

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ
 ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА И
 ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
 ПОЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

Всесоюзный научно-исследовательский проектный институт полимерных продуктов

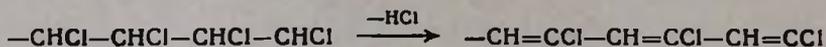
Поступило 18 VII 1968

Изучено дегидрохлорирование хлорированного полиацетилена (ХПА) кипящим диметилформамидом (ДМФА) и LiCl в ДМФА при 100°. Независимо от продолжительности процесса дегидрохлорирование ХПА протекает избирательно и останавливается на стадии образования поливинилхлорида.

Изучены химические и электрические свойства дегидрохлорированных образцов. Найдена зависимость между свойствами полимеров и степенью их ненасыщенности.

Рис. 6, табл. 1, библиографические ссылки 9.

Ранее нами было показано [1], что полиацетилен в мягких условиях легко хлорируется, присоединяя в зависимости от условий реакции различное количество хлора. Представлялось интересным синтезировать на основе хлорированного полиацетилена поливинилхлорид (ПВХ) отщеплением хлористого водорода от полимера.



Последний, благодаря наличию в молекуле атомов хлора у двойной связи, должен обладать рядом ценных свойств по сравнению с поливиниленом, а именно, большой инертностью по отношению к кислороду, высокой термической стойкостью и хорошими показателями проводимости.

Известный в литературе способ построения поливинилхлоридной цепи заключается в отщеплении хлористого водорода от поливинилиденхлорида амилатом натрия [2] и амидом натрия в жидком аммиаке [3].

Целью настоящей работы явилось изучение условий дегидрохлорирования хлорированного полиацетилена и свойств полученных полимеров в зависимости от степени их ненасыщенности.

Экспериментальная часть

Исходные образцы ХПА готовились хлорированием полиацетилена, полученного на катализаторе $AlR_3 : TiCl_4$ при температуре -70° [4]. В отличие от образцов, полученных при более высоких темпера-

турах, он менее способен к окислению [1] и является более подходящим объектом для получения воспроизводимых результатов. Хлорирование проводили в четыреххлористом углероде до присоединения 73—75% хлора, что, примерно, соответствует теоретически рассчитанному количеству хлора на одну двойную связь. Дегидрохлорирование ХПА производилось в кипящем диметилформамиде (ДМФА) и смесью ДМФА + LiCl [5] при 100° в колбе с обратным холодильником и мешалкой в атмосфере инертного газа. На 1 г полимера ХПА бралось 52,8 г ДМФА, а в случае дегидрохлорирования смесью ДМФА + LiCl — еще и 4 г LiCl.

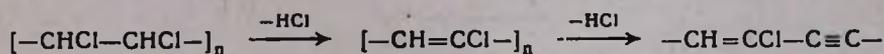
Полимер выделяли фильтрованием, промывали этиловым спиртом, дистиллированной водой, снова спиртом и высушивали в вакууме.

Термическая стабильность дегидрохлорированных образцов изучалась на кварцевых пружинных весах в атмосфере гелия. Способность к окислению изучалась на той же установке в атмосфере кислорода. Электрические свойства образцов ПВХ (удельное объемное сопротивление ρ_v , энергия активации проводимости ΔE) определялись на образцах полимера в виде дисков диаметром 13—20 мм и толщиной 0,5—0,75 мм, спрессованных при 150 кг/см²; ИК спектры образцов снимались из таблетированных с KBr образцов или в вазелиновом масле.

Обсуждение результатов

Как видно из рисунка 1 (кривая 1), содержание хлора снижается резко в первые 5 часов, составляя 30% против 73% в исходном ХПА. При дальнейшем нагревании от 5 до 10 часов происходит дальнейшее, более медленное снижение процента связанного хлора до 20.

Если принять, что полиацетилен имеет структуру линейного поливинилена, то рассчитанное количество хлора в ХПА должно составить 55—56%, что соответствует полимеру, полученному между 2 и 3 часами обработки ХПА в ДМФА. Нагревание полимера свыше 3 часов приводит к более глубокому отщеплению хлористого водорода с образованием тройных связей в полимерной цепи.



