На правах рукописи

ОРХОКОВА
ЕЛЕНА АЛЕКСАНДРОВНА

РЕАКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА С НАТРИЕВЫМИ СОЛЯМИ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ И АРОМАТИЧЕСКИХ NH- И SH-КИСЛОТ И ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения по химическим наукам

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего и профессионального образования «Иркутский государственный технический университет» и в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Иркутском институте химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения РАН

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Шаглаева Нина Савельевна**
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор **Царик Людмила Яковлевна**
	кандидат химических наук, доцент, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Байкальский институт природопользования» СО РАН **Бурдуковский Виталий Федорович**
Ведущая организация:	Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра высокомолекулярных соединений

Защита состоится «25» декабря 2013 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.06 по защите диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук при Иркутском государственном университете по адресу: 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом диссертации — на сайтах ВАК http://vak.ed.gov.ru и ИГУ http://www.isu.ru.

Отзывы на автореферат высылать по адресу: 664003, Иркутск-3, ул. К. Маркса 1, ИГУ, химический факультет, ученому секретарю диссертационного совета О.А. Эдельштейн.

Автореферат разослан «20» ноября 2013 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент О.А. Эдельштейн

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Тенденции развития фундаментальных работ и технологий получения новых полимерных материалов с комплексом ценных физико-химических свойств показывают, что традиционные методы синтеза во многом исчерпали себя, и вероятность появления полимеров и сополимеров с характеристиками, существенно превосходящими известный уровень, значительно уменьшилась. В настоящее время интенсивно развивается модифицирование существующих полимеров. Такой подход позволяет получать на основе известных промышленных полимеров качественно иные материалы с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В этой связи особый интерес представляет один из самых распространенных полимеров — поливинилхлорид (ПВХ). На его основе изготавливают свыше 3000 видов полимерных материалов. Такое распространение ПВХ приобрел благодаря способности переносить большие механические нагрузки, легко окрашиваться, хорошей устойчивости к окислению и отсутствию запаха.

Наряду с достоинствами, ПВХ имеет ряд недостатков. Самый существенный из них — недостаточная термостабильность при температурах, необходимых для переработки. Поэтому в процессе переработки ПВХ вводят пластификаторы (диалкилфталаты) и стабилизаторы (соединения свинца, кадмия, бария), что приводит к снижению экологической безопасности ПВХ-материалов и увеличению их стоимости.

Одним из путей модификации свойств ПВХ, позволяющих изменять характеристики материалов, является сополимеризация винилхлорида с винильными мономерами различной природы. Известен и другой путь улучшения свойств ПВХ, основанный на химических реакциях полимера с низкомолекулярными соединениями. В результате таких химических превращений ПВХ могут быть синтезированы полимерные соединения с ценными свойствами. Это обстоятельство определяет актуальность работ по поиску новых сополимеров при взаимодействии ПВХ с натриевыми солями гетероароматических и ароматических NH- и SH- кислот, а также с элементной серой, и исследованию их свойств.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планом НИР НИ ИрГТУ (§47/430) и при финансовой поддержке Федеральной целевой программы (государственный контракт № 16.740.0504 от 16 мая 2011 г.), РФФИ (гранты № 06-08-00320-а, № 09-08-00418-а и 12-08-00115-а).

Цель работы. Синтез новых сополимеров реакциями ПВХ с натриевыми солями гетероароматических и ароматических NH- и SH- кислот и элементной серой и исследование некоторых свойств полученных полимерных продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение условий проведения реакции ПВХ с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола, 2-меркаптобензимидазола и тиофенолятом натрия;

2. Разработка метода синтеза высокосернистого парамагнитного полимера взаимодействием поливинилхлорида с элементной серой;
3. Изучение некоторых свойств полученных соединений.

Научная новизна. Впервые исследовано взаимодействие поливинилхлорида с натриевыми и калиевыми производными гетероароматических и ароматических NH- и SH- кислот в апротонных растворителях и установлено, что замещение атомов хлора в поливинилхлориде сопровождается дегидрохлорированием. В системе поливинилхлорид — Na(K)-соли пиразола или 3,5-диметилпиразола (при температуре выше 10 °С) выделившийся хлористый водород ускоряет процесс элиминирования и приводит к образованию нерастворимых темноокрашенных полимеров с сопряженными двойными связями. При температуре ниже 0 °С получены растворимые полимеры желтого цвета. Обнаружена возможность одновременного протекания процессов замещения и элиминирования в системе поливинилхлорид — Na-соль 2-меркаптобензимидазола или тиофенолят натрия с образованием растворимых продуктов реакции. Выявлено, что состав модифицированного поливинилхлорида зависит от соотношения исходных веществ, природы растворителя, температуры и продолжительности реакции.

Из растворов продуктов реакции поливинилхлорида с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола и 2-меркаптобензимидазола методом полива с последующим испарением растворителя (ДМФА) получены прочные и эластичные пленки толщиной 60±10 мкм, и определена их протонная проводимость (при допировании *орто*-фосфорной кислотой). Установлено, что проводимость мембраны на основе поливинилхлорида, модифицированного Na-солью 2-меркаптобензимидазола, повышается от $1.1\cdot10^{-2}$ См·см$^{-1}$ до $3.8\cdot10^{-2}$ См·см$^{-1}$ в интервале температур 25-195 °С.

Протонная проводимость сульфированной мембраны на основе сополимера поливинилхлорида и тиофенолята натрия при температуре 25 °С равна $2.1\cdot10^{-4}$ См·см$^{-1}$.

Разработан способ синтеза высокосернистого парамагнитного полимера, содержащего 57.64 % химически связанной серы, при взаимодействии ПВХ с элементной серой.

