

УДК 678.743 : 542.944.6

© 1991 г.

ХИМИЧЕСКОЕ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Евсюков С. Е., Кудрявцев Ю. П., Коршак Ю. В.

Обзор посвящен методу дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров как способу получения полимеров с системой сопряженных кратных связей. Описаны различные дегидрогалогенирующие агенты, рассмотрены механизм, кинетика и структура продуктов реакции. Библиография — 159 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	764
II. Дегидрогалогенирование под действием щелочей	765
III. Дегидрогалогенирование под действием алкоголятов щелочных металлов	776
IV. Дегидрогалогенирование под действием аминов	778
V. Дегидрогалогенирование под действием диметилформамида	782
VI. Дегидрогалогенирование под действием комплексов N-замещенных амидов с солями металлов	784
VII. Дегидрогалогенирование под действием амидов щелочных металлов	789
VIII. Дегидрогалогенирование под действием 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундецена-7	790
IX. Некоторые другие дегидрогалогенирующие агенты	793

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция дегидрогалогенирования галогенсодержащих соединений детально изучена в органической химии [1] и широко применяется для синтеза ненасыщенных соединений [2].

В химии высокомолекулярных соединений большинство работ по изучению дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров проводилось ранее с целью поиска эффективных стабилизаторов для этих полимеров, главным образом — для поливинилхлорида (ПВХ), вследствие их низкой термо- и светостойкости. Термодеструкции ПВХ посвящен ряд обзоров [3—18].

Известно несколько способов дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров [3]. Однако термическое и фотодегидрогалогенирование, а также дегидрогалогенирование под действием рентгеновского и γ -излучений приводят к образованию сшитых продуктов с короткими последовательностями сопряженных кратных связей. Дегидрогалогенирование под действием химических агентов позволяет получать значительно более длинные участки сопряжения, особенно — в мягких условиях (при пониженных температурах).

В начале 60-х г. в научной литературе стали появляться работы, в которых целенаправленное дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров изучалось как метод получения полимеров, содержащих в основной цепи систему сопряженных кратных связей. К настоящему времени в этой области полимераналогичных превращений накоплен значительный экспериментальный опыт. Однако обзоры, посвященные химическому дегидрогалогенированию полимеров, в литературе отсутствуют. Поэтому

целью настоящего обзора является обобщение литературных данных по дегидрогалогенированию галогенсодержащих полимеров под действием различных химических агентов, рассмотрение структуры продуктов реакции, а также механизмов и кинетики протекающих процессов.

II. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ

Гидроксиды щелочных металлов, главным образом Na и K , широко применяются в качестве дегидрогалогенирующих агентов. Однако водные растворы NaOH и KOH эффективно реагируют с галогенсодержащими полимерами только при высоких температурах. Так, например, для полного дегидрохлорирования ПВХ водными растворами NaOH и KOH реакцию приходится проводить при $250\text{--}270^\circ\text{C}$ [19]. При таких температурах значительно увеличивается доля побочных реакций сшивки и окисления образующихся последовательностей сопряженных двойных связей. При более низких температурах реакция протекает крайне медленно. Так, при дегидрофторировании порошка поливинилиденфторида (ПВДФ) водным раствором NaOH при 90°C в течение 5 ч отщепление HF происходит только на 7,8% [20]. Аналогично протекали реакции с ПВХ [21] и с сополимером винилиденхлорида с винилхлоридом [22].

1. Дегидрогалогенирование в присутствии катализаторов межфазного переноса

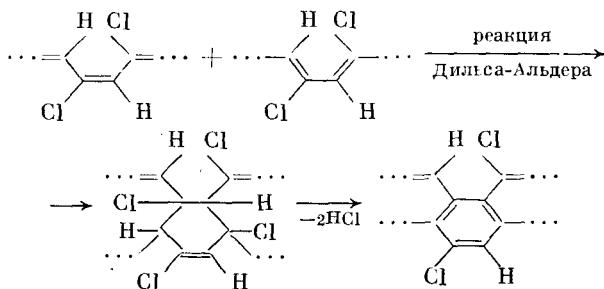
Существенно ускорить реакцию щелочного дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров позволило применение четвертичных галогенидов [20–27] и гидроксида [28] аммония и фосфония, а также краун-эфиров [20, 29] в качестве катализаторов межфазного переноса.

В ряде работ изучено дегидрогалогенирование ПВХ [21, 26, 27], поливинилиденхлорида (ПВДХ) [29], ПВДФ [20, 23, 25, 28] и сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом при содержании последнего 5–20% (саран) [22, 24]. Высокая степень превращения достигалась, в среднем, за 15–20 ч при температуре $60\text{--}100^\circ\text{C}$, хотя есть данные о проведении поверхностной модификации пленок ПВДФ [23, 25] и дегидрохлорирования ПВХ [21] и сарана [22] при комнатной температуре. Реакции проводились с порошками [20, 21, 24, 27, 28], пленками [20, 21, 23–26] и растворами [22] полимеров.

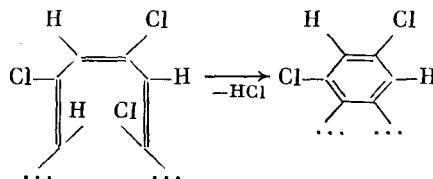
При дегидрохлорировании ПВХ в присутствии четвертичных галогенидов аммония или фосфония [21, 26] образуются окисляющиеся на воздухе продукты черного цвета, имеющие сопряженную полиеновую структуру типа *транс*-полиацетилена. По мере протекания реакции в ИК-спектрах продуктов появляются характерные полосы поглощения изолированных (1670 cm^{-1}) и сопряженных (1560 cm^{-1}) двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей, а также полоса поглощения при 580 cm^{-1} , приписываемая деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связей при *транс*-олефиновых связях [21].

При дегидрогалогенировании ПВДХ, сарана и ПВДФ в присутствии ониевых солей продуктами реакции являются черные порошки или пленки, имеющие галогензамещенную полиеновую структуру $-(\text{---CH}=\text{CH---})_n-$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ и устойчивые к окислению на воздухе [20, 24] в отличие от дегидрохлорированного ПВХ [21]. В ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1600 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям сопряженных двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей, а также появляются значительно менее интенсивные полосы в области 2170 cm^{-1} , приписываемые валентным колебаниям тройных $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей, которые могут образовываться в результате отщепления двух молекул галогенводорода от одного

винилиденового звена полимера [20, 22, 24, 29]. Кроме того, в ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования указанных полимеров отмечены полосы поглощения в области 865 и 3400 см⁻¹, приписываемые ароматическим структурам и OH-группам соответственно. По предположению авторов [24, 29], ароматизация полиеновых последовательностей может происходить через реакцию Дильса-Альдера с последующим дегидрогалогенированием образующихся циклогексеновых структур:



или в результате внутримолекулярной циклизации по реакции 1,6-элиминирования:



Ароматизацией полиеновых последовательностей авторы объясняют низкое содержание тройных C=C-связей в продуктах дегидрогалогенирования при высоких степенях превращения. Гидроксильные группы появляются в полимере вследствие реакции нуклеофильного замещения атомов галогена в полимере на гидроксил-ион [24].

В ИК-спектрах продуктов дегидрогалогенирования с высокой конверсией полосы поглощения, характерные для исходных полимеров, значительно ослабляются.

В работах [20–22, 24] в качестве катализаторов межфазного переноса был использован широкий набор четвертичных галогенидов аммония и фосфония, различающихся числом атомов углерода в углеводородных заместителях у атома азота (или фосфора): от тетраметиламмонийбромида до катализатора марки Адоген (хлориды триалкилметиламмония (C₈—C₁₀)). Активность ониевых солей в реакциях дегидрогалогенирования зависит, главным образом, от числа атомов углерода в молекуле катализатора и носит экстремальный характер. В случае дегидрогалогенирования ПВХ и ПВДФ реакция протекала быстрее и конверсия достигала максимальных значений при использовании в качестве катализатора тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ). При дегидрохлорировании сарана лучшим катализатором оказался тетрапропиламмонийбромид (ТПАБ). При использовании аналогичных солей фосфония получены сходные результаты.

Экстремальная зависимость активности катализатора от числа атомов углерода в заместителях объясняется с помощью понятия гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Увеличение липофильности катализатора способствует протеканию реакции до некоторого максимума. При дальнейшем увеличении числа углеродных атомов алкильные заместители катализатора затрудняют его диффузию в полимер. В водно-органических двухфазных реакциях отрицательно заряженные основания образуют ионные пары с положительными ониевыми ионами и затем экстрагируются

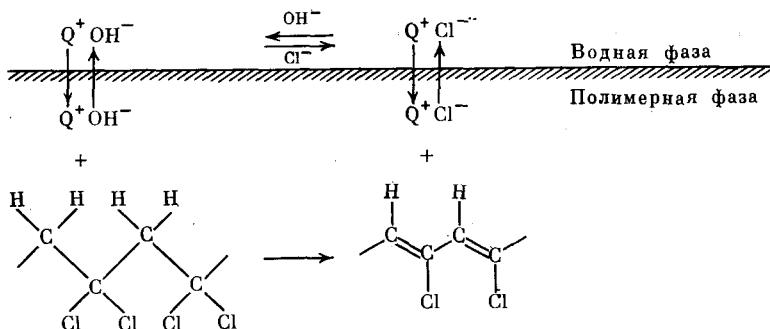
в органическую фазу, где протекает реакция. Поскольку обмен анионов на границе раздела фаз или в водной фазе происходит намного быстрее, чем реакция ионной пары с субстратом (полимером), то скорость реакции, главным образом, зависит от концентрации катализатора в органической фазе [21]. При дегидрогалогенировании полимеров на их поверхности образуется слой продуктов реакции, которые являются нерастворимыми, что значительно затрудняет диффузию дегидрогалогенирующего агента в полимер, т. е. реакция самозамедляется [25].

Для количественной оценки ГЛБ было предложено использовать функцию D

$$D = (\delta - \delta_w)^2 / (\delta - \delta_o)^2,$$

где δ , δ_w , δ_o — параметры растворимости ониевых солей, воды ($\delta_w = 23,4$) и органической фазы (полимера) соответственно [30]. Каталитическая активность ониевых солей увеличивается с уменьшением значения D [24], т. е. зависит от сродства ионной пары к органической фазе (полимеру), где протекает реакция дегидрогалогенирования. При дегидрохлорировании сарана наибольшей активностью обладал ТПАБ (высшие и низшие аналоги были менее активны) [24], а при дегидрогалогенировании ПВХ и ПВДФ наиболее активным оказался ТВАБ [20, 21]. Такое различие можно объяснить более гидрофильной природой ПВДХ, чем ПВХ и ПВДФ, которые имеют близкие параметры растворимости [20].

В работе [24] схематично представлен механизм реакции дегидрогалогенирования в гетерогенных условиях в присутствии катализатора межфазного переноса (Q^+Cl^-) на примере ПВДХ



Гидроксид аммония, образовавшийся в водной фазе, реагирует с полимером на поверхности полимерных частиц согласно механизму E_2 [1]. Молекулы Q^+OH^- проникают в полимерную фазу и реагируют с противоионами ПВДХ.

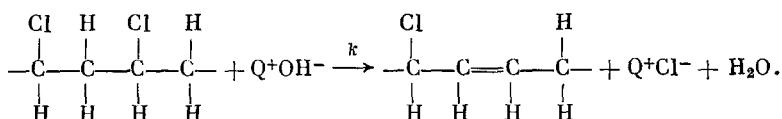
Однако этим простым механизмом не может быть объяснено найденное эмпирически выражение для скорости реакции дегидрохлорирования ПВХ [27]

$$v = k \cdot [TBA]^{0,43} \cdot [NaOH]^{1,1},$$

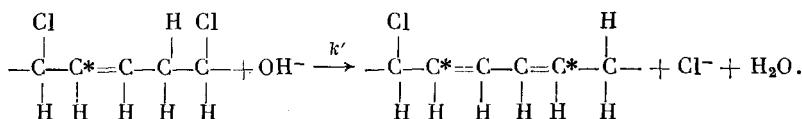
где [ТБАБ] и [NaOH] — концентрации тетрабутиламмонийбромида и щелочи соответственно. Поэтому авторами предложен следующий механизм дегидрогалогенирования, включающий несколько стадий, на примере ПВХ.

Стадия инициирования — происходит отщепление HCl , катализируемое четвертичным ониевым основанием (Q^+OH^-) с образованием изоли-

рованных двойных связей в цепях ПВХ

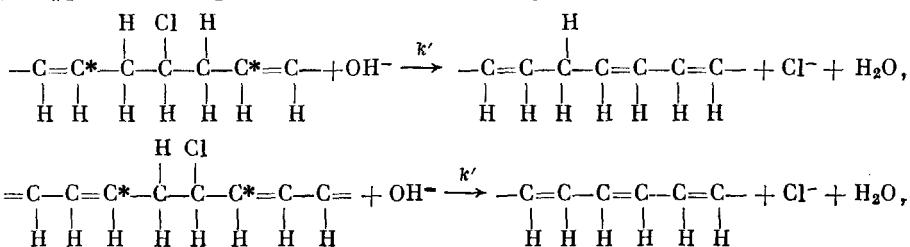


Стадия роста цепи сопряжения — винилхлоридное звено, соседнее с двойной связью, в присутствии аниона OH^- легко теряет HCl с образованием сопряженных двойных связей

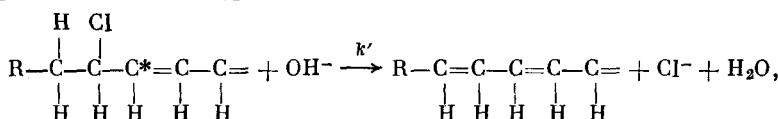


Звездочкой отмечены углеродные атомы распространяющегося фронта сопряжения.

Стадия обрыва — реакция отщепления останавливается при встрече двух фронтов сопряжения одной полимерной цепи



либо при достижении фронтом конца цепи



где R — концевые группы ПВХ [27].

Предположено [21, 24, 26, 27], что реакция дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров протекает по цепному механизму («зип-процесс»), согласно которому изолированные и сопряженные двойные связи в полимерной макромолекуле активируют атомы водорода и хлора в α -положении, увеличивая их подвижность и способность к реакции элиминирования (аллильная активация).

В работе [27] теоретически выведено выражение для скорости дегидрохлорирования ПВХ

$$v = d[\text{Cl}^-]/dt = A\% [\text{ТБАБ}]\%[\text{CH}_2-\text{CHCl}]\%[\text{OH}^-],$$

где $A = k' \cdot k \cdot k_e \cdot K / (1 + K) \cdot (k_e[\text{OH}^-] + k \cdot [\text{CH}_2-\text{CHCl}])$; $K = [Q^+]_t / [Q^+]_p$ — коэффициент ГЛБ; k' и k — константы скорости элементарных стадий дегидрохлорирования; k_e — константа скорости анионного обмена на границе раздела фаз полимер — раствор; $[Q^+]_t$ и $[Q^+]_p$ — концентрации катализатора в твердой фазе и в растворе соответственно. Это выражение хорошо коррелирует с найденным экспериментально, что свидетельствует в поддержку описанного механизма.