Количество связанного хлора при использовании смеси ДМФА + LiCl (рис. 1, кривая 2) в течение первых 2,5 часов снижается от 73 до 55—57%, что соответствует теоретическому количеству хлора в $-\text{CCl}=\text{C}-$ структуре. При дальнейшем нагревании до 10 часов уменьшения содержания хлора в полимере практически не наблюдается. Таким образом, дегидрохлорирование при помощи смеси ДМФА + LiCl при 100°, в отличие от реакции с кипящим ДМФА, протекает весьма селективно и останавливается на стадии образования ПВХ.

В ИК спектрах полимеров (рис. 2) по мере отщепления хлористого водорода от ХПА постепенно уменьшается сильная полоса валентного колебания —C—Cl связи 720 см^{-1} [6], достигая минимального значения в полимере, подвергнутом 10-часовому дегидрохлорированию (содержащем 25% хлора против 73% в исходном). Одновременно постепенно уменьшаются скелетные колебания C—C связей углеродной цепи в исходном полимере, характеризуемые 960, 1184 и 1266 см^{-1} , и последние полностью исчезают при 10-часовом режиме дегидрохлорирования. Взамен этого в спектре появляется характерная полоса валентного колебания хлорвинильной группы в области 1664 см^{-1} . Последняя, по всей вероятности, имеет *транс*-конфигурацию, поскольку, как было ранее показано на модельных соединениях, *цис*-хлорвинильная группа имеет характерную частоту 1653 см^{-1} , а *транс* — 1662 см^{-1} [7]. Подтверждением последнего является наличие поглощения в области 840 см^{-1} , отвечающего неплоским деформационным колебаниям *СН-транс*-формы группировок —CCl=CH— [8].

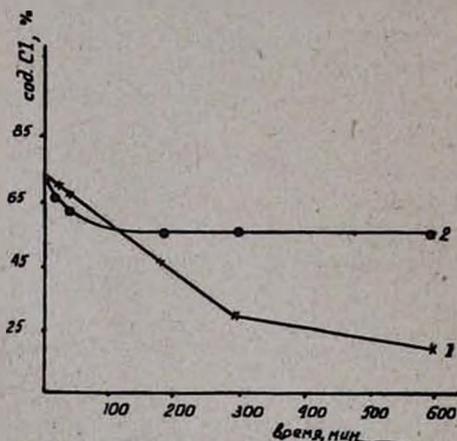


Рис. 1. Дегидрохлорирование ХПА: 1 — ДМФА; 2 — $\text{LiCl} + \text{ДМФА}$.

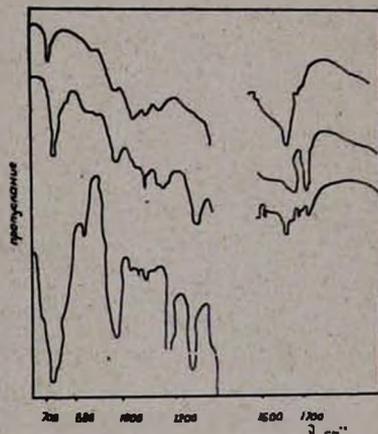


Рис. 2. ИК спектры полимеров: а — исходный образец; б — после трех и после десятичасового дегидрохлорирования в ДМФА при 150° .

На более глубоких стадиях дегидрохлорирования с появлением тройных связей и, в особенности, участков сопряжения тройной связи с хлорвинильной в полимере вместо 1664 см^{-1} появляется широкая полоса поглощения в области 1650 см^{-1} , относимая к колебаниям в группировках типа $\text{—C}\equiv\text{C—CH=CCl—}$ [9].

Свойства полимера — окисляемость, термостабильность, электропроводность — изучались на образцах, полученных на различных стадиях дегидрохлорирования, чтобы иметь возможность проследить за ходом изменения свойств полимеров в зависимости от степени дегидрохлорирования.

На рисунке 3 для сравнения приведены кинетические кривые термической деструкции дегидрохлорированных образцов, содержащих различное количество хлора. Полимер, содержащий наибольшее количество хлора (69%), по сравнению с другими образцами заметно уменьшается в весе при нагревании. Потеря в весе образцов постепенно уменьшается при переходе к другим исходным образцам, менее богатым хлором. Полимер, полученный при 10-часовом режиме дегидрохлорирования в кипящем ДМФА и содержащий 20% хлора, практически не подвергается термодеструкции.

