

УДК 541.64:543.943

## ТЕРМОЛИЗ И ОКИСЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИВИНИЛЕНОВ

© 1994 г. Г. В. Леплянин, В. Н. Салимгареева, Н. С. Санникова, А. Н. Чувыров,  
Ю. А. Лебедев, В. В. Шерешовец, Н. М. Коротаева

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук  
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 10.01.94 г.

Исследована устойчивость поливиниленов, синтезированных дегидрохлорированием ПВХ в условиях межфазного катализа, к воздействию высоких температур и окислителей (кислорода, воздуха, озона). Показано, что стойкость к этим факторам определяется надмолекулярной структурой поливиниленов. Образцы, имеющие высокую плотность (1.30 - 1.35 г/см<sup>3</sup>), не окисляются кислородом воздуха, слабо окисляются озоном, дегидрируются при более высоких температурах, чем продукты с низкой плотностью (1.15 - 1.20 г/см<sup>3</sup>), что определяется степенью упорядочения их структуры.

Химические свойства полиацетиленов определяются условиями синтеза: природой используемой каталитической системы [1, 2], природой и вязкостью растворителя [3], морфологией и надмолекулярной структурой полимера [4 - 6]. Влияние этих факторов на термические и окислительные характеристики полиацетиленов, получаемых полимеризацией ацетилена, исследовалось достаточно широко. Работы же, посвященные изучению свойств полиенов, получаемых дегидрохлорированием ПВХ и его сополимеров в различных условиях, нами не обнаружено.

Настоящая работа посвящена изучению термолиза и окисления кристаллических полиацетиленов, синтезируемых дегидрохлорированием ПВХ в условиях межфазного катализа [7].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дегидрохлорирование ПВХ осуществляли водным раствором едкого кали в присутствии катализаторов фазового переноса по методике [7]. Продукты полного дегидрохлорирования ПВХ представляли собой полиацетилен различной надмолекулярной структуры, определяемой условиями синтеза. Аморфный полимер получали при дегидрохлорировании в растворителях, смешивающихся с водой, кристаллический – в растворе нитробензола. Продукты неполного превращения ПВХ представляли собой сополимер ацетилена с винилхлоридом.

Термообработку проводили в кварцевой трубке в вакууме (остаточное давление ~10<sup>-3</sup> мм рт. ст.). Нагревание до определенной температуры осуществляли со скоростью 1.5 град/мин, прогревание при этой температуре проводили в течение 4 ч. При графитизации полиацетилена температуру поднимали со скоростью 2.5 град/мин, выдерживали продукт при 1500 - 1700 К в течение 16 ч. Загрузку и выгрузку образцов проводили в

атмосфере инертного газа (аргона). Степень дегидрохлорирования и дегидрирования контролировали элементным анализом.

Удельное электрическое сопротивление измеряли четырехзондовым методом в ячейках с электродами из нержавеющей стали с помощью автоматического моста переменного тока Е7-8 на частоте 1 кГц при комнатной температуре. Конструкция измерительных ячеек позволяла получать таблетки полиацетилена толщиной 50 - 300 мкм. Электросопротивление пленок измеряли комбинированным четырехзондовым и двухзондовым (для определения сквозного электросопротивления) методами.

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2 (CuK<sub>α</sub>-излучение).

Для окисления использовали кислород воздуха, синглетный кислород, озон. Кислород воздуха осушали над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Синглетный кислород получали при разложении озонида трифенилfosфита. Навеску полимера (0.1 - 0.3 г) помещали в раствор озонида трифенилfosфита (6 ммоль) в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и смесь перемешивали при 223 - 243 К в течение 10 ч. Окисленные образцы отфильтровывали, промывали этанолом и сушили в вакууме при 323 - 333 К до постоянной массы. Все операции проводили в атмосфере аргона, растворители перед использованием продували аргоном. Озон получали с помощью озонатора, описанного в работе [8], дающего возможность получать озон-кислородную смесь с концентрацией озона 1 - 2 об. %. Эту смесь пропускали при комнатной температуре со скоростью 2 - 5 л/ч через трубку (размерами 7 × 0.5 см), заполненную полиацетиленом.