Следует отметить, что при проведении дегидрогалогенирования полимеров в растворах при перемешивании быстро выпадает осадок частично дегидрогалогенированного полимера и реакция продолжается аналогично реакции с порошком. В отсутствие перемешивания, когда органической фазой является раствор полимера, активность катализатора зависит от

органического растворителя. Так, при дегидрохлорировании сарана в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) наиболее эффективным катализатором оказался ТБАБ [22], тогда как для твердого сарана (порошков и пленок) более эффективным был ТПАБ [24]. Такое различие каталитической активности в реакциях дегидрохлорирования твердого сарана и его раствора в ТГФ можно объяснить различными параметрами растворимости твердого сополимера ($\delta = 13,4$) и ТГФ ($\delta = 9,32$) [22]. Для ПВХ $\delta = 9,4-10,8$ [24]. При использовании в качестве растворителя *o*-дихлорбензола, реакция дегидрохлорирования сарана была почти полностью заторможена, а при использовании 1,4-диоксана — протекала быстрее, чем в ТГФ [22].

Степень превращения в реакциях водно-щелочного дегидрогалогенирования полимеров зависит также от концентрации катализатора и щелочи и от температуры проведения реакции. При увеличении концентрации катализатора конверсия возрастает до некоторой величины, после чего остается неизменной. Такая зависимость связана с тем, что при высоких концентрациях катализатора часть его отделяется от водной фазы с образованием маслянистого слоя — система становится трехфазной. Поэтому эффективная концентрация катализатора в водной фазе остается неизменной. При высоких концентрациях щелочи также образуется третья фаза катализатора, а зависимость конверсии от концентрации щелочи при постоянной концентрации катализатора имеет вид кривой с максимумом. Сначала, с увеличением концентрации щелочи в водной фазе, конверсия возрастает, достигает максимального значения, после чего начинает уменьшаться. Снижение конверсии объясняется уменьшением эффективной концентрации катализатора в водной фазе при увеличении концентрации щелочи [20—22, 24].

В случае дегидрохлорирования сарана в растворе в ТГФ КОН оказалось более эффективным дегидрохлорирующим агентом, чем NaOH в одинаковых условиях проведения реакции. Увеличение концентрации сарана в растворе в ТГФ приводило к снижению конверсии, так как увеличение вязкости раствора затрудняло диффузию гидроксида аммония в органическую фазу [22].

Зависимость конверсии от температуры проведения реакции дегидрохлорирования ПВХ носит экстремальный характер с максимумом около 70° С. При повышении температуры от 70 до 90° С значение конверсии резко падает. Вначале это явление объясняли разложением ониевых солей в щелочных растворах при температурах выше 70° С [21], но более поздние работы [20, 24] показали, что при дегидрогалогенировании сарана и ПВДФ значение конверсии возрастает с увеличением температуры даже до 110° С. Поэтому в работе [24] экстремальную зависимость конверсии от температуры при дегидрохлорировании ПВХ объясняют изменением физических свойств полимера при температурах выше, чем температура стеклования ПВХ (около 80° С), которое может привести к уменьшению пористости частиц ПВХ и снижению скорости диффузии гидроксида аммония в полимер, т. е.— снижению общей скорости реакции.

В работе [28], с целью создания более мягких условий при проведении реакции дегидрофторирования ПВДФ, в качестве дегидрогалогенирующего агента применяли непосредственно гидроксид тетрабутиламмония в растворе в третичном бутиловом спирте, благодаря чему удалось избежать разрывов цепи полимера и получить на поверхности ПВДФ фторзамещенную поликаэтленовую структуру.

Другим типом катализаторов межфазного переноса, которые применяются в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, являются краун-эфиры. Применение 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в реакциях дегидрохлорирования ПВХ водными растворами NaOH или

KOH оказалось неэффективным [21]. В реакциях водно-щелочного дегидрофторирования ПВДФ каталитическая активность 18-краун-6 оказалась намного ниже, чем ТБАБ, а попытка использования более лиофильных дibenзо- и дициклогексил-18-краун-6 была безуспешной вследствие низкой растворимости последних в водной фазе [20].

Однако при проведении реакции дегидрохлорирования ПВДХ в присутствии 18-краун-6 в бензоле реакция протекала достаточно быстро до высоких значений конверсии [29]. Дегидрохлорирование проводили в трехфазных системах: ПВДХ (пленка) + бензол + 18-краун-6 + KOH (таблет.), а также — ПВДХ (пленка) + бензол + 18-краун-6 + KF/CaO. Значения конверсий для систем с KF/CaO и с KOH были близкими, однако концентрация краун-комплекса KF/CaO оказалась ниже концентрации краун-комплекса KOH в 6 раз вследствие низкой растворимости в бензоле. Отсюда можно сделать вывод о том, что система KF/CaO — 18-краун-6 более эффективна в реакции дегидрохлорирования пленок ПВДХ в бензоле.

При 80° С за 1 ч происходит отщепление, в среднем, 0,97 атома хлора на одно мономерное звено с образованием хлорзамещенной полиеновой структуры. При проведении реакции дегидрохлорирования в течение более длительного времени происходит дальнейшее отщепление HCl и за 14 ч отщепляется, в среднем, 1,6—1,7 атома хлора на одно мономерное звено.

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования выделены полосы поглощения при 2170 см⁻¹, а также при 866 и 755 см⁻¹, приписываемые валентным колебаниям тройных C≡C-связей и деформационным колебаниям C—H-связей в ароматических структурах соответственно. В случае использования KOH в дегидрохлорирующей системе, при высоких значениях конверсии, образуются преимущественно тройные C≡C-связи, а при использовании KF/CaO — преимущественно ароматические структуры по описанным выше реакциям типа Дильса-Альдера и внутримолекулярного 1,6-элиминирования, что можно проиллюстрировать соотношением интенсивностей полос поглощения при 2170 см⁻¹ и при 866 и 755 см⁻¹. Так, для системы с KOH $I_{2170}/(I_{866} + I_{755}) = 1,2$, а для системы с KF/CaO — $I_{2170}/(I_{866} + I_{755}) = 0,3$ [29].

Скорость дегидрохлорирования, в значительной степени, зависела от температуры проведения реакции. Если при 80° С за 1 ч отщеплялось, в среднем, 0,97 атома хлора на одно мономерное звено, то при проведении реакции при 20° С — всего 0,15 [29].

2. Дегидрогалогенирование под действием спиртовых растворов щелочей

Обработка галогенсодержащих соединений спиртовыми растворами гидроксидов щелочных металлов является традиционным методом дегидрогалогенирования, применяемым как в органической химии, так и в химии полимеров.

В ряде работ изучено дегидрогалогенирование ПВХ [31—33, 35, 43, 44, 55, 57], ПВДХ [36—38, 41, 42, 45, 56], ПВДФ [40—42], поливинилиденбромида (ПВДБ) [41, 42], а также полимера, имеющего структуру поли(1,2-дибромэтилена), который был получен дегидрохлорированием и последующим бромированием ПВХ [33].

При проведении дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров в растворе скорость реакции при прочих равных условиях зависит от полярности растворителя. Так, при проведении дегидрохлорирования ПВХ в растворе в диметилформамиде (ДМФА) скорость процесса, кон-

версия, а также длина образующихся полиенов были значительно выше, чем при проведении реакции в растворе в ТГФ [31, 32].

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВХ наблюдаются полосы поглощения при 1005 и 3010 см⁻¹ [31, 33], характерные соответственно для деформационных и валентных колебаний С—Н-связей в длинных *транс*-полиенах [34]. В спектрах комбинационного рассеяния света наблюдаются интенсивные линии в области 1100 и 1500 см⁻¹, характерные для валентных колебаний ординарных и сопряженных двойных углерод-углеродных связей соответственно [35].

При степенях превращения 50–60% длина полиеновых последовательностей, образующихся в макромолекулах ПВХ, достигает максимального (в условиях эксперимента) значения (около 40 сопряженных С=С-связей), а затем, по мере углубления процесса дегидрохлорирования, уменьшается [31, 32]. Авторы объясняют это явление следующим образом. При значениях конверсии до 50–60% образовавшиеся в макромолекулах ПВХ длинные сопряженные полиены разделены участками непрореагировавшего полимера. Эти участки исходного полимера стерически защищают полиеновые последовательности от межцепных сшивок [31]. С углублением процесса дегидрохлорирования, непрореагировавшие участки исчезают, при этом повышается вероятность сшивок по двойным связям с разрывом цепи сопряжения и уменьшением длины полиенов [32]. Действительно, в ИК-спектрах полностью дегидрохлорированного ПВХ наблюдаются полосы поглощения при 2845 и 2920 см⁻¹, характерные для валентных колебаний С—Н-связей в насыщенных структурах [32].

Следует отметить, что степень и скорость дегидрохлорирования, а также структура продуктов реакции не зависят от тактичности исходного полимера [31, 32].

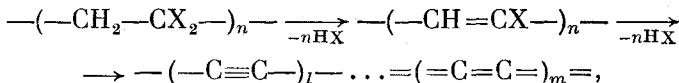
В работах [36–38] изучена реакция дегидрохлорирования порошка ПВДХ. Наибольшая визуально наблюдаемая скорость реакции была достигнута при использовании в качестве дегидрохлорирующего агента раствора KOH в изопропиловом спирте. Растворы LiOH и NaOH в метаноле и этаноле оказались менее эффективными. Реакцию проводили при комнатной температуре. Поскольку в УФ-спектрах промежуточных продуктов дегидрохлорирования не обнаружили полос поглощения, характерных для сопряженных диенов и триенов, авторы делают вывод о том, что отщепление HCl не происходит по закону случая сразу в нескольких местах многих макромолекул, а носит цепной характер [36]. За первые 4 ч из полимера удаляется более половины от исходного содержания хлора. Для полного удаления хлора необходимо 40–50 ч [37, 38]. В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдается быстрый рост широкого пика поглощения при 1630 см⁻¹, приписываемого колебаниям двойных C=C-связей, который, при проведении реакции выше 12 ч сдвигается к 1590 см⁻¹. Авторы объясняют этот сдвиг изменением окружения углеродных атомов от алифатического (1630 см⁻¹) к ароматическому (1590 см⁻¹). В спектрах продуктов реакции также наблюдаются полосы поглощения при 1720 и 3440 см⁻¹, приписываемые колебаниям групп O=C\ и HO соответственно [36, 38]. Отсутствие в ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВДХ полос поглощения, характерных для колебаний тройных C≡C-связей, авторы объясняют тем, что на первой стадии реакции образующиеся хлорзамещенные полиеновые структуры —(—CH=CCl—)_n— реагируют между собой по реакции типа Дильса-Альдера (см. выше). Дальнейшее дегидрохлорирование продуктов реакции приводит к образованию ароматических структур [36, 38]. Авторами [38] предложен механизм дегидрохлорирования, согласно которому отщепление HCl от полимерной цепи протекает через реакцию образования простого эфира по типу реак-

ции Вильямсона [39] с последующим отщеплением молекулы изопропиолового спирта и образованием двойной C=C-связи.

При дегидрофторировании ПВДФ как при комнатной температуре [40], так и при 50–100° С [20] под действием раствора KOH в изопропиловом спирте в ИК-спектрах продуктов реакции наряду с полосами поглощения при 3400, 1580 и 1100 см⁻¹, характерными для HO-групп, сопряженных двойных связей (C=C) и эфирных связей C—O—C соответственно, наблюдается полоса поглощения в области 2050–2200 см⁻¹, приписываемая валентным колебаниям тройных C≡C-связей.

В работах [41, 42] исследована реакция дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов (ПВДФ, ПВДХ и ПВДБ) под действием смеси насыщенного (25 мас. %) раствора KOH в этиловом спирте с ТГФ. Применение ТГФ в смеси позволяет проводить реакцию дегидрогалогенирования в мягких условиях — при комнатной температуре и ниже за счет его специфической сольватирующей природы и комплексообразующей способности, что сводит к минимуму долю побочных реакций спшивки, деструкции и нуклеофильного замещения атомов галогена на гидроксильные и этоксигруппы. Следует отметить, что добавление к спиртовому раствору щелочи некоторых полярных растворителей (диметилсульфоксид (ДМСО) [43, 44], пиридин [45]) приводило к заметному ускорению реакции дегидрогалогенирования ПВХ и ПВДХ. Сольватация катиона щелочного металла молекулами ТГФ увеличивает реакционную способность гидроксил-иона, что облегчает протекание реакции дегидрогалогенирования [41, 42]. Роль ТГФ заключается не только в его каталитическом воздействии на процесс отщепления галогенводорода, но и в изменении условий взаимодействия в системе полимер — реагирующая среда. Это проявляется в набухании полимеров в ТГФ, что облегчает диффузию дегидрогалогенирующего агента в полимер. Оптимальным соотношением компонентов дегидрогалогенирующей смеси, при котором достигаются максимальные скорость реакции и степень дегидрогалогенирования, является: 40 мас.% спиртового раствора KOH + 60 мас.% ТГФ [41, 42].

Идеальную схему реакции дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов можно представить следующим образом [41]:



где $l + m = n$ и X — галоген.

Особенность проведения дегидрогалогенирования полимеров в гетерогенных условиях состоит в том, что скорость реакции зависит не только от прочности связи углерод — галоген, но и от скорости диффузии дегидрогалогенирующего агента внутрь полимерного субстрата [41]. Поэтому с порошками реакция протекает намного быстрее, чем с пленками вследствие дисперсности и высоко развитой поверхности порошков. Так, дегидрогалогенирование порошка ПВДФ при комнатной температуре протекало полностью за 10 ч, ПВДХ — за 1 ч, ПВДБ — за 30 мин [41, 42]. Дегидрогалогенирование пленок ПВДФ и ПВДХ протекает значительно медленнее. Повышение температуры проведения процесса приводит к резкому ускорению дегидрогалогенирования. Помимо ускоряющего эффекта нагревания на химическую реакцию это объясняется набуханием полимеров в ТГФ, что облегчает диффузию реагентов. В целом, по скорости дегидрогалогенирования, поливинилиденгалогениды можно расположить в следующем порядке: ПВДБ > ПВДХ > ПВДФ [41].

По мере протекания процесса дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов в ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связи углерод — галоген в диапазоне

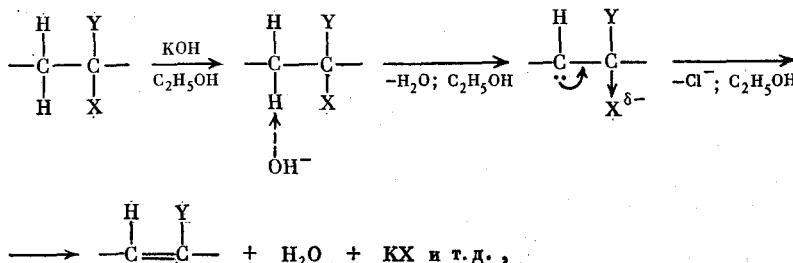
частот 400 — 800 см^{-1} и появляются новые полосы поглощения в области 1600 см^{-1} (очень сильная) и 2170 см^{-1} , приписываемые валентным колебаниям двойных и тройных углерод-углеродных связей соответственно [41, 42]. Изменение температуры проведения реакции от -10 до 68°C не вызывало заметного изменения относительных интенсивностей этих полос. Однако по данным электронной Оже-спектроскопии, продукты дегидрохлорирования ПВДХ при проведении реакции при комнатной температуре содержат около 15% спицовых графитоподобных структур, тогда как при пониженной температуре (-10°C) образуются продукты линейного строения (одномерная структура). Противоречие между данными ИК- и Оже-спектроскопии авторы [41, 42] разрешают, предположив, что при химическом дегидрогалогенировании поливинилиденгалогенидов образуется кумуленовая модификация карбина (β -карбин), причем в ИК-спектре поглощение кумуленовых структур проявляется в области 1600 см^{-1} . Этим объясняется отсутствие различий в ИК-спектрах поливинилиденгалогенидов, дегидрогалогенированных при различных температурах, поскольку поглощение сопряженных и изолированных двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей проявляется также в области 1600 см^{-1} [46]. Следует отметить, что ранее полоса поглощения в области 2100 — 2200 см^{-1} в ИК-спектрах карбина приписывалась колебаниям полиновых структур, а полоса в области 1600 см^{-1} — колебаниям двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей, образующихся в результате межцепных спицок [45, 47]. Для подтверждения правильности отнесения полосы поглощения в области 1600 см^{-1} в ИК-спектре к колебаниям кумулированных двойных связей β -карбина был проведен [48] численный расчет собственных частот колебаний кумуленовой цепи в рамках представлений о зигзагообразности цепи карбина [49, 50], получивших в настоящее время экспериментальное подтверждение [51, 52]. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными ИК-спектрами продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов.

