

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

III. ОКИСЛЕНИЕ, ХЛОРИРОВАНИЕ, ГИДРИРОВАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Н. Ф. НОСКОВА и И. М. РОСТОМЯН

Приводятся данные по кинетике окисления, хлорирования, гидрирования и термической стабильности полимеров ацетиленов, полученных в различных условиях полимеризации. Подбирая условия полимеризации, можно получить полимеры стойкие к окислению и сохраняющие неизменными электрические свойства в течение долгого времени.

В ходе систематических работ по созданию полупроводниковых полимерных материалов на основе ацетиленов и его производных нами было установлено, что ацетилен на катализаторе $\text{Al(изо-C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4$, в зависимости от условий полимеризации, образует полимеры, отличающиеся друг от друга как химическими, так и физическими свойствами.

Так, полимер, полученный в толуоле при -60° , обладает довольно хорошими показателями проводимости и сохраняет последние в течение длительного времени, в то время как полиацетилен, полученный в гептане при $+60^\circ$, очень быстро окисляется, теряя при этом свои самые ценные качества: резко ухудшается электропроводность и утрачиваются парамагнитные свойства. По легкости окисления и хлорирования свойства полимера, полученного в *n*-гептане, соответствуют полиацетилену, описанному в ряде работ [1—2]. Полиацетилен же, имеющий высокую стойкость по отношению к окислению и большую стабильность электрических свойств в течение длительного времени хранения, в литературе не описан.

В настоящей работе были изучены химические свойства полиацетиленов, полученных в различных условиях полимеризации, с целью найти в дальнейшем связь между условиями полимеризации и химическими и физическими свойствами полимеров.

Приводятся данные по кинетике окисления, хлорирования, гидрирования и термической стабильности образцов полиацетиленов, полученных в различных условиях, а также предлагается метод получения стабильного к окислению полимера с полупроводниковыми свойствами путем дегидрохлорирования хлорированного полиацетиленов.

Экспериментальная часть

Получение образцов полиацетиленов (ПА) описано в предыдущих сообщениях [3].

Окисление и термостабильность ПА изучали в изотермических условиях, на пружинных весах Мак-Бена. Навеску ПА (0,0126 г) по-

мещали в чашечку, которую подвешивали на конец кварцевой пружины. За процессами окисления или разложения полимера следили по изменению длины кварцевой пружины (катетометром КМ-6). Предварительно для данной пружины при различных температурах (+50, +100, +150, +200 и +250°) были сняты градуировочные кривые: показание катетометра — навеска.

Окисление проводили в токе кислорода со скоростью подачи 500 мл/мин, а термическое разложение — в атмосфере гелия. В последнем случае образец ПА выдерживали при заданной температуре в течение 2—3 часов.

Для хлорирования употребляли полимер сразу после окончания полимеризации. Полимер (1—2 г) промывали четыреххлористым углеродом в атмосфере гелия, переносили в трехтубусную колбу с мешалкой, добавляли 70 мл CCl_4 и вели хлорирование при комнатной температуре. По ходу хлорирования отбирали пробы полимера через 10, 20, 30 минут, 1, 3 и 6 часов после начала реакции.

Анализ на содержание хлора в полимере проводили по видоизмененному методу Шенигера [4] с предварительным сжиганием пробы, завернутой в беззолый фильтр, на никелевой проволочке в атмосфере кислорода.

Гидрирование мелкорастертого порошка ПА в виде суспензии с водой вели в каталитической „утке“, закрепленной на качалке (600—800 кач./мин). В качестве катализаторов были испробованы Pd/CaCO_3 (5% Pd) и скелетный Ni . Методика гидрирования ПА не отличалась от таковой гидрирования растворимых непредельных соединений.

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 показано изменение веса при окислении образцов ПА, полученных при —60° в различных растворителях. При 50° в течение трех часов практически не наблюдается окисления образцов ПА, полученных в толуоле и хлорбензоле, а ПА, синтезированный в гептане, медленно окисляется, начиная с 80-ой минуты. При 100° скорость присоединения кислорода к хлорбензолному и гептановому образцам ПА резко возрастает (кривые 5 и 6), причем окисление с большой скоростью шло в первые 40—60 минут, а затем проходило очень медленно. К ПА, полученному в гептане (кривая 6), присоединилось 0,25 моля кислорода на моль ацетилен. Толуольный же образец при этой температуре не окисляется; при 100° даже в течение 10 часов не происходило присоединения кислорода.