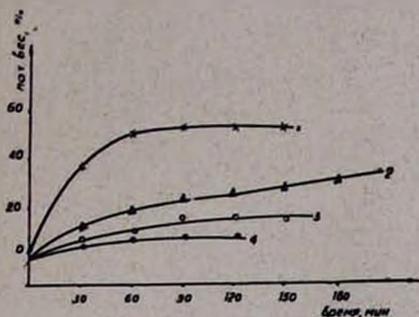


Рис. 3. Термодеструкция (250°) образцов дегидрохлорированных в ДМФА: 1 — 10 мин; 2 — 3 часа; 3 — 5 часов; 4 — 10 часов.

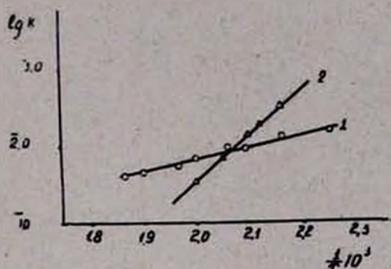


Рис. 4. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ термодеструкции: 1 — поливинилхлорида; 2 — [9].

Интересно отметить, что ход кинетических кривых для всех образцов одинаков. После первого этапа бурного разложения наблюдается уменьшение скорости деструкции и „стабилизация“ полимеров.

Дальнейшее нагревание образцов ХПА сопровождается отщеплением хлористого водорода.

Для образца, по элементарному анализу близкого к структуре $(-\text{CH}=\text{CCl}-)$, была рассчитана эффективная энергия активации термораспада в интервале 170—250°. Расчеты производились для начального периода термодеструкции. На рисунке 4 приведена зависимость $\lg K$ от $1/T$, по которой из уравнения Аррениуса $K = K_0 e^{-1/RT}$ рассчитана энергия активации процесса. Она оказалась весьма низкой — 9,2 ккал/моль. На этом же рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для поливинилхлорида, полученного дегидрохлорированием поливинилиденхлорида [9].

Низкое значение энергии активации отщепления хлористого водорода (9,2 ккал/моль), по сравнению с 31,3 ккал/моль [9], по всей вероятности, обусловлено различиями, связанными с различными объектами исследования.

На рисунке 5 показаны кривые окисления различных образцов поливинилхлорида (ПВХ) в токе кислорода при 150°. В отличие от хода кинетических кривых термодеструкции, здесь наблюдается обратный ход. Образцы ХПА, подвергнутые дегидрохлорированию в течение 10 часов и содержащие малое количество хлора, легко под-

вергаются окислительной деструкции. Бурная деструкция обусловлена наличием в молекуле большого количества сопряженных двойных связей и, в особенности, тройных связей, способных к окислению и легкому расщеплению образовавшихся кислородсодержащих соединений.

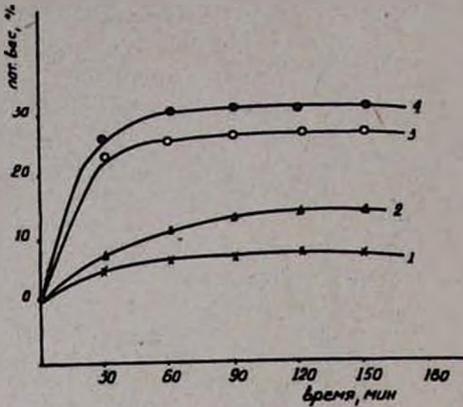


Рис. 5. Окисление образцов ПВХ (150°) в атмосфере O_2 . Обозначения как на рисунке 3.

дегидрохлорирования приводит к увеличению электропроводности; электрическое сопротивление при этом уменьшается от $1 \cdot 10^{12}$ ом·см для исходного образца, до $1,7 \cdot 10^9$ ом·см для образца, подвергнутого дегидрохлорированию в течение 10 часов.

Таблица
Зависимость электрических свойств полимеров ХПА от продолжительности дегидрохлорирования

№№ п/п	Продолжительность дегидрохлорирования ХПА, часы	Интервал температур, °С	ρ_{20} (ом·см)	ΔE (эВ)
1	до	20—150	$1 \cdot 10^{12}$	—
2	3	20—150	$1,1 \cdot 10^{11}$	—
3	5	20—150	$5,2 \cdot 10^{10}$	1,3
4	10	20—150	$1,7 \cdot 10^9$	0,66

По мере отщепления хлористого водорода одновременно уменьшается энергия активации проводимости (рис. 6). Упомянутое изменение электрических свойств свидетельствует об образовании большого количества сопряженных участков при увеличении времени дегидрохлорирования образцов. Таким образом, независимо от количества связанного хлора, решающее значение в проводимости поли-