Практическая значимость работы. Получены полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида. Возможными направлениями использования мембран на основе поливинилхлорида и 2-меркаптобензимидазола могут являться топливные элементы, электромембранные процессы разделения и очистки, где требуются большие блоки из ионообменных мембран. Значения протонной проводимости полученных мембран сопоставимы со значениями промышленных полибензимидазольных аналогов.

Реакцией поливинилхлорида с элементной серой получен высокосернистый парамагнитный полимер, который предложен в качестве нового катодного материала для химических источников тока.

Апробация работы. Результаты настоящей работы обсуждались на Международной конференции «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (Краснодар, 2011), Всероссийской конференции по макромолекулярной химии (Улан-Удэ, 2008), Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология» (Иркутск, 2006) и Научно-практической конференции «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств» (Иркутск, 2006, 2007 и 2008).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи и 8 материалов конференций.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, библиографии, изложена на 145 страницах машинописного текста, включая 13 таблиц, 15 рисунков и 117 литературных ссылок.

Основное содержание работы

В исследованиях использовали промышленный ПВХ, полученный эмульсионной полимеризацией на объединении «Усольехимпром». Молекулярная масса ПВХ, определенная вискозиметрическим методом, составляла $7.0 \cdot 10^4$. Содержание хлора составляет 56.8 %.

1. Взаимодействие поливинилхлорида с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола, 2-меркаптобензимидазола и тиофенолятом натрия

Нуклеофильное замещение атомов хлора в ПВХ на Na(K)-соли пиразола (ПР), 3,5-диметилпиразола (ДМП) проводили в различных растворителях и при температуре от -15 до 45 °С (табл. 1). Содержание азота в продуктах реакции свидетельствует о протекании реакции замещения. Содержание в сополимере звеньев винилхлорида, рассчитанное по результатам определения массовой доли хлора, отличается от содержания этих звеньев, найденного по массовой доле азота (табл. 2 и 3), что указывает на протекание реакции дегидрохлорирования. Содержание поливиниленовых звеньев (ПВ) в модифицированном ПВХ определили по формулам:

$$ПВ = 100 – (ВХ + ПР)$$

$$ПВ = 100 – (ВХ + ДМП)$$

где ВХ- количество звеньев винилхлорида; ПР- количество пиразольных звеньев; ДМП- количество 3,5-диметилпиразольных звеньев.

Реакция ПВХ с Na(K)-солями ПР, ДМП при температурах выше 0-2 °С приводит к образованию нерастворимых продуктов и появлению окраски от желтой до черной.

Таблица 1. Условия и результаты модификации поливинилхлорида Na(K)-солями пиразола и 3,5-диметилпиразола

№	Соотношение реагентов (мольн.)	Растворитель	T, °C	Данные элементного анализа, масс. %				Растворимость**
				C	H	N	Cl*	
1	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	0-2	42.69	4.68	1.47	50.68	раств.
2	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	10-12	45.42	5.17	1.84	44.36	нераств.
3	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	20-22	45.15	5.02	1.75	40.00	нераств.
4	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	40-45	47.46	6.45	1.36	38.08	нераств.
5	ПВХ : Na-ПР 1 : 2	ДМФА	0-2	67.00	5.94	4.73	8.25	нераств.
6	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМФА	(-15) – (-10)	41.03	5.90	0.85	53.76	раств.
7	ПВХ : Na-ДМП 1 : 2	ДМФА	10-12	39.47	4.92	1.61	53.89	нераств.
8	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМФА	20-22	45.57	5.26	1.81	35.71	нераств.
9	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМСО	20-22	48.34	5.59	2.04	36.49	нераств.
10	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ЦГ	40-45	47.12	5.70	1.29	42.54	нераств.
11	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ЦГ	40-45	49.84	5.94	1.53	32.98	нераств.
12	ПВХ : K-ПР 1 : 1	ДМФА	0-2	39.23	5.02	1.34	56.31	раств.
13	ПВХ : K-ДМП 1 : 1	ДМФА	20-22	45.84	5.58	4.25	38.50	нераств.
14	ПВХ : K-ПР 1 : 1	ЦГ	20-22	43.16	5.46	0.26	49.53	нераств.

Содержание хлора в исходном ПВХ составляет 56.8%.
*Содержание хлора в модифицированном ПВХ;
**Растворимость в ДМФА, ЦГ и ДМСО

В спектрах ЯМР (^{13}C) растворимых образцов появляется группа сигналов ~CH=CH~ фрагмента (128.03-127.58 м. д.), в ИК-спектрах растворимых и нерастворимых продуктов реакции появляется полоса поглощения в области 1640 $см^{-1}$, характерная для ~CH=CH~ фрагментов.

При осуществлении процесса при эквимольных соотношениях ПВХ и Na-соли ПР в ДМФА при температуре от 0 °C до 2 °C (эксперимент 1, табл. 2) продукты реакции растворяются в ДМФА, ДМСО и ЦГ. Содержание по-

ливиниленовых звеньев составляет 4.09 мол. % (эксперимент 1, табл. 2). Количество ПР-звеньев в модифицированном ПВХ равно 3.34 мол. %.

Таблица 2. Состав сополимеров, полученных реакцией поливинилхлорида с Na(K)-солями пиразола

№	Соотношение реагентов (мольн.)	Растворитель	Т, °С	Состав сополимеров, мол. %,		
				ВХ, рассчтанный по содержанию хлора*	ПР, рассчитанный по содержанию азота*	~CH=CH~
1	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	0-2	92.57	3.34	4.09
2	ПВХ : Na-ПР 1 : 2	ДМФА	0-2	20.34	11.15	68.51
3	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	10-12	84.28	4.19	11.53
4	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	20-22	80.13	3.19	16.68
5	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ДМФА	40-45	75.37	3.08	21.55
6	ПВХ : Na-ПР 1 : 1	ЦГ	40-45	81.77	2.92	15.31
7	ПВХ : K-ПР 1 :1	ДМФА	0-2	96.96	3.04	-
8	ПВХ : K-ПР 1 : 1	ЦГ	20-22	92.39	0.58	7.03

*Содержание хлора и азота в модифицированном ПВХ;

При повышении температуры процесса ПВХ с Na-солью ПР от 10 °С до 45 °С количество ~CH=CH~ фрагментов увеличивается (эксперименты 3-5, табл. 2). При этом образуются только нерастворимые продукты реакции.