При 150° гептановый образец ПА горит в токе кислорода; хлорбензолный в первые минуты очень бурно присоединяет кислород, но уже с десятой минуты начинает преобладать окислительная деструкция полимера (кривая 8). При 150° толуольный ПА также окисляется, но более медленно (кривая (7)).

Таким образом, скорость окисления полиацетилена различна в зависимости от условий получения полимера. Скорость присоединения кислорода падает в ряду ПА: гептановый > хлорбензольный > толуольный.

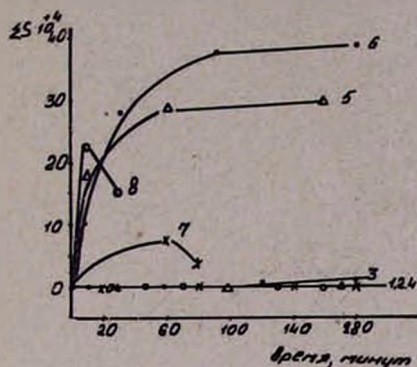


Рис. 1. Кинетика окисления образцов полиацетилена, полученных при -60° на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4=4,7$; при 50° : 1—в толуоле (x); 2—хлорбензоле (Δ); 3—гептане ($\odot$); при 100° : 4—в толуоле ($\odot$), 5—хлорбензоле, 6—гептане при 150° , 7—в толуоле, 8—хлорбензоле.

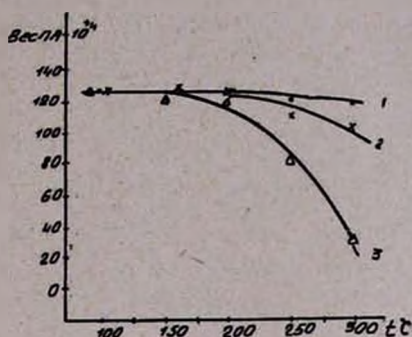


Рис. 2. Зависимость термической стабильности полиацетиленов от температуры, полученных в: 1—толуоле, 2—хлорбензоле, 3—гептане. Температура полимеризации -60° , $\text{Al/Ti}=4,7$, вес исходного полимера 0,0126 г.

Толуольный образец ПА оказался и самым термостабильным из всех проверенных нами (рис. 2). Так, при 300° в атмосфере гелия он теряет в весе только 6% против 19% для хлорбензольного и 76% гептанового образца.

Влияние условий, при которых был приготовлен полиацетилен (прежде всего температура и растворитель), сказывается и на другом свойстве ПА—присоединении хлора.

На рисунке 3 представлены кинетические кривые хлорирования полиацетилена. Полимер, полученный в толуоле при $+60^{\circ}$, хлорируется быстрее, чем полученный в гептане. Так, за первые 10 минут реакции к толуольному образцу присоединяется 94,0%, а к гептановому—61,5% хлора от общего его количества, присоединенного за 6 часов. При хлорировании образцов, полученных при -60° , скорость присоединения хлора практически одинакова для гептанового и толуольного образцов, и значительно меньше, чем для образцов, синтезированных при $+60^{\circ}$.

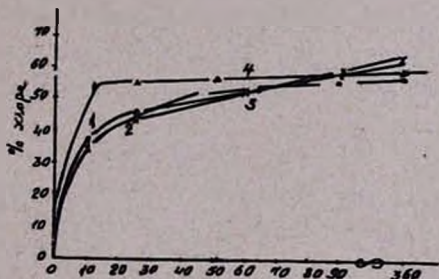


Рис. 3. Кинетика хлорирования полиацетиленов, полученных на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{--TiCl}_4$, $\text{Al/Ti}=3,5$ при температуре полимеризации -60° : 1—в гептане, 2—толуоле; при $+60^{\circ}$: 3—гептане, 4—толуоле.