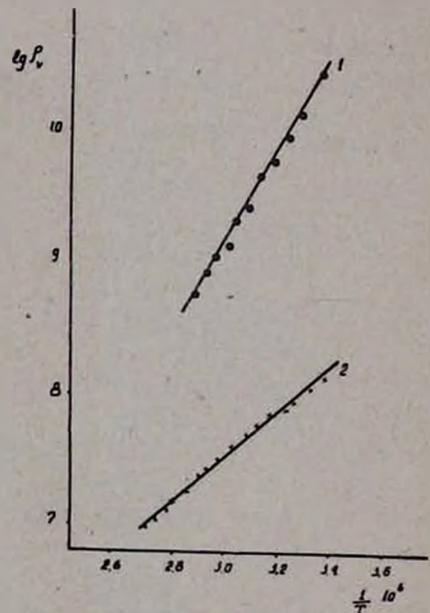


Рис. 6. Температурная зависимость ρ_0 дегидрохлорированных образцов ДМФА: 1 — 5 часов; 2 — 10 часов.

мера имеет наличие непрерывности в цепи сопряжения кратных связей. Действительно, образец № 4 (табл.) после трехчасового окисления характеризуется $\nu_{20} = 2 \cdot 10^{15}$ ом·см, что связано с исчезновением сопряжения в полимере за счет окисления кратных связей.

ՔԼՈՐԱԾ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ԴԵԶԻԴՐՈՔԼՈՐՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ
ԵՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄ

Գ. Ա. ԶՈՒԿԱԶՏԱՆ, Ի. Յ. ՆՈՍԿՈՎԱ, Ի. Մ. ՌՈՍՏՈՄՅԱՆ և ՅՈւ. Կ. ԿԱՐԱՎՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է քլորած պոլիացետիլենի դեհիդրոքլորման ռեակցիան՝ դիմեթիլֆորմամիդում և $\text{LiCl} +$ դիմեթիլֆորմամիդ խառնուրդում: Դեհիդրոքլորման աստիճանը խիստ կախված է օգտագործվող նուկլեոֆիլ ազենտի բնույթից:

Քլորած պոլիացետիլենի դեհիդրոքլորումը LiCl -ով դիմեթիլֆորմամիդում 100° -ում, անկախ պրոցեսի տեղութվումներից, ընթանում է ընտրողաբար և կանգ է առնում պոլիմիտիլքլորիդի առաջացման աստիճանում:

Ուսումնասիրվել են տարբեր քանակներով քլոր պարունակող նմուշների քիմիական և էլեկտրական հատկությունները: Գտնված է կապի գոյությունը պոլիմերների հատկությունների և նրանց չհագեցվածության աստիճանի միջև:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Գ. Ա. Կուխաձյան, Ն. Փ. Ոսկովա, Ի. Մ. Րոստոյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 21, 576 (1968).
2. Ա. Ա. Բերլին, Ք. Մ. Ասեևա, Յ. Գ. Ասեև, *Высокомол. соед.*, 7, 2507 (1965).
3. E. Tsuchida, G. Shih, J. Shinozawa, Shu. Kombara, *J. Pol. Sci.*, 2, 3347 (1964).
4. Գ. Ա. Կուխաձյան, Ն. Փ. Ոսկովա, Ի. Մ. Րոստոյան, Ն. Գ. Կարապետյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 733 (1966).
5. C. Sadron, J. Parrod, J. P. Roth, *C. r.*, 250, 2206 (1960).
6. C. D. Meokins, R. J. Moss, *J. Chem. Soc.*, (1959), 933; Л. Б. Беллами, *Инфракрасные спектры сложных молекул*, ИЛ, Москва, 1963, стр. 470.
7. Գ. Ա. Կուխաձյան, Յ. Օ. Աջանձյան, Լ. Գ. Մելոնյան, *Արմ. քիմ. ժ.*, 19, 597 (1966).
8. В. И. Касаточкин, А. А. Берлин, Э. С. Смуткина, Ю. Г. Асеев, Р. М. Асеева, Г. Б. Финкельштейн, *Изв. АН СССР, серия химич.*, 6, 1003 (1965).
9. Р. М. Асеева, А. А. Берлин, В. И. Касаточкин, Э. С. Смуткина, *Высокомол. соед.*, 8, 2171 (1966).