Увеличение количества Na-соли ПР в 2 раза по отношению к ПВХ сопровождается значительным повышением количества поливиниленовых фрагментов (от 4.09 мол. % до 68.51 мол.%) по сравнению с реакцией ПВХ с Na-солью ПР, проводимой в аналогичных условиях, (эксперименты 1 и 2, табл. 2). Это означает, что избыток Na-соли ПР в реакционной смеси способствует реакции дегидрохлорирования с образованием нерастворимых продуктов реакции. Следует отметить, что данный процесс проводили при температуре от 0 °С до 2 °С. При этом содержание ПР-звеньев равно 11.15 мол. % (эксперимент 2, табл. 2).

Взаимодействие ПВХ с Na-солью ДМП в соотношении 1 : 1 при температуре от -15 °С до -10 °С приводит к растворимым продуктам (эксперимент 1, табл. 3). Реакция ПВХ с Na-солью ДМП в соотношении 1 : 2 не сопровождается дегидрохлорированием (эксперимент 2, табл. 3). Количество ДМП-звеньев составляет всего 3 мол. %. Полученный продукт реакции растворяется в ДМФА, ДМСО и ЦГ.

Повышение температуры реакции ПВХ с Na-солью ДМП, также как при взаимодействии ПВХ с Na-солью ПР, приводит к повышению количества поливиниленовых звеньев в модифицированном полимере (эксперимент 3, табл. 3).

При сравнении количества поливиниленовых звеньев в реакции ПВХ с Na-солью ПР и K-солью ПР, осуществленной в аналогичных условиях (эксперименты 4 и 8, табл. 2), установлено, что содержание поливиниленовых звеньев реакции ПВХ с K-солью ПР уменьшается почти в 2.4 раза. Подобная зависимость найдена для реакции ПВХ с Na-солью ДМП и K-солью ДМП: содержание поливиниленовых звеньев уменьшается в 2.08 раза (эксперименты 3 и 6, табл. 3).

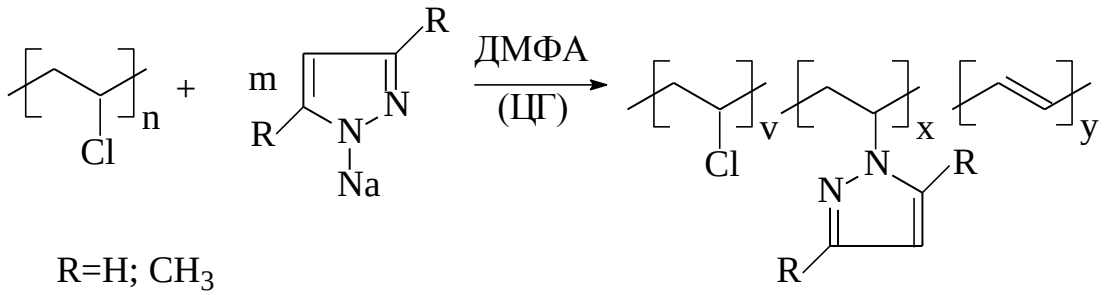
Таблица 3. Состав сополимеров, полученных реакцией поливинилхлорида с Na(K)-солями 3,5-диметилпиразола

№	Соотношение реагентов (мольн.)	Растворитель	T, °C	Состав сополимеров, мол. %,		
				ВХ, рассчитанный по содержанию хлора*	ДМП, рассчитанный по содержанию азота*	~CH=CH~
1	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМФА	(-15)-(-10)	97.18	1.93	0.89
2	ПВХ : Na-ДМП 1 : 2	ДМФА	10-12	97.00	3.00	-
3	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМФА	20-22	76.77	4.16	19.04
4	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ДМСО	20-22	77.81	4.76	17.46
5	ПВХ : Na-ДМП 1 : 1	ЦГ	40-45	72.99	3.53	23.48
6	ПВХ : K-ДМП 1 : 1	ДМФА	20-22	80.42	10.43	9.15

*Содержание хлора и азота в модифицированном ПВХ;

Таким образом, продукты реакции ПВХ с Na(K)-солями ПР или ДМП содержат звенья ВХ, ПР или ДМП и поливиниленовые фрагменты.

Схематично данный процесс можно представить следующим образом:



Взаимодействие ПВХ с Na-солью 2-меркаптобензимидазола (МБИ) в растворе ЦГ при эквимольном соотношении приводит только к растворимым продуктам (табл.4).

Таблица 4. Условия и результаты модификации поливинилхлорида Na-солью 2-меркаптобензимидазола (растворитель – циклогексанон)

№	Т, °С	Время, ч	Данные элементного анализа, масс. %					Растворимость**
			C	H	N	S	Cl*	
1	80	8	51.40	6.04	7.52	10.02	25.02	раств.
2	100	2	55.44	5.48	8.21	9.95	20.92	раств.
3	100	4	58.09	5.72	8.47	10.10	17.62	раств.
4	100	6	57.96	6.27	9.65	11.00	15.12	раств.
5	100	8	58.34	5.53	10.86	11.65	13.62	раств.
6	120	8	59.58	5.54	9.30	11.68	13.90	раств.

*Содержание хлора в модифицированном ПВХ;
**Растворимость в ДМФА, ЦГ

Реакция ПВХ с Na-солью МБИ, как в предыдущих реакциях ПВХ с Na(K)-солями ПР и ДМП, сопровождается дегидрохлорированием: содержание в сополимере звеньев винилхлорида, рассчитанное по результатам определения массовой доли хлора, отличается от содержания этих звеньев, найденного по массовой доле азота и серы. Содержание поливиниленовых звеньев (ПВ) в модифицированном ПВХ рассчитывали по формуле:

$$ПВ = 100 – (ВХ + МБИ)$$

где ВХ – количество звеньев винилхлорида; МБИ – количество 2-меркаптобензимидазольных фрагментов.

