Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 457—465 (1989 г.)

УДК 541.64.542.952/954

ХЛОРИРОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

А. А. МАТНИШЯН, А. А. САФАРЯН, М. М. ДАВТЯН и С. А. КАЗАРЯН

Армянский филиал ВНИИ «Реахром», Ереван

Поступило 27 VIII 1987

Исследованы закономерности хлорирования полиацетилена в диметилформамиде, в частности, влияние температуры и продолжительности процесса на свойства хлорполиацетилена, что изучалось методами ИК, ПМР спектроскопии и ТГА. С помощью данных просвечивающего электронного микроскопа показано изменение морфологии от фибриллярной к глобулярной при хлорировании ПАц. Обнаружено, что по термостабильности ХПАц близок к другим высокохлорированным полимерам.

Рис. 2, табл. 1, библ. ссылок 10.

Дешевизна ацетилена, простота технологии получения полиацетилена (ПАц) и его хлорирования делают хлорированный полиацетилен (ХПАц) перспективным материалом для практического использования.

Впервые хлорирование ПАц, синтезированного на каталитической системе $TiCl_4$ и $Al(OR)_3$, осуществил Натта [1]. Однако полученный белый порошок с содержанием 64% хлора был практически нерастворим. Опубликованные в ряде работ результаты по растворимости ХПАц противоречивы [2, 3]. Однако имеются предпосылки получения полностью растворимого полимера [4, 5]. Различия в свойствах ХПАц связаны как с особенностями синтеза самого ПАц, определяющими его структуру и морфологию, так и с условиями хлорирования.

Известно, что при хлорировании олефинов в диметилформамиде (ДМФА) последний образует комплекс с хлором, который дает продукт сопряженного присоединения с олефинами [6, 7]. Можно ожидать, что в случае ПАц это приведет к образованию побочных групп ХПАц. Однако применение ДМФА для хлорирования ПАц технологически наиболее выгодно, т. к. синтез ПАц в нем приводит к высоким выходам, позволяет регулировать молекулярную массу [8], а также осуществить хлорирование, не выделяя ПАц из полимеризационной смеси.

Как показали исследования, хлорирование ПАц в ДМФА начинается уже при —50°. При температуре —10° за несколько минут содержание хлора в полимере достигает 50—55%, а в течение последующих 10 ч увеличивается до 58% (табл.).

С повышением температуры хлорирования до 70°, хотя и повышается содержание хлора до 64%, однако наблюдается падение растворимости полученного ХПАц до 80% из-за процессов сшивания ПАц [4]. Время хлорирования существенно не влияет на содержание хлора в продукте, не превышающее во всех случаях 64%.

При хлорировании в темноте скорость процесса незначительно падает, содержание хлора составляет 50—51% (через 0,1 ч при

—10°) и в течение 5 ч увеличивается лишь до 52%. Выделения HC не наблюдается. Присутствие остатков катализатора полимеризаци не влияет на процесс хлорирования в темноте, тогда как на свету эт приводит к увеличению содержания хлора до 62%. По-видимому, пр низкой температуре в темноте идет только реакция присоединения двойной связи.

Таблица

Влияние температуры и времени хлорирования на свойства ХПАц

Температура хлорирования, °С	Время хлорирования, ч	Содержание хлора, %	Растворимость ХПАц, %
—10	0,1	54,0	95
—10	5	55,9	—
—10	10	58,2	95
20	0,1	56,1	90
20	5	60,2	—
20	10	61,9	90
70	3	61,0	80
70	10	63,6	80

В ИК спектрах ХПАц, полученного в ДМФА, так же как и случае хлороформа, имеются поглощения в областях, $см^{-1}$: 650, 690 (валентные колебания C — Cl); 750 (внеплоскостные деформационные колебания C — H в *цис*-CH = CH группах); 970 (внеплоскостные деформационные колебания C — H в *транс*-CH = CH-группах); 1150 $см^{-1}$ (валентные C — C в CH_2 — CHCl-группах); 1190$см^{-1}$ (деформационные C — H в CHCl-группах); 1350, 1370, (деформационные C — H в CH_2-группах); 2930 (валентные C — H в CH = CH-группах) [9]. В отличие от ХПАц, полученного в хлороформе [4], в этом случае наблюдаются очень сильные полосы в областях, $см^{-1}$: 1670 (валентные C = O в CH = C — C = O-группах); 1740 (валентные C = O в CHCl — C = O и CH_2 — O — C = O-группах); 3400 (валентные O—H) [9]. Эти группы могут образоваться в процессах хлорирования в ДМФА и выделения ХПАц аналогично процессам хлорирования олефинов [6, 7].

