

УДК 541.64:539.199

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ХЛОРИРОВАНИЯ

© 1997 г. А. А. Матнишян, Г. Р. Мартиросян, Т. Л. Ахназарян

Научно-производственное предприятие "Арев"
375069 Ереван, ул. Рубиняц, 11/12

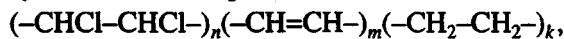
Поступила в редакцию 03.02.97 г.
Принята в печать 20.05.97 г.

Методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и ИК-спектроскопии охарактеризованы особенности микроструктуры полиацетилена и его хлорированных производных в зависимости от условий их получения. Определены молекулярно-массовые характеристики растворимых хлорированных полимеров и показана их связь с особенностями строения полиацетиленов, синтезированных в различных условиях. Идентифицированы структурные элементы макромолекулярных продуктов присоединения хлора к полиацетилену. Обнаружено, что в процессе полимеризации ацетилена растворитель участвует в реакциях, приводящих к гибели активного центра.

Ранее было показано, что хлорирование стереорегулярного полиацетилена, полученного на металлокомплексной каталитической системе со льей кобальта или никеля в присутствии восстановителя – боргидрида натрия, приводит к образованию растворимого продукта с содержанием хлорированных мономерных звеньев 50–70% [1, 2].

Получаемые полимеры по своим свойствам близки к хлоркаучукам и могут применяться в различных композициях лаков, красок, клеев и т.д. вместо выпускаемых промышленностью хлорированных полимеров типа аллопрена [2–4]. Ввиду того, что растворимый хлорированный полиацетилен перспективен и для получения негорючих полимерных материалов, попытки его получения и подробного исследования проводились неоднократно [5, 6]. Однако возможности получения полностью растворимых производных полиацетиленов очень ограничены [1, 7, 8], и в основном хлорирование полиацетилена использовалось для оценки его ММ.

Наши исследования в этой области были связаны главным образом с разработкой методов хлорирования полиацетилена, не приводящих к деструкции молекулярной цепи. Исследования структуры молекул растворимого хлорированного полимера могут быть использованы и для анализа строения исходного полиацетилена [2–4]. Ранее [3, 4] был предложен ионный механизм хлорирования полиацетилена с образованием следующего полимера:



где $n/(n+m+k)$ может меняться в пределах от 0 до 0.9, $m/(n+m+k)$ – от 0.1 до 1 в зависимости от степени хлорирования, а $k/(n+m+k)$ – от 0.03 до 0.17 в зависимости от условий синтеза полиацетилена и его хлорирования.

Настоящая работа является дальнейшим исследованием полимераналогичных превращений стереорегулярного полиацетилена при низкотемпературном хлорировании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиацетилен получали полимеризацией ацетилена в растворе (растворитель – ДМФА, этанол, ТГФ или пропиленкарбонат), выделяли, очищали и хлорировали по методике [2, 3]. Продукты, полученные хлорированием суспензии полиацетиленов в хлороформе в интервале $-40 \dots +60^\circ\text{C}$, переосаждали из толуола или хлороформа в этанол; осадок промывали спиртом и сушили в вакууме при 30°C . ИК-спектры полиацетилена и хлорированного полимера (образцы в виде пленок) снимали на приборе UR-20. Для анализа методом ЯМР хлорированных полимеров ацетилена использовали образцы в виде растворов в дейтерохлороформе и дейтероактоне. Спектры снимали на приборах "Bruker M-400", AMX-400, "Tesla BS-587 A" на частоте 80 (^1H) и 20 МГц (^{13}C) при 25°C . ММР хлорированных полимеров исследовали методом ГПХ на хроматографе ALC (GPC-244 "Waters Ass"); растворитель ТГФ, колонки "Styrogel", температура 25°C ; для построения калибровочных кривых использовали образцы ПВХ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование продуктов хлорирования полиацетиленов, полученных в различных условиях, показало, что полиацетилены цисоидной или транссоидной структуры при хлорировании в интервале $-40 \dots 0^\circ\text{C}$ в течение 60–360 мин образуют продукты с близкими значениями характеристической вязкости и параметров ММР, сопоставимыми

спектрами ИК и ЯМР (рис. 1, табл. 1, 2). Следовательно, указанные условия превращения полиацетиленов достаточно мягкие и не вызывают деструкции, разветвления и спшивания молекулярной цепи. Повышение температуры хлорирования приводит к заметному улучшению растворимости полученных продуктов, к уменьшению вязкости и к значительным изменениям в ИК-спектрах и спектрах ЯМР.