Исследование электронного строения продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов методами Оже-спектроскопии, а также спектроскопии характеристических потерь энергии электронов позволило полностью подтвердить их одномерную кумуленовую структуру [41, 42]. На кривой плотности валентных состояний дегидрохлорированного ПВДХ наблюдаются три ярко выраженных максимума при энергиях 16, 19 и 25 эВ, которые относятся соответственно к дну π -подзоны, плотку и дну σ -подзоны. Такое положение максимумов на энергетической шкале типично для линейных структур и хорошо согласуется с данными расчета распределения плотности состояний в валентной зоне карбина [53]. Положение дна π -подзоны при 16 эВ однозначно свидетельствует о кумуленовом типе связей в продуктах дегидрогалогенирования. Порог функции потерь в спектре характеристических потерь энергии электронов, соответствующий ширине оптической запрещенной зоны, равен 1 эВ, что также согласуется с данными расчета электронного спектра кумуленовых цепей [41, 42].

В спектрах резонансного комбинационного рассеяния света продуктов дегидрогалогенирования поливинилиденгалогенидов наблюдаются две линии в области 1550 и 2150 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям кумулированных двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей полимерной цепи [54]. При увеличении длины волны возбуждающего света от 457,9 до 647,1 нм положение линий смещается в низкочастотную область, что свидетельствует о существующем в полученном карбине распределении цепей по эффективным длинам сопряжения.

В работах [41, 42, 55] предложен ионный механизм дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров под действием спиртового рас-

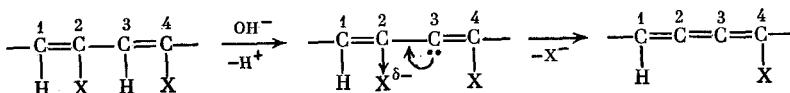
твора щелочи, аналогичный известному в органической химии механизму дегидрогалогенирования алкилгалогенидов основаниями [1]. Согласно этому механизму, гидроксид-ион отщепляет от цепи исходного полимера протон, оставляя на его месте свободную пару электронов. Атомы галогена при соседнем углеродном атоме вследствие индукционного эффекта приобретают частичный отрицательный заряд и легко отрываются молекулами растворителя (спирта). В растворе отщепленный ион галогена связывается катионом щелочного металла



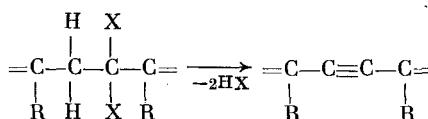
где $X = Y$ — галоген [41, 42] или $Y = H$ [55].

Дальнейшее отщепление галогенводорода от соседних звеньев по отношению к образовавшейся двойной связи происходит с большей легкостью по сравнению с исходным полимером вследствие эффекта аллильной активации [55].

В рамках этого механизма образование β -карбина при дегидрогалогенировании поливинилиденгалогенидов авторы [41, 42] объясняют следующим образом. На первой стадии реакции образуется галогензамещенная полиеновая структура $-(CH=CX)_n-$. После отщепления протона от образовавшейся структуры на его месте, согласно вышеуказанному механизму, остается свободная пара электронов. Эта пара вызывает смещение электронной плотности от атома C(3) к атому C(2) вследствие того, что двойная связь между атомами C(3) и C(4) препятствует смещению электронной плотности к атому C(4). В результате перераспределения электронной плотности атом галогена при углеродном атоме C(2) приобретает избыточный отрицательный заряд по сравнению с атомом галогена при углеродном атоме C(4). Вследствие этого отщепление иона галогена происходит именно от атома C(2) с образованием кумуленовой структуры

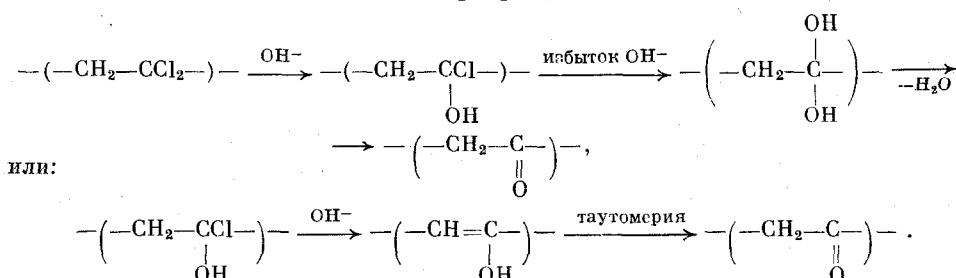


Тройные С≡С-связи, на наличие которых указывает полоса поглощения в области 2100–2200 см⁻¹ в ИК-спектрах β-карбина, полученного дегидрогалогенированием поливинилиденгалогенидов, являются по отношению к конечной кумуленовой структуре дефектными звеньями. Они могут образовываться при отщеплении двух молекул галогенводорода от мономерных звеньев, находящихся в макромолекулах полимера между дефектными звеньями [41, 42].



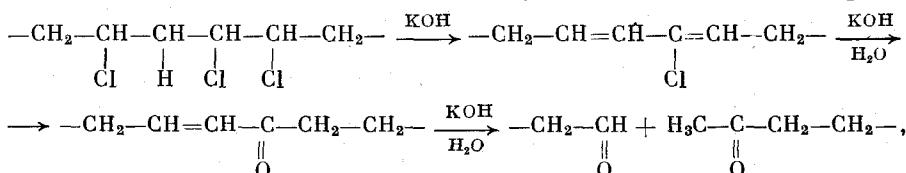
Такими дефектами могут быть разветвления и структуры «голова — голова» в исходном полимере, а также дефекты, образовавшиеся в резуль-

тате протекания побочных реакций спивки, окисления, деструкции и нуклеофильного замещения атомов галогена на гидроксильные и алcoxигруппы. Появление гидроксильных групп в полимерной цепи может приводить к дальнейшим побочным превращениям [56]

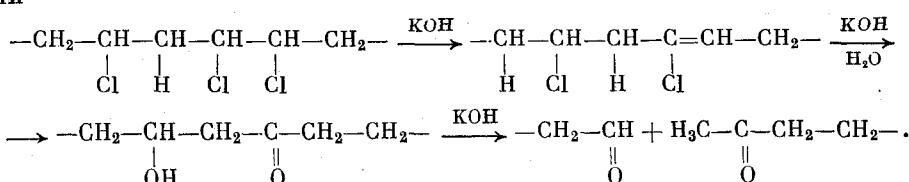


В работе [57] при исследовании взаимодействия ПВХ со щелочью особое внимание уделено деструкции ПВХ с разрывом полимерной цепи. Реакцию ПВХ со спиртовым раствором КОН проводили в растворе в ТГФ в специально подобранных условиях с целью предотвращения быстрой потери растворимости и выпадения полимера из раствора. Автором показано, что вискозиметрически определяемый коэффициент Фикентчера, уменьшающийся в процессе реакции в течение 90 мин до 2/3 от первоначального значения для исходного полимера, не является достоверным критерием молекулярной массы в случае разветвленных полимерных структур, образующихся вследствие протекания побочных реакций спивки. Для более детального исследования автором был использован метод гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Однако и в этом случае оценка истинного молекулярно-массового распределения затруднена вследствие присутствия в растворе продуктов реакции коллоидальной части с межмолекулярными спивками, которая проходит через обычный фильтр, но оседает в хроматографической колонке. Тем не менее данные ГПХ однозначно свидетельствуют о наличии в продуктах реакции ПВХ с КОН низкомолекулярной фракции, которая отсутствует в исходном полимере.

На основании анализа модельных реакций автором [57] предложены различные варианты механизма деструкции ПВХ с разрывом полимерной цепи под действием щелочи. По мнению автора, наиболее вероятным является протекание деструкции в тех местах полимерной цепи, в которых мономерные звенья соединены по типу «голова — голова», например



или



Понижение температуры проведения процесса дегидрогалогенирования приводит к снижению доли побочных реакций. Так, например, при обработке раствора ПВХ в ТГФ раствором КОН в метаноле при 60° С продукты реакции содержали на каждые 100 винилхлоридных звеньев

10 атомов кислорода, тогда как при проведении реакции при комнатной температуре — 2 атома кислорода [57].

В работе [55] было выведено кинетическое уравнение для концентрации образующихся при дегидрохлорировании ПВХ полиенов

$$[P_n] = K_n \cdot t^n,$$

где $[P_n]$ — концентрация полиенов из n сопряженных двойных связей; t — время проведения реакции;

$$K_n = (1/n!) k_1 k_2 \dots k_n [\text{КОН}]^n \cdot [\text{ПВХ}],$$

где k_1, \dots, k_n — константы скорости элементарных реакций элиминирования; $[\text{КОН}]$ и $[\text{ПВХ}]$ — концентрации КОН и ПВХ соответственно.

В работе [44] выведено кинетическое уравнение для общей концентрации $[E]$ двойных связей в продуктах дегидрохлорирования ПВХ

$$\frac{dE}{dt} = k_1 ([\text{ПВХ}]_0 - [E]) ([\text{КОН}]_0 - [E]),$$

которое после интегрирования дает

$$(1/\ln 10) ([\text{ПВХ}]_0 - [\text{КОН}]_0) \cdot k_1 t + \lg ([\text{ПВХ}]_0 / [\text{КОН}]_0) = \\ = \lg \{([\text{ПВХ}]_0 - [E]) / ([\text{КОН}]_0 - [E])\}.$$

Здесь $[\text{ПВХ}]_0$ и $[\text{КОН}]_0$ — начальные концентрации ПВХ и КОН соответственно.

III. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЛКОГОЛЯТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

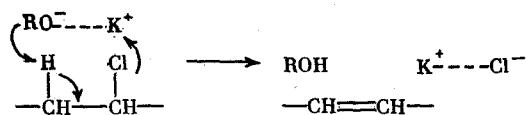
Алкоголяты щелочных металлов (главным образом *трет*-бутилат калия) так же широко, как и щелочи, применяются в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров. В ряде работ изучалась реакция дегидрогалогенирования ПВХ [31, 32, 58—66], хлорированного ПВХ (ХПВХ) [65], ПВДХ [56, 66] и ПВДФ [40] под действием *трет*-бутилата калия [31, 32, 40, 56, 58—64] и амилата натрия [65, 66].

При использовании в качестве дегидрохлорирующего агента *трет*-бутилата калия (*трет*-C₄H₉OK) и КОН в одинаковых условиях скорости и степени дегидрохлорирования ПВХ были близкими. Однако при использовании *трет*-C₄H₉OK образуются значительно более длинные (свыше 65 сопряженных C=C-связей) полиеновые последовательности, чем при использовании КОН в тех же условиях (около 40 звеньев) [31, 32]. Скорость и степень дегидрогалогенирования возрастают с увеличением полярности растворителя [31, 32, 56].

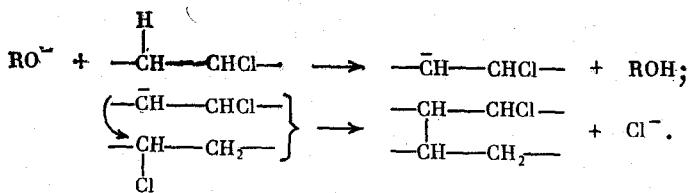
Исследование дегидрохлорирования ПВХ под действием *трет*-C₄H₉OK [61] методами ГПХ и УФ-спектроскопии показало, что на ранних стадиях процесса в продуктах реакции появляются макромолекулы с молекулярной массой, близкой к исходному полимеру, но содержащие короткие полиеновые фрагменты (продукты P₂). Концентрация таких макромолекул (P₂) увеличивается до степени превращения 10% и до степени дегидрохлорирования 20% остается стационарной. Затем, с углублением процесса, концентрация P₂ уменьшается и становится равной нулю при степени превращения 100%. Начиная со степени дегидрохлорирования 4%, в продуктах реакции появляются макромолекулы P₁ с большей по сравнению с исходным ПВХ молекулярной массой, содержащие длинные полиеновые последовательности. Концентрация P₁ увеличивается по мере углубления процесса вплоть до полного дегидрохлорирования. На глубоких стадиях дегидрохлорирования в продуктах реакции появляется незначительное количество полиеновых макромолекул P₃ с низкой молеку-

полярной массой (200—800), образующихся в результате протекания побочных реакций разрыва цепи [61]. Таким образом, продукты P_2 , образовавшиеся на ранних стадиях процесса дегидрохлорирования в результате отщепления нескольких молекул HCl от макромолекул исходного ПВХ, с углублением реакции подвергаются дальнейшему превращению с образованием продуктов P_1 с большей по сравнению с исходным полимером молекулярной массой, содержащих длинные полиеновые последовательности. Продукты P_1 , в свою очередь, частично подвергаются щелочной деструкции с образованием продуктов P_3 с низкой молекулярной массой, но содержащих длинные полиеновые последовательности.

Процесс элиминирования HCl под действием *трем*- C_4H_9OK в чистом ТГФ является реакцией ионной пары с одновременным отщеплением протона и аниона Cl^- :



Этим объясняется растворимость (отсутствие спивок) продуктов реакции при высоких степенях превращения. Некоторое увеличение молекулярной массы продуктов реакции по сравнению с исходным ПВХ авторы объясняют ассоциацией полисопряженных макромолекул без образования химических спивок [61]. По мнению авторов, при использовании спиртовых растворов оснований (алкоголятов или щелочей) отщепление HCl происходит по ионному механизму за счет сольватации анионов Cl^- молекулами спирта, что делает возможным протекание побочных реакций спивки:



Продукты полного дегидрохлорирования ПВХ при проведении реакции в присутствии кислорода растворимы в полярных растворителях [62]. Однако присутствие кислорода приводит к снижению скорости дегидрохлорирования и длины образующихся полиеновых последовательностей, что объясняется образованием устойчивого тройного комплекса ТГФ — кислород — ПВХ, который оказывает влияние на дальнейшее протекание реакции [63]. При проведении реакции дегидрохлорирования ПВХ в атмосфере аргона образуются продукты полиацетиленовой структуры, близкие по составу к формуле $(CH)_x$ [62], тогда как для продукта дегидрохлорирования в атмосфере аргон/кислород (50% O_2) была определена формула $(CHO_y)_x$, где $y = 0,0032$ [63].

Колебательные спектры продуктов дегидрогалогенирования ПВХ, ПВДХ и ПВДФ под действием *трем*- C_4H_9OK аналогичны описанным выше в гл. II спектрам продуктов дегидрогалогенирования соответствующих полимеров под действием щелочей [31, 32, 40, 56, 62]. Однако при дегидрохлорировании ХПВХ и ПВДХ под действием амилата натрия образуются хлорзамещенные полиеновые (хлорвиниловые) структуры [65, 66], дальнейшее дегидрохлорирование не происходит и в ИК-спектрах продуктов реакции отсутствует полоса поглощения в области 2100—2200 cm^{-1} , характерная для валентных колебаний тройных C≡C-связей.

Кроме того, в процессе дегидрохлорирования ХПВХ под действием амилата натрия имеет место побочная реакция алкооксилирования [65], тогда как при дегидрохлорировании ПВХ под действием *трет*-C₄H₉OK побочных реакций замещения не наблюдалось [60].