С повышением температуры реакции ПВХ с Na-солью МБИ наблюдается увеличение количества поливиниленовых фрагментов в сополимере (эксперименты 1, 2 и 6, табл. 5). Максимальное содержание ~CH=CH~ фрагментов составляет 16.20 мол. %, но при этом сополимеры не теряют растворимости (эксперимент 6, табл. 5).

Таблица 5. Состав сополимеров, полученных реакцией поливинилхлорида с Na-солью 2-меркаптобензимидазола

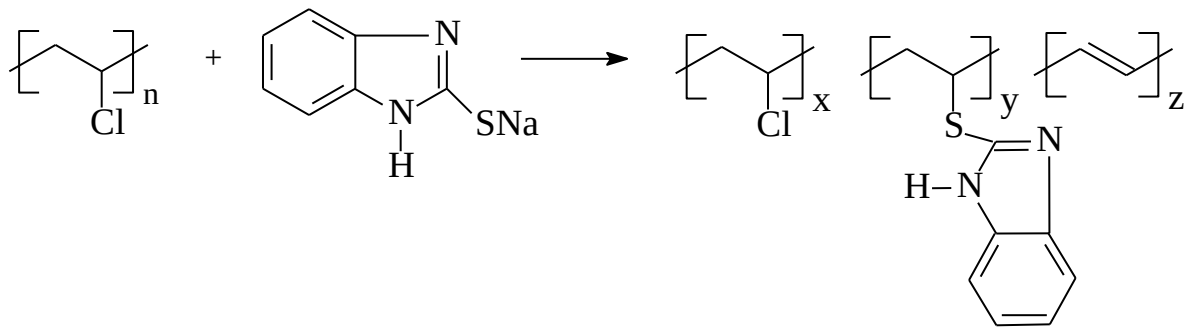
№	Т, °С	Время, ч	Состав сополимера, мол. %		
			ВХ	МБИ	~HC=CH~
1	80	8	68.93	27.22	3.85
2	100	2	62.19	28.75	9.06
3	100	4	55.85	29.74	14.41
4	100	6	50.53	35.29	14.18
5	100	8	47.06	41.03	11.91
6	120	8	47.68	36.12	16.20

В ЯМР (^{1}H) спектре сополимеров (эксперименты 1-6, табл. 5) наблюдаются характеристичные сильно уширенные сигналы атомов водорода групп CHCl и CH_2 (диапазоны 4.0-5.0 м. д. и 2.0-2.9 м. д. соответственно), а также сигналы атомов водорода Н-4,7 и Н-5,6 МБИ (химические сдвиги ^{1}H

7.6 м. д. и 7.1 м. д. соответственно), и уширенные, сильно перекрывающиеся резонансные сигналы в области резонанса атомов водорода ~CH=CH~ фрагментов (5.0-6.7 м. д.).

Анализ спектра ЯМР (^{13}C) продукта подтвердил вывод о наличии ~CH=CH~ фрагментов в структуре полученного сополимера: наряду с сигналами атомов углерода винилхлоридных фрагментов (58.0-64.0 м. д. и 46.0-48.4 м. д. для групп CHCl и CH_2 соответственно) наблюдаются уширенные сигналы МБИ: 110-118 м. д. (С-4, 7); 122 м. д. и 126 м. д., (С-5, 6); ~140 м. д. (С-8, 9); 142-150 м. д. (С-2) и сильно перекрывающиеся интенсивные сигналы в диапазоне 128-127 м. д., соответствующие атомам углерода фрагментов ~CH=CH~.

На основании полученных результатов схему реакции ПВХ с Na-солью МБИ можно представить следующим образом:



При проведении реакции ПВХ с тиофенолятом натрия получены сополимеры светло-желтого цвета, хорошо растворимые в ДМФА, ДМСО и ЦГ (табл. 6).

Таблица 6. Взаимодействие поливинилхлорида с тиофенолятом натрия (растворитель – циклогексанон)

№	Соотношение ПВХ : тиофенолят Na (мольн.)	T, °C	Время, ч	Данные элементного анализа, масс. %		Степень замещения по	
				S	Cl	S	Cl
1	1 : 1	85	7	12.11	25.23	51.5	55.6
2	1 : 1	155	7	20.11	3.98	85.5	93.0

В ИК-спектрах продуктов реакции присутствуют полосы поглощения ароматического кольца в следующих областях 3100-3020, 1600-1585, 1500-1400, 900-670 $см^{-1}$ и ПВХ 2970, 1333, 1254, 1229 $см^{-1}$, и наблюдается появление слабой полосы поглощения ~CH=CH~ фрагментов (1640 $см^{-1}$). В ЯМР (^1H) спектрах наряду с сигналами в интервале 1-4 м. д., относящимся к протонам в полимерной цепочке насыщенных связей, присутствует сигнал, принадлежащий протонам ароматического кольца при 7.27 м. д. В ЯМР (^1H) спектре образца (эксперимент 1, табл. 6), полученного при 85 °C, наблюдаются сигналы слабой интенсивности в области 5.3-5.5 м. д., характерные для

протонов сопряженных двойных связей. При проведении этой же реакции при температуре 155 °С в ЯМР (^{1}Н) спектре продукта реакции (эксперимент 2, табл. 6) интенсивность сигналов в области 5.3-5.5 м.д. увеличивается.

Таблица 7. Состав сополимеров, полученных при взаимодействии поливинилхлорида с тиофенолятом натрия

№	Т, °С	Время, ч	Состав сополимера, мол. %			Растворимость*
			ВХ	ТФ	~НС=СН~	
1	85	7	63.49	32.76	3.75	раств.
2	155	7	14.08	72.99	12.93	раств.

