

УДК 541.64:546.22-121

## РЕАКЦИЯ СЕРЫ С ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ<sup>1</sup>

© 2011 г. 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\*

\* *Иркутский государственный технический университет*  
664074 Иркутск, ул. Лермонтова, 83

\*\* *Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского*  
Сибирского отделения РАН  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1

Поступила в редакцию 09.03.2010 г.  
Принята в печать 15.09.2010 г.

Изучена реакция элементарной серы с ПВХ в среде 1,2,4-трихлорбензола и в отсутствие растворителя при различных условиях. Получены полимеры черного цвета, содержащие 3.77–57.64% химически связанной серы и, по данным ИК-спектроскопии, включающие в макромолекулярную структуру группировки  $>C=C<$  и  $>C=S$ . Установлено, что дифракционные кривые ПВХ и продукта реакции с содержанием серы 7.82% почти совпадают, но при этом термостойкость последнего значительно выше, чем у исходного полимера. Показана перспектива практического использования продуктов реакции ПВХ с элементарной серой.

Поливинилхлорид находит широкое применение в различных областях народного хозяйства. Многоцелевое использование ПВХ обусловлено его способностью переносить большие механические нагрузки, высокими диэлектрическими характеристиками и коррозионной стойкостью. В то же время ПВХ имеет очень высокую вязкость расплава и недостаточно устойчив при температурах переработки его в изделия. Выделяющийся при нагревании ПВХ хлористый водород катализирует дальнейший процесс разложения полимера. Температура размягчения ПВХ оказывается выше его температуры разложения, поэтому он практически не может быть переработан в чистом виде. Большинство материалов на основе ПВХ являются композиционными; в их состав обязательно вводят пластификаторы, облегчающие подвижность макромолекул, и стабилизаторы, роль которых заключается в связывании выделяющегося хлористого водорода и предотвращении развития процесса деструкции. Одна из главных проблем применения таких композиций – высокая токсичность стабилизаторов (соединения свинца, кадмия, бария). В этой связи повышение термостойкости ПВХ с сохранением его ценных свойств является актуальной задачей полимерной химии.

Предполагается, что сульфуризация ПВХ значительно повысит его термостойкость, но при этом основные эксплуатационно-технологические характеристики не будут утеряны.

Реакция элементарной серы с низкомолекулярными алканами изучена достаточно подробно [1, 2]. Она протекает с образованием сульфидов и полисульфидов, которые распадаются на непредельные соединения, сероводород, сероуглерод и ароматические сернистые гетероциклы. Эту реакцию (взаимодействие серы с парафином и нефтяными маслами) с успехом используют для получения сероводорода [1, 2].

Взаимодействие серы с алкил- и алкенилбензолами, содержащими в боковой алифатической цепи атомы галогена, приводит к производным тиофена, бензотиофена, 1,2-дитиолентионов-3 и т.п. (реакция Воронкова) [3–5].

В то же время сведения относительно сульфуризации полимеров немногочисленны. Действие элементарной серы на полиэтилен, полистирол и поли(5-винил-2-метилпиридин) впервые было изучено Б.А. Трофимовым с сотрудниками [6–8]. Максимальное содержание серы в этих полимерах достигает 80% (полиэтилен) и 67% (полистирол). Серосодержащий полиэтилен включает в себя конденсированные политиотиофеновые и полинафтотиофеновые блоки. При взаимодействии серы с полистиролом образуется в основном сшитый полимер, содержащий поли(4,5,6,7-тетратионо-4,5,6,7-тетрагидробензотиофен-2,3-диильные) фрагменты. При этом установлено, что использование серосодержащих

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-08-00418).

E-mail: shagl2@istu.edu (Шаглаева Нина Савельевна).