Анализ спектров ЯМР ^1H хлорированных полимеров показывает, что во всех образцах наблюдаются в основном три группы широких сигналов (рис. 2). Сигналы в области 6.2–5.6 м. д. характерны для олефиновых протонов [3]. При сильных магнитных полях и накоплении сигнала удается различить четыре сигнала при 6.1, 6.0, 5.9, 5.7 м. д. с расщеплением 14–20 Гц, связанных с присутствием различных структурных фрагментов цисоидных и транссоидных протонов. В области 5.4–4.0 м. д., отнесенными к протонам групп CHCl [3], при высоком разрешении спектров обнаруживается семь сигналов при 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. 2). Это соотношение меняется в значительных пределах в зависимости от условий синтеза полиацетилена и хлорирования.

На основании анализа литературы [9–11] и результатов наших исследований мы предполагаем, что сигналы в областях 5.2 и 4.5 м. д. можно отнести к цис- и транс-группам CHCl в структурных фрагментах

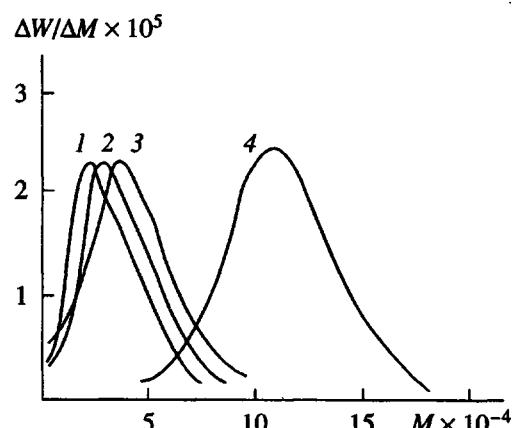
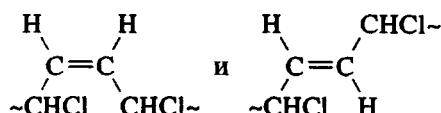


Рис. 1. ММР хлорированного производного полиацетилена, синтезированного в пропиленкарбонате (1), ТГФ (2), этаноле (3) и в ДМФА (4).



Сигналы в областях 4.9 и 4.6 м. д. можно отнести к конфигурациям *R* и *S* групп CHCl во фрагментах

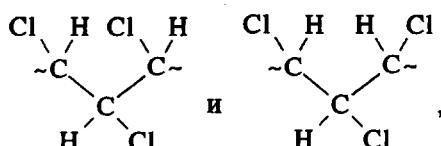


Таблица 1. Содержание основных структурных фрагментов в хлорированных полиацетиленах

| Условия синтеза полиацетилена | | | Содержание структурных фрагментов, мол. % | | | | | |
|-------------------------------|---------------------|-------------------------------------|---|---------------|-----------------|-------------------|----------------------|-----------------------|
| растворитель | $T, ^\circ\text{C}$ | содержание NaBH_4 , мас. % | по данным ЯМР ^1H | | | по данным ИК | | |
| | | | $-\text{CHCl}-$ | $=\text{CH}-$ | $-\text{CH}_2-$ | $-\text{CH}_2^*-$ | $-\text{CH}_2^{**}-$ | $-\text{CH}_2^{***}-$ |
| ДМФА | -5–0 | 0.025 | 72 | 21 | 5 | 0.4 | 3.8 | 0.4 |
| ДМФА | -5–0 | 0.10 | 71 | 20 | 7 | 3.8 | — | 3.7 |
| 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 |
| Пропиленкарбонат | -5–0 | 0.025 | 68 | 16 | 10 | 1.8 | 10.4 | 2.0 |

* Хлорирование при -5°C и ** 25°C .

