

СТРУКТУРА И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ПРОДУКТОВ ХЛОРИРОВАНИЯ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА

А. А. МАТНИШЯН, Г. Р. МАРТИРОСЯН и Т. Л. АХНАЗАРЯН

Научно-производственное предприятие "Арев", Ереван

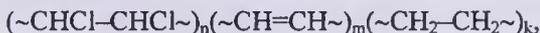
Поступило 16 XII 1996

Методами ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  и ИК спектроскопии количественно охарактеризованы структурные особенности полиацетилена и его хлорированных производных. В зависимости от условий получения и хлорирования определены макромолекулярные характеристики ( $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  и ММР) полимеров, полученных в ДМФА, этаноле, ТГФ и пропиленкарбонате. Показано, что при хлорировании полиацетилена получают растворимые негорючие полимеры типа хлоркаучуков. Обнаружено, что растворители при полимеризации ацетилена участвуют в реакции обрыва цепи, что приводит к уменьшению  $\overline{M}_w$ , значительным изменениям ММР и увеличению структурных дефектов полиацетилена, полученного в приведенном ряду растворителей.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Ранее было показано, что хлорирование стереорегулярного полиацетилена, полученного на металлокомплексной каталитической системе  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaBH}_4$ , или  $\text{NiCl}_2 - \text{NaBH}_4$ , приводит к растворимому продукту с содержанием хлора 56-70%, по своим свойствам близким к хлоркаучукам типа аллопрена, пергута, хлорированного ПВХ и т.д. [1,2].

Для первой стадии процесса предложен механизм ионного 1,4-присоединения хлора к стереорегулярному ПА с образованием продукта следующей структуры:



где  $n = 1$ ,  $m$  может меняться в пределах от 0,1 до 1,0 с уменьшением температуры и времени хлорирования, а  $k$  меняется от 0,03 до 0,19 в зависимости от условий как синтеза полиацетилена, так и хлорирования. Метод низкотемпературного хлорирования полиацетилена, не затрагивающего макромолекулярные параметры, позволил использовать его для исследования структуры и молекулярных особенностей строения полученных полимеров [2].

Целью настоящей работы является определение структурных особенностей полиацетилена и его хлорированных производных в зависимости от условий синтеза и последующего хлорирования.

### Результаты и их обсуждение

Исследовались структурные особенности полиацетилена, полученного в ДМФА, этаноле, ТГФ и пропиленкарбонате, и их растворимые хлорированные производные.

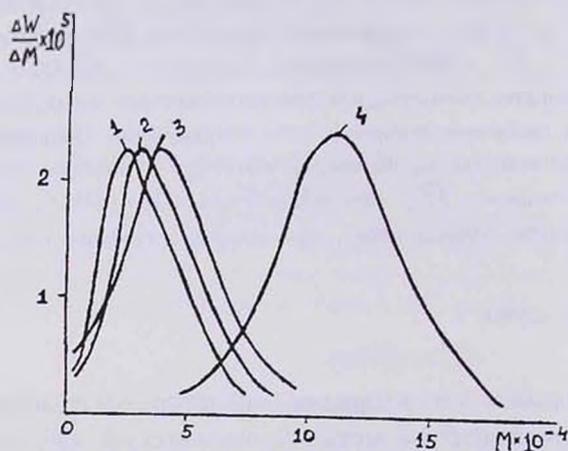


Рис.1 ММР полиацетилена, полученного в: 1 — пропиленкарбонате, 2 — ТГФ, 3 — этаноле, 4 — ДМФА и хлорированного в  $\text{CHCl}_3$ .

Показано, что хлорирование полиацетилена цисоидной или трансидной структуры в интервале температур от  $-40^\circ$  до  $0^\circ\text{C}$  и времени от 60 до 360 мин не приводит к заметным изменениям вязкости, ММР, ИК и ЯМР спектров полимеров (рис.1, табл.1,2). Повышение температуры хлорирования в присутствии

добавок в хлороформе приводит к заметному улучшению растворимости продукта, увеличению содержания хлора и значительным изменениям в их ИК и ЯМР спектрах (рис.4). При этом имеет место сужение и смещение кривых ММР в сторону уменьшения значения  $\overline{M}_w$  от  $48 \times 10^3$  до  $11 \times 10^3$  (рис.2, табл.2).

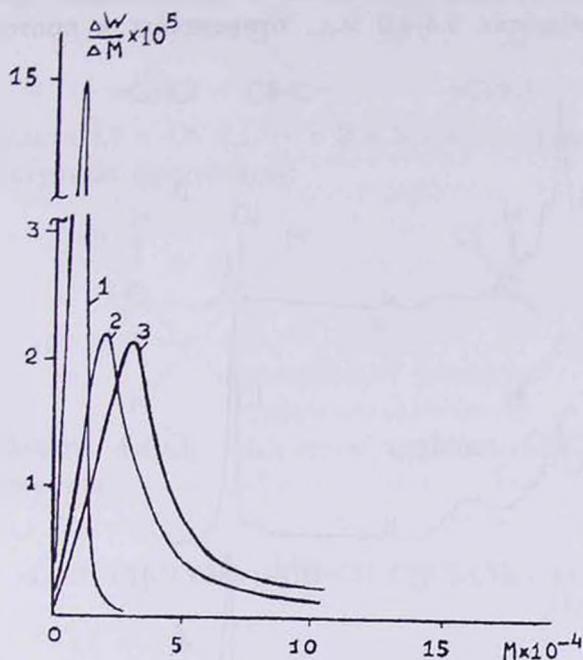


Рис.2 Характер изменения ММР полиацетилена, хлорированного при 64°C, (1), 20°C (2) и -5°C (3).

Применение ДМФА в качестве среды для хлорирования значительно упрощает технологический процесс получения хлорпроизводных, не влияя существенно на их молекулярные параметры, однако приводит к побочным процессам с участием растворителя, что сопровождается увеличением интенсивности поглощения в областях  $1675$  и  $1740 \text{ см}^{-1}$  в ИК спектрах, уменьшением растворимости при выделении и хранении образцов. При замене хлороформа на  $\text{CCl}_4$ , кроме смещения кривых ММР, наблюдается падение растворимости и уменьшение характеристической вязкости.

Анализ спектров ЯМР  $^1\text{H}$  хлорированных полимеров показывает (рис.3), что во всех образцах наблюдаются в основном

три группы широких сигналов. Сигналы в области 6,2-5,6 м.д. характерны для олефиновых протонов [1]. При высокой напряженности магнитного поля с накоплением сигналов удается различить четыре сигнала в областях 6,1; 6,0; 5,9; 5,7 м.д. с расщеплением 14-20 Гц, связанных с присутствием различных структурных конфигураций цисоидных и трансидных протонов (рис.3,4). В областях 5,4-4,0 м.д., отнесенных к протонам

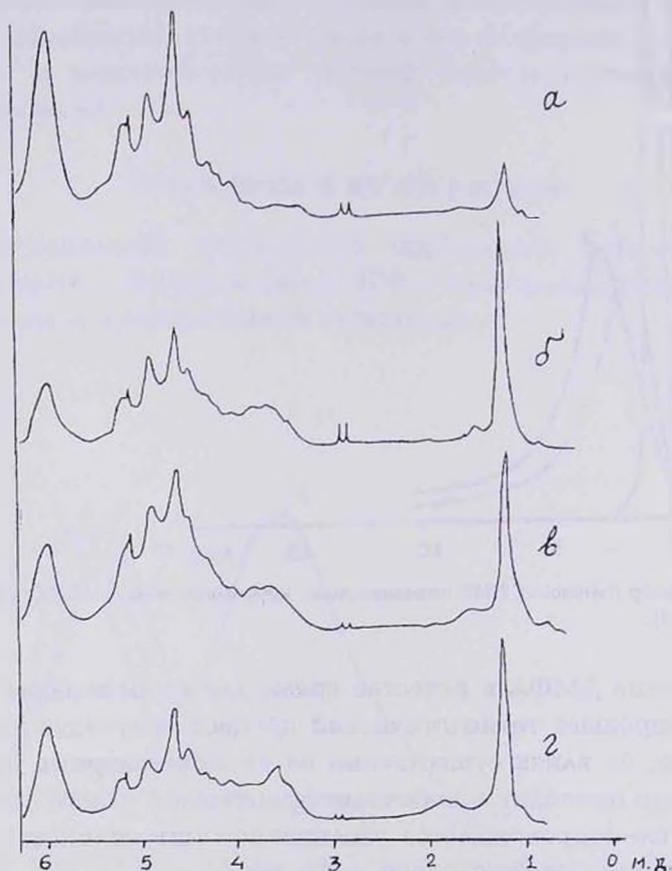
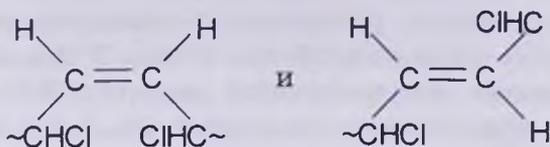


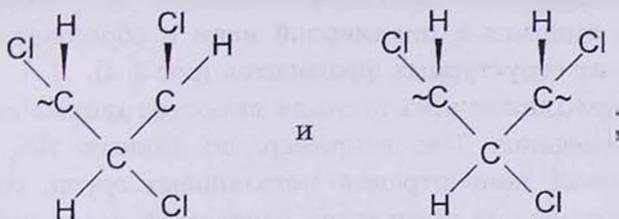
Рис.3 ЯМР  $H^1$  спектры хлорированных полиацетиленов, полученных в: ДМФА (а), этаноле (б), пропиленкарбонате (в), ТГФ (г) и хлорированных в  $CHCl_3$  при  $0^\circ C$ .

$CHCl$  групп [2], при высоком разрешении спектров обнаруживается семь сигналов в областях 5,2; 4,9; 4,6; 4,5; 4,3; 4,25; 4,1 м.д. с соотношением интегральных интенсивностей 18:19:30:12:5:4:7, соответственно (рис.3(а)). Это соотношение меняется в значи-

тельных пределах в зависимости от условий синтеза полиацетилена и условий его хлорирования (рис.3,4). Из анализа литературы [3-5] и результатов наших исследований мы предполагаем, что сигналы в областях 5,2 и 4,5 м.д. можно отнести к цис- и транс-CHCl группам в следующих структурных фрагментах:



в области 4,9 и 4,6 м.д. — к R и S конфигурациям CHCl групп в структурных фрагментах:



в области 4,4-4,0 м.д. — к группам CHCl в структурных фрагментах:

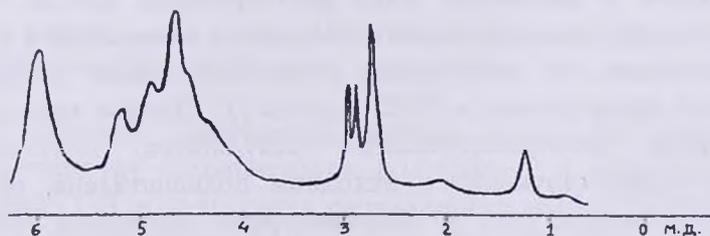
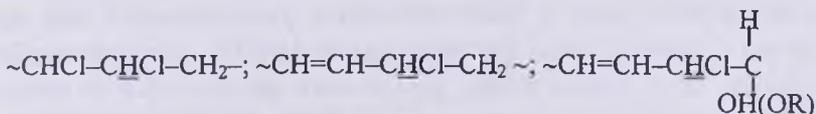


Рис.4 ЯМР  $^1\text{H}$  спектр хлорированного полиацетилена, полученного в ДМФА и хлорированного в  $\text{CHCl}_3$  при  $64^\circ\text{C}$ .

Подтверждением этих данных является то, что в образцах с низкой степенью хлорирования ( $m=0,6$ ) интегральная интенсивность сигнала в области 4,5 м.д. увеличивается, а в области 4,9 м.д. уменьшается. В образцах полиацетилена, полученных с

высоким содержанием  $\text{CH}_2$ -групп ( $k=0,19$ ), интегральная интенсивность сигналов в области 4,2 и 4,1 м.д. возрастает.

В ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах всех образцов обнаруживаются также сигналы в областях 1,25 и 0,8 м.д., характерные для групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , соответственно. Их интенсивность соответственно возрастает для полиацетилена, полученного в следующем ряду растворителей: ДМФА, пропиленкарбонат, этанол, ТГФ (рис.3, табл.1).

На основании количественных расчетов ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектров мы предполагаем, что группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  образуются не только за счет восстановления полиацетилена в присутствии  $\text{NaBH}_4$ , как было показано ранее [1], но, возможно, и в результате взаимодействия активного центра с растворителем, присоединяющимся к полимерной цепи с образованием соответствующих структурных фрагментов (рис.3, 4).

Подтверждением этих выводов являются данные спектральных исследований. Так, например, по данным ИК спектров полиацетилена, концентрация метиленовых групп, определенная из соотношения оптических плотностей полос поглощения  $2930\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{H}$  в  $\text{CH}_2$  группах) к  $3010\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания  $\text{C}=\text{H}$  в  $=\text{CH}-$  группах) при постоянном соотношении цис- и транс-изомеров, увеличивается при проведении синтеза в ряду растворителей ДМФА, пропиленкарбонат, этанол, ТГФ. Аналогичное увеличение интенсивности сигнала в области 1,25 м.д. наблюдается в ЯМР  $^1\text{H}$  спектрах продуктов, полученных в указанном ряду растворителей (рис.3). Ранее считалось, что из-за активности  $\text{CH}_2$  групп, находящихся в цепи полиацетилена, их невозможно обнаружить после хлорирования из-за превращения в  $\text{CHCl}$  группы [3]. Однако, как следует из наших экспериментальных результатов, метиленовые группы, присутствующие в исходном полиацетилене, практически не хлорируются в температурном интервале  $-60^\circ\pm 0^\circ\text{C}$  (табл.1), что позволяет методом низкотемпературного хлорирования полиацетилена количественно определить их содержание.

Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектров (рис.5) в основном качественно подтверждают выше полученные результаты, но не позволяют количественно оценить содержание идентифицированных групп. В области 135-127 м.д. в ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах наблюдается широкий сигнал, характерный для ненасыщенного атома углерода [4,5]. На спектрах, полученных при длительном накопле-

нии сигнала, после математической обработки удается различить мультиплеты в областях 132,4; 131,2; 130,0; 128,0 м.д. (рис.5а). В области 70-60 м.д., характерной для  $\text{CHCl}$  группы (рис.5б), можно выделить 6 уширенных сигналов при 67,3; 65,7; 64,5; 63,2; 62,1; 60,0 м.д., принадлежащих к атомам углерода в  $\text{CHCl}$  группах приведенных выше структурных фрагментов. В области 55 м.д. (рис.5) обнаружены сигналы, которые можно отнести к  $\text{CHCl}_2$  группам, что, по-видимому, связано с присоединением хлороформа к полиацетилену. Обнаруживаются также слабые сигналы в областях 16,5-14 м.д., отнесенные нами к концевой метильной группе, и очень слабо выраженные сигналы в области 36-22 м.д., отнесенные к метиленовым группам.

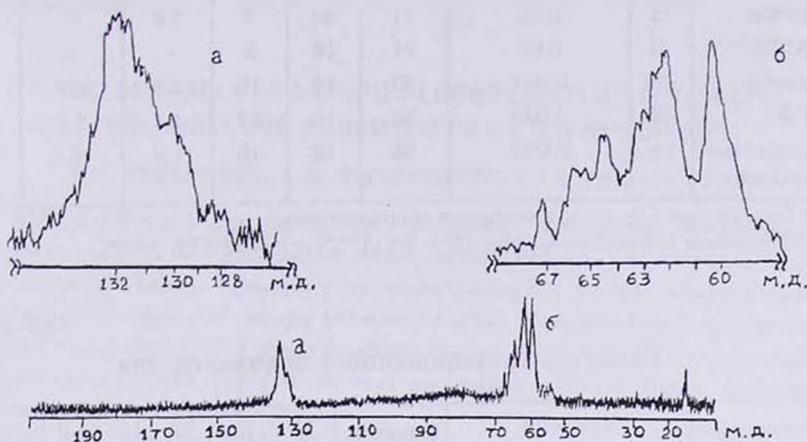


Рис.5а,б. ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектр хлорированного полиацетилена, полученного в ДМФА и хлорированного в  $\text{CHCl}_3$  при  $0^\circ\text{C}$ .

Таким образом, полученные данные позволяют определить микроструктуру полиацетилена, полученного в различных условиях (табл.1,2), включающих растворители полимеризации, концентрации катализаторов и температуру. Обнаружено, что растворители, применяемые в процессе полимеризации, участвуют в реакциях обрыва активного центра, что приводит к изменениям ММР полимера (рис.1). Микроструктура хлорполимера, его макромолекулярные параметры и свойства зависят также от условий хлорирования, в частности, среды, температуры и длительности процесса (табл.2). Повышение температуры хлорирования приводит к присоединению растворителя к полимер-

ной цепи, что подтверждается наличием мультиплета в области 2,5-3 м.д. (рис.4), и к деструктивным процессам.

Таблица 1

Содержание основных структурных фрагментов хлорированных полиацетиленов

Условия синтеза			Содержание структурных фрагментов, мол.%					
Растворитель	Т°С	Содерж. NaBH <sub>4</sub> , вес, %	по данным ПМР спектров			по данным ИК спектров		
			-CHCl-	=CH-	-CH <sub>2</sub> -	-CH <sup>**</sup> <sub>2</sub> -	-CH <sup>***</sup> <sub>2</sub> -	-CH <sup>*</sup> <sub>2</sub> -
ДМФА	-5	0,025	72	21	5	0,4	3,8	0,4
ДМФА	-5	0,10	71	20	7	3,8	—	3,7
ДМФА <sup>***</sup>	-5	0,05	74	16	8	—	—	—
Этанол	-60	0,025	70	18	10	1,5	6,7	1,4
ТГФ	-50	0,025	70	16	12	1,8	8,7	1,7
Пропилен-карбонат	-5	0,025	68	16	10	1,8	10,4	2,0

(\*) Содержание CH<sub>2</sub> групп в исходном полиацетилене.

Хлорирование полиацетилена при: (\*\*) -5°С; (\*\*\*) +25°С; (\*\*\*\*) +64°С.

Таблица 2

Свойства хлорированного полиацетилена

Растворитель полимеризации	Условия хлорирования		Содерж. хлора, вес %	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	[η]	% растворимости
	растворитель	Т°,С					
Этанол	Хлороформ	-5	58	4,8	3,5	0,24	95
ДМФА	Хлороформ	-5	60	4,55	3,23	0,22	95
ТГФ	Хлороформ	-5	57	3,85	2,79	0,22	95
Этанол	Хлороформ	64	64,8	1,1	0,95	0,14	30
Этанол	ДМФА	-5	58	4,06	2,87	0,21	95
Этанол	CCl <sub>4</sub>	-5	58	3,06	2,39	0,10	30
Этанол	Хлорбензол	100	67	—	—	0,15	98

Экспериментальная часть

Полиацетилен и хлорированный полимер получены по методике, описанной в работе [6]. Продукты хлорирования были очищены переосаждением из толуола и хлороформа эта-

нолом. Полученные образцы промывались и сушились в вакууме при 30°C.

ИК спектры пленок полиацетилена и хлорполимера получены на приборе "UR-20". ЯМР спектры снимали в растворах дейтерохлороформа и дейтероацетона на приборах "Брукер М-400", "АМХ-400", "Тесла ВВ-587А" на частотах 80 МГц (1H) и 20 МГц (<sup>13</sup>C) при 25°C. Исследование ММР образцов хлорполимеров проводили методом гелепроникающей хроматографии на хроматографе АLC "GPC-244, Waters Ass". В качестве растворителя использован ТГФ, колонки "Styogel", температура 25°C, для построения калибровочных кривых использовали образцы ПВХ.  $\overline{M}_w$  определяли методом светорассеяния на приборе "Fica-43000".

## ՊՈԼԻԱՅԵՏԻԼԵՆԻ ԵՎ ՆՐԱ ՔԼՈՐԱՅՎԱԾ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՄՈԼԵԿՈՒԼՅԱՐ ԲՆՈՒԹԱԳԻՐԸ ԵՎ ՍՏՐՈՒԿՏՈՒՐԱՆ

Հ. Ա. ՄԱՏՆԻՇՅԱՆ, Հ. Բ. ՄԱՐՏԻՐՈՍՅԱՆ և Տ. Լ. ՀԱԽՆԱԶԱՐՅԱՆ

ՄՄՐ և ԻԿ սպեկտրալ մեթոդների օգնությամբ քանակապես բնութագրված են պոլիացետիլենի և նրա քլորացված ածանցյալների միկրոստրուկտուրային առանձնահատկությունները: Նկատվել է, որ պոլիմերիզացման համար օգտագործված լուծիչները մասնակցում են ակտիվ կենտրոնի խզման ռեակցիաներում, որն իր հերթին բերում է պոլիմերի ՄՄՐ-ի փոփոխության: Ցույց է տրված, որ ՄՄՐ և քլորպոլիմերի միկրոստրուկտուրան կախված են նաև քլորացման պայմաններից, միջավայրից, ջերմաստիճանից և ժամանակից:

## STRUCTURE AND MOLECULAR CHARACTERISTICS OF POLYACETYLENE CHLORINATION PRODUCTS

H. A. MATNISHYAN, H. R. MARTIROSYAN and T. L. HACHNAZARYAN

The structural peculiarities of polyacetylene and its chlorinated derivatives on the basis of NMR <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and IR-spectral data are quantitatively described. Seven proton signals of CHCl group for different structural fragments over the range 5,2:4,7:4,6:4,5:4,3:4,25 and 4,1 ppm with integral intensity 18:19:30:12:5:4:7 and four olefine proton signals over the range 6,1:6,0:5,9 and 5,7 ppm have been identified. These results allow to characterize quantitatively the defects forming in polyacetylene chains on synthesis. They are the results of reduction of polyene and presence of solvent fragments as well as presence of different structural fragments of chlorinated products in polyacetylene. Depending on preparation and chlorination conditions the macro molecular characteristics ( $\overline{M}_w$ ,  $\overline{M}_n$  and molecular mass distribution) of polymers obtained in dimethyl formamide, ethanol,

tetrahydrofuran and propylene carbonate have been determined. It has been shown that by chlorination of polyacetylene the soluble incombustible polymers of chlororesin type are obtained. Their properties may be varied depending on conditions of synthesis and chlorination of initial polyacetylene. It is disclosed that by polymerization of acetylene solvents take part in chain termination that leads to  $\overline{M}_n$  decrease, considerable changes of molecular mass distribution and increase of structural defects in polyacetylene. The properties and structure of chlorination products are greatly affected by nature of solvent. The fragments of solvents and other components in polymer chain of chlorinated products are identified.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Матнишян А.А., Давтян М.М., Мартиросян Г.Р. // Высокомолекулярные соединения, Б., 1987, т.29, с.728.
- [2] Матнишян А.А., Мартиросян Г.Р. Матнишян Л.А. // Высокомолекулярные соединения, Б., 1994, т.36, №12, с.2096.
- [3] Makani S., Brigodiot M. and Marechal E., Dawans F., Durand J. // J. of Applied Polymer Science, 1984, v.29, p.4081.
- [4] Velichko F.K., Dostovalova V.I., Kuzmina N.A., Fedin E.I., Freidlina R.Kh. // Organic Magnetic Resonance, 1975, v.7, p.46.
- [5] Velichko F.K., Chukovskaya E.C., Dostovalova V.I., Kuzmina N.A., Freidlina R.Kh. // Organic Magnetic Resonance, 1975, v.7, p.361.
- [6] Матнишян А.А., Рашидян Л.Г., Аванзян Ш.К. // Высокомолекулярные соединения, А., 1988, т.30, №12, с.2498.