В работах [31, 32] показано, что скорость и степень дегидрохлорирования ПВХ, а также структура продуктов реакции не зависят от тактичности исходного полимера. Однако в работе [64] на основании данных УФ-спектроскопии сделан вывод о том, что на ранних стадиях дегидрохлорирования ПВХ процесс отщепления HCl протекает селективно в изо- и гетеротактических триадах. В случае *гω*-конформации в таких триадах отщепление происходит по механизму *син*-элиминирования с образованием двойных *цис*-связей.

Следует отметить, что *трет*-C₄H₉OK, получаемый непосредственно при проведении процесса дегидрогалогенирования проявляет значительно большую активность в реакции отщепления галогенводорода, чем приготовленный заранее. Так, при добавлении третичного бутилового спирта и металлического калия к раствору ПВХ в ТГФ степень дегидрохлорирования при проведении реакции в течение 2 ч при 60–65° С достигает 95%, тогда как при использовании готового *трет*-C₄H₉OK в тех же условиях — только 30% [67].

IV. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИНОВ

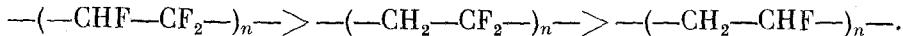
Реакции различных галогенсодержащих полимеров с аминами широко изучены и описаны в литературе. В ряде работ описано дегидрогалогенирование ПВХ [68–74], ПВДХ [75, 76] и их сополимеров [77], поливинилбромида [78], поли- α -хлоракрилонитрила [79, 80], а также ряда фторсодержащих полимеров [81, 82] под действием алифатических первичных [68, 77, 81], вторичных [68, 75, 81] и третичных [68, 74, 78–81] аминов, широкого ряда ароматических аминов типа анилина и его производных [69, 70, 77, 81], а также пиридина [71–73, 76, 78, 81].

При взаимодействии галогенсодержащих полимеров с аминами протекают два конкурирующих процесса — дегидрогалогенирование и аминирование [68–70, 77, 81, 82]. С увеличением основности используемых аминов доля реакций дегидрогалогенирования возрастает [68, 69, 77, 81]. Процесс аминирования может протекать через реакции замещения атомов галогена в полимерной цепи [68, 69, 77], либо присоединения к образующимся при дегидрогалогенировании двойным связям [81, 82]. В зависимости от условий проведения процесса продукты аминирования могут вступать в реакции внутримолекулярной циклизации [69, 70] и межмолекулярной спивки [68, 69, 77, 82]. Возможно также протекание процессов деструкции макромолекул через образование ионов карбония [69] и аминолиз [81]. Следует отметить, что с увеличением концентрации амина доля реакций аминирования возрастает [69].

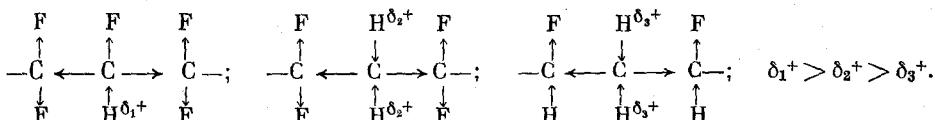
Реакции взаимодействия галогенсодержащих полимеров с аминами проводили в широком диапазоне температур — от комнатной температуры до 200° С. Алифатические амины реагируют с галогенсодержащими полимерами уже при комнатной температуре [68, 77], тогда как для ароматических аминов требуется значительное повышение температуры [69, 77].

Реакционная способность галогенсодержащих полимеров в реакциях дегидрогалогенирования возрастает с увеличением числа атомов галогена в элементарном звене. Так, при обработке *n*-бутиламином при 78° С пленки из поливинилфторида $-(\text{CH}_2-\text{CHF})_n-$ были устойчивы к действию амина в течение 24 ч. Пленки из ПВДФ $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ становились черными и хрупкими в течение 4 ч, пленки из политрифторметилена $-(\text{CHF}-\text{CF}_2)_n-$ — в течение 10 мин [81]. Таким образом,

по реакционной способности эти полимеры можно расположить в следующей последовательности:



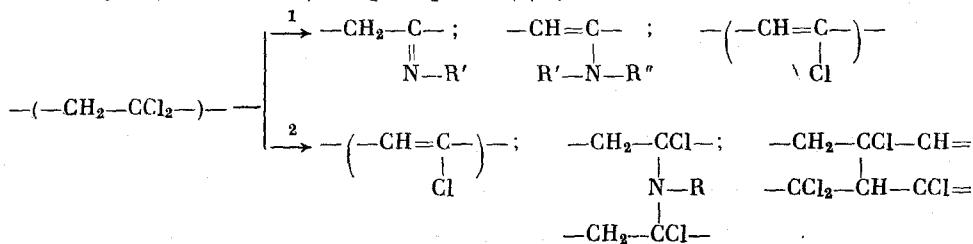
Наблюдаемый эффект объясняется тем, что атомы фтора (галогена) обладают сильными электроноакцепторными свойствами. В результате смещения электронной плотности от атомов углерода к атомам фтора, которое, в свою очередь, компенсируется смещением электронной плотности от атомов водорода к атомам углерода, электрофильность атомов водорода увеличивается, что облегчает отщепление протона под действием основания [81]. Таким образом, снижение реакционной способности в приведенном ряду фторполимеров объясняется уменьшением электрофильности атомов водорода:



В ИК-спектрах продуктов реакций наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний сопряженных двойных C=C-связей (в области 1600 cm^{-1}) [68, 69, 77, 79], а также связей N—H (в области 3400 cm^{-1}) [68, 69].

В работе [77] проведен анализ спектров поглощения в УФ- и видимой области спектра продуктов реакции сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом с различными аминами в сравнении со спектрами β -каротина. Для спектра β -каротина характерны полосы поглощения при длинах волн 435, 460 и 486 мкм, тогда как в спектрах продуктов реакции сополимера с аминами специфических полос поглощения не обнаружено. На основании этого наблюдения автор делает вывод о том, что хромофорные группы продуктов реакции в значительной мере отличаются от соответствующей группы β -каротина с достаточно длинной (11 звеньев) цепью сопряженных C=C-связей, т. е. участки сопряжения в продуктах дегидрохлорирования сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом имеют меньшую длину. Автор объясняет это тем, что указанный сополимер имеет структуру блоксополимера и поэтому рост цепи сопряжения при протекании реакции дегидрохлорирования, которая инициируется на более реакционноспособных винилиденхлоридных звеньях, обрывается на винилхлоридных звеньях [77]. Следует отметить, что причиной разрывов цепи сопряжения могут также являться реакции аминирования и спивки. С увеличением основности используемых аминов скорость реакции возрастает и доля реакций дегидрогалогенирования увеличивается. Так, при дегидрохлорировании описанного выше сополимера использованные амины по реакционной способности располагались в следующей последовательности: n -бутиламин $>$ циклогексиламин \gg N-метиланилин $>$ анилин $>$ N,N-диметиланилин.

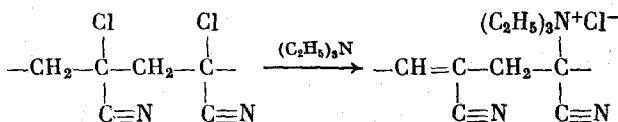
В зависимости от основности амина реакций, протекающие с галогенсодержащими полимерами, можно разделить на два типа в соответствии со следующей схемой (на примере ПВДХ) [77]



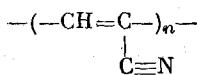
В случае использования амина малой основности ($pK_a = 4-5$) реакция протекает по схеме (1). В этом случае в значительной степени протекают реакции аминирования по механизму нуклеофильного замещения (R' — фенил, R'' — метил). По схеме (2) реакция протекает в случае использования амина высокой основности ($pK_a = 9-10$). В этом случае на начальных стадиях реакции доминирует процесс дегидрогалогенирования, а аминирование может происходить по механизму присоединения аминов ($R = n$ -бутил; циклогексил) к образовавшимся кратным связям [77].

Дегидрохлорирование поли- α -хлоракрилонитрила (ПХАН) в растворе в ацетоне под действием триэтиламина приводит к образованию полимера черного цвета, растворимого в полярных растворителях и даже в воде [79, 80]. В ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для колебаний связей $C-Cl$ (640 см^{-1}) в исходном полимере и появляются сильные полосы поглощения при 1640 и 1730 см^{-1} , характерные для колебаний сопряженных $C=C$ -связей и карбонильных групп $O=C$ соответственно. В области $2100-2200 \text{ см}^{-1}$ проявляются две сильные полосы поглощения, характерные для колебаний нитрильных групп $N\equiv C-$, сопряженных (2215 см^{-1}) и изолированных (2250 см^{-1}) по отношению к основной цепи [80].

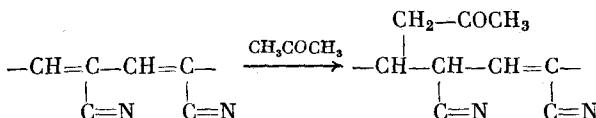
Расторимость продукта дегидрохлорирования ПХАН объясняется протеканием побочных реакций замещения атомов хлора третичным амином с образованием четвертичных аммониевых заместителей



Действительно, при прогревании продукта дегидрохлорирования в течение $4-5$ ч в вакууме при $180-190^\circ\text{C}$ возгоняется гидрохлорид триэтиламина. При этом растворимость в воде утрачивается. В ИК-спектре термообработанного продукта дегидрохлорирования полоса поглощения при 2250 см^{-1} (изолированные группы $N\equiv C-$) исчезает и остается сильная полоса при 2200 см^{-1} (сопряженные группы $N\equiv C-$). В диапазоне $1000-1700 \text{ см}^{-1}$ наблюдается очень широкая полоса поглощения с пиком при 1630 см^{-1} , характерным для валентных колебаний сопряженных $C=C$ -связей полимерной цепи. Полная растворимость в ДМФА исключает образование сшивок, поэтому конечному продукту дегидрохлорирования и термообработки ПХАН приписывается структура полицианполиена (полицианацетилена) [80]



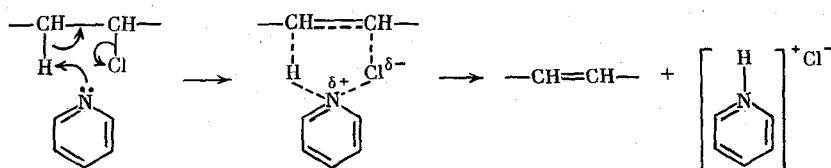
Наличие в продуктах дегидрохлорирования ПХАН карбонильных групп объясняется протеканием побочных реакций присоединения ацетона к двойным $C=C$ -связям, которому способствует сильное электроноакцепторное влияние групп $N\equiv C-$:



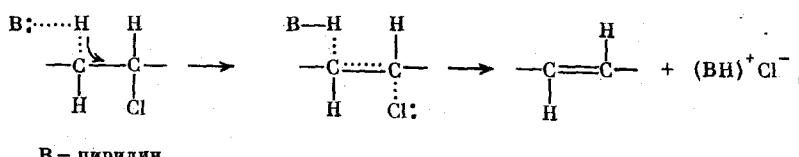
Аналогично протекает обратимая реакция алкохилирования по двойным $C=C$ -связям при проведении дегидрохлорирования под действием алкоголятов щелочных металлов [80].

При взаимодействии галогенсодержащих полимеров с пиридином при

повышенных температурах преимущественно протекает реакция дегидрогалогенирования [71—73, 76]. Поливинилхлорид и пиридин имеют различные параметры растворимости (9,4 и 10,7 соответственно), однако ПВХ легко растворяется в пиридине. Это возможно только в случае специфического взаимодействия пиридина с ПВХ. Поэтому по аналогии с механизмом дегидрохлорирования ПВХ в диметилформамиде [84, 85], был предложен механизм дегидрохлорирования, включающий образование промежуточного комплекса пиридина с полимером, что способствует отщеплению HCl в форме гидрохлорида пиридина [71, 72]:



Позднее на основании того, что образующиеся при дегидрогалогенировании двойные связи имеют преимущественно *транс*-конфигурацию, схема механизма реакции была уточнена следующим образом [73]:



С увеличением температуры и времени проведения реакции степень дегидрохлорирования непрерывно возрастает [71]. Длина полиеновых последовательностей и общее число двойных связей в продуктах реакции с увеличением продолжительности дегидрохлорирования также непрерывно возрастают [72].

На глубоких стадиях дегидрохлорирования наблюдается выпадение полимера из реакционного раствора, что авторы считают следствием интенсивного протекания реакций спшивки [71, 72]. Следует, однако, отметить, что с увеличением длины сопряжения в цепи растворимость продуктов реакции снижается, что тоже может служить причиной выпадения полимера из раствора.

При высоких температурах и длительном времени проведения реакции процессы дегидрохлорирования и спшивки являются конкурирующими. Для реакции спшивки авторы предложили схему межмолекулярного дегидрохлорирования [72]. Однако принимая во внимание описанный выше механизм реакции дегидрогалогенирования, включающий акт β-элиминирования в полимерной цепи, можно сделать вывод о том, что вероятность протекания межцепочечного дегидрогалогенирования значительно ниже, чем внутрицепочечного. Более вероятным представляется протекание процессов спшивки по механизмам, предложенным для полимеров с системой сопряженных кратных связей, например — полиацетилена [86].

Следует отметить, что в ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВДХ под действием аминов полосы поглощения, соответствующие колебаниям тройных ($-C\equiv C-$) или кумулированных ($=C=C=$) двойных углерод-углеродных связей, отсутствовали [75—77].

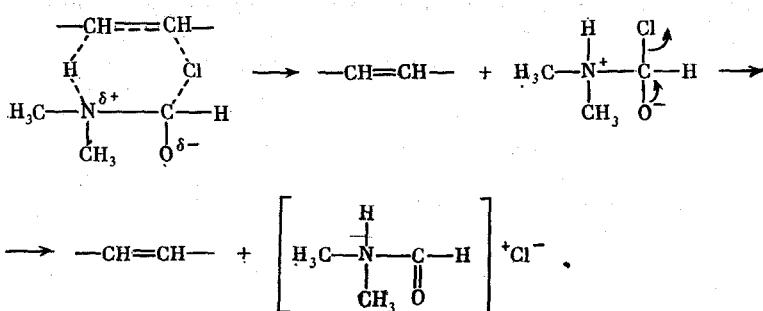
V. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ДИМЕТИЛФОРМАМИДА

Некоторые N-замещенные амиды, такие, как N-метилпирролидон, N,N-диметилацетамид (ДМАА), N,N-диметилформамид (ДМФА), являются полярными аprotонными растворителями, обладающими основными свойствами. Даже при незначительном повышении температуры они способствуют отщеплению HCl от ПВХ с образованием полиеновых структур [83]. В этой области наиболее подробно изучена реакция дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА [83–85, 87–92].

При изучении деструкции ПВХ в растворе при высокой температуре (198° С) было обнаружено, что скорость реакции дегидрохлорирования в ДМФА более чем на два порядка превышает скорость реакции в других высококипящих растворителях, таких, как этилбензоат, тритолуилфосфат, дигидрофталат, диоктилфталат, бензофенон, бензиловый спирт и дихлорнафталин [84, 87]. Кроме того, по данным УФ-спектроскопии, длина образующихся полиенов при проведении реакции в ДМФА намного превышает длину сопряжения в случае использования вышеуказанных растворителей [85, 87].

Наблюдаемый эффект объясняется взаимодействием ПВХ с ДМФА. Этот вывод подтверждается тем, что ПВХ хорошо растворим в ДМФА, несмотря на значительное различие параметров растворимости (9,6 и 12,1 соответственно) [85]. Роль амида в реакции дегидрохлорирования была подтверждена опытным путем при проведении деструкции ПВХ в этилбензоате в присутствии акриламида [84].

