

УДК 541.64+678.743

**ПОЛИМЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ СВЯЗЯМИ
И ГЕТЕРОАТОМАМИ В ЦЕПИ СОПРЯЖЕНИЯ**

XXIX. О ПОЛУЧЕНИИ И СВОЙСТВАХ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОДУКТОВ
ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ И КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА
И ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*A. A. Берлин, B. I. Касаточкин, P. M. Асеева,
Г. Б. Финнельштейн*

В процессе термической обработки поливинилхлорида наряду с дегидрохлорированием протекают сложные химические превращения образовавшихся сопряженных структур, приводящие в конечном итоге к карбонизации продуктов термолиза [1, 2].

В настоящее время еще мало известно о химизме и кинетике таких процессов, а также о свойствах и структуре образующегося при этом полимерного углерода [3]. Тем не менее можно полагать, что скорость дегидрохлорирования, механизм процесса, структура и свойства углерода будут в основном определяться химической природой и структурой хлорсодержащих полимеров.

Настоящими исследованиями поставлена задача выяснения влияния структуры хлорсодержащих винильных полимеров на процесс термического дегидрохлорирования и карбонизации и свойства образующихся твердых продуктов. Представлялось интересным изучить с этой точки зрения полимеры с альтернирующим (1,3), вицинальным (1,2; 1,1) и смешанным расположением заместителей.

В данной работе представлены результаты, полученные для полимеров с преимущественно альтернирующим (1,3) расположением галоида в цепи макромолекул (в качестве такого полимера взят поливинилхлорид (ПВХ) и имеющих смешанную структуру. В качестве полимера со смешанным расположением заместителей выбран хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) [4].

Экспериментальная часть

Хлорсодержащие полимеры, предварительно неоднократно переосажденные, экспонтированные метанолом и высушенные до постоянного веса, подвергали термическому воздействию в инертной среде в интервале температур 300—700° в течение 1 часа.

Продукты термического дегидрохлорирования и карбонизации полимеров анализировали по элементарному составу, бромным числам, плотности, рентгеноструктурным данным, спектрам ЭПР и электропроводности. Полученные результаты сведены в таблицу.

При воздействии повышенных температур на полимеры образуются хрупкие, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях вещества, окрашенные в черный цвет и характеризующиеся значительной термостабильностью.

Измерения электропроводности производили на порошкообразных образцах в вакууме в стеклянных капиллярах при давлении электродов на образец около 500 кг/см². В зависимости от величины электропроводности применяли электрометрический усилитель, прибор МОМ-4 или мост постоянного тока. Результаты измерений электро-

проводности, а также энергий активации проводимости в зависимости от температуры обработки представлены на рис. 1. Наряду с измерениями электро проводности снимали спектры электронного парамагнитного резонанса поглощения (ЭПР). Спектры ЭПР снимали как на воздухе, так и в вакууме, с предварительной продувкой аргоном. Рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили по методу порошков в камерах РКУ-2 на фильтрованном хромовом излучении. Образцы готовили на цапон-лаке проплавлением через стеклянный капилляр. На рис. 2, а и б представлены рентгенограммы продуктов термического дегидрохлорирования и карбонизации ПВХ и ХПВХ. Для сравнительного анализа дифракционной картины было проведено фотографирование пленок с помощью микрофотометра МФ-4 (рис. 3, а и б).

Характеристика продуктов термического дегидрохлорирования и карбонизации хлорсодержащих винильных полимеров

