

УДК 541.64:542.954

© 1990 г. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, Н. С. Санникова,
А. Н. Чувыров, Ю. А. Лебедев, Ф. Г. Валямова

О СИНТЕЗЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА МЕЖФАЗНЫМ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Исследовано дегидрохлорирование ПВХ в условиях межфазного катализа с использованием различных растворителей и дегидрохлорирующих агентов. Определяющее влияние на параметры процесса и свойства образующегося полиацетилена при межфазном дегидрохлорировании ПВХ оказывает граница раздела фаз. Показано, что четкая граница раздела жидкость – жидкость (раствор ПВХ – раствор дегидрохлорирующего агента) благоприятствует образованию кристаллических структур полиацетилена. Граница раздела, представляющая собой достаточно протяженную область, и протекание реакции на границе раздела твердое тело – жидкость (пленка, порошок ПВХ – раствор дегидрохлорирующего агента либо раствор ПВХ – порошок дегидрохлорирующего агента) способствуют образованию в основном аморфной структуры полиацетилена.

Неослабевающий интерес к полиеновым структурам типа полиацетилена стимулирует исследования новых путей их синтеза. В настоящем сообщении рассмотрен один из таких путей – дегидрохлорирование ПВХ, позволяющий получать полиацетилен самых разнообразных структур, в том числе кристаллических.

Эlimинирование хлористого водорода из ПВХ может быть осуществлено под действием тепла, света, химических реагентов. Термическая [1–4], а также фотохимическая реакции [5–8] протекают с низкими скоростями и дают лишь частично дегидрохлорированные продукты. Высокие степени дегидрохлорирования (90–95%) достигаются при взаимодействии растворенного ПВХ с различными основаниями. Однако скорость процесса также низка [9–13]. Кисе с сотр. [14, 15] предложили способ химического дегидрохлорирования в условиях межфазного катализа. Метод позволяет добиться 80%-ного дегидрохлорирования за 3 ч. ПВХ вводится в реакцию в виде пленки, порошка или раствора в ТГФ. Нами исследовано дегидрохлорирование ПВХ в условиях межфазного катализа с использованием различных растворителей и дегидрохлорирующих агентов.

Реакцию дегидрохлорирования осуществляли в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ) как катализатора фазового переноса. ТЭБАХ синтезировали по методике [16] и дважды перекристаллизовывали из смеси бензол – этианол (в объемном соотношении 10 : 1). Раствор ПВХ с ТЭБАХ помещали в круглодонную колбу с механической мешалкой (9 об/с), реакцию начинали добавлением дегидрохлорирующего агента. Процесс обрывали давлением этианола. Продукт реакции отфильтровывали, промывали 2–3 раза этиловым спиртом, затем дистиллированной водой до отрицательной реакции на ион хлора (при этом достигалась и нейтральная реакция по щелочи) и этианолом в аппарате Сокслета до обесцвечивания экстрагента. Продукт сушили в вакууме при 370 К. (Специальными опытами было показано, что термообработка полимера при этой температуре не влияет на структуру и свойства продукта.) Все операции проводили в атмосфере инертного газа (аргон), растворители, растворы реагентов продували аргоном перед использованием в течение 15–20 мин.

Исследовали четыре образца промышленных марок ПВХ С-63, С-65, С-70 и С-90 со степенями полимеризации 1600, 1920, 2100 и 40 000. В качестве растворителей использовали бензол, хлорбензол, нитробензол, дихлорэтан, ТГФ, циклогексанон, ДМФА, диоксан, МЭК. Растворители, этиловый спирт подвергали очистке и перегонке по известным методикам [17, 18].

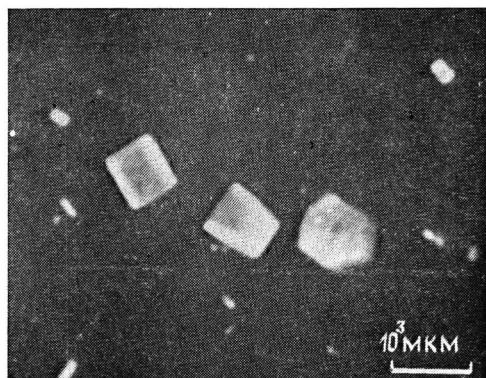


Рис. 1. Поляризационно-оптическая микрофотография образца кристаллического полиацетилена

Дегидрохлорирующими агентами служили этилат натрия, гидроокись лития, гидроокись натрия, гидроокись аммония, гидроокись калия. Этилат натрия получали согласно методике [18], остальные гидроокиси использовали без предварительной обработки в виде водных, спиртовых растворов, гранул и порошка.

Исследования структуры полученных кристаллов проводили методами инфракрасной спектроскопии («Specord M-80»), оптической (микроскоп «Amplival Pol. U. Zeiss, Jena») и электронной микроскопии (электронный микроскоп ЭММА-4) [19]. Концентрацию парамагнитных частиц в полимере определяли с помощью радиоспектрометра РЭ-1306. Степень дегидрохлорирования оценивали по содержанию остаточного хлора с помощью элементного анализа. Содержание *цис*- и *транс*-структур в полиацетилене рассчитывали с использованием уравнений [20]

$$\alpha_{\text{цис}} (\%) = 100 \cdot 1,30 \cdot A_{\text{цис}} / (1,30 A_{\text{цис}} + A_{\text{транс}})$$

$$\alpha_{\text{транс}} (\%) = 100 \cdot A_{\text{транс}} / (1,30 A_{\text{цис}} + A_{\text{транс}}),$$

где $A_{\text{цис}}$ и $A_{\text{транс}}$ – интенсивность полос *цис*-С–Н-деформационных колебаний при 740 см^{-1} и *транс*-С–Н-деформационных колебаний при 1015 см^{-1} в спектрах соответственно.

При межфазном дегидрохлорировании граница раздела фаз оказывает определяющее влияние на параметры процесса и свойства образующегося полиацетилена. При реакции на границе твердое тело (**T**) – жидкость (**Ж**) (пленка, порошок ПВХ – раствор дегидрохлорирующего агента либо раствор ПВХ – порошок дегидрохлорирующего агента) дегидрохлорированию подвергаются хаотично расположенные макромолекулы в приповерхностных областях, и получаемый полиацетилен имеет аморфную структуру.

В системе **Ж** – **Ж** (раствор ПВХ – раствор дегидрохлорирующего агента) могут создаваться условия, благоприятствующие образованию кристаллических структур полиацетилена. Молекулы ПВХ в растворе представляют собой одномерные кооперативные системы, в которых внутримолекулярные взаимодействия между звеньями цепи сильнее, чем межмолекулярные. При дегидрохлорировании подвижные сегменты макромолекул ПВХ превращаются в одномерные жесткие полисопряженные структуры, ориентированные параллельно поверхности раздела, что способствует «вытягиванию» из раствора на поверхность раздела (в реакционную зону) последующих сегментов макромолекулы. Межцепное взаимодействие полиеновых преобразований приводит к двумерным системам. Жесткость полисопряженных структур препятствует складыванию макромолекул, при котором аморфные участки могут быть «погребенными» в массе наслоившихся цепей. В результате трехмерная система возникает с образованием пакетных кристаллов правильной формы, наблюдаемых при поляризационно-оптическом исследовании (рис. 1). На микрофотографии видны внешние огранки орторомбической и гексагональной модификаций кристаллов. Размеры кристаллов достигают 0,3–1 мм.

Методом электронной дифракции идентифицированы кристаллы полиацетилена трех модификаций со следующими параметрами: гексагональная ($a=b=5,2 \text{ \AA}$, $c=2,52 \text{ \AA}$), орторомбическая ($a=4,0 \text{ \AA}$, $b=7,9 \text{ \AA}$), моноклинная ($a=c=3,9 \text{ \AA}$, $b=2,52 \text{ \AA}$). Типичные электронограммы указанных син-

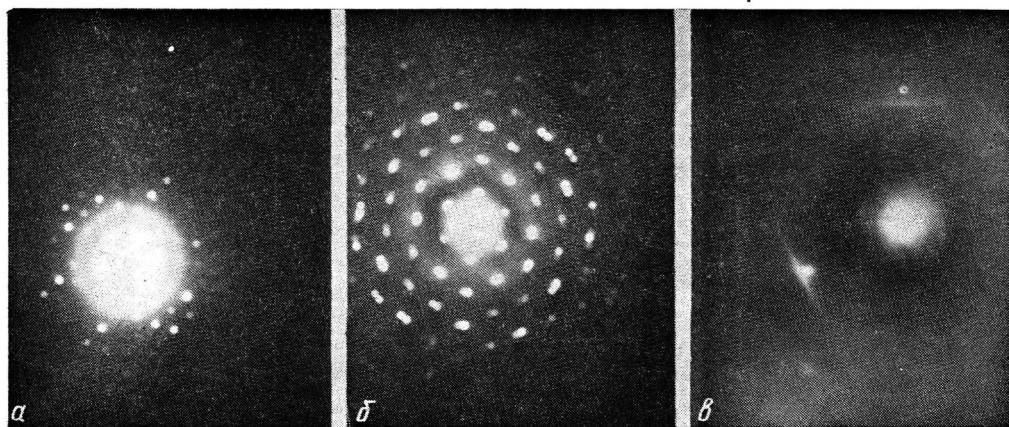


Рис. 2. Электронограммы образцов полиацетилена гексагональной (α), ромбической (δ) и моноклинной модификаций (β)

гоний в синтезируемом полиацетилене приведены на рис. 2 (α—β). Несмотря на несовершенство метода электронной дифракции, дающего дифракционную картину только тонкого поверхностного слоя и чувствительного к поверхностным примесям и дефектам, он в совокупности с поляризационно-оптическим методом позволяет предположить, что полиацетилен представляет собой смесь нескольких кристаллических модификаций с преобладанием той или иной из них и аморфной составляющей, соотношение между которыми определяется условиями проведения процесса. Синтезируемый полиацетилен характеризуется преимущественным содержанием *транс*-полиеновых структур. Максимальное содержание *цис*-структур достигает 30 %. Наличие в *транс*-полиацетилене также и *цис*-структур, содержание в одном образце нескольких кристаллических модификаций делают невозможной идентификацию последних методами рентгеновской дифракции. Эти же причины, вероятно, обусловливают отличие указанных параметров элементарных ячеек от описанных в литературе для практически чистых *цис*- и *транс*-форм полиацетилена [21, 22].

Из табл. 1 видно, что природа растворителя ПВХ мало влияет на достигаемую в одинаковых условиях степень дегидрохлорирования. Исключения составляют ДМФА и дихлорэтан — растворители, способные реагировать с дегидрохлорирующими агентом (в данном случае с KOH). По-видимому, в этих случаях в результате конкурентных реакций KOH с растворителем и ПВХ, концентрация дегидрохлорирующего агента в зоне реакции, т. е. на

Таблица 1

Влияние природы растворителя на дегидрохлорирование ПВХ
([ТЭБАХ]= $5,1 \cdot 10^{-2}$ моль/звено ПВХ, $\tau=7$ ч, 298 К)

Растворитель	Смешивае- мость раствори- теля с водой	ε	ПВХ, вес. %	KOH, г/мл	Степень дегидро- хлориро- вания, %	Структура полимера
ТГФ	С	7,39	1,59	0,42	98	Аморфный + 20 % гексагональной модификации
Циклогек- санон	С	18,3	1,59	0,42	96	То же
ДМФА	С	37,6	1,59	0,42	38	»
Диоксан	С	2,2	1,59	0,42	92	»
МЭК	С	18,5	1,59	0,42	95	Дегидрохлорирование не протекает
Бензол	Н	2,27	0,10	0,05	0	Аморфный, нет кристаллов
Хлорбензол	Н	6,08	0,78	0,05	80	Аморфный + 20 % гексагональной модификации
Дихлорэтан	Н	10,36	1,5	0,42	35	Кристаллы совершенные
Нитробен- зол	Н	34,75	1,5	0,42	98	То же
		—	0,78	0,05	80	

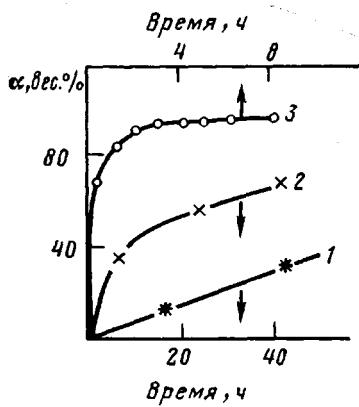


Рис. 3

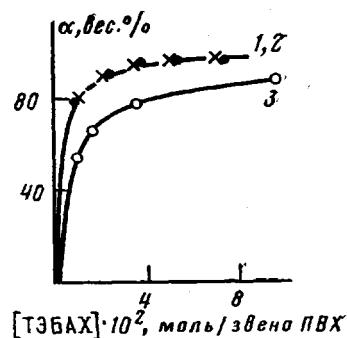


Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые дегидрохлорирования ПВХ с использованием в качестве дегидрохлорирующего агента растворов KOH в концентрациях 50 (3), 20 (2) и 10% (1). $[KOH]=0,41$ г/мл органической фазы, $[T\text{ЭБАХ}]=2,8 \cdot 10^{-2}$ моль/звено ПВХ. Здесь и на рис. 4 растворитель нитробензол, $[PVC]=1,5$ вес.%, $T=301-303$ К. α – степень дегидрохлорирования

Рис. 4. Зависимость степени дегидрохлорирования от концентрации катализатора при использовании дегидрохлорирующего агента в концентрациях 0,84 (1); 0,42 (2) и 0,05 г/мл органической фазы (3)

границе раздела, уменьшена, что ведет к существенному понижению скорости основного процесса.

Надмолекулярная структура (кристалличность) полиацетилена при проведении реакции с раствором ПВХ в растворителях, смешивающихся с водой, не зависит от их природы и полярности. Во всех случаях образу-

Таблица 2

Влияние природы дегидрохлорирующих агентов на дегидрохлорирование ПВХ С-65

($[PVC]=1,5$ вес.%, $[T\text{ЭБАХ}]=5,1 \cdot 10^{-2}$ моль/звено ПВХ, концентрация дегидрохлорирующего агента в растворе 0,42 г/мл органической фазы $t=7$ ч, 298 К)

Агент дегидрохлорирования	Исходная концентрация, %	Степень дегидрохлорирования	Структура полимера
$C_2H_5ONa^*$	100	34	Аморфный
C_2H_5ONa	100	67	»
KOH в этаноле	100	90	Аморфный + 20% гексагональной модификации
KOH	Твердый	98	То же
NH_4OH	30	0	Дегидрохлорирование не протекает
LiOH	60 г+100 г H_2O	58	Мелкокристаллический + аморфный
NaOH	50	96	Дефектные кристаллы
KOH	30	84	Кристаллический
KOH	50	97	Совершенные кристаллы $d=1-0,3$ мм

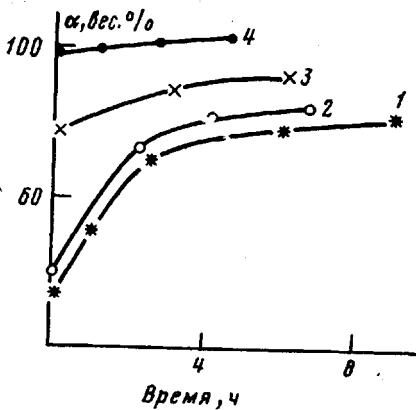
* Без катализатора.

Таблица 3

Дегидрохлорирование ПВХ при разных температурах

T, K	ДГХ, %	$N_{PM}\text{C} \cdot 10^{-16}$	Структура полимера
280	93	0,8	Кристаллическая, совершенная
295	97	1,2	То же
301	96	1,8	»
323	98,5	2,7	Кристаллы дефектные, непрозрачные

Рис. 5. Кинетические кривые термического дегидрохлорирования и полноты реакции 34 (1), 42 (2), 78 (3) и 98% (4)



ется аморфный полиацетилен в смеси (до 20%) с кристаллическими образованиями гексагональной модификации. При проведении дегидрохлорирования ПВХ, растворенного в растворителях, не смешивающихся с водой, образуется тем более кристаллический полиацетилен, чем более высокая диэлектрическая проницаемость растворителя.

Природа дегидрохлорирующего агента и его концентрация влияют как на скорость дегидрохлорирования, так и на кристалличность образующегося полиацетиленена (табл. 2). Из приведенных данных видно, что кристаллические структуры полиацетиленена образуются в тех случаях, когда имеется четкая граница раздела $\text{Ж}-\text{Ж}$. В случае, когда граница раздела представляет собой достаточно протяженную область (смешивающийся с водой растворитель ПВХ или смешивающийся с органической фазой растворитель дегидрохлорирующего агента) и в случае, когда реакция протекает на границе раздела $T-\text{Ж}$, реализуется в основном аморфная структура полиацетиленена. Для подробного изучения влияния условий синтеза на дегидрохлорирование ПВХ выбрана система раствор ПВХ в нитробензоле — раствор гидроокиси калия в воде. Концентрация раствора ПВХ 1,5 вес. %. Это максимальная концентрация полимера, при которой реализуется наибольшая степень дегидрохлорирования.

Из рис. 3 и 4 видно, что концентрация щелочи в водной фазе и концентрация катализатора влияют на скорость дегидрохлорирования и степень завершенности реакции только до определенного предела. Провести процесс до 100%-ного превращения не удается. Температура дегидрохлорирования практически не влияет на результатирующую степень превращения, но существенно оказывается на кристалличности образующегося полиацетиленена и количестве парамагнитных центров в нем (табл. 3). Наиболее совершенные кристаллические структуры образуются при следующих условиях проведения процесса: концентрация ПВХ в нитробензоле 1,5%, концентрация KOH в водной фазе 50%, концентрация KOH в смеси 0,41 г/мл органической фазы, концентрация катализатора $5 \cdot 10^{-2}$ моль/звено ПВХ, температура 283—309 К. Пикнometрическая плотность полиацетиленена, по-