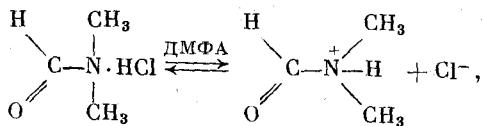
В результате образования промежуточного комплекса между молекулами ДМФА и элементарными звенями полимера снижается энергия диссоциации связей C—H и C—Cl, что облегчает отщепление HCl [84, 85, 87]. Выделяющийся при дегидрохлорировании HCl связывается растворителем:



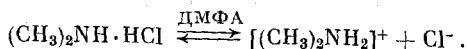
Реакция дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА носит автокатализический характер. Это обусловлено не только действием ДМФА [88], но и влиянием присутствующих в нем примесей аминного характера [89, 90], а также продуктов реакции (HCl и Cl⁻), накапливающихся в растворе [90]. Диметилформамид, даже свежеперегнанный, всегда содержит небольшие количества диметиламина, муравьиной кислоты и муравьинокислого диметиламина [93], содержание которых колеблется в пределах 10⁻³–10⁻² моль/л [90]. Кроме того, при высоких температурах наблюдается разложение ДМФА на диметиламин и муравьиную кислоту. Деструкция ДМФА может ускоряться выделяющимся при дегидрохлорировании HCl [94]. Солянокислый ДМФА [95], образующийся в процессе дегидрохлорирования, при температурах выше 90° С разлагается на окись углерода и гидрохлорид диметиламина, который также способен катализировать реакцию дегидрохлорирования [85]. Скорость дегидрохлорирования ПВХ в разбавленных растворах в ДМФА прямо пропорциональна концентрации свободного диметиламина. По экстраполяции скорости реакции на нулев-

ую концентрацию диметиламина можно судить о дегидрохлорировании ПВХ в «абсолютно чистом» ДМФА. Скорость реакции в чистом ДМФА на два порядка превышает скорость деструкции порошка ПВХ в отсутствие растворителя при прочих равных условиях [90].

Образующиеся в процессе дегидрохлорирования солянокислые ДМФА и диметиламин в растворе в ДМФА находятся в диссоциированном состоянии [96]



или



Ионы галогенов в диполярных аprotонных растворителях (таких, как ДМФА, ДМАА и др.) являются как сильными основаниями, так и сильными нуклеофильными агентами [97] и способны ускорять реакцию дегидрохлорирования [90].

Таким образом, автокаталитический характер реакции дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА обусловлен влиянием примесей аминного типа и продуктов реакции (HCl и Cl^-).

Для автокаталитической реакции дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА эмпирически выведено кинетическое уравнение, хорошо согласующееся с экспериментальными данными [88]

$$\frac{dX}{dt} = kX \cdot (1 - X),$$

где X — число молей выделившегося HCl на элементарное звено ПВХ, k — константа скорости реакции. Однако позднее, в работе [91] показано, что приведенное уравнение является приближенным и может быть использовано для описания кинетики дегидрохлорирования ПВХ в ДМФА лишь при высокой концентрации полимера и высоких температурах проведения реакции. На начальной стадии процесса дегидрохлорирование начинается в основной среде ($\text{pH } 10-12$) и является результатом взаимодействия ПВХ с ДМФА и примесями аминного типа. По мере отщепления HCl происходит снижение pH раствора до 4–2, и основными катализирующими агентами становятся Cl^- и HCl . Поэтому для описания кинетики процесса авторы [91] использовали уравнение с двумя константами, предложенное для автокаталитической термодеструкции порошка ПВХ

$$q = \frac{K_1}{K_2} \left\{ \exp \left[K_2 \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t \right] - 1 \right\} / \left\{ 1 + \frac{K_1}{K_2} \exp \left[K_2 \left(1 + \frac{K_1}{K_2} \right) t \right] \right\},$$

где q — количество HCl , выделившегося из ПВХ за время t на элементарное звено полимера; K_1 — константа скорости дегидрохлорирования ПВХ, обусловленная основностью ДМФА; K_2 — суммарная константа, включающая каталитическое действие накапливающихся в растворе хлорсодержащих продуктов [92]. Данное уравнение хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при дегидрохлорировании ПВХ в ДМФА в широком диапазоне температур, концентраций полимера и различных добавок, замедляющих или ускоряющих дегидрохлорирование [91].

В общем случае реакция дегидрохлорирования ПВХ в растворе в ДМФА должна описываться S -образной кривой, которую условно можно разделить на три участка: 1) ускорение дегидрохлорирования, катализируемое ДМФА и примесями основного характера; 2) в кислой среде на него накладывается автокаталитическое действие HCl и иона Cl^- ; 3) при структурировании растворенного ПВХ и образовании длинных сопряженных

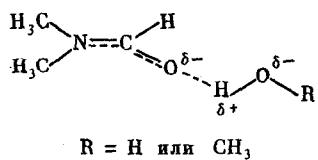
женных полиенов дегидрохлорирование замедляется [91]. Первые два участка хорошо описываются кинетическим уравнением с двумя константами. Значения энергии активации дегидрохлорирования, рассчитанные по уравнению Аррениуса в работах [91] и [88], близки и составляют $23,5 \pm 0,5$ и $22,2$ ккал/моль соответственно.

При проведении реакции дегидрохлорирования в вакууме или в атмосфере азота длина образующихся сопряженных полиенов достигала 13—16 звеньев $-\text{CH}=\text{CH}-$, тогда как в присутствии кислорода не превышала 4—5, что объясняется окислением двойных связей, приводящим к разрывам в цепи сопряжения [85].

При повышении концентрации полимера в растворе длина образующихся полиенов увеличивается. По мере углубления процесса дегидрохлорирования реакция замедляется, что объясняется частичным структурированием полимера вследствие протекания побочных реакций сшивки и снижением подвижности сегментов макромолекул, а также образованием полиенов с длинной цепью сопряжения [91].

Степень дегидрохлорирования возрастает с увеличением продолжительности реакции. При добавлении ТГФ к реакционному раствору скорость реакции и степень дегидрохлорирования уменьшаются прямо пропорционально концентрации ДМФА. При увеличении концентрации полимера в растворе скорость процесса и степень дегидрохлорирования возрастают [98].

Добавление воды или метанола к реакционному раствору приводит к значительному ингибированию дегидрохлорирования, что объясняется образованием водородных связей и, как следствие, снижением основности ДМФА [98]:



Исследование превращения ПВХ в различных растворителях при температурах 100—170° С показало, что в растворителях, обладающих значительной нуклеофильностью и основностью (пиридин, морфолин) реакции дегидрохлорирования и замещения протекают параллельно. В растворителях, обладающих значительной основностью, но слабой нуклеофильностью (ДМФА, DMAA), протекает преимущественно отщепление галогено-водорода. В растворителях, обладающих слабой нуклеофильностью и основностью (ТГФ, циклогексанон, нитробензол), ПВХ не подвергается изменениям. При использовании растворителей, обладающих слабой основностью и сильной нуклеофильностью (диоктилфталат, бензиловый спирт), в значительной степени протекают реакции замещения [98].

VI. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ N-ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ С СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

В ряде работ исследована реакция дегидрогалогенирования ПВХ [99—104, 106, 107, 109—111], поливинилбромида [99], а также ПВДХ, ХПВХ и сopolимера винилиденхлорида с винилхлоридом [111] под действием комплексов N-замещенных амидов с солями металлов.

Структура продуктов дегидрогалогенирования зависит от условий проведения реакции, структуры исходного полимера, а также от природы используемых растворителя (амида) и соли.

С увеличением содержания солей металлов в растворе, концентрации

полимера и температуры проведения процесса (от 80 до 110° С) степень дегидрогалогенирования и скорость реакции увеличиваются [99–101]. Степень дегидрогалогенирования возрастает также с увеличением продолжительности реакции [99, 100] и степени полимеризации исходного полимера [102].

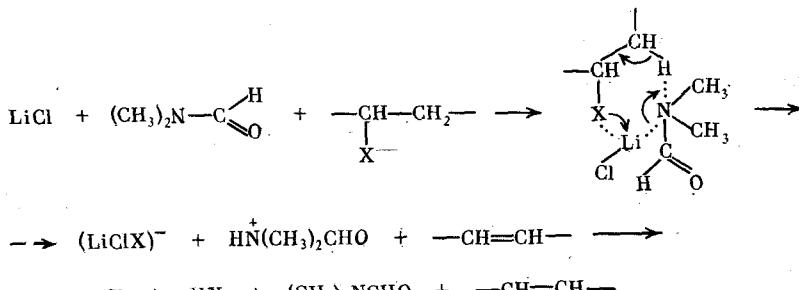
Присутствие кислорода в реакционной смеси приводит к снижению скорости реакции дегидрогалогенирования и протеканию побочных процессов деструкции полимера [102]. Разбавление реакционного раствора тетрагидрофураном приводит к снижению степени дегидрогалогенирования и скорости реакции [99].

Следует отметить, что при достижении степени превращения 30–40% продукты дегидрогалогенирования теряют растворимость и выпадают из раствора [99].

По мере протекания процесса дегидрохлорирования ПВХ в ИК-спектрах продуктов реакции уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 690 см⁻¹, характерной для валентных колебаний C—Cl-связей в исходном полимере и появляются новые интенсивные полосы поглощения в области 1000 и 1600 см⁻¹ [101, 103, 104], характерные для деформационных колебаний C—H-связей в *транс*-полиенах и валентных колебаний сопряженных двойных C=C-связей соответственно. В области 730 см⁻¹ появляется очень слабая полоса, которая может быть отнесена к деформационным колебаниям C—H-связей при двойной C=C-связи в *цикло*-конфигурации [104]. При проведении реакции дегидрохлорирования в присутствии кислорода в ИК-спектрах продуктов наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1760 см⁻¹, характерная для колебаний группы O=C [103].

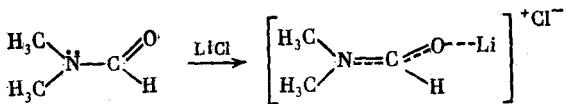
Проведение дегидрохлорирования ПВХ в системе ДМФА—LiCl (LiBr, MgCl₂) приводило к образованию длинных полиеновых структур с числом сопряженных двойных связей $n > 14$. В спектре поглощения в УФ- и видимой областях наблюдается широкий максимум при 550 ммк. В спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВХ в системе ДМФА—ацетат лития или гидрат хлорида магния (MgCl₂·6H₂O) наблюдается серия максимумов, характерных для поглощения относительно коротких полиенов с числом звеньев $n = 4 \div 14$. Хлориды цинка, меди, кобальта, никеля и кадмия, а также карбонат лития оказались неактивны в реакции дегидрогалогенирования [99].

Впервые система LiCl—ДМФА была использована в реакции дегидробромирования бромкетостероидов [105], для которой предложен механизм отщепления галогеноводорода в результате одновременной атаки катиона лития и ДМФА на алкилгалогенид и согласованного электронного смещения в шестизвездном цикле, включающем галогенсодержащее соединение, молекулу ДМФА и молекулу LiCl:



X – галоген.

Однако этот механизм, придавая наибольшее значение координационной способности катиона, не объясняет активность одних солей и неактивность других в реакции дегидрогалогенирования.

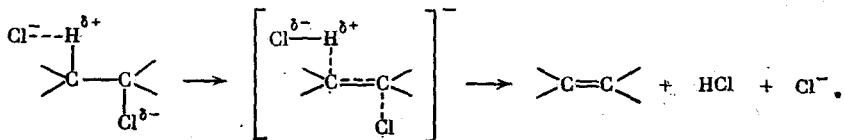


Хлорид лития образует с ДМФА устойчивый комплекс [101], который в растворе в ДМФА находится в диссоцииированном состоянии. Как было отмечено выше в гл. V, ионы галогенов в диполярных аprotонных растворителях являются сильными основаниями и нуклеофильными агентами [97]. Поэтому основным агентом дегидрогалогенирования в системе ДМФА — соли металлов являются анионы (в частности Cl^-) [99] и их ионные пары [106, 107]. Нуклеофильное замещение атомов галогена в полимерах анионами Cl^- и Br^- не препятствует дальнейшему дегидрогалогенированию. Однако в случае протекания необратимых реакций замещения негалоидными анионами, длина образующихся в процессе реакции полиеновых последовательностей ограничивается наличием этих заместителей. Так, в случае использования для дегидрогалогенирования ацетата лития или гидрата хлорида магния, реакции замещения ацетатными и гидроксильными группами приводят к уменьшению длины образующихся полиенов [99].

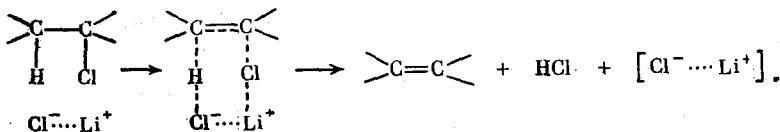
Соли тяжелых металлов, несмотря на их растворимость в ДМФА, не подвергаются диссоциации [108], чем объясняется неактивность этих солей в реакции дегидрогалогенирования. Кроме того, некоторые соли образуют устойчивые комплексы с ДМФА (например, ZnCl_2) и ингибируют реакцию дегидрогалогенирования [90, 102].

Скорость дегидрохлорирования ПВХ в присутствии LiCl и структура продуктов реакции в значительной степени зависят от стереоструктуры (тактичности) исходного полимера и полярности растворителя [102, 106, 109]. В случае использования в качестве растворителя гексаметилтриамидофосфата (ГМТФ) скорость реакции и длина образующихся полиенов значительно выше по сравнению с использованием ДМФА [106, 109]. Дегидрохлорирование синдиотактического ПВХ как в ДМФА, так и в ГМТФ приводит к образованию значительно более длинных полиеновых структур по сравнению с атактическим полимером. При увеличении содержания в исходном ПВХ синдиотактической фракции скорость дегидрохлорирования в ДМФА уменьшается (энергия активации резко возрастает), тогда как в ГМТФ скорость реакции возрастает, а энергия активации уменьшается [106, 109]. Это явление объясняется существованием двух параллельных механизмов дегидрогалогенирования, находящихся в равновесии, которое смещается в сторону одного из них в зависимости от стереоструктуры исходного полимера и полярности растворителя [106].

А. Механизм ионного β -элиминирования (E_2 [1]) под действием аниона галогена (Cl^-):



Б. Механизм дегидрогалогенирования под действием ионной пары $[\text{Cl}^- \dots \text{Li}^+]$:



Не учитывая роли растворителя, можно заметить, что синдиотактическая структура полимера благоприятствует механизму (А), тогда как изотактическая — механизму (Б).

Концентрация несольватированного аниона Cl^- и сольватированного катиона Li^+ значительно выше в ГМТФ, чем в ДМФА. Поэтому основной характер Cl^- более ярко выражен в ГМТФ, и, следовательно, при дегидрохлорировании ПВХ ионный механизм (А) преобладает, тогда как в ДМФА преобладает механизм действия ионной пары (Б) [106].

Энергия активации дегидрохлорирования в каждом конкретном случае является суммой энергий активации соответствующих механизмов и зависит от тактичности исходного полимера и полярности растворителя. Длина полиеновых цепочек зависит, таким образом, не только от доли побочных реакций сшивки, замещения и окисления, но и от равновесия между механизмами дегидрогалогенирования. Ионное элиминирование (А) приводит к образованию более длинных полиенов по сравнению с механизмом действия ионной пары (Б) [106].