Полимер	Мол. вес	Температура обработки, °С	Элементарный состав, %			Потеря веса, %	Растворимость в дихлорэтане, вес. %	Бромное число, e^{-100} г	Плотность при 20±0,01°, g/cm^3	Концентрация парамагнитных частиц, частиц/дг		Ширина сигнала ЭПР, эрстед
			C	H	Cl					измеренная на воздухе	измеренная в вакууме и аргоне	
ХПВХ	105000	0,34, 45	4,38	61,32	—	100,0	0,00	1,14	—	—	—	—
		200	—	—	—	13,8	15,6	0,50	1,09	3,27·10 ¹⁷	—	3,9
		300	80,01	5,92	14,37	60,2	0,0	10,10	1,29	1,7·10 ¹⁹	—	4,7
		400	92,52	5,77	2,00	69,5	0,0	27,10	1,31	3,4·10 ¹⁹	—	5,8
		500	93,58	3,85	1,57	76,4	0,0	28,20	1,34	7,0·10 ¹⁹	—	4,4
		600	92,52	3,14	2,97	78,9	0,0	18,20	1,39	1,1·10 ¹⁸	—	14
		700	91,04	4,91	4,72	79,6	0,0	5,00	1,42	—	—	—
ПВХ марки «М»	56500	0,38, 85	4,88	56,15	0,0	100	0,09	1,34	—	—	—	—
		300	87,4	7,47	2,79	62,5	1,3	1,8	1,07	3,10·10 ¹⁸	—	4,8
		400	91,0	7,34	0,42	83,7	77,2	10,3	1,13	4,7·10 ¹⁸	—	4,8
		500	94,2	4,34	Следы	90,7	—	35,8	1,22	7,7·10 ¹⁹	—	3,0
		600	95,6	3,2	0,0	91,1	5,4	6,9	1,44	1,8·10 ¹⁹	—	10,0
		700	—	—	—	92,2	0,0	1,4	1,46	—	—	—
		800	88,2	7,48	1,96	62,0	0,0	1,93	1,08	4,56·10 ¹⁹	4,56·10 ¹⁹	6,67
ПВХ марки ПВ-3	65000	400	92,17	7,44	0,21	74,3	0,0	11,7	1,145	1,4·10 ¹⁹	1,2·10 ¹⁹	6,43
		500	93,88	2,27	Следы	87,8	0,0	14,1	1,205	3,7·10 ¹⁹	2,2·10 ¹⁹	4,10
		600	96,35	3,21	0,0	88,8	0,0	10,3	1,264	2,5·10 ¹⁹	1,4·10 ²⁰	5,95
		700	97,16	2,34	0,0	89,5	0,0	2,4	1,53	—	2,7·10 ²⁰	3,15

Обсуждение результатов

На примере галоидалкилов было показано, что скорость пиролитического отщепления галоидоводорода существенно зависит от структурных факторов и природы заместителя, находящегося в α -положении к углеродному атому, связанному с хлором [5]. Так, относительная скорость отщепления галоидоводорода от α -метоксиэтилбромида возрастает в миллион раз по сравнению с этилбромидом. По аналогии с низкомолекулярными галоидалкилами хлорсодержащие полимеры также обнаруживают различную скорость дегидрохлорирования.

Полученные нами предварительные кинетические данные о термическом дегидрохлорировании вышеуказанных полимеров на воздухе подтверждают предположение, что наличие в макромолекуле атомов хлора, частично расположенных у соседних углеродных атомов (1,2-структура), обусловливает повышенную способность ХПВХ к дегидрохлорированию. Образовавшиеся при отщеплении HCl участки с ациклической системой сопряженных связей являются весьма реакционноспособными и при термическом воздействии вступают между собой в реакцию Дильса — Альдера с образованием шестичленных гидроароматических циклов; при этом наблюдается нарушение цепи сопряжения. Однако при более высоких температурах в результате дегидрирования, отщепившегося галоидо-

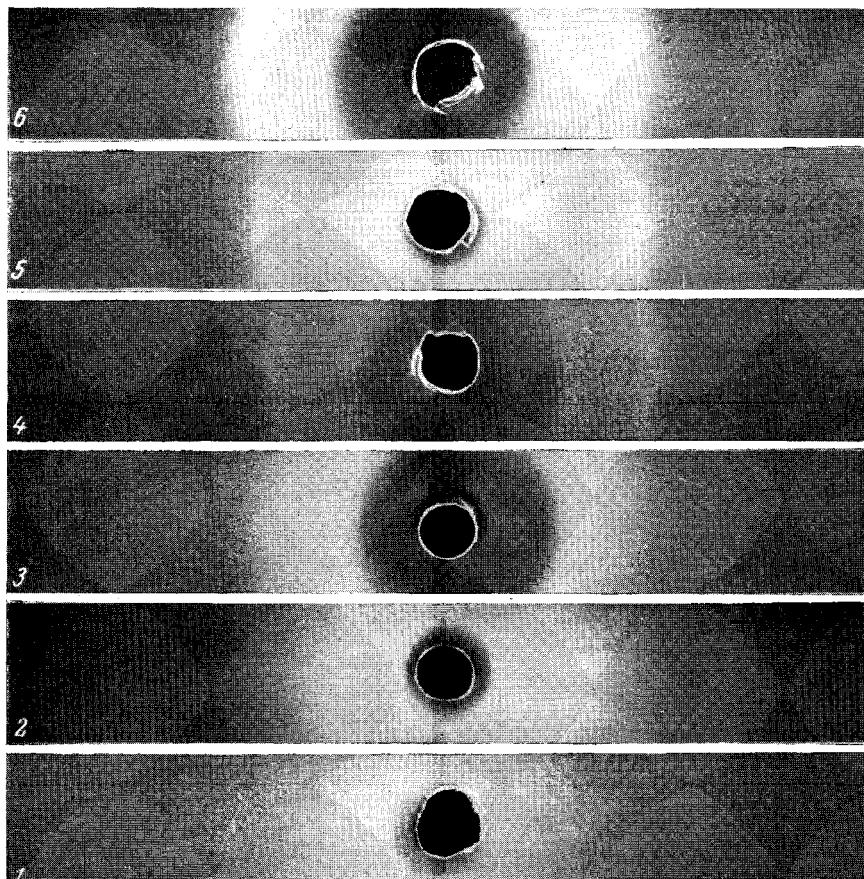


Рис. 2, а. Рентгенограммы продуктов термолиза ПВХ:
1 — исходный; 2 — 300°; 3 — 400°; 4 — 500°; 5 — 600°; 6 — 700°

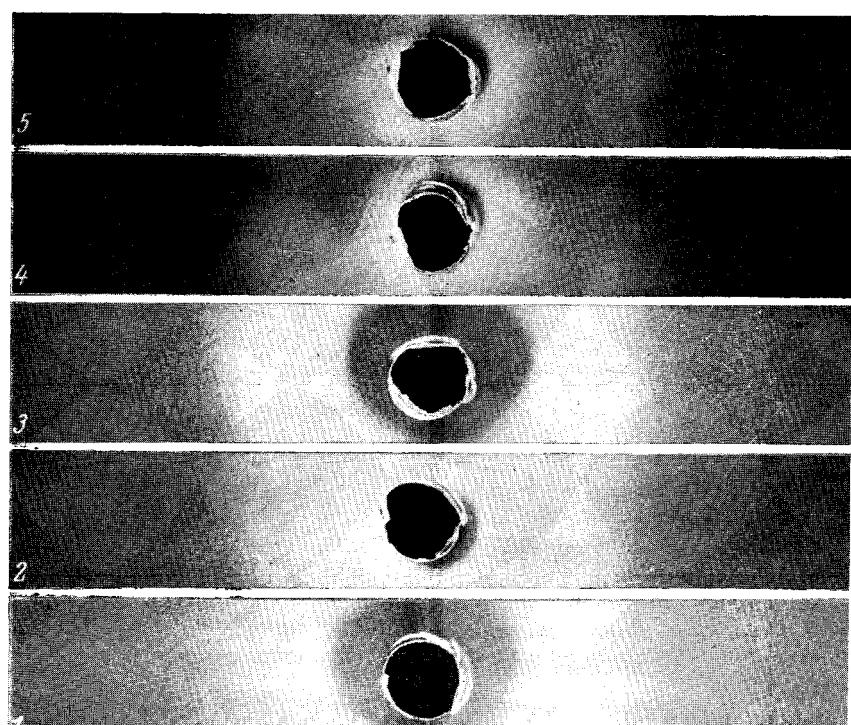


Рис. 2, б. Рентгенограммы продуктов термолиза ПВХ:
1 — 300°; 2 — 400°; 3 — 500°; 4 — 600°; 5 — 700°

водорода и преобразования отдельных участков макроструктуры происходит развитие цепи сопряжения.

Как видно из рис. 4, введение дополнительных атомов хлора в молекулу ПВХ приводит к значительному росту выхода продуктов термического дегидрохлорирования и карбонизации полимера. Различие в структуре полимера, его предыстория скавываются и на самом процессе карбонизации. Так, поведение ПВХ «М» при термообработке в аргоне отличается от поведения ПБ-3 и ХПВХ. Уже при 200° при отщеплении незначительных количеств HCl полимеры теряют растворимость. Однако с повышением температуры до 400° ПВХ «М» образует продукт, на 77% растворимый в дихлорэтане, тогда как продукты обработки ПБ-3 и ХПВХ не обнаруживают таковой. Растворимая часть продукта термообработки ПВХ «М» при 400° дает узкий сигнал ЭПР без сверхтонкой структуры с концентрацией неспаренных электронов $1,4 \cdot 10^{18}$ на 1 г и шириной 4 эрстед.

При попытке выяснить состав растворимой части методом хроматографии на бумаге с применением пикриновой кислоты в качестве проявляющего агента [6] нам удалось идентифицировать лишь ацетилбензопирен. Несомненно, растворимая часть представляет собой смесь различных веществ с большим молекулярным весом, что затрудняет хроматографирование.

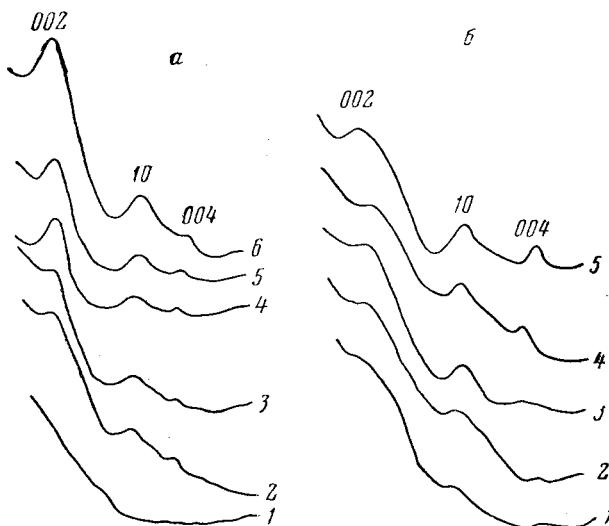


Рис. 3. Микрофотометрические кривые продуктов термолиза ПВХ (а) и ХПВХ (б)

Проведение полимеризации винилхлорида на воздухе способствует повышению степени разветвленности и благоприятствует образованию в структуре полимера различных кислородсодержащих групп. Это, как видно, приводит не только к ускорению процесса дегидрохлорирования, но

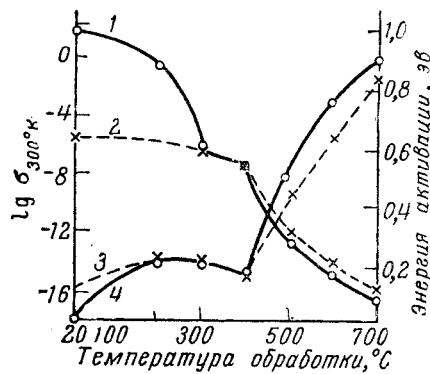


Рис. 1. Изменение электропроводности и энергии активации электропроводности продуктов термолиза в зависимости от температуры обработки:

1, 2 — зависимость $\lg \sigma$ от температуры обработки ХПВХ и ПВХ соответственно; 3, 4 — энергия активации электропроводности ПВХ и ХПВХ

и к разрыву полиеновых цепочек с последующей их циклизацией в устойчивые ароматические системы. При повышенных температурах протекает взаимодействие подобных систем и рост углеродных сеток.

Элементарный анализ продуктов термообработки показывает, что хлор почти полностью удаляется из ПВХ при 400° , в то время как в ХПВХ хлор остается даже при температуре обработки, равной 700° . Присутствие

прочно связанного хлора, по-видимому, обусловлено образованием $\text{C}=\text{CCl}$ -групп, возникающих при наличии в исходном полимере 1,2-и 1,1-структур.

По мере повышения температуры обработки наблюдается медленное нарастание плотности и закономерное изменение бромных чисел (таблица), что свидетельствует об образовании более компактных, упорядоченных структур.

Анализ рентгенограмм и микрографий (рис. 2 и 3) показывает, что исходные полимеры имеют стеклообразную аморфную структуру. При 300° на рентгенограммах появляются небольшие максимумы (002) и (10) на фоне независимого рассеяния, непрерывно уменьшающегося к большим углам, что свидетельствует о наличии относительно небольших областей когерентного рассеяния в виде пачек ароматических

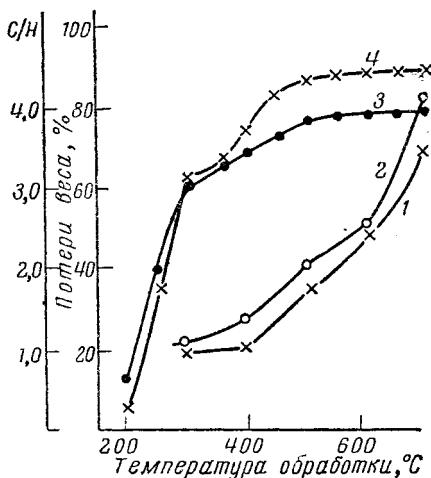


Рис. 4. Влияние температуры обработки полимеров на потерю веса и элементарный состав образующихся продуктов:
1, 2 — отношение С/Н продуктов термолиза ПВХ и ХПВХ соответственно; 3, 4 — потеря веса для ХПВХ и ПВХ

углеродных слоев [7]. Это является подтверждением того, что реакция Дильса — Альдера, приводящая к образованию углеродных слоев, протекает уже при 300° . Углеродные слои пространственно связаны между собой ациклическими участками с образованием полимерного углеродного каркаса.

С повышением температуры интенсивность максимумов (002) и (10) растет, а интенсивность рассеяния в области малых углов уменьшается, свидетельствуя об увеличении когерентных областей, связанных с ростом углеродных слоев. Сравнение рентгенограмм продуктов термообработки, полученных в одинаковых условиях, показывает, что для ПВХ наблюдается большая интенсивность максимума (002) при меньшей ширине его, чем для ХПВХ. Это указывает на образование более упорядоченных структур при термическом дегидрохлорировании и карбонизации ПВХ. Интенсивное упорядочение структур продуктов карбонизации начинается при 500° для ПВХ и 600° для ХПВХ. Размер слоев у обоих материалов одного и того же порядка. Введение дополнительных атомов хлора в молекулу ПВХ затормаживает упорядочение образующейся структуры.

Во всех случаях в продуктах термического дегидрохлорирования и карбонизации ХПВХ и ПВХ не обнаружено сверхтонкой структуры ЭПР. Спектр ЭПР представлял узкую симметричную линию, ширина и интенсивность которой менялись в зависимости от температуры обработки (см. таблицу).

Характер изменения суммарной концентрации неспаренных электронов на 1 г вещества и ширины линии спектра ЭПР идентичен для продуктов термообработки ПВХ и ХПВХ (спектры ЭПР сняты на воздухе). Однако замечено, что при вакуумировании образцов с одновременной продувкой аргона наблюдается сдвиг соответствующего минимума ширины

спектра ЭПР ПВХ в сторону более высокой температуры. Кроме того, наблюдается резкое уменьшение ширины спектра ЭПР и увеличение на порядок суммарной концентрации неспаренных электронов на 1 г.

Продукты термообработки хлорсодержащих полимеров проявляют линейную зависимость $\lg \sigma_{300}$ от $1/T$. Как видно из рис. 1, электропроводность, измеренная при комнатной температуре и близкая к электропроводности неорганических полупроводников, появляется в продуктах карбонизации ХПВХ и ПВХ при температуре обработки $\geq 500^\circ$. Низкую электропроводность продуктов, полученных при температуре $\leq 400^\circ$ и практически равную электропроводности изоляторов, можно объяснить частичным нарушением цепи сопряжения вследствие реакции Дильса — Альдера. При температуре выше 500° , как уже упоминалось, происходят дегидрирование и другие процессы, приводящие к развитию цепи сопряжения и соответственно к увеличению электропроводности.

Энергия активации электропроводности продуктов термообработки полимеров синхронно снижается по мере повышения температуры обработки от величины порядка 1 эв до 0,08 эс. При наличии достаточно развитой системы сопряженных связей электропроводность продуктов, полученных на основе ХПВХ, более высокая, чем электропроводность соответствующих продуктов из ПВХ. Это, по-видимому, связано с увеличением эффекта сопряжения в макроструктуре продуктов термолиза ХПВХ вследствие дегидрирующего действия дополнительных атомов хлора, нарушающих регулярную альтернирующую структуру исходного ПВХ (см. рис. 4).

Таким образом, проведенная работа показывает, что процесс термического дегидрохлорирования и свойства образующихся продуктов существенно зависят от структуры и предыстории исходных полимеров.

Приносим благодарность Е. Л. Франкевичу за измерение электропроводности образцов.

Выводы

1. Наличие в полимере структур со смешанным расположением галогена приводит к значительному росту выхода конечных продуктов.

2. На выход продуктов термолиза оказывает влияние предыстория полимера. Так, поливинилхлорид, полученный в инертной атмосфере, характеризуется большим выходом углерода, чем поливинилхлорид, полученный латексным методом.

3. Атомы хлора, нарушающие регулярную альтернирующую структуру поливинилхлорида, затормаживают процесс упорядочения плоских углеродных сеток, образующихся при термолизе полимеров.

4. Полимеры, имеющие смешанное расположение заместителей, при термическом дегидрохлорировании и карбонизации образуют продукты, обладающие более высокой электропроводностью, чем соответствующие продукты, полученные на основе поливинилхлорида.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
5 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. F. H. Winslow, W. O. Baker, W. A. Yager, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 4751, 1955.
2. F. H. Winslow, W. O. Baker, N. R. Pare, W. Matreyek, J. Polymer Sci., **16**, 101, 1955.
3. В. И. Касаточкин, Докл. АН СССР, **86**, 759, 1952; Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1951, 1321; 1953, 1401.
4. W. Fuchs, D. Louis, Makromolek. Chem., **22**, 1, 1957.
5. C. H. Depuy, P. W. King, Chem. Revs., **60**, 431, 1960.
6. D. S. Tavel, E. G. Brooker, A. Vantegroosch, W. Sanaway, C. J. Claus, T. Y. Hall, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 767, 1955; J. Organ. Chem., **24**, 8878, 1959.
7. B. E. Warren, J. Appl. Phys., **12**, 375, 1941.

**POLYMERS WITH CONJUGATED BONDS AND HETEROATOMS
IN THE CONJUGATE CHAIN. XXIX. PREPARATION AND PROPERTIES
OF THE POLYMERIC PRODUCTS OF DEHYDROCHLORINATION
AND OF CARBONIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE AND CHLORINATED
POLYVINYLCHLORIDE**

A. A. Berlin, V. I. Kasatochkin, R. M. Aseeva, G. B. Finkelshtein

S u m m a r y

The objective of the present investigation was to elucidate the influence of the structure of chlorine-containing vinyl polymers upon the thermal dehydrochlorination and carbonization processes and upon the properties of the «polymeric carbons» formed thereon. Data have been presented concerning polymers with alternating (1,3) position of the halogen atom (polyvinylchloride) and of a mixed structure (chlorinated polyvinylchloride). It has been shown that the presence of structures with mixed position of the halogen leads to considerable increase in yield of the final products. The yield of thermolysis products also depends upon the prehistory of the polymer. Chlorine atoms disturbing the regular alternating structure of polyvinylchloride retard the ordering of the planar hydrocarbon networks being formed. However the electroconductivity of the thermal dehydrochlorination and carbonization products of chlorinated polyvinylchloride is higher than that of the corresponding products from polyvinylchloride.