*** В исходном полиацетилене.

Таблица 2. Молекулярно-массовые характеристики хлорированных полиацетиленов

| Растворитель при полимеризации | $[\eta]$, дL/g | $M_w \times 10^{-4}$ | $M_n \times 10^{-4}$ | Параметр Шульца |
|--------------------------------|-----------------|----------------------|----------------------|-----------------|
| ДМФА | 0.24 | 12.3 | 8.2 | 0.49 |
| Этанол | 0.14 | 4.5 | 3.5 | 0.37 |
| ТГФ | 0.12 | 3.8 | 2.8 | 0.38 |
| Пропиленкарбонат | 0.11 | 3.5 | 2.2 | 0.30 |

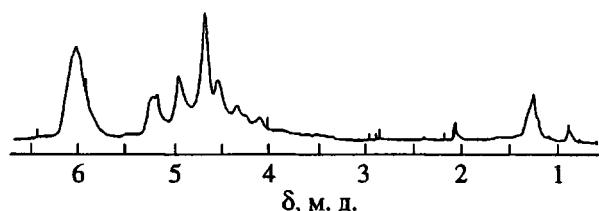
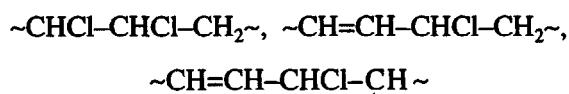


Рис. 2. Спектр ЯМР ^1H хлорированного производного полиацетилена, синтезированного в ДМФА.

а сигналы в области 4.4–4.0 м. д. – к группам CHCl в следующих фрагментах:



Такое структурное отнесение соответствует и изменению интенсивностей сигналов при разных степенях хлорирования. В образцах с низкой степенью хлорирования ($m/(n+m+k) > 0.6$) интегральная интенсивность сигнала в области 4.5 м. д. увеличивается, а интенсивность сигнала 4.9 м. д. уменьшается. Для образцов полиацетилена, полученных по методике [12] и отличающихся высоким содержанием групп CH_2 , интегральная интен-

сивность сигналов хлорированных продуктов в области 4.2 и 4.1 м. д. возрастает.

В спектрах ЯМР ^1H всех хлорированных полимеров обнаружаются также сигналы в области 1.25 и 0.8 м. д., характерные для групп CH_2 и CH_3 , соответственно. Их интенсивность зависит от того, какой растворитель был использован при синтезе исходного полиацетилена. Интенсивность возрастает в ряду растворителей ДМФА, этанол, ТГФ, пропиленкарбонат (табл. 1).

Сопоставление интенсивности сигналов в спектрах ЯМР ^1H хлорированного полимера и в ИК-спектрах исходного полиацетилена (табл. 1) дает основание предположить, что группы CH_2 и CH_3 образуются не только за счет восстановления полиацетилена в присутствии NaBH_4 , как было показано ранее [3], но и, возможно, за счет взаимодействия активного центра роста цепи с растворителем. Например, по данным ИК-спектроскопии полиацетилена, концентрация метиленовых групп, определенная из соотношения оптических плотностей полос поглощения 2930 cm^{-1} (валентные колебания C–H в группах CH_2) и 3010 cm^{-1} (валентные колебания C–H в группах =CH) при постоянном соотношении *цик*- и *транс*-изомеров, увеличивается в ряду растворителей ДМФА, этанол, ТГФ (табл. 1), использованных при синтезе полиацетилена.