В целом, дегидрохлорирование ПВХ в системе ДМФА — LiCl включает две стадии. На первой (быстрой) стадии происходит дегидрохлорирование изо- и гетеротактических структур в макромолекулах с образованием коротких полиеновых фрагментов. На второй (медленной) стадии происходит дегидрохлорирование синдиотактических структур с образованием длинных последовательностей сопряженных двойных $\text{C}=\text{C}$ -связей [110]. Изменение длины образующихся при дегидрохлорировании полиенов в зависимости от тактичности исходного ПВХ обусловлено стереоспецификой элементарных актов отщепления HCl [104, 110].

Активность солей щелочных металлов зависит от электроотрицательности катиона и дипольного момента соли. Скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается в ряду $\text{LiI} < \text{NaI} < \text{KI} < \text{RbI}$. Сольватирующая способность ДМФА относительно катиона ионной пары $\text{M}^+(\text{ДМФА})_n\text{I}^-$ (M — металл) увеличивается по мере снижения электроотрицательности катиона (от 1,0 для Li до 0,8 для Rb). Поэтому по мере уменьшения электроотрицательности катиона M^+ увеличивается вклад действия растворителя и анион ионной пары приближается по своему характеру к свободному иону, т. е. его основность увеличивается [107].

В ряду галогенидов лития скорость дегидрохлорирования ПВХ увеличивается в следующем порядке: $\text{LiI} < \text{LiBr} < \text{LiCl}$ [107]. Сольватация анионов снижается с уменьшением их диаметра [97], поэтому основность анионов в растворе увеличивается.

Использование солей лития, образованных анионами, обладающими значительной нуклеофильностью (цианид, роданид, нитрит, а также органических солей — ацетат, бензоат, фенолят и тиофенолят) приводило к снижению скорости дегидрохлорирования по сравнению с системой LiCl — ДМФА и образованию коротких полиенов вследствие протекания побочных реакций замещения [107].

Скорость реакции дегидрохлорирования ПВХ под действием системы LiCl — ДМФА описывается уравнением [101]

$$\frac{d\text{HCl}}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПВХ}] \cdot [\text{LiCl}] + k_2 \cdot [\text{ПВХ}]_1 \cdot [\text{LiCl}] + \dots + k_n \cdot [\text{ПВХ}]_{n-1} \cdot [\text{LiCl}],$$

или

$$\frac{d\text{HCl}}{dt} = k_1 \cdot [\text{ПВХ}]_0 \cdot [\text{LiCl}] \cdot e^{-k \cdot [\text{LiCl}] \cdot t},$$

где k_n — константа скорости элементарной реакции отщепления с образованием 1, 2, ..., n сопряженных двойных связей; $[ПВХ]_0$ — исходная концентрация ПВХ; $[ПВХ]_n$ — концентрация макромолекул, содержащих 1, 2, ..., n сопряженных двойных связей; $[LiCl]$ — концентрация LiCl; t — время проведения реакции.

Для начальной скорости реакции (при $t \rightarrow 0$) кинетическое уравнение имеет вид

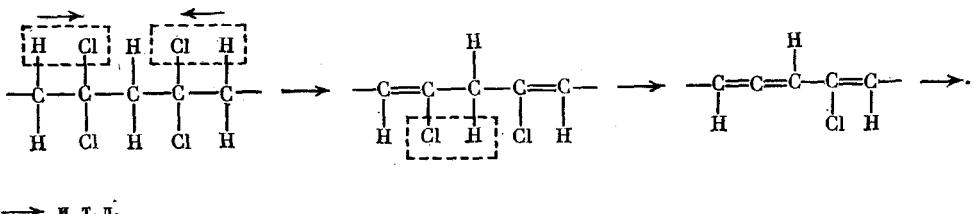
$$dHCl/dt = k_1 \cdot n \cdot [ПВХ]_0 \cdot [LiCl].$$

Реакция дегидрохлорирования полимеров, содержащих более одного атома хлора на одно мономерное звено (ПВДХ, ХПВХ и сополимер винилidenхлорида с винилхлоридом) протекает значительно быстрее по сравнению с чистым ПВХ и до более высоких степеней превращения (при дегидрохлорировании ПВДХ отщепляется в среднем до 1,4 атома Cl на одно мономерное звено) [111]. Этот эффект согласуется с результатами, полученными при изучении дегидрофторирования фторсодержащих полимеров аминами [81] и объясняется увеличением подвижности атомов водорода и уменьшением энергии диссоциации связи углерод — галоген с увеличением содержания галогена в полимере.

Структура продуктов реакции при дегидрохлорировании системой LiCl — ДМФА также зависит от содержания хлора в исходных полимерах. При дегидрохлорировании полимеров, содержащих до 64% хлора, образуются длинные полиеновые последовательности с числом сопряженных двойных связей $n > 14$. Однако дегидрохлорирование полимеров, содержащих более 64% хлора, приводит к образованию относительно коротких полиенов ($n = 6 \div 13$) [111]. Авторы объясняют это явление «взаимным ограничением» растущих полиеновых фрагментов за счет их изолирования метиленовым атомом углерода:



С увеличением содержания хлора в полимере скорость инициирования дегидрохлорирования возрастает и поэтому в полимерной цепи может одновременно образоваться несколько растущих полиеновых последовательностей, что увеличивает вероятность их «взаимного ограничения». Однако такое объяснение прерывания сопряжения приемлемо только для ПВХ и поливинилбромида. Принимая во внимание достигаемую степень дегидрохлорирования, когда, в случае ПВДХ, на одно мономерное звено в среднем отщепляется до 1,4 атомов Cl, можно сделать вывод о том, что в случае полимеров с высоким содержанием хлора, метиленовые и хлорметиленовые группы, оставшиеся в полимере вследствие «взаимного ограничения» растущих полиенов, должны подвергаться дальнейшему дегидрохлорированию:



По-видимому, уменьшение длины образующихся полиенов с увеличением содержания хлора в исходных полимерах объясняется увеличением доли побочных реакций спивки при относительно высокой температуре проведения реакции дегидрохлорирования ($80\text{--}100^\circ\text{C}$). Кроме того, по данным элементного анализа и ИК-спектроскопии, продукты реакции

содержат азот- и кислородсодержащие группы, которые авторы относят к свободному ДМФА, удерживаемому осажденным полимером, и к окисленным структурам соответственно. Однако возможно, что с увеличением содержания хлора в полимере возрастает вероятность протекания реакций замещения между галогенсодержащим полимером и ДМФА или продуктами его деструкции.

VII. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ АМИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В ряде работ исследована реакция дегидрохлорирования ПВХ [112—115], ХПВХ [113, 114] и ПВДХ [113, 114, 116—118] под действием амидов щелочных металлов в жидким аммиаке. Реакцию проводили в широком диапазоне температур: от —60 до 50° С с растворами полимеров, а также с порошками и пленками. При проведении реакции дегидрогалогенирования при температурах выше —33° С (температура кипения аммиака) требуется повышение давления в реакторе.

Использование амидов щелочных металлов позволяет достигать полного дегидрогалогенирования даже при пониженных температурах, что сводит к минимуму долю побочных реакций спшивки и способствует образованию структур с длинными последовательностями сопряженных кратных связей. Так, например, полностью дегидрохлорированный ПВХ, не содержащий хлора, плавится при температуре 395—410° С [112, 115], что свидетельствует о линейном строении продукта дегидрохлорирования (отсутствие пространственных спшивок).

Дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров в растворе [114] протекает быстрее, чем с порошками и пленками [45]. Степень дегидрогалогенирования возрастает с увеличением температуры и времени проведения реакции, а также с увеличением концентрации амида щелочного металла [113, 114, 117].

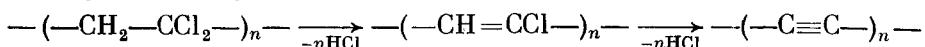
По мере протекания процесса дегидрохлорирования в ИК-спектрах продуктов реакции исчезают полосы поглощения, характерные для исходных полимеров и появляются полосы поглощения при 990, 1600 и 3030 см⁻¹, характерные для деформационных колебаний С—Н-связей при двойной *транс*-С=С-связи, валентных колебаний сопряженных двойных С=С-связей и валентных колебаний С—Н-связей при двойной С=С-связи соответственно [45, 113—117]. В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования ПВДХ и ХПВХ наблюдается также полоса поглощения в области 2200 см⁻¹, приписываемая валентным колебаниям тройных С≡С-связей [45, 113, 114, 116, 117].

Исследование продуктов дегидрохлорирования ПВХ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что эти продукты имеют структуру, сходную со структурой некристаллического *транс*-полиацетиlena [114, 115].

В спектрах ЭПР продуктов полного дегидрохлорирования ПВХ наблюдается узкий одиночный сигнал с шириной линии 7—12 Э [112, 114, 115]. С увеличением степени дегидрохлорирования ширина линии уменьшается [115]. Величина *g*-фактора составляет $2,000 \pm 0,005$ [112]. Для продуктов дегидрохлорирования ПВДХ характерна более узкая линия в ЭПР-спектре (5—9 Э). С увеличением степени дегидрохлорирования время спин-решеточной релаксации уменьшается и достигает значения 10^{-6} с [116].

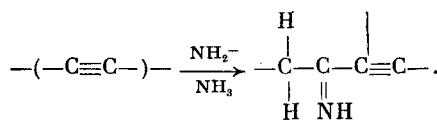
Из рассмотрения ЭПР-спектров можно сделать вывод о существовании в продуктах дегидрохлорирования делокализованных неспаренных электронов, которые стабилизируются длинной цепью сопряженных кратных связей [114]. С увеличением степени превращения концентрация неспаренных электронов возрастает и достигает значения $1,4 \cdot 10^{21}$ спин/г для продукта дегидрохлорирования ПВДХ [116].

Следует отметить, что реакция дегидрохлорирования ПВДХ под действием амидов щелочных металлов в жидким аммиаке была предложена в качестве встречного синтеза карбина [116], протекающего по двухступенчатому механизму [117]



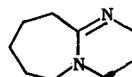
В работах [112—115] приводятся данные элементного анализа, согласно которым сумма содержания углерода и водорода в продуктах исчерпывающего дегидрохлорирования ПВХ, не содержащих хлора, отличается от 100%. Авторы объясняют это отличие присутствием кислорода, который появляется в продуктах дегидрохлорирования вследствие протекания реакций окисления. Кроме того, полностью дегидрохлорированные ПВХ и ПВДХ не содержали азота [112—115]. Однако в работе [117] при изучении реакции дегидрохлорирования ПВДХ амидами натрия и калия в жидким аммиаке при температурах -55 и 0°C было показано, что основной процесс отщепления HCl сопровождается побочной реакцией аминирования. Так, например, при проведении процесса дегидрохлорирования при 0°C в течение 30 ч продукты реакции содержали 8,3% азота. Показано, что содержание азота в продуктах реакции возрастает с увеличением продолжительности дегидрохлорирования, концентрации амида щелочного металла в растворе и степени дегидрохлорирования [117].

Действительно, амиды щелочных металлов помимо высокой основности обладают значительной нуклеофильностью. Поэтому при проведении реакции дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров под действием амидов щелочных металлов в жидким аммиаке следует ожидать протекания побочных реакций нуклеофильного замещения атомов галогена. Кроме этого возможно протекание реакций присоединения аммиака к кратным связям [117]



VIII. ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРОВАНИЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ 1,8-ДИАЗАБИЦИКЛО[5.4.0]УНДЕЦЕН-7

В последние годы в научной литературе стали появляться работы, в которых в качестве дегидрогалогенирующего агента для галогенсодержащих полимеров используется сильное органическое основание 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундцен-7 (ДБУ) [58, 119—122]:



В работах [58, 119] была изучена реакция дегидрохлорирования образцов ПВХ с различной степенью полимеризации, в растворе в полярных растворителях под действием ДБУ. В качестве растворителей использовались диметилсульфоксид, ТГФ, ГМТФ и ДМФА. Реакцию проводили при температуре 65°C в течение 20 ч. Показано, что степень дегидрохлорирования не зависит от молекулярной массы исходного ПВХ.

В результате дегидрохлорирования образуются длинные последовательности сопряженных двойных C=C-связей. Оценка длины полиеновых последовательностей по данным элементного анализа дала величину 8—15 звеньев —CH=CH—. Образцы дегидрохлорированного ПВХ содержали 2,8—4,9% остаточного хлора, а также 5,0—7,5% азота, что, по мнению

авторов, объясняется частичным допированием образующегося полиена молекулами ДБУ [58].

В ИК-спектрах продуктов дегидрохлорирования наблюдается очень сильная полоса поглощения при 1015 см^{-1} , характерная для *транс*-полиацетилена [58, 119]. В УФ-спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области 670 нм, приписываемая $\pi \rightarrow \pi^*$ -электронным возбуждениям [58]. После частичного гидрирования продукта дегидрохлорирования ПВХ, легированного калием, в УФ-спектрах наблюдались полосы поглощения при 240, 280, 310, 340, 380, 400 и 420 нм, отнесенные авторами к $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходам в структурах $\text{--}(\text{--CH=CH--})_n\text{--}$, где $n = 2, 3, 4, 5, 6, 7$ и 8 соответственно [119].

В дифракционном рентгеновском спектре получаемых полиенов наблюдается слабое гало при $2\theta = 20-25^\circ$, что указывает на очень низкую степень кристалличности [58]. С увеличением молекулярной массы исходного ПВХ интенсивность этого гало уменьшается, что свидетельствует о снижении степени кристалличности.

В работах [120, 121] исследован процесс дегидрохлорирования пленок ПВХ. Дегидрохлорирование проводили в две стадии. На первой стадии реакцию проводили в смеси ДМФА с метанолом при объемном соотношении 2 : 3 для предотвращения растворения пленки ПВХ в реакционной смеси, при 50° С в течение 36 ч в токе азота. По мере протекания дегидрохлорирования в ИК-спектрах продуктов реакции уменьшается интенсивность полос поглощения C—Cl-связей, характерных для исходного ПВХ в области $600-700 \text{ см}^{-1}$ и появляются новые полосы при 1010 и 3015 см^{-1} , характерные для деформационных и валентных колебаний C—H-связей в *транс*-полиацетилене соответственно.

Степень дегидрохлорирования возрастает с увеличением концентрации ДБУ, а также с увеличением времени проведения реакции до 40 ч, достигая значения 0,8, после чего не изменяется (при молярном соотношении ДБУ/Cl = 4) [120].

В ИК-спектрах пленок после первой стадии дегидрохлорирования наблюдается ярко выраженная полоса поглощения при 605 см^{-1} . В спектрах исходного ПВХ эта полоса отсутствует, тогда как ярко выражена полоса при 615 см^{-1} . Полосы поглощения в ИК-спектрах при 605 и 615 см^{-1} приписываются валентным колебаниям связей C—Cl в кристаллическом и аморфном ПВХ соответственно. Таким образом, при дегидрохлорировании на первой стадии отщепление HCl происходит преимущественно в аморфной фазе ПВХ, тогда как кристаллическая область не изменяется. Поэтому максимально достижимое на первой стадии реакции значение степени дегидрохлорирования 0,8 объясняется присутствием в исходном ПВХ около 20% кристаллической фракции, более устойчивой к дегидрохлорированию [120].