Структуру полимера определяли с помощью поляризационно-оптической микроскопии. Количественная оценка кристалличности методом

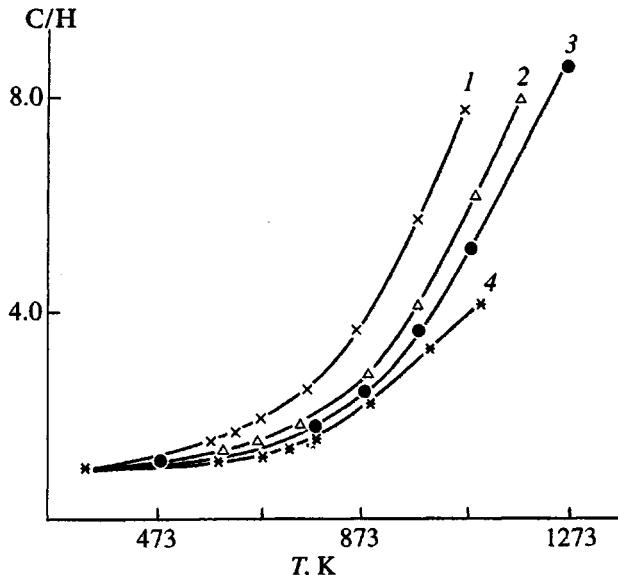


Рис. 1. Зависимость от температуры отжига атомного отношения С/Н в образцах полиацетилена кристаллической (1, 3), смешанной (2) и аморфной структур (4). Плотность кристаллического полимера 1.15 (1) и 1.35 г/см<sup>3</sup> (3).

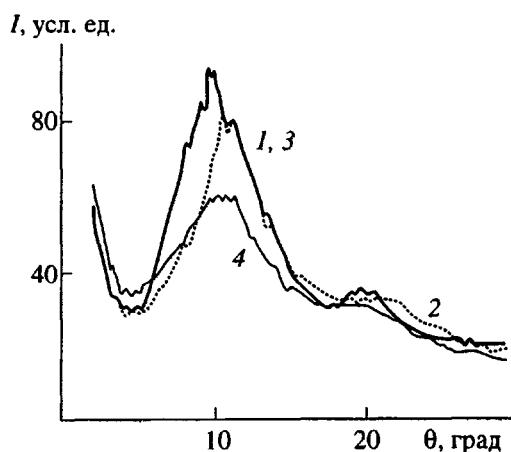


Рис. 2. Дифрактограммы образцов полиацетилена кристаллической (1, 3), смешанной (2) и аморфной структур (4). Плотность кристаллического полимера 1.15 (1) и 1.35 г/см<sup>3</sup> (3).

рентгеновской дифракции затруднена из-за невозможности получения в описываемых условиях полиацетилена "чистой" аморфной структуры. Продукт аморфной структуры, получаемый дегидрохлорированием ПВХ в ТГФ или циклогексане, содержит небольшие примеси кристаллической формы.

Полимер, получаемый при дегидрохлорировании ПВХ в растворе нитробензола водным раствором гидроокиси калия в присутствии катализатора – триэтилбензиламмонийхлорида, представляет собой полиацетилен кристаллической

формы; аморфная составляющая присутствует в виде примеси [7].

Полиацетилен имеет низкую термоустойчивость. Уже при 520 К начинается дегидрирование, приводящее через ряд промежуточных структур к полностью карбонизованным образцам (1500 - 1700 К). Чем выше кристалличность, тем легче протекает процесс дегидрирования. Из зависимостей отношений С/Н, характеризующих степень потери водорода, от температуры (рис. 1) видно, что кристаллический полиацетилен (кривая 1) дегидрируется с большей скоростью, чем менее кристаллический (кривая 2). Полимер с аморфной структурой дегидрируется при более высоких температурах (кривая 4) и полностью карбонизуется лишь при температуре выше 2300 К. Способность полиацетилена кристаллической структуры к элиминированию водорода зависит, как оказалось, от плотности упаковки кристаллов, косвенно характеризуемой пикнометрической плотностью. Плотность синтезируемого полимера зависит от концентрации раствора KOH, используемого в качестве дегидрохлорирующего агента при дегидрохлорировании ПВХ. При применении раствора высокой концентрации (50%) образуется полимер с плотностью  $d = 1.15 - 1.20 \text{ г/см}^3$ , более низкой концентрации (20 - 30%) – с  $d = 1.30 - 1.35 \text{ г/см}^3$ . Полимер с высокой плотностью выделяет водород менее эффективно: кривая, характеризующая зависимость потери водорода от температуры для полиацетилена с плотностью 1.35 г/см<sup>3</sup> лежит ниже кривой для образца с плотностью 1.15 г/см<sup>3</sup> (кривые 1 и 3 соответственно). Наблюдается заметная разница в рентгенограммах кристаллических и аморфных образцов (рис. 2, кривые 1, 3 и 4), характеризуемая почти двукратным превышением интенсивности пика при  $2\theta = 20^\circ - 25^\circ$  в кристаллическом полиацетилене по сравнению с аморфным. Дифрактограммы кристаллических образцов с различной пикнометрической плотностью, как оказалось, не отличаются друг от друга: положение пиков, их интенсивности идентичны (рис. 2, кривые 1 и 3). Из этих данных следует, что рентгеновские плотности таких образцов одинаковы.