*Растворимость в ДМФА, ДМСО, ЦГ

При сульфировании продукта реакции ПВХ с тиофенолятом натрия (эксперимент 2, табл. 6) получен нерастворимый продукт реакции. Содержание серы по данным элементного анализа в сульфированном образце составило 21.66 %, т.е. увеличилось на 1.55 %.

2. Реакция поливинилхлорида с элементной серой

Изучена реакция ПВХ с элементной серой в среде 1,2,4-трихлорбензола и в отсутствие растворителя при различных условиях (табл. 8). При проведении реакции ПВХ с элементной серой при мольном соотношении 1 : 1 и 1 : 2 в кипящем растворителе (213 °С) в течение 3 ч содержание химически связанной серы в образовавшемся полимере составляло 3.77 и 2.32 % (эксперименты 1 и 2, табл. 8).

При взаимодействии ПВХ с серой в отсутствие растворителя в течение 6 ч и мольном соотношении реагентов 2.3 : 1 (210 – 230 °С) и 10 : 1 (300 °С) процесс осернения протекает интенсивно (эксперименты 6 и 7, табл. 8). Содержание химически связанной серы в образовавшихся полимерах составляет 57.64 и 47.99 %, хлора – 1.86 и 0.62 % соответственно.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что взаимодействие порошкообразной смеси ПВХ с элементной серой позволяет получить осерненный полимер, содержащий 47.99-57.64 % химически связанной серы и лишь 0.62-1.86 % хлора.

В ИК-спектрах осерненных полимеров наблюдается широкая полоса поглощения при 434 см$^{-1}$, относящаяся к колебаниям ν(S-S). Поглощение в области 1516-964 см$^{-1}$ (максимумы 1425, 1327, 1243, 1196, 1093, 1033 и 964 см$^{-1}$), по-видимому, обусловлены колебаниями скелета осерненного бензотиофенового остова. Полоса 1093 см$^{-1}$ относится к колебаниям ν(C=S). Слабый триплет в области с частотами 2966, 2922 и 2862 2933 см$^{-1}$ относится к остаточным алифатическим CH_2- и СН группам ПВХ. Полосы поглощения валентных колебаний связи С-Cl регистрируются при 611 и 678 см$^{-1}$.

Таблица 8. Взаимодействие поливинилхлорида с элементной серой

№	Мольное соотношение ПВХ : S	T, °C	Растворитель	Время реакции, ч	Выход продукта, %*	Данные элементного анализа, %			
						C	H	S	Cl
1	1 :1	213	1,2,4-трихлорбензол	3	68	45.00	5.13	3.77	44.71
2	1 : 2	213	1,2,4-трихлорбензол	3	40	44.00	4.90	2.32	49.56
3	1 :1	213	1,2,4-трихлорбензол	6	52	52.93	3.48	21.08	16.31
4	1 : 2	213	1,2,4-трихлорбензол	6	74	46.45	5.57	7.82	40.36
5	1 : 3	213	1,2,4-трихлорбензол	6	86	46.79	4.62	7.00	35.16
6	2.3 : 1	210 - 230	-	6	91	35.85	1.23	57.64	1.86
7	10 : 1	300	-	6	93	42.73	1.17	47.99	0.62

*Уменьшение массы реакционной смеси по окончании реакции, %

Рассмотрение данных дериватографического анализа осерненного ПВХ показывает, что в области температур 300-400 °С происходит плавное уменьшение массы образца до 18-40 % (кривая 2, рис. 1). Для исходного полимера в этом интервале температур наблюдается резкое уменьшение массы ПВХ (кривая 1, рис. 1).

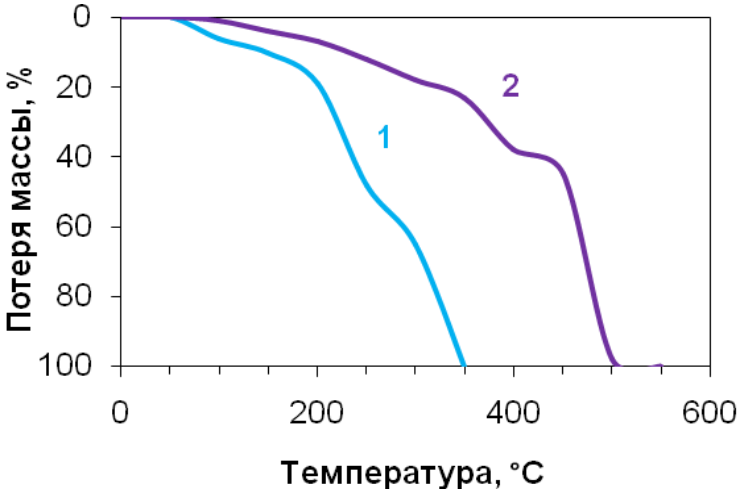


Рис. 1. Кривые потери массы полимеров:
1 – исходный ПВХ,
2 – осерненный ПВХ (содержание серы – 21.08 %)

Дифракционная кривая исходного ПВХ имеет два аморфных гало при углах рассеяния 24º30' и 39º30' и группу кристаллических пиков над ними (кривая 1, рис. 2).

Увеличение содержания серы в продуктах реакции ПВХ с элементной серой до 57.64 % приводит к существенным изменениям дифракционной кривой (кривая 2, рис. 2).