Свойства полученного хлорполиацетилена, такие как растворимость, способность к дегидрохлорированию и др. также зависят от первоначальных условий получения ПА.

В таблице 1 приведены данные по элементарному составу хлорполиацетилена. Содержание хлора в образцах ПА, синтезированных при -60° , выше, чем синтезированных при $+60^\circ$. Следует отметить, что хлорполимеры, полученные хлорированием низкотемпературных образцов, имеют совершенно белый цвет, высокотемпературные—светложелтую окраску.

Таблица 1

Условия полимеризации ацетилена*		Содержание, %			
растворитель	температура	Cl	C	H	O
Гептан	$+60$	57,99	32,30	3,36	6,36
	-60	65,17	27,28	3,27	4,28
Хлорбензол	$+60$	61,29	29,96	3,14	5,61
	-60	65,19	28,19	3,14	3,38
Толуол	$+60$	59,45	31,90	2,95	5,66
	-60	66,25	30,13	3,12	0,50

* Молярное соотношение $Al/Ti=3,5$.

Результаты изучения растворимости хлорированного полиацетилена в ксилоле и дихлорэтано показаны в таблице 2.

Как в ксилоле, так и в дихлорэтано хлорированный толуольный образец почти не растворяется (растворимость $<4\%$); несколько большей растворимостью обладает хлорбензолый образец (10—22%) и уже значительной—гептановый, особенно при 135° , в ксилоле (47%).

Таблица 2

Условия полимеризации ацетилена*		% растворимого хлорполимера в			
растворитель	температура	ксилоле при		дихлорэтано при	
		20°	135°	20°	84°
Гептан	$+60$	12,0	47,0	2,5	2,5
	-60	0	0	0	0
Хлорбензол	$+60$	10	12	0	16,6
	-60	20	22	1,2	1,2
Толуол	$+60$	0	0	0	2,1
	-60	2,8	2,8	2,6	4,0

* Молярное соотношение $Al/Ti=3,5$.

Эти данные противоречат данным Кренцеля с сотрудниками [9], из которых следует, что растворимость хлорированного полиацетилена уменьшается при увеличении в исходном полимере кислорода. По-

следнее авторы связывают со сшивкой полимера при окислении. В исследованных нами образцах, как следует из таблицы 1, наименьшее содержание кислорода было в малорастворимых толуольных образцах, наибольшее — в гептановых. Следовательно, плохую растворимость ряда образцов хлорполиацетилена нельзя однозначно связать с содержанием кислорода в них.

Зависимость свойств хлорполиацетилена от условий получения ПА особенно наглядно проявилась при изучении отщепления от них хлористого водорода при кипячении в диметилформамиде. Нерастворимые толуольные образцы хлорполимера легко отщепляют 32—40% хлора, превращаясь в черный полимер.

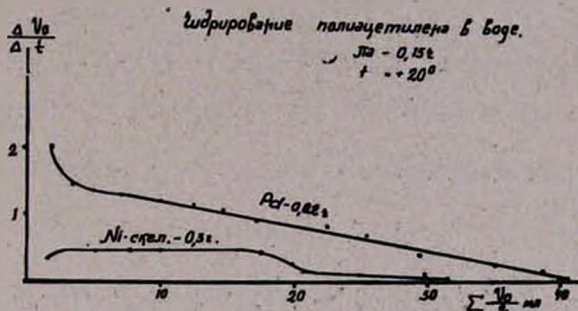


Рис. 4. Гидрирование полиацетилена, полученного в *н*-гептане при $+60^\circ$, $\text{Al/Ti} = 4,7$. Условия: навеска полимера 0,15 г, температура гидрирования $+20^\circ$, Pd/CaCO_3 (5% Pd) — 1 г, Ni-скелетный — 0,3 г.

Дегидрохлорированный хлорполиацетилен, так же, как и исходный полиацетилен, показывает узкий сигнал ЭПР, характерный для неспаренных, делокализованных по цепи сопряжения электронов. Концентрация неспаренных электронов равна $1,9 \cdot 10^{18}$ спин/г. Дегидрохлорированный хлорполиацетилен обладает электропроводностью $10^{-9} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ и подчиняется экспоненциальному закону зависимости проводимости от температуры, характерному для полупроводников. Полимер совершенно не подвергается окислению в токе кислорода при $100\text{—}200^\circ$, представляет большой практический интерес.