Разница в плотности, определяемой рентгеновским и пикнометрическим методами, наблюдается, как известно [9], в углеродных материалах и объясняется содержанием замкнутых пор и дефектностью структуры. Объем микропор  $\Pi$  определяется по формуле [10]

$$\Pi = 100 \left( 1 - \frac{d_r}{d_p} \right),$$

где  $d_r$  – плотность по гелию,  $d_p$  – рентгеновская плотность. Из формулы следует, что при одинаковой рентгеновской плотности пористость меньше в образцах с высокой пикнометрической плотностью.

Повышенная термоустойчивость полиацетилен с высокой плотностью, вероятно, обусловлена ограничением диффузии водорода в "совершенных" плотных упаковках, а также образованием устойчивых связей типа водородных между  $\pi$ -электронами одной молекулы и H-атомами другой. Расстояние между осями макромолекул в кристаллах полиацетилен, оцененное ранее по данным электронографии и структурных исследований [11], подтверждает это предположение. Оно равно 3.4 Å, т.е. на 0.2 Å меньше, чем вычисленное из ван-дер-ваальсовых радиусов атомов углерода и водорода, и указывает на наличие межцепного взаимодействия. Полная карбонизация полиацетилен независимо от его надмолекулярной структуры ведет к получению углеродных материалов.

В рамках настоящей работы был изучен также термолиз продуктов неполного дегидрохлорирования ПВХ, представляющих собой сополимер винилхлорида с ацетиленом молярного состава 1 : 1. Этот процесс включает последовательно протекающие реакции термического дегидрохлорирования и термического дегидрирования. Конечным продуктом термолиза сополимера при 1500 К является поликристаллический графит, имеющий после термообработки при 2300 К и выше высокоориентированную текстуру. Согласно данным рентгенограмм, величина кристаллитов в нем составляет  $\sim 10^4 - 10^5$  Å, а межслоевое расстояние 3.35 Å. Удельное электрическое сопротивление поликристаллического графита, полученного при 1500 - 1700 К, равно  $\sim 10$  Ом см, а при 2300 К и выше  $- 10^{-2}$  Ом см.

Наряду с поликристаллическим графитом при 1500 К на поверхности раздела полимер-стенка реакционной трубы образуется плотная блестящая пироуглеродная пленка толщиной 20 - 100 мкм, состоящая из азимутально разупорядоченных графитоподобных слоев, расположенных параллельно друг другу с межслоевым расстоянием  $d_{002} \sim 3.49$  Å, что позволяет отнести ее по структуре к квазидвумерному графиту. При температурах выше 1500 К происходит структурная перестройка пленки, приводящая к совершенствованию графитоподобных областей и их укладки. Межслоевое расстояние при этом уменьшается и при 2500 К становится равным 3.43 Å. Такая пленка отличается высокой анизотропией оптических и электрических свойств. Из рис. 3, на котором представлены температурные зависимости электросопротивления пленок вдоль и поперек ее слоев, видно, что анизотропия достигает  $10^5$  и практически не зависит от температуры измерений в интервале 100 - 1000 К. (Анизотропия электропроводности в чистом графите составляет  $10^3$  при значениях проводимости вдоль двумерных слоев  $0.5 \times 10$  Ом<sup>-1</sup>/см [12].)

Более высокое значение анизотропии проводимости в пленке по сравнению с трехмерным

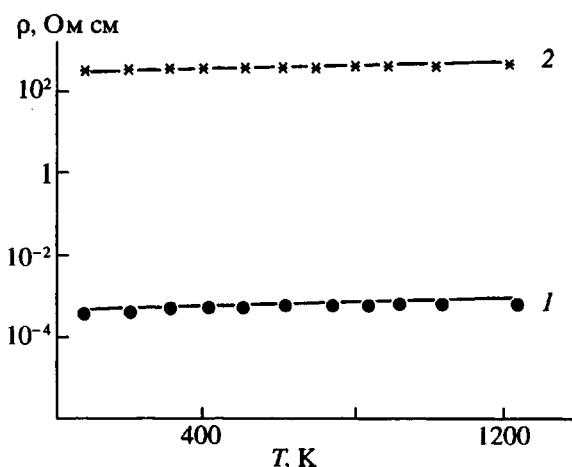


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электрического сопротивления пироуглеродной пленки вдоль ее поверхности (1) и поперек нее (2).