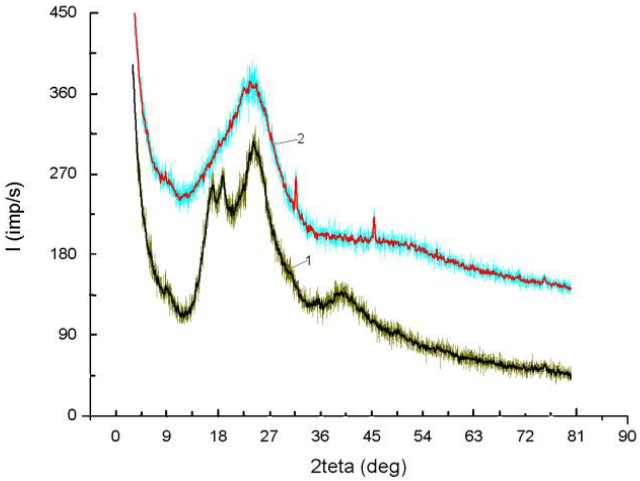
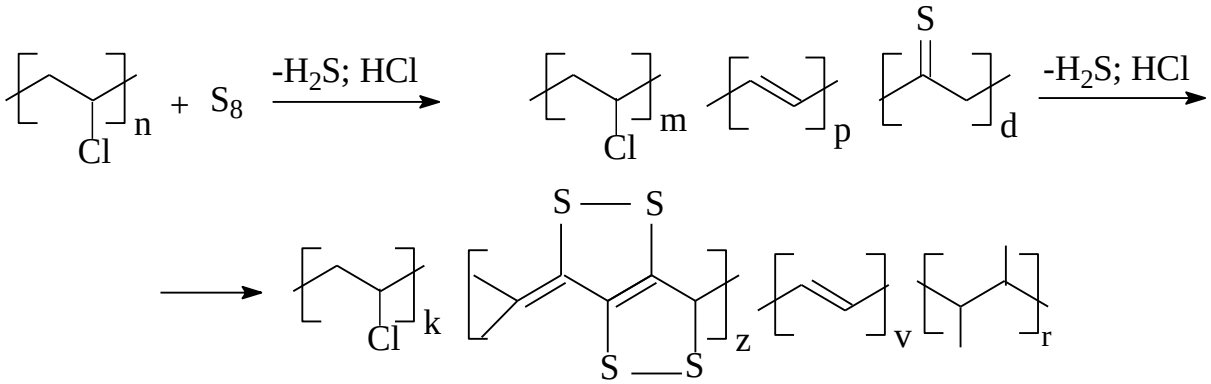


Рис. 2. Дифрактограммы образцов:
1 – исходный ПВХ,
2 – осерненный ПВХ (содержание серы – 57.64 %)

На дифрактограмме исследуемого осерненного ПВХ площадь аморфного гало увеличивается примерно в 1.5 раза по сравнению с исходным ПВХ и появляются слабые рефлексы при ~ 31.50° и 48°. Пик при 39º30', наблюдаемый в исходном полимере (кривая 1, рис. 2), на дифрактограмме осерненного ПВХ (кривая 2, рис. 2) отсутствует. Хорошо разрешимые рефлексы в интервалах углов 17-24º30' «сливаются» в одиночную широкую полосу. Такие изменения дифракционной картины свидетельствуют об увеличении степени аморфности образца по сравнению с исходным ПВХ.

На основании результатов элементного анализа, ИК-спектроскопии и литературных данных, можно предположить, что на начальной стадии реакции ПВХ с элементной серой образуются тионные структуры, которые при дальнейшей сульфуризации полимера переходят в поликонденсированные структуры:



ПВХ, модифицированный элементной серой, характеризуется узким интенсивным практически симметричным сигналом ЭПР с g-фактором (2.0043), практически совпадающим с g-фактором

дифенилпикрилгидразина, и имеет концентрацию парамагнитных частиц $2.0 \cdot 10^{19}$ сп·г$^{-1}$. Продукты прямого осернения ПВХ обладают электропроводностью порядка 10^{-9} См·см$^{-1}$.

Из продуктов реакции ПВХ с элементной серой (эксперименты 1, 2, 4 и 5, табл. 8) методом вальцевания в присутствии диоктилфталата при температуре 140-160 ºС получены черные прочные пленки. Увеличение содержания серы в образце до 57.64 % (эксперимент 6, табл. 8) затрудняет при 200-240 ºС получение однородной смеси для вальцевания, и поэтому не удается на его основе изготовить монолитные, гладкие пленки.

3. Исследование свойств продуктов реакции поливинилхлорида с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола, 2-меркаптобензимидазола и тиофенолятом натрия

Продукты реакции ПВХ с Na-солями ПР, ДМП и МБИ обладают парамагнетизмом и дают в спектрах ЭПР интенсивные синглеты шириной от 9 до 14 Э, соответствующие концентрациям парамагнитных центров 10^{17}–10^{19} сп·г$^{-1}$.

Дериватограммы сополимеров ПВХ-ПР (кривая 2, рис. 3), ПВХ-МБИ (кривая 3, рис. 3) и ПВХ-ТФ (кривая 4, рис. 3) практически совпадают. Анализ результатов дериватограмм (рис. 3) показал, что в области высоких температур потеря массы сополимеров на основе ПВХ-ПР, ПВХ-МБИ и ПВХ-ТФ меньше, чем у эмульсионного ПВХ.

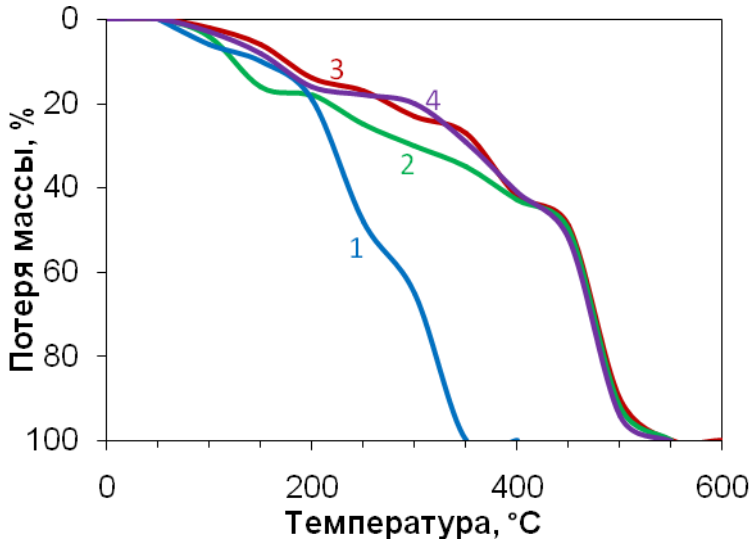


Рис. 3. Кривые потери массы полимеров:
1- исходный ПВХ;
2, 3, 4 – продукты реакции ПВХ с Na-солями пиразола (эксперимент 2, табл. 1), 2-меркаптобензимидазола (эксперимент 5, табл. 4) и тиофенолятом натрия (эксперимент 1, табл. 6) соответственно.

4. Исследование протонной проводимости полимерных электролитов на основе модифицированных образцов поливинилхлорида

Из растворов продуктов реакции ПВХ с Na-солями ПР, ДМП или МБИ с последующим испарением растворителя (ДМФА) получены эластичные и прочные пленки толщиной 60±10 мкм.

Пленки из нерастворимых продуктов реакции получали вальцеванием при температуре 140 °С. Протонную проводимость (σ) пленок на основе

ПВХ-ПР, ПВХ-ДМП и ПВХ-МБИ определяли после допирования H_3PO_4. Аналогичные величины для сульфированных образцов измеряли без допирования. Протонная проводимость пленок ПВХ-ПР, ПВХ-ДМП и ПВХ-ТФ составляет $6.9 \cdot 10^{-5}$, $5.2 \cdot 10^{-5}$ и $2.1 \cdot 10^{-4}$ См·см$^{-1}$ соответственно (табл. 9).

Таблица 9. Значения протонной проводимости мембран при температуре 25 °С

№	Состав полимерной композиции	σ, См·см$^{-1}$
1	9.4 %-ный раствор полимера ПВХ-ПР (содержание: азота – 1.47 %, хлора – 50.68 %) + 7 М H_3PO_4 (через 24 ч)	$6.9 \cdot 10^{-5}$
2	9.4 %-ный раствор полимера ПВХ-ПР (содержание: азота – 1.47 %, хлора – 50.68 %) + 9 М H_3PO_4 (через 48 ч)	$3.9 \cdot 10^{-5}$
3	9.4 %-ный раствор полимера ПВХ-ДМП (содержание: азота – 0.85 %, хлора – 53.76 %) + 9 М H_3PO_4 (через 48 ч)	$5.2 \cdot 10^{-5}$
4	10 %-ный раствор полимера ПВХ-МБИ (содержание: азота – 10.86 %, хлора – 13.62 %, серы – 11.65 %) + 7 М H_3PO_4 (через 24 ч)	$1.1 \cdot 10^{-2}$
5	10 %-ный раствор полимера ПВХ-МБИ (содержание: азота – 7.52 %, хлора – 25.02 %, серы – 10.02 %) + 7 М H_3PO_4 (через 24 ч)	$2.8 \cdot 10^{-3}$
6	Сульфированный образец на основе ПВХ-ТФ	$2.1 \cdot 10^{-4}$

Мембраны на основе ПВХ-МБИ (эксперименты 4 и 5, табл. 9) при температуре 25 °С обладают высокими значениями протонной проводимости $1.1 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$ и $2.8 \cdot 10^{-3}$ См·см$^{-1}$ соответственно. Для мембраны (эксперимент 4, табл. 9) была найдена зависимость протонной проводимости от температуры (рис. 4). Толщина мембраны (эксперимент 4, табл. 9) составляет 40±3 мкм, полная обменная емкость равна 0.001 ммоль·г$^{-1}$.

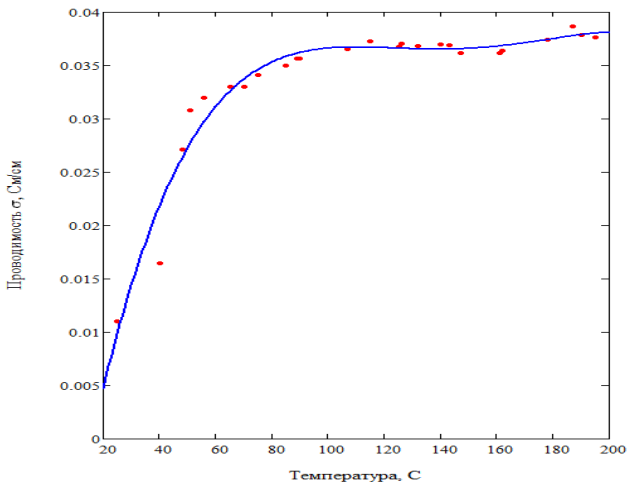


Рис. 4. Зависимость протонной проводимости мембраны на основе ПВХ-МБИ от температуры*

* Результаты получены сотрудниками сектора химии редких элементов и неорганических полимеров Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

С повышением температуры от 25 ºС до 195 ºС значение протонной проводимости увеличивается и достигает значения $3.8 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$.
В условиях эксперимента механические свойства мембраны на основе ПВХ-МБИ хорошо сохраняются.

Главным достоинством мембраны на основе ПВХ-МБИ является простота ее получения. Возможными направлениями использования мембран на основе ПВХ-МБИ могут являться топливные элементы, электромембранные процессы разделения и очистки, где требуются большие блоки из ионообменных мембран.

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез сополимеров реакцией поливинилхлорида с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола, 2-меркаптобензимидазола и тиофенолятом натрия. Установлено, что замещение атомов хлора в поливинилхлориде сопровождается дегидрохлорированием. Образующийся хлористый водород при взаимодействии ПВХ с Na(K)-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола ускоряет реакцию элиминирования и приводит к образованию нерастворимых продуктов реакции. Реакцией поливинилхлорида с Na-солью 2-меркаптобензимидазола или тиофенолятом натрия получены растворимые сополимеры. Предложены схемы реакции, учитывающие процессы образования растворимых и нерастворимых продуктов реакции.

2. Методами ЯМР (^{1}H, ^{13}C) и ИК-спектроскопии установлено, что в полученных продуктах реакции присутствуют сопряженные двойные связи. Выявлено, что максимальное содержание пиразольных, 3,5-диметилпиразольных, 2-меркаптобензимидазольных и тиофенольных фрагментов в модифицированном поливинилхлориде равно 11.15 мол. %, 10.43 мол. %, 41.03 мол. % и 72.99 мол. % соответственно.

3. Продукты реакции поливинилхлорида с Na-солями пиразола, 3,5-диметилпиразола, 2-меркаптобензимидазола обладают парамагнетизмом. Концентрация парамагнитных центров составляет 10^{17}-10^{19} сп·г$^{-1}$.

4. Методом полива созданы полимерные протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида, проводимость которых (при допировании *орто*-фосфорной кислотой) составляет 10^{-5} -10^{-2} См·см$^{-1}$. Проведены испытания по их использованию в режиме работы топливного элемента.

5. Изучена зависимость протонной проводимости мембраны (при допировании *орто*-фосфорной кислотой) на основе поливинилхлорида, модифицированного Na-солью 2-меркаптобензимидазола, от температуры. При повышении температуры от 25 ºС до 195 ºС протонная проводимость мембраны увеличивается от $1.1 \cdot 10^{-2}$ до $3.8 \cdot 10^{-2}$ См·см$^{-1}$.

6. Разработан метод синтеза высокосернистого полимера взаимодействием поливинилхлорида с элементной серой. Содержание химически связанной серы 47.99 -57.64 % и хлора 0.62-1.86 %. Осерненные продукты реакции обладают парамагнетизмом с концентрацией парамагнитных центров 10^{17}-10^{19} сп·г$^{-1}$.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Реакции поливинилхлорида с натриевыми производными гетероароматических и ароматических H-N- и H-S- кислот в апротонных растворителях / В.В. Баяндин, Н.С. Шаглаева, М.Г. Воронков, Г.Ф. Прозорова, К.А. Абзаева, Р.Г. Султангареев, **Е.А. Орхокова** // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, вып. 8. – С. 1286–1293.

2. Реакция серы с поливинилхлоридом / Н.С. Шаглаева, М.Г. Воронков, Р.Г. Султангареев, Г.Ф. Прозорова, К.А. Абзаева, **Е.А. Орхокова**, А.Э. Ржечицкий, Г.В. Дмитриева, С.С. Колесников, А.С. Дамбинова // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. 53, № 4. – С. 629–633.

3. Протонпроводящие мембраны на основе модифицированного поливинилхлорида / Н.С. Шаглаева, Р.Г. Султангареев, **Е.А. Орхокова**, Г.Ф. Прозорова, Г.В. Дмитриева, А.С. Дамбинова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Мембраны и мембранные технологии. – 2011. – № 3. – С. 213–219.

4. Нуклеофильное замещение атомов хлора в поливинилхлориде / Н.С. Шаглаева, Р.Г. Султангареев, **Е.А. Забанова (Орхокова)**, О.В. Лебедева, К.С. Трофимова // Журнал прикладной химии. – 2008. – Т. 81, вып. 1. – С. 136–139.

5. **Орхокова Е.А.** Взаимодействие поливинилхлорида с натриевой солью тиофенола / Е.А. Орхокова, Н.С. Шаглаева, Р.Г. Султангареев // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2010. – № 5. – С. 222–224.

6. Полимераналогичные превращения поливинилхлорида / **Е.А. Забанова (Орхокова)**, Р.Г. Султангареев, О.В. Лебедева, Н.С. Шаглаева, Д.В. Гендин // Материалы докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Химия и химическая технология». – Иркутск, 2006. – С. 17.

7. Полимераналогичные превращения поливинилхлорида / **Е.А. Забанова (Орхокова)**, О.В. Лебедева, К.С. Трофимова, Н.С. Шаглаева // Материалы докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию И.К. Скобеева «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». – Иркутск, 2007. – С. 55–56.

8. Новые сополимеры на основе винилхлорида / О.В. Лебедева, К.С. Трофимова, **Е.А. Забанова (Орхокова)**, Н.С. Шаглаева, Д.В. Гендин // Материалы докл. науч.-практ. конф., посвящ. 100-летию И.К. Скобеева «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». – Иркутск, 2007. – С. 60–63.

9. Полимераналогичные превращения поливинилхлорида / **Е.А. Забанова (Орхокова)**, Р.Г. Султангареев, О.В. Лебедева, Е.Ф. Воропаева, Н.С. Шаглаева // Материалы докла. науч.-практ. конф. «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». – Иркутск, 2008. – С. 213.

10. Сополимеры на основе винилхлорида / Н.С. Шаглаева, О.В. Лебедева, Р.Г. Султангареев, **Е.А. Забанова (Орхокова)** // Материалы Всерос. конф. по макромолекулярной химии. – Улан-Удэ, 2008. – С. 142–143.

11. Модификация поливинилхлорида / **Е.А. Орхокова**, Р.Г. Султангареев, Г.В. Дмитриева, Н.С. Шаглаева // Материалы докл. науч.-практ. конф. «Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств». – Иркутск, 2009. – С. 170–171.

12. Bayandin V. Ion-exchange materials on the basis of copolymers alkenyl chlorides / V. Bayandin, **E. Orchokova** // Materials of the International Conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». – Krasnodar, 2011. – P. 17.

Автор выражает глубокую благодарность академику РАН М.Г. Воронкову, д.х.н. Г.Ф. Прозоровой и к.х.н. Р.Г. Султангарееву за научные консультации и постоянную помощь при выполнении данной работы.