Взаимодействие серы с ПВХ в среде ТХБ (опыты 1–5) и без растворителя (опыты 6, 7)\*

Опыт, №	Соотношение S : ПВХ, моль/осново-моль	Уменьшение массы реакционной смеси по окончании реакции, %	Найдено, %			
			C	H	S	Cl
1	1 : 1	68	45.0	5.13	3.77	44.71
2	2 : 1	40	44.0	4.90	2.32	49.56
3	1 : 1	52	52.93	3.48	21.08	16.31
4	2 : 1	74	46.45	5.57	7.82	40.36
5	3 : 1	86	46.79	4.62	7.0	35.16
6	1 : 2.3	91	35.85	1.23	57.64	1.86
7	1 : 10	93	42.73	1.17	47.99	0.62

\* Температура реакции 213 (опыты 1–5), 210–230°C (опыт 6) и 300°C (опыт 7), продолжительность 3 (опыты 1, 2) и 6 ч (опыты 3–7).

полиэтилена и полистирола в качестве активного катодного материала литиевых источников тока обеспечивает многократное циклирование элементов с удельной разрядной емкостью до 320–340 мА ч/г.

В данной работе сделана попытка выявления особенностей взаимодействия ПВХ с элементарной серой, а также свойств образующихся продуктов реакции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В реакции использовали промышленный ПВХ, полученный эмульсионной полимеризацией на Усолье-Сибирском объединении “Химпром”. Этот ПВХ хорошо растворим в ДМФА, ДМСО, циклогексаноне (ЦГ), 1,2,4-трихлорбензоле (ТХБ) и имеет следующие характеристики: константа Фикентчера  $K_f = 62–63$ ;  $T_{разл} = 120^\circ\text{C}$ , удельная поверхность 1.81 см<sup>2</sup>/г.

Взаимодействие серы с ПВХ осуществляли в среде ТХБ и в отсутствие растворителя. Процесс в растворителе проводили при интенсивном перемешивании в течение 3 или 6 ч при 213°C и разных мольных соотношениях S : ПВХ = 1 : 1, 2 : 1 и 3 : 1. При этой температуре сера и ПВХ полностью переходят в раствор. Реакцию порошкообразной смеси серы и ПВХ в отсутствие растворителя осуществляли при 300°C и мольных соотношениях ПВХ : S = 1 : 2.3 или 1 : 10.

В обоих случаях в течение первого часа происходит интенсивное выделение сероводорода и хлористого водорода. После этого газообразование прекращается. Условия реакции и выход конечного продукта (полимера), содержащего S и Cl, приведены в таблице.

Продукты осернения представляют собой порошки черного цвета, нерастворимые в органических растворителях.

Не вступившую в реакцию серу отмывали от полимера горячим бензолом в экстракторе Сокс-

лета. После этого в очищенном полимере определяли содержание C, H, S и Cl (таблица).

Элементный анализ продуктов реакции проводили на газоанализаторе фирмы “Thermo Finnigan” (Италия).

ИК-спектры сополимеров получали на спектрометре “Specord IR-75” в таблетках KBr и в вазелиновом масле, а также на спектрометре “Bruker IFS-25”.

Кривые термогравиметрического анализа образцов снимали на дериватографе Q-1500 (МОН, Венгрия), максимальная температура 850°C, скорость нагревания на воздухе 10 град/мин.

Дифракционные кривые снимали на установке XRD-7000 фирмы “Shimadzu” (Япония) в области углов рассеяния  $2\theta = 0–70^\circ$ ; фокусировку проводили по Брэггу–Брейкно.

Пленки получали на лабораторных вальцах. В качестве пластификатора использовали диоктифталат. Температура и время вальцевания 160–250°C и 10–30 мин соответственно.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении реакции серы с ПВХ при соотношении 1 : 1 и 2 : 1 моль серы/осново-моль ПВХ в кипящем ТХБ (213°C) в течение 3 ч содержание химически связанной серы в образовавшемся полимере составляло 3.8 и 2.3% (таблица, опыты 1 и 2). При проведении этого же процесса при равномольном соотношении серы и ПВХ в течение 6 ч количество химически связанной серы в осерненном полимере оказалось максимальным 21.1% (таблица, опыт 3). При этом в нем содержалось 16.3% хлора, тогда как в исходном ПВХ 56.8%.

В этих же условиях повышение соотношения S : ПВХ до 2 : 1 и 3 : 1 (таблица, опыты 4 и 5) приводит к уменьшению содержания серы в образовавшемся полимере до 7.8 и 7.0% соответственно.

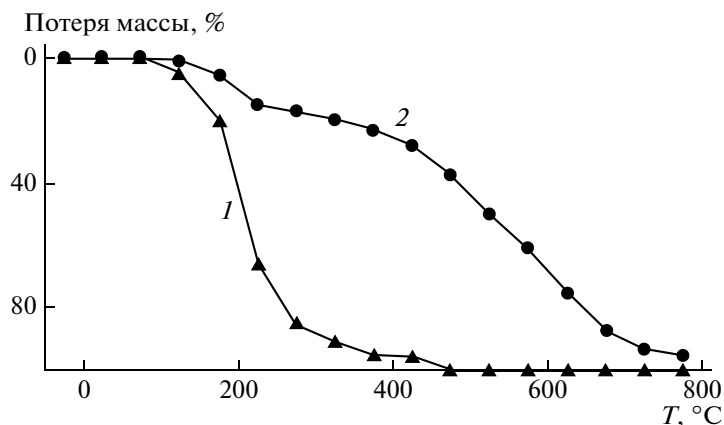


Рис. 1. Кривые потери массы: 1 – ПВХ и 2 – продукт взаимодействия ПВХ с серой (таблица, опыт 4).

При взаимодействии серы с ПВХ в отсутствие растворителя в течение 6 ч и мольном соотношении реагентов 2.3 : 1.0 (213°C) и 10 : 1 (300°C) процесс осернения протекает интенсивно (таблица, опыты 6 и 7). Содержание химически связанной серы в образовавшихся полимерах составляет 57.6 и 48.0%, хлора 1.9 и 0.6% соответственно.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что взаимодействие порошкообразной смеси серы с ПВХ позволяет получить полимер, содержащий 50–60% химически связанной серы и лишь 0.5–2% хлора.

В ИК-спектрах образовавшихся полимеров наблюдаются полосы поглощения при 1630–1650  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей  $>\text{C}=\text{C}<$ . Появление этих полос обусловлено дегидрохлорированием винилхлоридных звеньев. Полоса 1120  $\text{см}^{-1}$  присуща валентным колебаниям тионной группы ( $\text{C}=\text{S}$ ). Для всех исследуемых образцов наблюдаются полосы поглощения при 963, 1259 и 1427  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к скелетным  $\text{C}-\text{C}$ , деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  и деформационным колебаниям  $\text{CH}_2$ . В ИК-спектре образцов (таблица, опыты 1–5) обнаруживаются полосы поглощения интенсивности при 693 и 635  $\text{см}^{-1}$ , характерные для валентных колебаний  $\text{C}-\text{Cl}$  и очень чувствительные к поворотнойизомерной структуре макромолекулы. Отношение интенсивностей полос  $D_{635}/D_{693}$  (индекс синдиотактичности) служит мерой упорядоченности строения и степени кристалличности полимеров [6]. В спектрах полимеров, полученных в условиях опытов 6 и 7, полосы поглощения при 693 и 635  $\text{см}^{-1}$  отсутствуют.

Термостойкость осерненных продуктов реакции выше, чем у эмульсионного ПВХ (рис. 1). На это указывает как увеличение температуры начала разложения (на 30–40°C) и полного разложения осерненного ПВХ (до 700–800°C), так и понижение скорости деструкции последнего. На

стадии основной потери массы у исследуемого образца скорость разложения значительно меньше, чем в случае ПВХ.

Дифракционная кривая исходного ПВХ имеет два аморфных гало при углах рассеяния  $24^\circ 30'$  и  $39^\circ 30'$  и группу кристаллических пиков над ними (рис. 2). По-видимому, обнаруженные рефлекссы на рентгенограммах можно объяснить наличием синдиотактических участков в полимерной цепи: индекс синдиотактичности исследуемого ПВХ равен 1.3. Дифрактограммы исследуемого образца (таблица, опыт 4) и исходного ПВХ практически аналогичны (рис. 2, кривые 1 и 3 соответственно). Это означает, что структурные характеристики ПВХ в процессе сульфурзации не изменились. Известно, что кристаллический ПВХ обладает повышенной степенью синдиотактичности, о чем свидетельствует наличие интенсивной полосы 635  $\text{см}^{-1}$  и слабой полосы в области  $\sim 690 \text{ см}^{-1}$  [7], причем кристаллизоваться могут те макромолекулы ПВХ, в которых имеются синдиотактические участки, содержащие не менее 12 мономерных звеньев [8]. Увеличение степени кристалличности полимера наблюдается с понижением температуры полимеризации. Так, например, при температуре  $+50^\circ\text{C}$  степень кристалличности ПВХ 13%, а при  $-60^\circ\text{C}$  эта величина достигает 24% [7].

Увеличение содержания серы в продуктах реакции ПВХ с элементарной серой от 7.82% (таблица, опыт 4) до 57.64% (таблица, опыт 6) приводит к значительным изменениям дифракционной кривой (рис. 2, кривая 2). На дифрактограмме исследуемого осерненного ПВХ (таблица, опыт 6) площадь аморфного гало увеличивается примерно в 1.5 раза по сравнению с ПВХ. Пик при  $39^\circ 30'$ , наблюдаемый в исходном полимере (рис. 2, кривая 1), сместился у осерненного ПВХ (рис. 2, кривая 2) в область  $55^\circ$  и сильно уширился. Хорошо разрешимый триплет в интервалах углов  $17-24^\circ 30'$  “сливается” в одиночную широкую полосу.

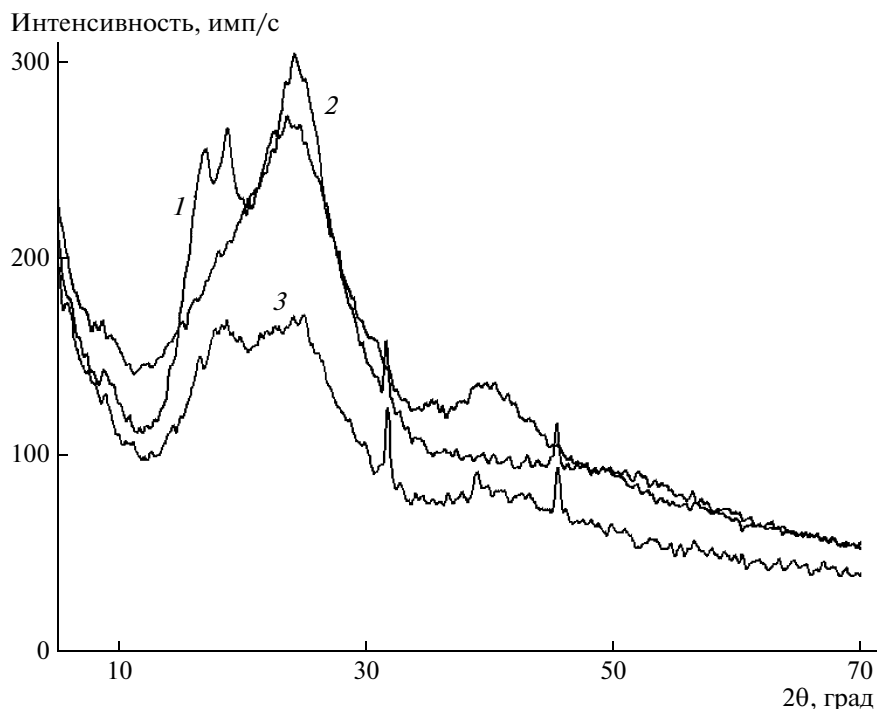


Рис. 2. Дифрактограммы образцов ПВХ (1) и продукта его взаимодействия с серой (2, 3), содержащие 57.64 (2) и 7.82% S (3).

Такие изменения дифракционной картины свидетельствуют об увеличении степени аморфности образца по сравнению с исходным ПВХ.

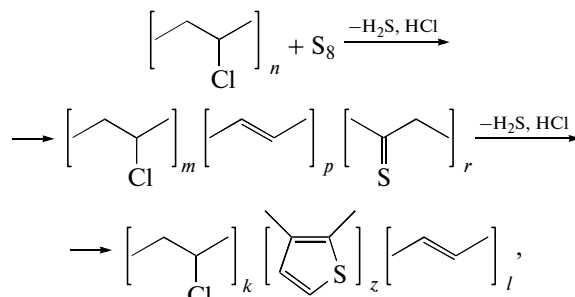
Серосодержащие полимеры, полученные в условиях опыта 3 и 6, обладают электропроводностью порядка  $10^{-9}$  См/см. Примечательно, что полимеры, полученные взаимодействием серы с полиэтиленом [9] и полистиролом [10], характеризуются аналогичными значениями электропроводности.

Из продуктов реакции ПВХ с элементарной серой (таблица, опыты 1, 2, 4 и 5) методом вальцевания в присутствии диоктилфталата при 160–190°C получены черные прочные пленки. Смешивание образца, содержащего 57.64% серы, с диоктилфталатом или дибутилфталатом не приводит к образованию однородной смеси. Проведение реакции без растворителя (таблица, опыты 6 и 7) сопровождается глубокой сульфуризацией ПВХ: содержание хлора составляет всего 1.86 или 0.62%. Такой продукт реакции также не поддается вальцеванию.

На основании литературных данных [9–11] и результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии можно предположить следующие гипотетические пути химических превращений ПВХ.

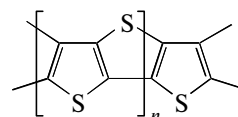
На первых стадиях реакции полимера с элементарной серой (см., например, опыт 4 в таблице,

где рассчитанное и найденное содержание серы составляет 7.61 и 7.82% соответственно):



где  $k = 5$ ,  $z = 1$ ,  $l = 1$ .

В случае глубокой сульфуризации полимерная цепь состоит в основном из блоков поликонденсированного тиено[3,2-*b*]тиофена (см., например, опыт 6 в таблице, где рассчитанное и найденное содержание серы составляет 57.1 и 57.64% соответственно):



Таким образом, результаты исследования продукта реакции элементарной серы и ПВХ свидетельствуют о повышении термостабильности хлорсодержащего полимера. Установлено, что ПВХ, содержащий 3.77–7.82% серы, не теряет своей способности к вальцеванию.

Синтезированные высокосернистые полимеры с сопряженными двойными связями и гетероциклами являются перспективными материалами для создания новых химических источников тока.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков М.Г., Вязанкин Н.С., Дерягина Э.Н., Нахманович А.С., Усов А.С. Реакции серы с органическими соединениями. Новосибирск: Наука, 1979.
2. Voronkov M.G., Vyazankin N.S., Deryagina E.N., Nakhamanovich A.S., Usov V.A. Reaction of Sulfur with Organic Compounds. New York; London: Consultants Bureau, 1987.
3. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н. // Химия органических соединений серы / Под ред. Л. И. Беленького. М.: Химия, 1988. Т. 2. С. 56.
4. Воронков М.Г., Дерягина Э.Н. // Журн. орган. химии. 2001. Т. 71. № 12. С. 1941.
5. Страдынь Я.П. // Химия гетероцикл. соед. 1979. № 11. С. 1567.
6. Шнелл Г. // Химия и технология полимеров. 1967. № 5. С. 82.
7. Получение и свойства поливинилхлорида // Под ред. Е.Н. Зильбермана. М.: Химия, 1968.
8. Hellwege K.-H., Johnsen U., Kockott D. // Kolloidn. Z. Z. Polymere. 1964. V. 194. № 1. P. 5.
9. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Стоянов Е.С., Ковалев И.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 5. С. 865.
10. Трофимов Б.А., Скотгейм Т.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Вакульская Т.И., Клыба Л.В., Стоянов Е.С., Ковалев И.П., Михайлик Ю.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2001. № 2. С. 245.
11. Трофимов Б.А., Малькина А.Г., Соколянская Л.В., Носырева В.В., Мячина Г.Ф., Коржова С.А., Родионова И.В., Вакульская Т.И., Скотгейм Т.А., Михайлик Ю.В. // Электрохим. энергетика. 2001. Т. 1. № 3. С. 26.