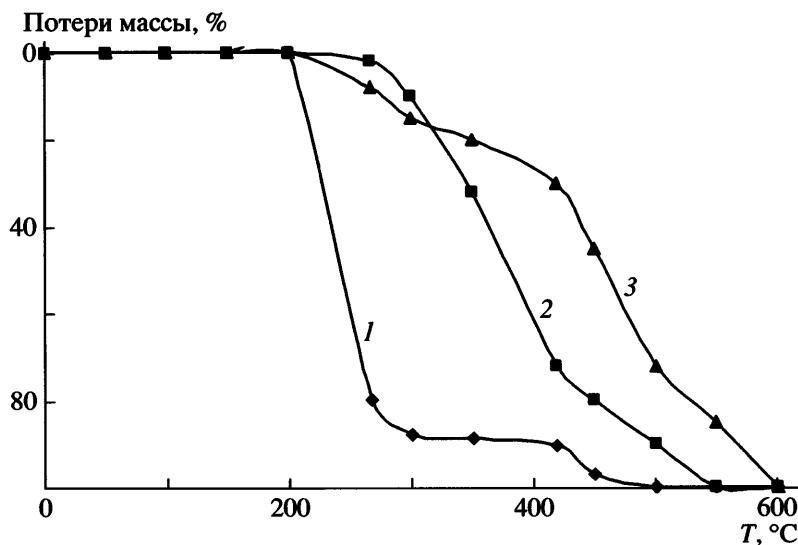


Рис. 1. Кривые потери массы сополимеров: 1 – ПВХ, 2 – ВХ + МВП, 3 – ВХ + ВТГИ (равномольное соотношение звеньев сомономеров).

В отличие от ПВХ сополимеры на основе ВХ, содержащие в макромолекулярной цепи ионогенные группы, растворяются в более широком круге растворителей и способны образовывать концентрированные растворы (до 50%). Расширение ассортимента растворителей для винилхлоридных сополимеров и возможность получения на основе ВХ концентрированных растворов являются очень важными для производителей и потребителей этих полимерных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бичун Н.А., Ганюхина Т.Г., Кронман А.Г. // Пласт. массы. 2001. № 9. С. 31.
2. Трофимов Б.А., Минакова Т.Т., Тандура Т.А., Михалева А.И., Коростова С.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. С. 103.
3. Трофимов Б.А., Михалева А.И. N-винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984.
4. Ибрагимова А.Х., Ивлева Е.М., Павлова Н.В., Бородулина Т.А., Ефремов В.А., Касаикин В.А., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 9. С. 139.
5. Trofimov B.A., Morozova L.V., Sigalov M.V., Mikhaleva A.I., Markova M.V. // Makromol. Chem. 1987. B. 188. S. 10. P. 2251.
6. Морозова Л.В., Михалева А.И., Маркова М.В., Собенина Л.Н., Трофимов Б.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 423.
7. Воронков М.Г., Козырев В.Г., Сигалов М.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И. // Химия гетероциклических соединений. 1984. № 3. С. 420.
8. Шаглаева Н.С., Михалева А.И., Сарапулова Г.И., Лебедева О.В., Халиуллин А.К., Заварзина Г.А., Волков А.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2267.
9. Круглова В.А., Изыкенова Г.А., Калабина А.В., Трофимов Б.А., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 9. С. 691.
10. Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Каницкая Л.В., Пирогова Г.А., Султангареев Р.Г., Еськова Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 5. С. 827.
11. Байкалова Л.В., Домнина 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.
12. Кипнер А.И., Дмитриенко Л.В., Птицын О.Б., Согомоянц Ж.С. // Молек. биология. 1970. Т. 4. № 2. С. 175.
13. Шаглаева Н.С., Федоров С.В., Лебедева О.В., Пирогова Г.А., Султангареев Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. № 8. С. 1434.
14. Шаглаева Н.С., Лебедева О.В., Пирогова Г.А., Федоров С.В., Байкалова Л.В., Султангареев Р.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 10. С. 1769.

Copolymerization of Vinyl Chloride with 1-Vinyl-4,5,6,7-Tetrahydroindole and 2-Methyl-5-Vinylpyridine

N. S. Shaglaeva^a, O. V. Lebedeva^b, Yu. N. Pozhidaev^b,
R. G. Sultangareev^a, M. V. Markova^a, and V. N. Salaurov^a

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

^b Irkutsk State Technical University,
ul. Lermontova 83, Irkutsk, 664074 Russia
e-mail: shagl@irioch.irk.ru

Abstract—The radical copolymerization of vinyl chloride with 2-methyl-5-vinylpyridine and 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole is accompanied by dehydrochlorination. In the vinyl chloride–2-methyl-5-vinylpyridine system, the evolved hydrogen chloride interacts with a pyridine hydrogen atom to give charged units of a heterocycle. In the vinyl chloride–1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole system, the hydrogen chloride being formed initiates the cationic dimerization of a nitrogen-containing monomer. The synthesized copolymers based on vinyl chloride surpass the commercial poly(vinyl chloride) in terms of thermal stability and solubility in organic solvents.