После первой стадии реакции пленки утрачивали растворимость, что делало возможным использование на второй стадии чистых растворителей. На второй стадии реакцию проводили в чистом ДМФА при 50° С в течение 24 ч в токе азота. Авторы ожидали, что на второй стадии кристаллические области ПВХ будут набухать в растворителе и подвергаться дальнейшему дегидрохлорированию. Действительно, на второй стадии степень дегидрохлорирования увеличивается до 0,95. Полоса поглощения при 605 см^{-1} в ИК-спектрах продуктов реакции почти полностью исчезает, что свидетельствует о дегидрохлорировании кристаллической фракции. В спектрах продуктов наблюдаются полосы поглощения при 1665 , 1720 и 3450 см^{-1} . Полосы при 1665 и 1720 см^{-1} приписываются поглощению α,β -ненасыщенных и изолированных кетогрупп соответственно. Полоса при 3450 см^{-1} приписывается поглощению гидроксильных и гидроперекисных групп. Появление кислородсодержащих групп в продуктах реакции авторы

объясняют взаимодействием полимера с ДМФА. При проведении дегидрохлорирования в аналогичных условиях в циклогексаноне, метилэтилкетоне и ТГФ полосы в ИК-спектрах соответствующие поглощению кислородсодержащих групп, отсутствовали, либо проявлялись очень слабо [120].

Увеличение времени проведения реакции от 36 до 67 ч на первой стадии и от 24 до 48 ч на второй стадии не вызывало заметных изменений в степени дегидрохлорирования и ИК-спектрах продуктов [121].

Исследование продуктов дегидрохлорирования промышленного ПВХ методом рентгеновской дифрактометрии показало, что образующиеся полиены полностью аморфны [120], тогда как при дегидрохлорировании синдиотактического ПВХ, полученного низкотемпературной полимеризацией были получены поликристаллические пленки аналогичной полиеновой структуры [121].

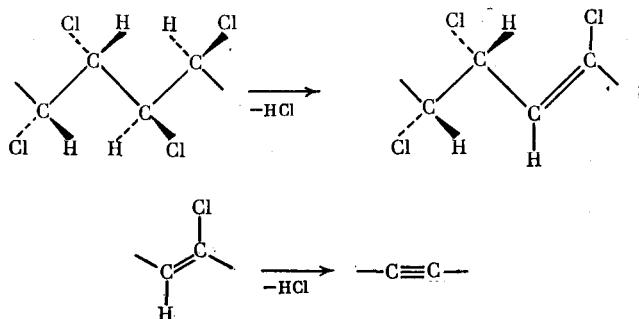
В работе [122] была исследована реакция дегидрохлорирования стереоспецифически хлорированного полиацетилена под действием ДБУ в различных растворителях. В ИК-спектрах продуктов реакции наблюдаются сильные полосы поглощения в области 1640 и 2130 cm^{-1} , приписываемые валентным колебаниям двойных и тройных углерод-углеродных связей соответственно. С увеличением полярности используемого растворителя полоса поглощения тройных связей смещается от 2140 cm^{-1} (для толуола) до 2121 cm^{-1} (для диметилсульфоксида) и увеличивается степень дегидрохлорирования (от 80,8% до 100%). В спектрах резонансного комбинационного рассеяния (РКР), продуктов дегидрохлорирования наблюдались интенсивные линии в области 1550 и 1140 cm^{-1} , приписываемые валентным колебаниям двойных и ординарных углерод-углеродных связей соответственно в сопряженных *транс*-полиенах. Авторы объясняют присутствие этих полос неполным протеканием реакции хлорирования исходного полиацетилена. В области 2150 cm^{-1} наблюдалась линия, приписываемая авторами валентным колебаниям тройных C≡C-связей в макромолекулах полииновой модификации карбина (α -карбин). При увеличении длины волны возбуждающего света от 457,9 до 632,8 нм частота этой линии уменьшалась от 2157 до 2113 cm^{-1} соответственно. В результате численного расчета длины n образующихся полиинов по данным спектров РКР с использованием эмпирического соотношения

$$\nu_{\text{C}\equiv\text{C}} = 2104 + 698/(n_{\text{C}\equiv\text{C}} + 1)$$

были определены значения n от 12 до 65 элементарных звеньев. Здесь $\nu_{\text{C}\equiv\text{C}}$ — частота колебаний C≡C-связи в спектре РКР; n — число звеньев α -карбина ($-\text{C}\equiv\text{C}-$).

В УФ-спектрах полученного карбина наблюдается очень широкая полоса поглощения от 350 до 700 нм, которую авторы объясняют перекрыванием полос вследствие $\pi \rightarrow \pi^*$ -возбуждений в полииновых структурах [122].

На основании данных ИК- и УФ-спектроскопии авторами сделан вывод об образовании α -карбина и предложен механизм двухстадийного *транс*-элиминирования:

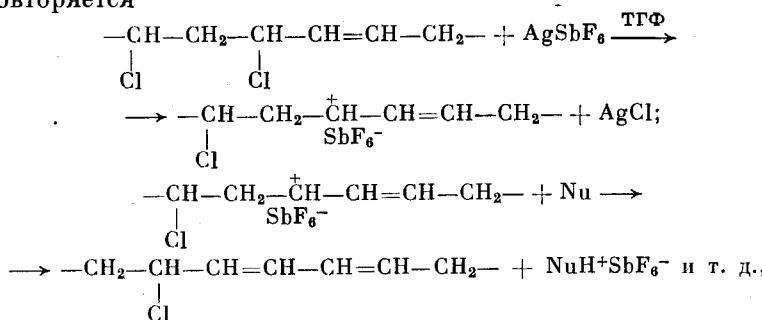


Следует, однако, отметить, что одних только данных колебательной спектроскопии недостаточно для однозначного вывода о типе связей в карбинах — полииновом или кумуленовом. Так, по данным расчета, хорошо согласующимся с экспериментальными ИК-спектрами, для колебаний кумуленовых структур в молекулах β -карбина характерны полосы поглощения в области 1600 и 2100 — 2200 cm^{-1} [48]. Отсутствие в ИК-спектрах полосы поглощения при 1950 cm^{-1} не является доказательством отсутствия кумуленовой структуры [123, 124]. Кроме того, отнесение линий в области 1140 и 1550 cm^{-1} в спектрах РКР к колебаниям полиеновых структур [122] правомерно только отчасти. Так, если линия при 1140 cm^{-1} обусловлена присутствующими в образце фрагментами полиацетилена, то интенсивность линии в области 1550 cm^{-1} непропорционально велика для отнесения ее целиком к колебаниям полиеновых структур [125]. Линия в области 2150 cm^{-1} в спектре РКР была отнесена авторами к колебаниям полииновых структур α -карбина. Однако в работе [54] показано, что в спектрах РКР β -карбина, полученного дегидрогалогенированием поливинилиденгалогенидов, линии в области 2150 и 1550 cm^{-1} соответствуют колебаниям кумулированных двойных связей углеродной цепи. Для однозначного определения типа связей в карбине необходимо подробное исследование его электронной структуры [33, 41, 42, 51, 52].

IX. НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ ДЕГИДРОГАЛОГЕНИРУЮЩИЕ АГЕНТЫ

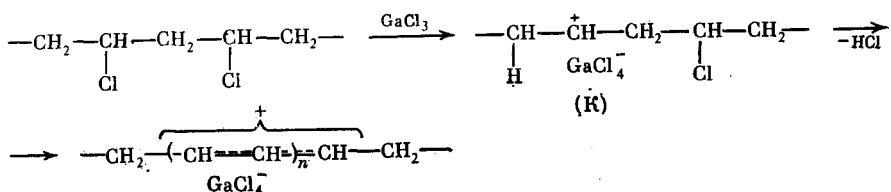
В гл. II—VIII рассмотрены химические агенты и системы, широко применяющиеся в реакциях дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров. В настоящей главе описаны некоторые другие химические агенты, которые также проявляют активность в реакциях элиминирования галогеноводорода.

В работе [126] при получении привитых сополимеров изобутилена на ПВХ было обнаружено, что алюминийорганические соединения, например хлорид диэтилалюминия, способны дегидрохлорировать ПВХ с образованием незначительного количества (2—5 мол. %) коротких полиеновых последовательностей $-(\text{CH}=\text{CH}-)_n-$, где $n \leqslant 5$ (по данным УФ-спектроскопии). При попытке получения привитых сополимеров ТГФ на ПВХ оказалось, что под действием гексафторантимоната серебра протекает процесс дегидрохлорирования ПВХ с образованием полиеновых структур из 11 и более сопряженных двойных C=C-связей [127], причем привитые сополимеры получить не удалось. По мнению авторов этих работ [126, 127], инициирование процесса дегидрохлорирования происходит в местах лабильных структур (главным образом аллильные атомы хлора), присутствующих в исходном ПВХ. При замещении аллильного атома хлора анионом SbF_6^- (или присоединении молекулы $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$) образуется полимерный карбокатион, который отщепляет протон по механизму β -элиминирования с воспроизведением хлораллильной структуры, после чего процесс повторяется.



где Nu — нуклеофил, которым может быть молекула ТГФ или другого растворителя [127].

В работе [128] обнаружено, что ПВХ реагирует с треххлористым галлием с отщеплением HCl при комнатной температуре в отсутствие растворителя. Однако степень дегидрохлорирования и длина образующихся полиенов незначительны. Так, например, при содержании $GaCl_3$ 7,5% степень дегидрохлорирования достигает только 3%. С увеличением содержания $GaCl_3$ степень дегидрохлорирования возрастает. В УФ-спектрах продуктов реакции наблюдаются полосы поглощения при 317, 408, 470 и 535 нм, приписываемые аллильным, ди-, три- и тетраенильным катионам соответственно. Образование полиенильных катионов в макромолекулах ПВХ можно представить следующей схемой:



Нестабильность ПВХ в присутствии GaCl_3 обусловлена высокой ионизирующей способностью GaCl_3 , а также большим энергетическим выигрышем реакции элиминирования HCl ионом карбона (К) вследствие образования более стабильных аллильного и полиенильных катионов [128].

При обработке ПВХ в растворе различными ароматическими карбанионами [129], полученными на основе металлоорганических соединений, протекают конкурирующие реакции дегидрохлорирования и нуклеофильного замещения. Наибольшая активность в реакции дегидрохлорирования была отмечена для фенилизопропил-карбаниона ($C_6H_4(CH_3)_2C^-$). По данным УФ-спектроскопии длина образующихся полиеновых последовательностей составляет от 5 до 12 сопряженных двойных $C=C$ -связей [129].

При контакте пленок галогенсодержащих полимеров в вакууме с парами пентафторида сурьмы интенсивно протекает реакция дегидрогалогенирования с образованием длинных цепей сопряженных двойных связей [130]. При выдерживании пленки ПВДФ в парах SbF_5 пленка темнеет, а затем становится черной. Для проведения дегидрофторирования политетрафторэтилена требовалось повышение температуры, тогда как пленка ПВХ моментально чернела при контакте с парами SbF_5 при комнатной температуре. Принимая во внимание тот факт, что SbF_5 является эффективным допантом для полиакрилата [86], можно сделать вывод о перспективности описанного способа дегидрогалогенирования для получения органических полупроводниковых материалов.

В работах [131, 132] исследовано взаимодействие ПВХ с супероксид-анионом. Для этого ПВХ в растворе ТГФ обрабатывали супероксидом калия в атмосфере азота при 40° С. В ИК-спектрах продуктов реакции появляются полосы поглощения при 3300, 1680, 1620 и 765 см⁻¹, приписываемые гидроксильным группам, α -, β -ненасыщенным кетогруппам и полиеновым структурам (1620 и 765 см⁻¹) соответственно. Данные УФ-спектроскопии подтверждают наличие сопряженных полиеновых структур в продуктах реакции. По данным элементного анализа, с увеличением продолжительности реакции ПВХ с KO₂, содержание хлора в продуктах реакции уменьшается, а содержание кислорода при этом увеличивается. По мнению авторов, инициирование реакции ПВХ с O₂⁺ происходит по механизму нуклеофильного замещения атомов хлора в хлораллильных группах, присутствующих в исходном ПВХ [131, 132]. Образовавшиеся пероксидные макрорадикалы подвергаются вторичным реакциям с образованием

α , β -ненасыщенных кетогрупп, гидроксильных групп, перекисных сшивок, а также полимерных аллокси-радикалов. Аллокси-радикалы могут отщеплять протон от полимерной цепи с образованием алкильных макрорадикалов, которые подвергаются дальнейшему дегидрохлорированию с образованием сопряженных полиеновых структур [131, 132].

В работах [79, 80, 133] предложен способ дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров (поли- α -хлоракрилонитрила [79, 80, 133], ПВХ, хлорированного полибутадиена, поли-2,3-дибромбутина [133]) под действием гидридов щелочных металлов в растворе в ДМФА или в диметилсульфоксиде при 60—80° С с образованием полимеров с системой сопряженных двойных связей.

* * *

Продукты дегидрогалогенирования галогенсодержащих полимеров, как и большинство полимеров с системой сопряжения, обладают полупроводниковыми свойствами и представляют интерес для использования в электротехнике (источники тока [58, 134, 135]), микроэлектронике ($p-n$ -переходы, барьеры Шоттки, фотоэлементы [136]), оптике (поляризующие пленки [137—144]), а также для получения электродов и мембран в электрохимии, защитных покрытий в микроволновой технике [145, 146] и антистатических материалов [146, 147].

Электрофизические свойства полимеров с системой сопряжения, полученных по реакции дегидрогалогенирования, исследованы в широком ряде работ [20, 22, 26, 40, 58, 75, 79, 80, 99, 113, 114, 119—122, 145—157]. Удельная электропроводность продуктов дегидрогалогенирования изменяется в широких пределах (10^{-12} — 10^{-7} Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$) в зависимости от природы исходного полимера, дегидрогалогенирующего агента и условий проведения реакции. Легирование (допирование) продуктов реакции различными электронодонорными или -акцепторными добавками приводит к увеличению электропроводности на 5—8 порядков (10^{-6} — 10^{-1} Ом $^{-1} \cdot$ см $^{-1}$). В качестве допантов используются иод [20, 22, 26, 40, 119, 120, 122, 150—152, 154], FeCl_3 [26, 151], SO_3 [58, 119], BF_3 [26], AsF_5 [119], а также $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ [156] и фталоцианин меди [155].

Из рассмотрения вышеизложенных результатов исследований можно сделать вывод о том, что химическое дегидрогалогенирование галогенсодержащих полимеров является доступным и удобным методом получения карбоцепных полимеров с системой сопряжения в основной цепи, позволяющим получать даже кристаллический полиакрилен [158, 159]. Наиболее эффективными дегидрогалогенирующими агентами являются гидроксиды, алкоголяты и амиды щелочных металлов. Перспективным также представляется дегидрогалогенирование под действием ДБУ и SbF_5 .

ЛИТЕРАТУРА

1. March J. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms, and Structure. N. Y.: Wiley-Intersci., 1985. 1346 p.
2. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl). Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1972. B. 5/1b, 5/1d.
3. Mukherjee A. K., Gupta A. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1981. V. C 20. P. 309.
4. Троицкий Б. Б., Троицкая Л. С. // Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 1287.
5. Bednarik L. // Plast. South. Afr. 1984. V. 14. No. 2. P. 27.
6. Minsker K. S., Abdullin M. I., Kolesov S. V., Zaikov G. E. // Dev. Polym. Stab. 1983. V. 6. P. 173.
7. Minsker K. S., Lisitsky V. V., Kolesov S. V., Zaikov G. E. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1981. C 20. P. 243.
8. Rai J. S. P., Mathur G. N. // Pop. Plast. 1978. V. 23. No. 1. P. 18.
9. Rai J. S. P., Mathur G. N. // Ibid. 1977. V. 22. No. 7. P. 23.
10. Close L. G., Gilbert R. D., Fornes R. E. // Polym. Plast. Technol. Eng. 1977. V. 8. P. 177.