Исследование его свойств, а также условий его получения (различные методы дегидрохлорирования, его кинетика и др.) продолжается.

На рисунке 4 приведены кинетические кривые гидрирования ПА, полученного при $+60^\circ$ на $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 : \text{TiCl}_4$ в гептане. Характер кинетических кривых на палладиевом и никелевом катализаторах различен — гидрирование в присутствии Pd/CaCO_3 идет со скоростью, близкой к первому порядку, в присутствии же скелетного Ni первая половина гидрирования имеет нулевой порядок по неопредельному соединению. Количество присоединенного водорода — 32—36 мл, вместо 126 мл H_2 , из расчета на полное гидрирование $\text{CH}=\text{CH}$ связи.

т. е. присоединялось только 0,25—0,27 молей водорода на моль C_2H_2 . Замена воды при гидрировании на другие растворители (спирт, гептан), повышение температуры и количества катализатора повысило скорость реакции, но общее количество поглощенного водорода не изменилось.

Гидрирование хлорбензольных и толуольных образцов протекает с еще меньшей скоростью; количество поглощенного водорода хлорбензольным образцом составило 0,17, а толуольным—0,09 молей на моль C_2H_2 .

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 1 VIII 1966

ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ:

III. ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՕՔՍԻԴԱՑՈՒՄ, ՔԼՈՐՈՒՄ, ՀԻԴՐՈՒՄ ԵՎ ԹԵՐՄԻԿ ՔԱՅՔԱՅՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒՆԱԶՅԱՆ, Ն. Յ. ՆՈՍԿՈՎԱ և Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է $Al(իզո-C_4H_9)_3-TiCl_4$ կատալիզատորի ներկայությամբ տարբեր պայմաններում (շերմաստիճանի և լուծիչի) ստացված պոլիացետիլենների օքսիդացման, քլորման, հիդրման և թերմիկ քայքայման կինետիկան:

Ստացված տվյալները ցույց են տալիս, որ պոլիացետիլենների ստացման պայմանների և հատկությունների միջև գոյություն ունի սերտ կապ:

Ընտրելով պոլիմերացման պայմանները, կարելի է ստանալ որոշակի հատկությամբ պոլիմեր: Այսպես, օրինակ, ն-հեպտանում $+60^\circ$ -ում ստացված պոլիացետիլենն օդում արագ օքսիդանում է, կորցնելով իր էլեկտրահաղորդականությունը և պարամագնիսային հատկությունները, մինչդեռ տոլուոլում, -60° -ում ստացված պոլիմերն ընդունակ չէ օքսիդացման և օդում մնալիս չի փոփոխում իր էլեկտրական հատկությունները:

Ստացման պայմաններից կախված փոխվում են նաև պոլիացետիլենների քլորման արագությունը, միացած քլորի քանակը և նրանց դեհիդրոքլորման ընդունակությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Hatano, Shu. Kambara, J. Polym. Sci., 51, 26 (1961).
F. Beck, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68, 558 (1964).
2. А. А. Берлин, Химия и техн. полимеров № 7—8, 139 (1960); Хим. промышл. 12, 23 (1962); А. А. Берлин, Р. М. Асеева, Г. И. Коляев, Е. Л. Франкевич, ДАН СССР, 144, 1042 (1962); Ф. М. Насиров, Б. А. Кренцель, Б. Э. Давыдов, Изв. АН СССР, ОХН, 1965, 1009; G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, Rend. accad. nazl. Lincei, VIII, 25, 3 (1958); M. L. Green, M. Nehma, J. Wilkinson, Chem. and Ind., 1960, 1136.
3. Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, В. Г. Григорян, Г. А. Чухаджян, Высокомол. соед., 8, 1524 (1966); Г. А. Чухаджян, Н. Ф. Носкова, И. М. Ростомян, Н. Г. Карапетян, Арм. хим. ж., 19, 747 (1966).
4. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, И. А. Николаева, ЖАХ, 14, 4, 472 (1959).