В ПМР спектрах растворов ХПАц, кроме сигналов протонов, описанных в работе [4], присутствуют также сигналы, характерные, по-видимому, протонам — CHCl — C = O-групп в области 3,9 — 4,3 м. д.

Из данных ИК, ПМР спектров и элементного анализа следует, что даже после 10 ч хлорирования при температуре 70° в полимере присутствуют остаточные двойные связи. Неполное хлорирование макроцепей, по-видимому, связано со стерическими затруднениями. В процессе хлорирования увеличивается гибкость макромолекул и меняется их морфология: от фибриллярной в случае ПАц (рис. 1а) к глобулярной в случае ХПАц (рис. 1б). Молекула сворачивается в клубок, что препятствует дальнейшему хлорированию.

Исследования показали, что по термостабильности ХПАц близок к другим широко используемым хлорированным полимерам (ХПЭ, ХПВХ, ХНК). Термоокислительная деструкция различных образцов ХПАц начинается в интервале температур 90—130° (начало потери веса). С повышением температуры и времени хлорирования термостабильность полученного полимера увеличивается (рис. 2 в, г, д). Остатки катализатора полимеризации ацетилена, хотя и ускоряют процесс хлорирования на свету, однако снижают термостабильность (рис. 2а).

Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии: *а* — ПАц, *б* — ХПАц. Увеличение ×28000.

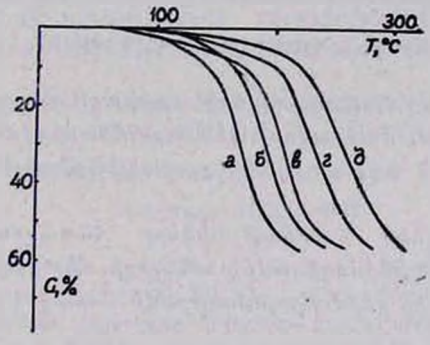

Рис. 2. Кривые потери веса образцов ХПАц, полученных: *а* — при —10° в присутствии остатков катализатора полимеризации ацетилена, *б* — при —10°, 0,1 ч, *в* — при 20°, 5 ч, *г* — при 70°, через 3 ч, *д* — при 70°, через 10 ч.

Термическая деструкция ХПАц сопровождается выделением HCl, в результате чего в интервале 230—300° весь хлор отщепляется. Наличие в цепи остаточных двойных связей, а также образование в результате дегидрохлорирования сопряженных двойных связей ускоряют процесс термодеструкции [10].

Экспериментальная часть

ПМР спектры ХПАц сняты в $CDCl_3$ при комнатной температуре на приборе «Varian» (60 *МГц*) с использованием в качестве внутреннего стандарта ГМДС, ИК спектры—на спектрометрах UR-20 и

«Spekord». Пленки ХПАц получены методом полива раствора в $CHCl_3$ на таблетки KBr.

Исследования термостабильности ХПАц проведены методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ТГА) на дериватографе системы «Паулик-Паулик» в интервале температур 20—500° при скорости нагрева 2.5 *град/мин*. Навеска образца 400 *мг*.

Хлорирование ПАц. Через суспензию 5 *г* свежего ПАц в 100 *мл* ДМФА при температуре —10° (20°, 70°) пропускали газообразный хлор в течение 10 *ч* со скоростью 5—6 *л/ч*. Пробы ХПАц для анализа отбирали через 0,1; 3; 5; 10 *ч*. Затем смесь продували азотом для удаления растворенного хлора. Нерастворимый продукт выделяли фильтрацией, растворимый осаждали в воде, отфильтровывали, высушивали.

Хлорирование ПАц проводили также в реакционной смеси непосредственно после полимеризации ацетилена. С этой целью реакционную смесь предварительно продували азотом для удаления остатков растворенного ацетилена, затем через неё пропускали хлор до получения однородного желтого раствора. Полимер осаждали в воде, промывали и высушивали.

ԿԱՆՈՆԱՎՈՐ ՏԱՐԱԾԱԿԱՆ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔ ՈՒՆԵՑՈՂ ՊՈԼԻԱՑԵՏԻԼԵՆԻ ՔԼՈՐԱՑՈՒՄԸ ԴԻՄԵԹԻԼՖՈՐՄԱՄԻԴՈՒՄ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Ա. Ա. ՍԱՖԱՐՅԱՆ, Մ. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, և Ս. Ա. ՂԱԶԱՐՅԱՆ

Հետազոտված են պոլիացետիլենի քլորացման օրինաչափությունները դիմեթիլֆորմամիդում, մասնավորապես ուսումնասիրված է ջերմաստիճանի և պրոցեսի տևողության ազդեցությունը քլորպոլիացետիլենի առանձնահատկությունների վրա։

Քլորպոլիացետիլենի հատկությունները հետազոտված են ԻԿ և ՊՄՌ սպեկտրոսկոպիայի և ջերմոդինամիկ անալիզի միջոցով։ Ցույց է տրված, որ քլորպոլիացետիլենը իր ջերմակայունությամբ մոտիկ է այլ քլորացված պոլիմերներին։

REGULARITIES OF CHLORINATION OF STEREOREGULAR POLYACETYLENE

H. A. MATNISHIAN, A. A. SAFARIAN, M. M. DAVTIAN and S. A. GHASARIAN

Regularities of chlorination of polyacetylene (PAc) in DMFA. solution particulary, the influence of temperature and chlorination period on the properties of chlorinated polyacetylene (ChPAc) have been investigated. Properties of ChPAc have been studied by IR. PMR spectroscopy method as well as by TGA. It has been shown that thermostability of ChPAc is comparable with that of ordinary highly chlorinated polymers.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Natta G., Mazzanti G., Corradini P.* — Atti Accad. Naz. Lincei., 1958, v. 25, p. 3.
2. *Ito T., Shirakawa H., Ikeda S.* — J. Polym. Sci. Chem. Ed., 1974, v. 12, p. 11.
3. *Wegner G.* — Makromol. Chem., 1981, v. 182, № 4, p. 155.
4. *Матнишян А. А., Давтян М. М., Мартиросян Г. Р.* — ВМС, 1987, т. 29Б, № 10, с. 728.
5. *Давтян М. М., Мартиросян Г. Р., Маркарян Ш. А., Мовсисян Э. А., Матнишян А. А.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 6, с. 370.
6. *Акопян С. К., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 3, с. 218.
7. *Акопян С. К., Петросян В. А., Миракян С. М., Мартиросян Г. Т.* — Арм. хим. ж., 1981, т. 34, № 1, с. 28.
8. *Матнишян А. А., Рашидян Л. Г., Аванзян Ш. К., Аракелова Э. Р., Вогансарян А. С.* — Арм. хим. ж., 1988, т. 41, № 8, с. 501.
9. *Беллами Л.* — Инфракрасные спектры сложных молекул. М., ИЛ, 1963, с. 65, 68, 164, 189, 469.
10. *Ронкин Г. М.* — Галоидированные полимеры. Основные тенденции производства и применения, М., НИИТЭХИМ, 1980, с. 11.

Армянский химический журнал, т. 42, № 7, стр. 461—465 (1989 г.)

УДК 647.872.3/874/875

МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ С ИЗОЦИАНУРОВЫМИ ЦИКЛАМИ

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СОПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНДИОЛА, ТРИОКСИМЕТИЛИЗОЦИАНУРАТА И 4,4′-ДИФЕНИЛМЕТАНДИИЗОЦИАНАТА.

Д. Н. ОГАНЕСЯН, Э. С. АВАНЕСЯН, Ф. С. КИНОЯН, С. М. АТАШЯН, А. А. АБРАМЯН и Г. М. ПОГОСЯН

Институт оранической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 XII 1987

Синтезирован сополиуретан (СПУ) на основе 1,3,5-триоксиметилизоцианурата, 4,4′дифенилметандиизоцианата (ДФМДЦ) и олигобутадиендиола (ОБД). Методом ИК спектроскопии изучена структура исходных компонентов и СПУ на различных стадиях его образования. Данными по исчезновению NCO групп (ИК спектры) показано, что изменение относительной концентрации этих групп в течение первых 30 *мин* имеет почти линейный характер. Изучено изменение характеристической вязкости ([η]) и изоцианатного числа (из. ч.) образующегося СПУ и показано, что процесс роста цепей макромолекул происходит неравномерно.

Рис. 2, библ. ссылок 8.

В литературе мало работ по синтезу полиуретанов (ПУ), содержащих в главной полимерной цепи циануровое кольцо. Авторами работы [1] описан синтез ПУ на основе циануровой кислоты и 2,4-толуилендиизоцианата. Полибутадиенуретановые блоксополимеры [2—3] получены на основе бутадиенизопренового олигомера с концевыми изоцианатными группами, дихлордиана и дихлорангидрида терефталевой кислоты. Исследован [4—6] механизм образования сетчатых ПУ на основе олигомерного карбоцепного макродиизоцианата и многоатомного спирта.