Таблица 4

Дегидрохлорирование ПВХ различных марок в нитробензоле
([ПВХ]=1,5%; [КОН]=50%; [КОН]=0,41 г/мл, [ТЭБАХ]= $5,1 \cdot 10^{-2}$ моль/звено ПВХ, 280 К)

Марка	Степень полимеризации ПВХ	Степень дегидрохлорирования, %	Структура полимера
C-63	1 600	98	Красные совершенные кристаллы преимущественно ромбической и гексагональной сингонии
C-65	1 920	98	То же
C-70	2 100	98	»
C-90	40 000	96	Плотно упакованные кристаллы с преобладанием моноклинной сингонии

лученного в растворителе, смешивающемся с водой, составляет 0,76 г/см³, а плотность полимера, синтезированного в нитробензоле, равна 1,26–1,34 г/см³. Изменение степени полимеризации ПВХ в пределах 1600–2100 не влияет на свойства получающегося полиакетиlena (табл. 4): в кристаллах преобладают ромбические и гексагональные сингонии. Увеличение M_M более чем на порядок приводит к синтезу полиакетиленов с кристаллической структурой, обогащенной моноклинной модификацией.

Для доведения степени дегидрохлорирования ПВХ до 100% полученные реакцией межфазного взаимодействия образцы подвергали термическому воздействию. Из рис. 5 видно, что процесс этот достаточно медленный. Полное дегидрохлорирование достигается при 520–570 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Baum B., Wartman D. H. // J. Polymer Sci. 1958. V. 28. № 118. P. 537.
2. Darnforth J. D. Contemporary Topics in Polymer Science. V. 4. N. Y.; L., 1983. P. 163.
3. Ivan B., Kennedy J. P. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1983. V. 21, № 8. P. 2177.
4. Lukáš R., Přádová O., Michalcová J., Palačkova V. // J. Polymer Sci. Polymer Letters Ed. 1985. V. 23. № 2. P. 85.
5. Atchison G. J. // J. Polymer Sci. 1961. V. 49. № 152. P. 385.
6. Loy B. R. // J. Polymer Sci. 1961. V. 50. № 153. P. 245.
7. Owen E. O., Msayib K. I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23. № 6. P. 1833.
8. Бениш Ю., Журавлева М. А., Иванов В. П. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 787.
9. Shindo Y., Hirai T. // Makromolek. Chem. 1972. B. 155. S. 1.
10. Ivan B., Kennedy J. P., Kelen T., Tüdös F. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 3. P. 679.
11. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F., Paton M. R. Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 4. S. 695.
12. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186. № 4. S. 707.
13. Danno T., Kondoh H., Furuhata K. J., Miyasaka K. // J. Appl. Polymer Sci. 1984. V. 29. № 10. P. 3171.
14. Kise H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 3189.
15. Howang K. T., Iwamoto K., Sero M., Kise H. // Makromolek. Chem. 1986. B. 187. № 3. S. 611.
16. Dehmow E. V., Dehmow S. S. Phase Transfer Catalysis. Florida – Basel. 1980. P. 46.
17. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 276, 285.
18. Препартивная органическая химия/Под ред. Вульфсона Н. С. М., 1959. С. 157, 599.
19. Томас Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов. М., 1983. С. 100.
20. Ito T., Shirakawa H., Ikeda S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1974. V. 12. № 1. P. 11.
21. Baughman R. H., Hsu S. L., Pez Y. P., Signorelli A. Y. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. № 12. P. 5405.
22. Shimamura K., Karasz F. E., Hirsch J. A., Chien J. C. W. Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1981. B. 2. № 8. S. 2473.

Институт химии и отдел физики
Башкирского научного центра
УрО АН СССР

Поступила в редакцию
18.04.89

G. V. Leplyanin, V. N. Salimgareeva, N. S. Sannikova,
A. N. Chuvyrov, Yu. A. Lebedev, F. G. Valyamova

ON SYNTHESIS OF POLYACETYLENE BY INTERPHASE DEHYDROCHLORINATION OF POLYVINYL CHLORIDE

Summary

Dehydrochlorination of PVC in conditions of interphase catalysis using various solvents and dehydrochlorinating agents has been studied. The predominating effect of interphase on parameters of the process and properties of formed polyacetylene is observed. The clear liquid – liquid (PVC solution – solution of the dehydrochlorinating agent) interphase promotes the formation of crystalline polyacetylene. In the case of rather diffuse interphase and proceeding of the reaction in the solid – liquid (film, powder of PVC – solution of the dehydrochlorinating agent or PVC solution – powder of the dehydrochlorinating agent) promotes the formation mainly of amorphous polyacetylene.