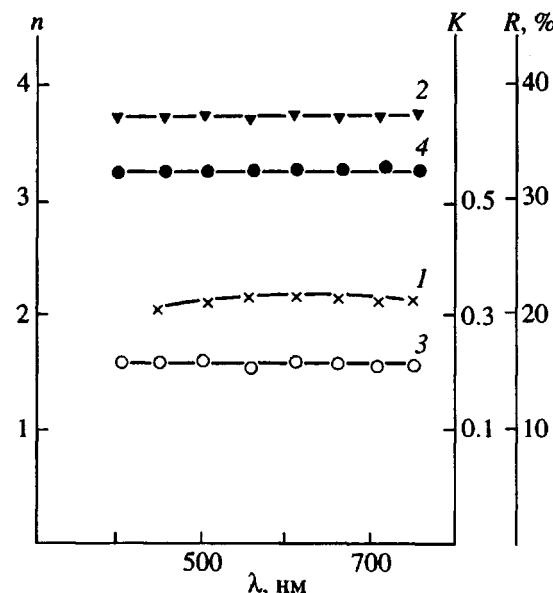


Рис. 4. Зависимости коэффициента поглощения  $K$  (1), коэффициента преломления  $n$  (2, 3) и коэффициента отражения  $R$  (4) пироуглеродной пленки от длины волны: 1 – коэффициент поглощения вдоль поверхности пленки; 2 – коэффициент преломления вдоль поверхности пленки; 3 – коэффициент преломления поперек поверхности пленки;  $K_{\perp} = 0$ .

графитом объясняется тем, что расстояние между слоями в последнем составляет  $\sim 3.35$  Å, в то время как в пироуглеродной пленке  $\geq 3.43$  Å, что приводит к уменьшению проводимости поперек слоев до  $10^{-2}$  Ом<sup>-1</sup>/см (1500 К). Анизотропия оптических свойств проявляется в большом различии значений коэффициентов поглощения и коэффициентов преломления пленки вдоль ее по-



Рис. 5. Кинетические кривые окисления кислородом воздуха аморфного (1) и кристаллического полиацетилена с  $d = 1.15$  (2) и  $1.35 \text{ г/см}^3$  (3).

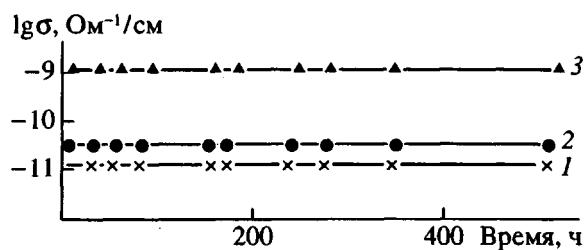


Рис. 6. Зависимость электропроводности от продолжительности хранения на воздухе образцов кристаллического полиацетилена, недопированных (1) и допированных йодом (2, 3); содержание йода 2 (2) и 17 мас. % (3).

верхности и поперек нее, как это видно из рис. 4. Коэффициенты не меняются во всем диапазоне длин волн видимой области света. Постоянством значений в диапазоне длин волн 400 - 800 нм характеризуется и коэффициент отражения, составляющий 33% (рис. 4, кривая 4).

Таким образом, термолиз поливиниленов и структура продуктов определяются условиями

#### Результаты воздействия озона на полиацетилен

Образец	Синтез в растворителях	$d, \text{ г/см}^3$	Воздействие озона	
			горение*	увеличение массы**
Аморфный + мелкокристаллический	ТГФ	0.78	+	-
		0.76	+	-
		0.76	+	-
	Диоксан	1.15	+	-
		1.20	+	-
		1.35	Нет	5%
Совершенные кристаллы	Нитробензол			

\* Вспыхивает сразу при подведении озона.

\*\* После пропускания озона через полимер в течение 5 ч.

синтеза первичных полисопряженных макромолекул, образуемой при этом надмолекулярной структурой и плотностью упаковки кристаллов.

Структура поливиниленов влияет и на их устойчивость к воздействию окислителей - кислорода воздуха, синглетного кислорода и озона. Аморфный полиацетилен реагирует с кислородом воздуха более интенсивно, чем кристаллический (рис. 5). Прирост веса аморфного полимера за счет присоединения кислорода воздуха за 24 ч достигает 2.3%, в то время как кристаллический - 0.6%. Способность полиацетилена кристаллической структуры к окислению зависит от плотности. Образец, имеющий пикнометрическую плотность 1.15 - 1.20  $\text{г/см}^3$ , хотя и медленней, чем аморфный, но взаимодействует с кислородом воздуха. В озон-кислородной смеси он, как и аморфный, начинает гореть (таблица), в то время как полиацетилен кристаллической модификации с плотностью 1.30 - 1.35  $\text{г/см}^3$  не взаимодействует ни с кислородом воздуха (рис. 5, кривая 3), ни с синглетным кислородом (не происходит увеличения массы образца и содержания кислорода в нем при окислении в интервале 223 - 243 К). С озоном этот полимер реагирует весьма слабо, изменение массы незначительное. Аналогично ведут себя и сополимеры винилхлорида с ацетиленом. Плотные упаковки кристаллических областей в образце делают их устойчивыми к воздействию окислителей: они не горят в озоне и не меняют массы в атмосфере кислорода воздуха и озон-кислородной смеси. Вероятно, окисление контролируется диффузией кислорода, озона в образец; в образцах полимера с высокой плотностью такая диффузия затруднена.

Устойчивость полиацетилена к кислороду воздуха определяет стабильность его электрофизических свойств. Образцы при длительном хранении на воздухе сохраняют постоянные значения удельной электропроводности. Это характерно как для допированных йодом, так и недопированных образцов (рис. 6).

Таким образом, продукты дегидрохлорирования ПВХ, отличающиеся в зависимости от условий синтеза надмолекулярной структурой, кристаллическостью, содержанием микропор и в конечном счете плотностью упаковки кристаллических областей в образце, различаются и по химическим свойствам. Образцы, характеризующиеся высокой плотностью (1.30 - 1.35  $\text{г/см}^3$ ), более стойки к воздействию температуры и окислителей.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Fosong, Zhao Xiaojiang, Wang Tanying, Cao Jong, Qian Renyuen // Chin. J. Appl. Chem. 1985. V. 2. № 3. P. 74.
2. Jipo Yang, Fosong Wang // Polym. Commun. 1985. № 6. P. 460.

3. Naarmann H. // *Synth. Met.* 1987. V. 17. № 1 - 3. P. 223.
4. Кобрянский В.М. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 1. С. 7.
5. Kobryanskii V.M. // *Mater. Sci.* 1991. V. 27. № 1. P. 21.
6. Yang X.Z., Chien J.C.W. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1985. V. 23. № 3. P. 859.
7. Леплянин Г.В., Салимгареева В.Н., Санникова Н.С., Чувыров А.Н., Лебедев Ю.А., Валякова Ф.Г. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1291.
8. Вендило В., Емельянов Ю., Филиппов Ю. // Завод. лаб. 1959. № 25. С. 1401.
9. Вяткин С.Е., Деев А.Н., Нагорный В.Г., Островский В.С., Сигареев А.М., Соккер Г.А. // Ядерный графит. М.: Атомиздат, 1967. С. 56.
10. Loch L., Austin A. Proc. 1st. and 2nd Conf. Carbon. N.Y.; London: Pergamon Press, 1956. P. 65.
11. Chuvyrov A.N., Leplyanin G.V., Kornilov V.M., Lebedev Yu.A., Mochalov A.A., Ladenkova I.M. // Sov. Phys. JETP. 1986. V. 63. № 1. P. 158.
12. Котосонов А.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1984. Т. 86. № 3. С. 995.

## Thermolysis and Oxidation of Crystalline Polyvinylenes

G. V. Leplyanin, V. N. Salimgareeva, N. S. Sannikova, A. N. Chuvyrov,  
Yu. A. Lebedev, V. V. Shereshovets, and N. M. Korotaeva

*Institute of Organic Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

**Abstract** – The stability of polyvinylenes, prepared by dehydrochlorination of PVC under conditions of phase-transfer catalysis, towards high temperatures and oxidants (oxygen, air, and ozone) was studied. The stability towards these factors is determined by supramolecular structure of the polyvinylenes. The samples of high density (1.30 - 1.35 g/cm<sup>3</sup>) are not oxidized by air oxygen and weakly oxidized by ozone, and are dehydrogenated at higher temperatures than low-density (1.15 - 1.20 g/cm<sup>3</sup>) products. The different stabilities of the samples are determined by the degree of ordering of their structure.