11. Ayrey G., Head B. C., Poller R. C. // J. Polym. Sci. Macromol. Rev. 1974. V. 8. P. 1.
12. Mayer Z. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1974. V. C 10. P. 263.
13. Braun D. // Pure Appl. Chem. 1971. V. 26. P. 173.
14. Braun D. // Gummi-Asbest-Kunstst. 1971. B. 24. S. 902.
15. Onozuka M., Asahina M. // J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. 1969. V. 3. P. 235.
16. Kinoshita M. // Vinyls and Polymers. 1969. V. 9. No. 6. P. 13.
17. Geddes W. C. // Rubber Chem. Technol. 1967. V. 40. P. 177.
18. Старение и стабилизация полимеров / Под ред. М. Б. Неймана. М.: Наука, 1964. С. 133.
19. Ikariya M., Takeshita S. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1975. No. 3. P. 555.
20. Kise H., Ogata H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 3443.
21. Kise H. // Ibid. 1982. V. 20. P. 3189.
22. He F.-F., Kise H. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 1395.
23. Dias A. J., McCarthy T. J. // Polym. Mater. Sci. Eng. 1983. V. 49. P. 574.
24. He F.-F., Kise H. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1983. V. 21. P. 1729.
25. Dias A. J., McCarthy T. J. // Macromolecules. 1984. V. 17. P. 2529.
26. Kise H., Sugihara M., He F.-F. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1133.
27. Howang K. T., Iwamoto K., Seno M., Kise H. // Makromol. Chem. 1986. V. 187. P. 611.
28. Faingold-Murshak V., Karvaly B. // Polym. Communs. 1985. V. 26. P. 358.
29. Yie-Shun Ch., Jagur-Grodzinski J., Vofsi D. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1193.
30. Fukunaga K., Shirai H., Ide Sh., Kimura M. // J. Chem. Soc. Japan. Chem. and Ind. Chem. 1980. No. 7. P. 1148.
31. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F., Paton M. R. // Makromol. Chem. 1985. V. 186. P. 695.
32. Bowley H. J., Gerrard D. L., Maddams W. F. // Ibid. 1985. V. 186. P. 707.
33. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Есюков С. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 889.
34. Shirakawa H., Ikeda S. // Polym. J. 1971. V. 2. P. 231.
35. Chang E. P., Salovey R. // Polym. Eng. Sci. 1975. V. 15. P. 612.
36. Barton S. S., Boulton G., Harrison B. H., Kemp W. // Trans. Faraday Soc. 1971. V. 67. P. 3534.
37. Barton S. S., Beswick P. G., Harrison B. H. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972. Pt 1. V. 68. P. 1647.
38. Barton S. S., Dacey J. R., Harrison B. H. // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1971. V. 12. P. 768.
39. Stark J. G. // Educ. Chem. 1967. V. 4. P. 200.
40. Dias A. J., McCarthy T. J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1985. V. 23. P. 1057.
41. Есюков С. Е., Кудрявцев Ю. П., Коршак Ю. В. и др. // Высокомолек. соединения. 1989. Т. 31А. С. 27.
42. Korshak V. V., Kudryavtsev Yu. P., Korshak Yu. V. et al. // Makromol. Chem. Rapid Communs. 1988. V. 9. P. 135.
43. Wirsén A., Flodin P. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 3039.
44. Östensson B., Flodin P. // J. Macromol. Sci. Chem. 1978. V. A 12. P. 249.
45. Кудрявцев Ю. П., Варфоломеева О. Б., Литовченко Г. Д., Сладков А. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 1. С. 195.
46. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. 216 с.
47. Касаточкин В. И., Егорова О. И., Асеев Ю. Г. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. С. 125.
48. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Есюков С. Е. и др. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 298. С. 1421.
49. Heimann R. B., Kleiman J., Salansky N. M. // Nature. 1983. V. 306. P. 164.
50. Heimann R. B., Kleiman J., Salansky N. M. // Carbon. 1984. V. 22. P. 147.
51. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Хвостов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. С. 393.
52. Korshak V. V., Kudryavtsev Yu. P., Khvostov V. V. et al. // Carbon 1987. V. 25. P. 735.
53. Коршак В. В., Кудрявцев Ю. П., Хвостов В. В. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 280. С. 402.
54. Бердюгин В. В., Кудрявцев Ю. П., Есюков С. Е. и др. // Там же. 1989. Т. 305. С. 362.
55. Shindo Y., Hirai T. // Makromol. Chem. 1972. B. 155. S. 1.
56. Pendleton P., Vincent B., Hair M. L. // J. Colloid Interface Sci. 1981. V. 80. P. 512.

57. Schwenk U. // Angew. Makromol. Chem. 1975. B. 47. S. 43.
 58. Soga K., Nakamaru M., Kobayashi Y., Ikeda S. // Synth. Met. 1983. V. 6. P. 275.
 59. Perichaud A., Savidan L. // Compt. rend. C. 1975. T. 281. P. 991.
 60. Perichaud A., Dussoubs D., Savidan L. // Ibid. 1980. T. 290. P. 65.
 61. Dussoubs D., Perichaud A., Savidan L. // Eur. Polym. J. 1981. V. 17. P. 1211.
 62. Международная заявка 83/00452 // C. A. 1983. V. 98. 144060.
 63. Dussoubs D., Savidan L. // Compt. rend. Ser. 2. 1985. T. 300. P. 497.
 64. Martinez G., Mijangos C., Millan J. // Polym. Bull. 1983. V. 10. P. 206.
 65. Берлин А. А., Асеева Р. М., Каляев Г. И., Франкевич Е. Л. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 1042.
 66. Берлин А. А., Асеева Р. М., Асеев Ю. Г. // Высокомолекуляр. соединения. 1965. Т. 7. С. 2057.
 67. Пат. 255739 ГДР // С. А. 1989. V. 110. 96057.
 68. Тепляков Н. М., Куликова А. Е., Зильберман Е. Н. // Тр. по химии и химической технологии. 1965. Вып. 3. С. 133.
 69. Куликова А. Е., Зильберман Е. Н., Тепляков Н. М. // Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. С. 1884.
 70. Wolkober Z., Holly T., Thurzo G. // J. Polym. Sci. 1961. V. 53. P. 157.
 71. Mukherjee A. K., Gupta A. // J. Macromol. Sci. Chem. 1981. V. A 16. P. 783.
 72. Mukherjee A. K., Gupta A. // Ibid. 1981. V. A 16. P. 1161.
 73. Inomoto H. // Adhesion and Adhesives. 1982. V. 26. No. 4. P. 145.
 74. Bowley H. J., Gerrard D. L. // J. Vinyl Technol. 1988. V. 10. P. 50.
 75. Bohrer J. J. // Trans. N. Y. Acad. Sci., Ser. 2. 1958. V. 20. P. 367.
 76. Harrison I. R., Baer E. // J. Colloid Interface Sci. 1969. V. 31. P. 176.
 77. Nakagawa Ts. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1968. V. 71. P. 1272.
 78. Edelson D., Fuoss R. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3548.
 79. Хёргольд Х., Дрефаль Г., Хесце Е., Офферман Я. // Материалы международного симпозиума по полимерам 1967 г. М.: Мир, 1968. С. 173.
 80. Hörrhold H.-H., Drefahl G., Klemm E., Opfermann J. // Wiss. Z. F.-Schiller-Univ. Jena. Math. Naturwiss. R. 1972. Jg. 21. S. 419.
 81. Bro M. I. // J. Appl. Polym. Sci. 1959. V. 1. P. 310.
 82. Paciorek K. L., Mitchell L. C., Lenk C. T. // J. Polym. Sci. 1960. V. 45. P. 405.
 83. Luthereau H. // Compt. rend. C. 1966. T. 262. P. 400.
 84. Bengough W. I., Varma I. K. // Eur. Polym. J. 1966. V. 2. P. 61.
 85. Bengough W. I., Grant G. F. // Ibid. 1968. V. 4. P. 521.
 86. Chien J. C. W. // Polyacetylene: Chemistry, Physics and Material Science. Orlando; Acad. Press, 1984. 634 р.
 87. Терман Л. М., Ганина В. И., Чудакова В. А. // Тр. по химии и химической технологии. 1969. Вып. 1. С. 70.
 88. Luthereau H., Petit J. // Compt. rend. C. 1969. T. 268. P. 584.
 89. Фихман В. Д., Вайман Э. Я., Пакшвер А. Б. // Хим. волокна. 1964. № 5. С. 19.
 90. Вайман Э. Я., Пакшвер А. Б., Фихман В. Д. // Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14А. С. 90.
 91. Фихман В. Д., Вайман Э. Я., Пакшвер А. Б., Минскер К. С. // Там же. 1972. Т. 14А. С. 2376.
 92. Вайман Э. Я., Фихман В. Д., Пакшвер А. Б. // Там же. 1974. Т. 16Б. С. 108.
 93. Philipp B., Tryonadt A. // Faserforsch. und Textiltechn. 1963. Jg. 14. S. 188.
 94. Lang H. W. // Chemiker-Ztg. Chem. Apparatur. 1960. Jg. 84. S. 239.
 95. Halmos M., Mohácsi T. // Acta Univ. Szeged. Acta Phys. Chem. 1960. T. 6. P. 99.
 96. Tézé M., Schaaf R. // Bull. Soc. chim. France. 1962. No. 7. P. 1372.
 97. Parker A. J. // Quart. Rev. 1962. V. 16. No. 2. P. 163.
 98. Iwami Y., Minoura Y. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1969. V. 72. P. 2472.
 99. Roth J.-P., Rempp P., Parrod J. // J. Polym. Sci.: Pt C, Polym. Symp. 1964. No. 4. Pt 2. P. 1347
 100. Безпрозрачных А. В., Тихомиров В. А., Кириленко Ю. К. и др. // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44. С. 1921.
 101. Iwami Y., Minoura Y. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1969. V. 72. P. 2467
 102. Iwami Y., Minoura Y. // Ibid. 1969. V. 72. P. 2508.
 103. Iwami Y., Ishikawa H., Minoura Y. // Ibid. 1969. V. 72. P. 2478.
 104. Martinez G., Millan J., Garcia M. // Rev. Plast. Mod. 1982. V. 43. No. 308. P. 157.
 105. Holysz R. P. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 4432.
 106. Millan J., Carranza M. // Rev. Plast. Mod. 1975. V. 30. No. 231. P. 359.
 107. Iwami Y., Minoura Y. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1969. V. 72. P. 2475.
 108. Parrod J., Monteiro H. // Compt. rend. 1960. T. 251. P. 2026.
 109. Millan J. // J. Macromol. Sci. Chem. 1978. V. A 12. P. 315.
 110. Martinez G., Millan J., Garcia M. // Rev. Plast. Mod. 1981. V. 42. No. 306. P. 669.
 111. Laurent G., Roth J.-P., Rempp P., Parrod J. // Bull. Soc. chim. France. 1966. No. 9. P. 2923.

112. Астрафьев И. В., Пискунов А. К. // Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 2. С. 1745.
113. Tsuchida E., Shinohara I., Kambara Sh. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1963. V. 66. P. 1404.
114. Tsuchida E., Shih Ch.-N., Shinohara I., Kambara Sh. // J. Polym. Sci.: Pt A. 1964. V. 2. P. 3347.
115. Tsuchida E., Kaneko M., Shinohara I. // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect. 1968. V. 71. P. 1729.
116. Кудрявцев Ю. П., Сладков А. М., Асеев Ю. Г. и др. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 158. С. 389.
117. Yamguchi T., Amagasa M., Sasaki E. et al. // Vinyls and Polymers. 1978. V. 18. No. 5. P. 8.
118. Власов А. В., Кудрявцев Ю. П., Малахова Л. И. и др. // Высокомолекуляр. соединения, 1968. Т. 10Б. С. 97.
119. Soga K., Nakamaru M. et al. // Polym. Prepr. Japan. 1982. V. 31. P. 2061.
120. Danno T., Kondoh H., Furuhata K.-I., Miyasaka K. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 3171.
121. Danno T., Furuhata K.-I., Miyasaka K. // Ibid. 1985. V. 30. P. 1249.
122. Akagi K., Nishiguchi M., Shirakawa H. et al. // Synth. Met. 1987. V. 17. P. 557.
123. Ball W. J., Landon S. R., Punja N. // J. Chem. Soc. C. 1967. No. 3. P. 194.
124. Kuhn R., Blum D. // Chem. Ber. 1959. Jg. 92. S. 1483.
125. Шорыгин П. П. // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 1697.
126. Kennedy J. P., Davidson D. L. // Appl. Polym. Symp. 1977. V. 30. P. 43.
127. Franta E., Zilliox J.-G. // Cationic Polym. Relat. Processes, Proc. VI Int. Symp. 1983. Publ. 1984. P. 363.
128. Мяков В. Н., Кузнецов В. А., Троицкий Б. Б., Разуваев Г. А. // Высокомолекуляр. соединения. 1976. Т. 18Б. С. 655.
129. Roth J.-P., Rempp P., Parrot J. // Compt. rend. 1960. Т. 251. Р. 2356.
130. Chambers R. D., Salisbury M., Apsey G. et al. // J. Chem. Soc. Chem. Communns. 1988. No. 10. P. 679.
131. Osawa Z., Nakano H., Mitsui E., Nakano M. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1979. V. 17. P. 139.
132. Osawa Z., Nakano H. // Vinyls and Polymers. 1979. V. 19. No. 5. P. 8.
133. Пат. 50954 ГДР // С. А. 1967. V. 66, 86117.
134. Заявка 58-206064. Япония // С. А. 1984. V. 100. 76272.
135. Заявка 58-206065. Япония // С. А. 1984. V. 100. 76271.
136. Заявка 61-261747. Япония // С. А. 1987. V. 106, 186676.
137. Заявка 56-106212. Япония // С. А. 1982. V. 96, 7792.
138. Заявка 55-135808. Япония // С. А. 1981. V. 94, 85289.
139. Заявка 55-05796. Япония // С. А. 1980. V. 93, 73279.
140. Заявка 49-14858. Япония // С. А. 1975. V. 83, 116257.
141. Заявка 49-14857. Япония // С. А. 1975. V. 83, 116258.
142. Заявка 48-29620. Япония // С. А. 1974. V. 81, 26822.
143. Заявка 48-21759. Япония // С. А. 1973. V. 79, 43388.
144. Заявка 46-19319. Япония // С. А. 1972. V. 77, 127413.
145. Пат. 4643953 США // С. А. 1987. V. 106, 157713.
146. Пат. 4774294 США // С. А. 1989. V. 110, 58372.
147. Заявка 60-120729. Япония // С. А. 1985. V. 103, 161569.
148. Hashimoto T., Kinoshita M., Suzuki Ch., Takaku A. // Kobunshi Ronbunshu. 1984. V. 41. P. 69
149. Пат. 4489913 США // С. А. 1985. V. 102, 186312.
150. Kise H., Ogata H., Nakata M. // Angew. Makromol. Chem. 1989. V. 168. P. 205.
151. He F.-F., Kise H. // Kobunshi Ronbunshu. 1984. V. 41. P. 485.
152. He F.-F., Kise H. // Ibid. 1984. V. 41. P. 547.
153. Kiczkowski A., Slupkowski T. // Phys. Stat. Solidi. A. 1985. V. 88. P. 291.
154. Deits W., Cukor P., Rubner M., Jopson H. // J. Electron. Mater. 1984. V. 10. P. 683.
155. Заявка 61-176606. Япония // С. А. 1987. V. 106, 77093.
156. Заявка 61-176607. Япония // С. А. 1987. V. 106, 77094.
157. Заявка 61-261747. Япония // С. А. 1987. V. 106, 186676.
158. Чувыров А. Н., Леплянин Г. В., Корнилов В. М. и др. // Журн. эксперим. теорет. физики. 1986. Т. 90. С. 276.
159. Леплянин Г. В., Салимгареева В. Н., Санников Н. С. и др. // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. С. 1291.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва