

УДК 541.64:542.953

© 1990 г. А. О. Малахов, Е. Б. Брун

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИСОПРЯЖЕННЫХ СЕГМЕНТОВ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ В РЕАКЦИЯХ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ

На основании ранее предложенного авторами кинетического подхода рассчитаны распределения полиенов по длинам, формирующиеся в процессе элиминирования низкомолекулярных соединений из цепей виниловых полимеров. С использованием представления о субмолекулах проанализирована модификация этих распределений, обусловленная конформационной неупорядоченностью полисопряженных сегментов. Полученные результаты применены для интерпретации экспериментальных данных по химическому дегидрохлорированию ПВХ.

Полимеры с сопряженными двойными и тройными связями часто обладают электропроводящими (после допирования), а также магнитными и катализитическими свойствами [1, 2]. Одним из возможных путей введения полисопряженных сегментов в полимерную цепь является элиминирование низкомолекулярных соединений в виниловых или винилиденовых полимерах. Реакцию ведут как в твердой, так и в жидкой фазах при различных способах воздействия на полимер — нагревание, облучение, присутствие химических агентов [3], в том числе катализаторов межфазного обмена [4].

Характерный пример такой реакции — дегидрохлорирование ПВХ, в ходе которого образуется полиблочный сополимер, содержащий полиеновые последовательности ( $-\text{CH}=\text{CH}-$ ), и последовательности насыщенных винилхлоридных звеньев. Для генерирования длинных полиенов наиболее предпочтительно проводить жидкофазное дегидрохлорирование под действием оснований при температурах, близких к комнатной и ниже [5–7]. Такой способ сводит к минимуму или совсем исключает различные побочные реакции, приводящие к спшиванию и циклизации цепей, а также взаимодействие полиенов с хлористым водородом. Это позволяет получать растворимые полисопряженные системы с высокой степенью ненасыщенности, которые являются удобными компонентами для электропроводящих полимерных композиций и могут использоваться как модели при изучении оптических и электронных свойств твердых полимеров [8].

Указанные свойства во многом зависят от наблюдаемого в УФ- и резонансных рамановских спектрах распределения полиеновых сегментов по длинам сопряжения (РДС). Так, недавно экспериментально и теоретически установлена связь электронной проводимости образцов допированных поликаетилена и поли(*n*-фенилена) не только со средней длиной сопряжения, но и с полидисперсностью этих длин [9]. В полисопряженных полимерах РДС определяется зависящими от температуры и морфологии полимера локальными конформационными движениями (конформационными дефектами), а также возможными химическими дефектами в их цепях, которые нарушают более или менее условия полного π-сопряжения [10]. Для продуктов реакции элиминирования, помимо указанных факторов, РДС зависит от распределения образующихся полиенов по длинам *l*, т. е. по содержанию в них двойных связей (РПД). Это распределение формируется в ходе реакции и связано с ее механизмом и конкретными значениями констант скоростей элементарных стадий. Кинетические константы во многом определяются кооперативным

эффектом (КЭ), связанным с электронным влиянием полиена на активность соседнего по цепи насыщенного звена.

В работе [11] проанализирован характер этого влияния для различных механизмов реакции эlimинирования в виниловых полимерах. Математическая модель, позволяющая при заданных значениях кинетических параметров проводить расчет вероятностей кластеров из прореагировавших единиц цепи  $P_i=2\{AC_iB\}$  предложена в работе [12]. В настоящем сообщении проведен теоретический анализ РДС в полимерах с введенными в них при реакции эlimинирования полисопряженными сегментами. Полученные результаты использованы для интерпретации литературных экспериментальных данных по химическому дегидрохлорированию ПВХ.

Непосредственное определение концентраций индивидуальных полиенов по измеренным абсорбционным спектрам сопряжено с серьезными трудностями вследствие сильного перекрывания полос полиенов различных длин, каждая из которых в свою очередь расщеплена на ряд пиков. Приближенные способы интерпретации спектров могут заметно искажить истинную количественную картину [13]. Использование резонансной спектроскопии комбинационного рассеивания обладает тем преимуществом, что позволяет идентифицировать полиены, содержащие до нескольких десятков двойных связей [7]. Однако нам неизвестны ее применения для определения концентраций полиенов в продуктах реакций эlimинирования. Вместе с тем укажем на пример нахождения РДС из сравнения экспериментальных и теоретических резонансных спектров в макромолекулах полиацетилена [14].

Важная особенность полисопряженных систем, которую необходимо иметь в виду как при нахождении кинетических констант эlimинирования [11], так и для сопряжения в продуктах реакции, заключается в сильной связи между их электронными и конформационными свойствами [15]. Так, условием полного  $\pi$ -сопряжения в полиенах с транс-геометрией является плоская структура их углеродного скелета. Любые отклонения от этой идеальной геометрии (конформационные дефекты), обусловленные вращениями фрагментов цепи вокруг квазиодинарных углерод-углеродных связей, изгибом самой плоскости молекулы, звеньев в цис-конформации и т. п., приводят к уменьшению степени сопряжения. В результате изменяются оптические и колебательные свойства сопряженных молекул, в частности повышается энергия низшего  $\pi-\pi^*$ -перехода и частоты колебаний кратных углерод-углеродных связей [10, 14]. Фактически реальные (дефектные) полиены проявляют такие же оптические свойства, как идеальные (бездефектные) полиены уменьшенной длины цепи. Другими словами, физически значимой величиной оказывается эффективная длина сопряжения полиена, а не само число сопряженных двойных связей в нем.

Одним из модельных подходов к изучению статистики полисопряженной конформационно неупорядоченной цепи состоит в предположении о том, что дефекты полностью обрывают сопряжение и, как следствие, разбивают исходную структуру на ряд электронненезависимых (в рамках  $\pi$ -электронных методов) сегментов или «субмолекул» с непрерывным сопряжением [14–16]. В случае вращательных дефектов это означает, что допустимые значения торсионного угла  $\varphi=0, \pm\pi/2$ . Энергия, необходимая для образования дефекта, предполагается не зависящей от положения дефекта в цепи и от самой длины цепи. Такая модель «сильного беспорядка» успешно применялась для интерпретации резонансных раман-спектров полиацетилена [14], а также для описания перехода клубок — стержень полидацетилена в растворе [16]. Учет корреляции дефектов — как короткодействующих (стрических), так и дальнодействующих (эффективное кулоновское притяжение) — приводит лишь к незначительным поправкам к картине независимых дефектов [15, 16]. Отметим, что альтернативный подход к расчету статистики реальной полисопряженной цепи основывается на персистентном механизме гибкости полимера (модель «слабого беспорядка») [17].

Таким образом, РПД, формирующееся при реакции элиминирования в виниловых или винилиденовых полимерах, модулируется распределением дефектов в полиеновых сегментах. Покажем, как из РПД, полученного из решения кинетических уравнений, можно перейти к РДС или длинам субмолекул в рамках модели «сильного беспорядка». Предварительно заметим, что скорость конформационных перестроек в находящихся в растворе цепях макромолекул при не слишком низких температурах гораздо больше характерных скоростей химических превращений в них. Поэтому естественно считать, что при каждой конверсии формируется равновесное распределение конформаций цепей.

Рассмотрим полиен, содержащий  $l$  двойных связей ( $l$ -ен), ограниченный с обеих сторон  $sp^3$ -атомами углерода. В таком  $l$ -ене имеется  $l-1$  внутренних одинарных связей С—С, каждая из которых с вероятностью  $\mu$  может находиться в дефектном состоянии (когда плоскости соседних двойных связей перпендикулярны) и с вероятностью  $1-\mu$  — в невозмущенном состоянии (соседние двойные связи компланарны). Вероятность  $\mu$  связана со свободной энергией образования дефекта  $f$  соотношением  $\mu = \left(1 + \frac{1}{2} \exp(\beta f)\right)^{-1}$ , где  $\beta = 1/k_B T$ , а коэффициент  $1/2$  возник из-за

двукратной вырожденности состояний с  $\phi = \pm\pi/2$ . Будем считать, что дефекты не коррелируют между собой. Тогда для среднего числа  $S_{n,l}$  субмолекул длины  $n$  в  $l$ -ене имеем

$$S_{n,l} = \mu^2 (1-\mu)^{n-1} (l-n-1) + 2\mu (1-\mu)^{n-1}, \quad 1 \leq n < l \\ S_{l,l} = (1-\mu)^{l-1} \quad (1)$$

Первое слагаемое в правой части формулы (1) соответствует субмолекулам, находящимся внутри  $l$ -ена, а второе — по его краям.

РДС полимера задается концентрациями (вероятностями)  $S_n$  субмолекул различных длин  $n \geq 1$  в нем, которые находятся по формуле

$$S_n = \sum_{l=n}^{\infty} S_{n,l} P_l, \quad n \geq 1, \quad (2)$$

где распределение вероятностей  $P_l$   $l$ -енов в полимере [12] определяет его РПД. Подставляя выражения (1) в формулу (2), получим

$$S_n = (1-\mu)^{n-1} \left[ P_n + \mu \sum_{l=1}^{\infty} P_{l+n} (2 + (l-1)\mu) \right], \quad (3)$$

после чего легко вычисляется средняя длина сопряжения

$$\langle n \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} n S_n / \sum_{n=1}^{\infty} S_n \quad (4)$$

Поскольку количество двойных связей в полимере не зависит от числа дефектов

$$\sum_{n=1}^{\infty} n S_n = \sum_{l=1}^{\infty} l P_l = 2 \sum_{l=1}^{\infty} l \{AC_lB\} = \xi/2, \quad (5)$$

где  $\xi = 1 - 2\{A\}$  — конверсия исходных звеньев.

Формулы (2)–(5) использованы ниже для численного расчета РДС в продуктах элиминирования при разных значениях КЭ. Вычисления РПД проводили по уравнениям (11)–(13) из работы [12]. Для дальнодействующего КЭ кинетические константы находили по выражениям (2), (46) и (9) из работы [11], а скорость затухания КЭ с ростом  $l$  меняли подбором параметра  $\beta^* = |\beta| \gamma^*$  [11]. Для качественного моделиро-

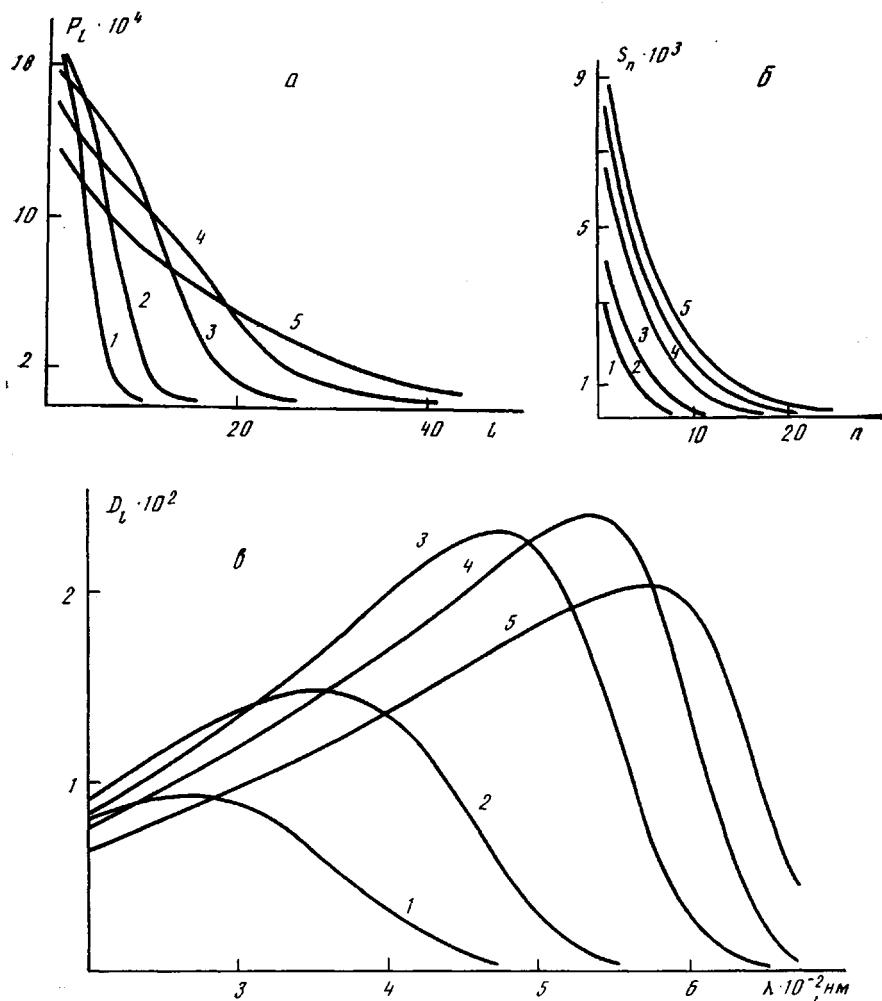


Рис. 1а, б, в

вания спектров УФ-поглощения полимеров с сопряженными блоками использовали допущение о том, что каждая субмолекула длиной  $n$  поглощает свет только своей характеристической энергии  $\varepsilon_n$ , равной энергии низшего  $\pi-\pi^*$ -перехода. Силу осциллятора последнего полагали пропорциональной  $2n+1$  на основании данных квантовохимических исследований [18]. В рамках таких допущений оптическая плотность поглощения субмолекул с концентрацией  $S_n$  пропорциональна величине  $D_n = (2n+1)S_n$ . Связь энергии возбуждения  $\varepsilon_n$  с длиной сопряжения  $n$  определяли по зависимости  $\varepsilon_n = 1,67 + 9,02/n$  (эВ) [19].

На рис. 1–3 приведены характерные результаты численных расчетов строения продуктов реакций элиминирования при разной степени ненасыщенности полимера  $\xi$ . Случай КЭ первого порядка ( $m=1$ ) проиллюстрирован на рис. 1, а дальнодействующий КЭ ( $m>1$ ) – на рис. 2. Видно, что функция поглощения  $D_n$  при малых конверсиях убывает с длиной волны  $\lambda$  поглощаемого света, но по мере роста  $\xi$  переходит в кривую с широким максимумом. Такая динамика рассчитанных спектров поглощения имеет место при любом масштабе КЭ, причем характер этих спектров мало чувствителен к конкретным значениям кинетических констант. Последние влияют лишь на интервал конверсий, при которых кривая поглощения становится немонотонной. В этом смысле экспериментально наблюдаемые спектры поглощения могут оказаться малоинформативными для идентификации механизма реакции элиминирования.

Напротив, присутствие дефектов существенно сказывается на результатах расчета. Так, из рис. 1, г, 2, г и 3 видно, что как положение макси-

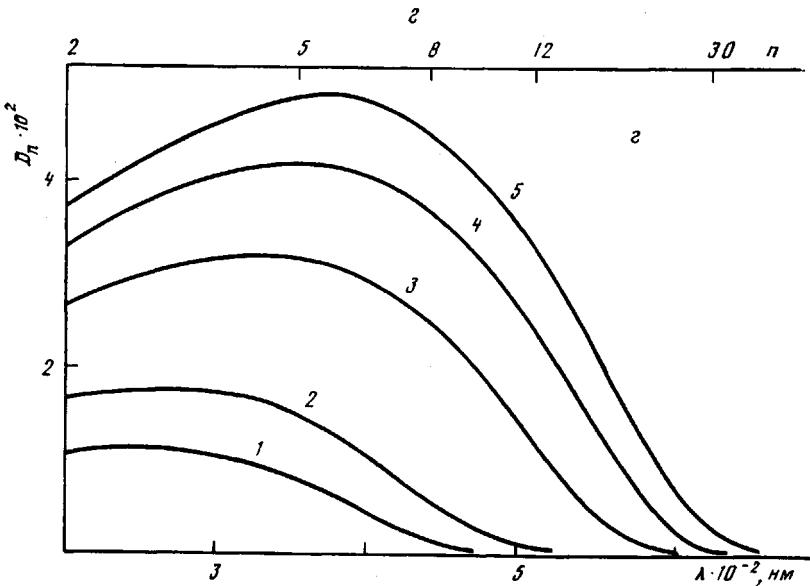


Рис. 1. Распределение полиенов по длинам  $l$  (РПД) (а), распределение полиенов по длинам сопряжения  $n$  (РДС) при  $\mu=0,1$  (б), оптическая плотность поглощения как функция длины волны  $\lambda$ , рассчитанная при РПД (в) и РДС (г). Расчет проведен при конверсиях 4 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 70% (5) для случая КЭ первого порядка ( $k_t=500$ ,  $t \geq 1$ )

мума поглощения  $D_n$ , так и средняя длина сопряжения  $\langle n \rangle$  при увеличении вероятности образования дефекта  $\mu$  практически перестают зависеть от конверсии, в отличие от средней длины полиенов  $\langle l \rangle$ . При этом распределение субмолекул по длинам все в большей степени зависит от  $\mu$  и соответственно менее чувствительно к РПД, определяемому кинетическими закономерностями реакции. В асимптотическом пределе  $\mu \langle l \rangle \gg 1$ , когда полная концентрация полиенов значительно уступает концентрации субмолекул, для РДС имеем

$$S_n = \mu^2 (1-\mu)^{n-1} \xi / 2, \quad \langle n \rangle = \mu^{-1}, \quad (6)$$

т. е. РДС вообще не зависит от РПД. Хотя такая асимптотика в реальных системах, по-видимому, недостижима, она иллюстрирует рост влияния электронно-конформационных взаимодействий в полиенах на оптические свойства полимеров при увеличении степени их ненасыщенности.

Рис. 4 показывает влияние КЭ и конформационных дефектов на вид кривой  $\xi(\tau)$ ,  $S$ -образный характер которой демонстрирует автоускорение реакции в определенной области конверсий. Здесь  $\tau$  — безразмерное время, конкретная связь которого со временем реакции  $t$  зависит от кинетического порядка по основному агенту, участвующему в элиминировании, и его концентрации  $x$ . Для первого порядка по щелочи [20]

$$d\tau/dt = k_0 x, \quad (7)$$

где  $k_0$  — константа скорости образования изолированной двойной связи. В случае замкнутой системы, когда образование каждого моля двойных связей при элиминировании сопровождается исчезновением одного моля щелочи,  $x = x_0 - c_0 \xi$ , где  $x_0$  и  $c_0$  — исходные мольные концентрации щелочи и полимера. При мономолекулярных механизмах элиминирования в уравнении (7) следует положить  $x=1$ .

Перейдем теперь к анализу и интерпретации известных экспериментальных данных. Применимость рассматриваемого кинетического подхода [12] для этой цели базируется на пренебрежении возможным влиянием структурных дефектов в исходных макромолекулах на селективность «размещения» в них образующихся полиенов. Для случая щелочного дегидрохлорирования ПВХ отсутствие этого влияния подтверждают эксперименты по озонолизу и ГПХ продуктов реакции [6].

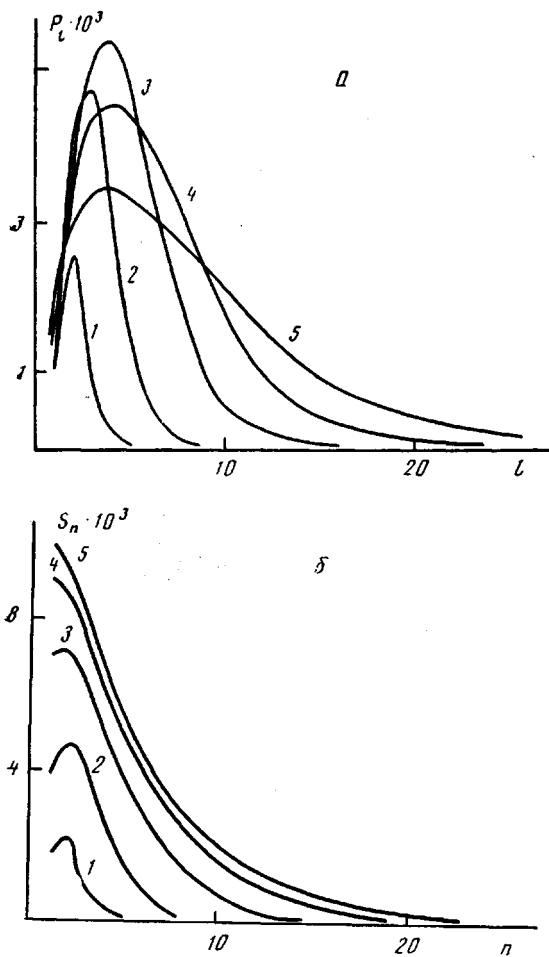


Рис. 2а, б

В ряде работ [5–7, 21–23] изучали спектры УФ-поглощения дегидрохлорированного ПВХ. При этом получали два характерных типа спектров. Первый представляет собой совокупность перекрывающихся пиков, интенсивность которых убывает с длиной волны поглощенного света. Такие спектры наблюдали при эlimинировании HCl до  $\xi=10\text{--}15\%$  в растворе ТГФ в присутствии KOH [5, 6]. Спектр типа I получали также при термическом дегидрохлорировании как твердого, так и растворенного в различных растворителях (исключая ДМФА) ПВХ [21–23]. Спектр второго типа существенно отличается от первого, так как он обнаруживает присутствие более длинных полиенов. Он дает одну широкую полосу с отсутствием тонкой структуры, причем максимум интенсивности лежит в районе длин волн  $\lambda=450\text{--}500$  нм или длин сопряжения  $n=8\text{--}12$ . Эта картина наблюдалась при глубоком превращении ( $\xi\approx50\%$ ) ПВХ в растворах ТГФ и ДМФА под действием щелочей [7]. Спектр характерен также для термического дегидрохлорирования ПВХ в растворе ДМФА [6, 20].

К сожалению, крайне ограниченное число данных по динамике спектров поглощения, особенно при высоких конверсиях, не дает возможности количественной их интерпретации. Тем не менее проведенное нами сопоставление измеренных в различных работах спектров поглощения дегидрохлорированного ПВХ позволяет заключить, что в отсутствие причин, вызывающих обрыв растущих полиенов (например, сшивание цепей уже на ранней стадии термического эlimинирования HCl [3, 23]) с ростом конверсии происходит постепенный переход спектра I в спектр II. Для ПВХ, дегидрохлорированного в растворе при участии щелочи, такое изменение

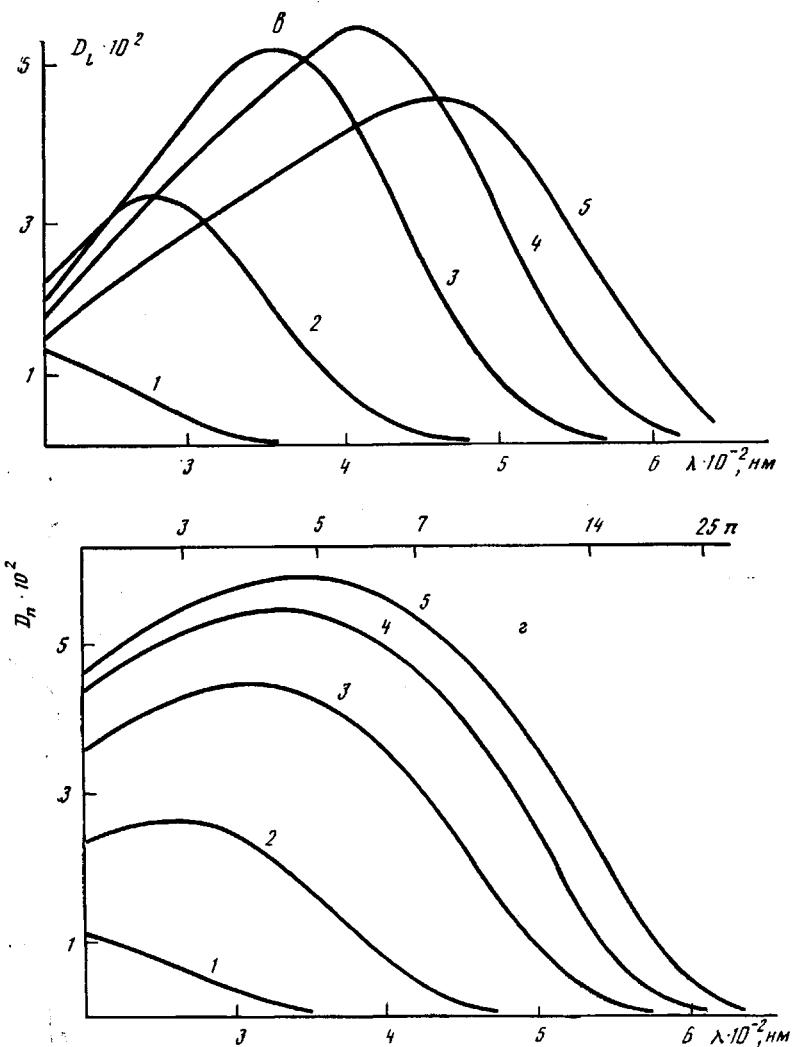


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для дальнодействующего КЭ, параметры которого приведены на рис. 3 в работе [11]

нение вида спектра происходит, вероятно, при  $\xi \geq 10\%$ . Что касается дальнейшей эволюции спектра типа II, то некоторые имеющиеся данные [6, 21] свидетельствуют о приблизительно равномерном повышении интенсивности поглощения на всех присутствующих в спектре частотах. Указанные качественные экспериментальные закономерности совпадают с полученными выше расчетными зависимостями (функции  $D_n(\xi)$ , рис. 1, 2).

Наличие стадии автоускорения реакции дегидрохлорирования отмечено в работах [5, 6]. Авторы работы [7] обнаружили, что замена растворителя ТГФ на ДМФА приводит к увеличению скорости реакции в среднем в 1,8 раза и формированию более длинных полисопряженных последовательностей к одному и тому же моменту времени. Если же сравнивать РДС полимера, взятого в обоих случаях при одинаковой или близких конверсиях, то соответствующие наборы длин сопряжения близки. Указанные факты легко объяснить, если предположить, что замена растворителя увеличивает все кинетические константы элиминирования симбатным образом, не влияя на масштаб и величину КЭ. При этом относительные значения кинетических констант, определяющие РПД и РДС полимера при фиксированной конверсии, не меняются. Иная ситуация возникает при замене KOH на KOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> [7], когда может измениться механизм элиминирования и тем самым масштаб и величина КЭ [11].

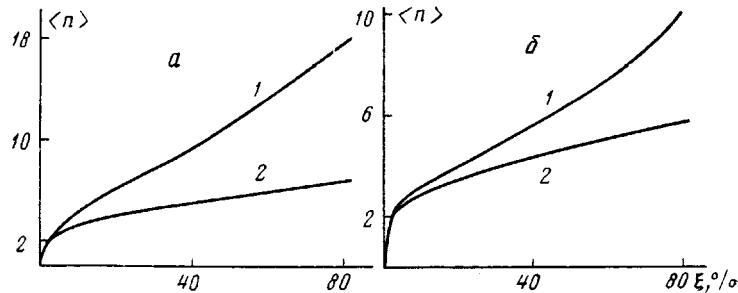


Рис. 3

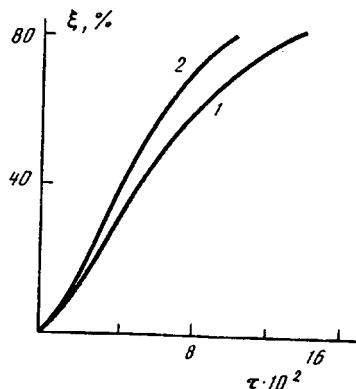


Рис. 4

Рис. 3. Изменение средней длины сопряжения в ходе реакции для КЭ первого порядка, соответствующего рис. 1 (а), и дальнодействующего КЭ (рис. 3 из работы [11]) (б) при  $\mu=0$  (1) и  $0,1$  (2)

Рис. 4. Кинетическая кривая реакции эlimинирования для дальнодействующего КЭ, соответствующего рис. 3 из работы [11], при  $\mu=0$  (1) и  $0,1$  (2)

До сих пор при анализе закономерностей реакций элиминирования не учитывали возможного физического и химического взаимодействия между ненасыщенными фрагментами цепей в растворах полисопряженных полимеров. Физическое взаимодействие приводит к образованию ассоциатов (физических гелей) и постепенной потере растворимости полимера [24]. В частности, при химическом дегидрохлорировании ПВХ продукт осаждается из раствора при  $\xi \geq 15\%$  [5–7]. Гидроксилирование подобных продуктов дает снова растворимый полимер примерно той же молекулярной массы, что и до реакции [25]. Наличие агрегатов типа мицелл обнаружено недавно экспериментально в растворах трансполиацетиленовых цепей, привитых к полибутидиену [26].

Достаточно сильные полиен-полиеновые взаимодействия могут затруднить локальные конформационные движения в них и поэтому индуцировать красный сдвиг полос поглощения в спектре. Иллюстрацией этого может служить то, что даже после выпадения полимера из раствора при  $\xi \geq 20\%$  в химически дегидрохлорированном продукте происходит возрастание длин сопряжения полиенов [7]. На языке рассмотренной выше модели дефектов «замораживание» конформационных перестроек отражается в эффективном уменьшении вероятности  $\mu$ , начиная с некоторой конверсии. Если бы в системе существовали хорошо определенные неупорядоченная и упорядоченная области со своими характерными значениями  $\mu_u$  и  $\mu_d$  соответственно ( $\mu_u > \mu_d$ ), то полный спектр полимера имел бы бимодальный вид. Именно такая картина наблюдается в УФ- и рамановских спектрах ориентированного полиацетилена, имеющего кристаллические и аморфные участки [14].

Другая ситуация возникает в растворе или аморфном полимере, где присутствуют только небольшие локально упорядоченные области (домены) различных размеров, что обусловливает целый спектр значений  $\mu$ , причем среднее значение  $\mu$  в доменах незначительно отличается от величины этой вероятности в других областях полимера. Абсорбционные или резонансные раман-спектры в этом случае должны характеризоваться одной достаточно широкой полосой, что подтверждают экспериментальные исследования [14, 26–28]. Заметим, что обнаруженное в работе [7] за-

метное уменьшение скорости щелочного дегидрохлорирования при  $\xi > 10\%$  также может быть связано с образованием полиеновых ассоциатов, препятствующих проникновению щелочи в зону реакции.

Если взаимодействие полиенов сопровождается их спшиванием, то происходит уменьшение относительной доли, прежде всего наиболее длинных полисопряженных сегментов. Это типично для термического отщепления HCl из ПВХ [3, 22], но при глубоких конверсиях ( $\xi > 50\%$ ) возможно и для щелочного дегидрохлорирования [7].

Получение растворимых полисопряженных систем путем химической модификации виниловых или винилиденовых цепей обладает важными достоинствами по сравнению с синтезом их на основе так называемых растворимых форм поликаетилена [8, 26, 28]. Во-первых, это простота реализации процесса, а, во-вторых, его гибкость, которая заключается в возможности управления масштабом и величиной КЭ и, как следствие, видом формирующегося РДС за счет подбора условий проведения реакции (температура, тип растворителя и щелочного агента, концентрация полимера в растворе и т. д.).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Каргин В. А. Химия полисопряженных систем. М., 1972. 272 с.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М., 1988. 342 с.
3. Минскер К. С., Федосеева Г. Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., 1979. 272 с.
4. Kise H. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20, № 11. P. 3189.
5. Shindo Y., Hirai T. // Makromolek. Chem. 1972. B. 155, № 4. S. 1.
6. Wirsén A., Flodin P. // J. Appl. Polymer Sci. 1978. V. 22, № 11. P. 3039.
7. Bowles H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F., Paton M. R. // Makromolek. Chem. 1985. B. 186, № 4. S. 695, 707.
8. Baker G. L., Bates F. S. // J. phys. C3. 1983. T. 44. P. 41.
9. Baughman R. H., Shacklette L. W. // Synthetic Metals. 1987. V. 17. № 1-3. P. 173.
10. Surjan P. R., Kuzmany H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, № 4. P. 2615.
11. Малахов А. О., Брун Е. Б. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32, № 9. С. 1976.
12. Брун Е. Б., Малахов А. О. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32, № 9. С. 1956.
13. Braun D., Sonderhof D. // Polymer Bull. 1985. V. 14, № 1. P. 39.
14. Kuzmany H. // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57, № 2. P. 235.
15. Stratt R. M., Smithline S. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79, № 8. P. 3928.
16. Schweizer K. S. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, № 7. P. 4481.
17. Soos Z. G., Schweizer K. S. // Chem. Phys. Letters. 1987. V. 139, № 2. P. 196.
18. Soos Z. G., Ramasesha S. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29, № 10. P. 5410.
19. Kohler B. E. // Springer Series in Solid-State Sci. 1985. № 63. P. 100.
20. Ostensson B., Flodin P. // J. Macromolec. Sci. A. 1978. V. 12, № 2. P. 249.
21. Bengough W. I., Varma I. K. // Europ. Polymer J. 1966. V. 2, № 2. P. 61.
22. Owen E. D., Pasha I., Moayyedi F. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25, № 10. P. 2331.
23. Abbas K. B., Laurence R. L. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13, № 8. P. 1889.
24. Берлин А. А. // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 11. С. 2429.
25. Wirsén A., Flodin P. // J. Appl. Polymer Sci. 1979. V. 23, № 7. P. 2005.
26. Dorsinville R., Tubino R., Krimchansky S., Alfano R. R., Birman J. L., Bolognesi A., Destri S., Castallani M., Porzio W. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32, № 6. P. 3377.
27. Kuzmany H., Knoll P. // Springer Series in Solid-State Sci. 1985. № 63. P. 114.
28. Aldissi M., Hou M., Farrell J. // Synthetic Metals. 1987. V. 17, № 1-3. P. 229.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт  
хлорной промышленности

Поступила в редакцию  
02.08.89

A. O. Malakhov, Ye. B. Brun

#### FORMATION OF POLYCONJUGATED SEGMENTS IN POLYMER CHAINS IN ELIMINATION REACTIONS

##### Summary

The length distributions of polyenes formed in the process of elimination of low-molecular compounds from vinyl polymers chains are calculated using the kinetic approach proposed by authors earlier. Using the submolecules conception the modification of these distributions related with the conformational disordering of polyconjugated segments is analysed. The obtained results are applied to interpretation of experimental data on chemical dehydrochlorination of PVC.