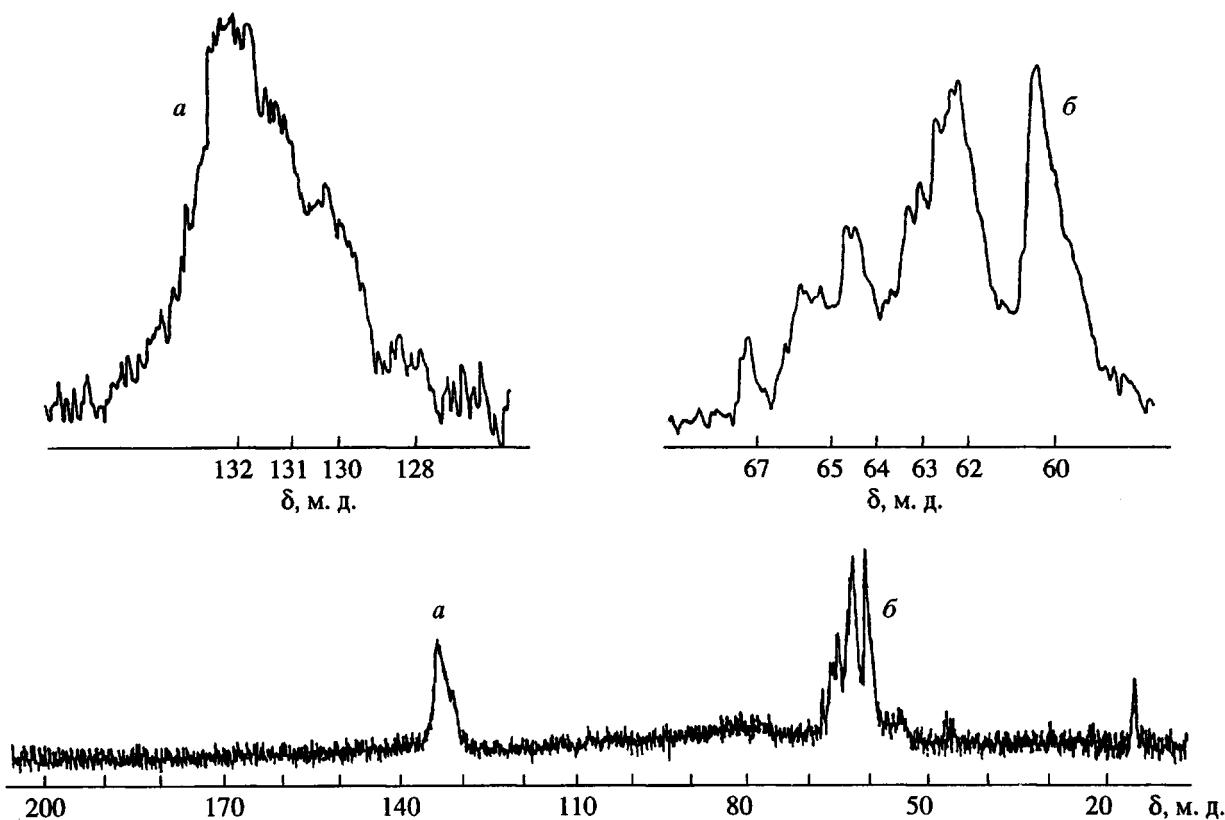


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C хлорированного производного полиацетилена, синтезированного в ДМФА.

Аналогичное увеличение интенсивности сигнала в области 1.25 м. д. наблюдается в ЯМР ^1H спектрах продуктов хлорирования полиацетиленов, рассматриваемых в указанной последовательности. Продукты гибели активного центра наблюдали ранее для катализитических систем Циглера–Натта в присутствии спиртов [4], однако при использовании катализаторов Латинджера они не были обнаружены. Ранее предполагалось [9], что группы CH_2 , находящиеся по соседству с группами CHCl в полимерной цепи, активны в реакции хлорирования. Нами впервые показано, что группы CH_2 , присутствующие в исходном полиацетилене, практически не хлорируются в температурном интервале $-50 \dots 0^\circ\text{C}$ (табл. 1). Следовательно, метод низкотемпературного хлорирования может быть использован для количественного определения sp^3 -дефектов в полиацетилене.

Анализ спектров ЯМР ^{13}C показал, что в области 135–127 м. д. наблюдается широкий сигнал, характерный для ненасыщенного атома углерода [4, 5]. На спектрах, полученных при длительном накоплении сигнала, удается различить мультиплеты при 132.4, 131.2, 130.0, 128.0 м. д. (рис. 3, спектр *a*). В области 70–60 м. д., характерной для группы CHCl , можно выделить шесть уширенных сигналов при 67.3, 65.7, 64.5, 63.2, 62.1, 60.0 м. д. (рис. 3, спектр *b*), принадлежащих к атомам углерода в группах CHCl приведенных выше структурных фрагментов. В области 55 м. д. (рис. 3) обнаружены слабые сигналы, которые можно отнести к группам CHCl_2 , возникшим, по-видимому, в результате присоединения хлороформа к полиацетилену. Ранее было показано [2–4], что повышение температуры хлорирования способствует значительному росту интенсивности сигнала в области 3–4 м. д. в ЯМР-спектрах, связанному с участием растворителя в процессе хлорирования. В спектрах ЯМР ^{13}C обнаруживаются также слабые сигналы в области 16.5–14 м. д., отнесенные нами к метильной концевой группе, и очень слабо выраженные сигналы в области 45–22 м. д., отнесенные к метиленовым группам.

Таким образом, микроструктура полиацетиленов может быть охарактеризована путем изучения их растворимых хлорированных производных в результате полимераналогичных превращений. Полученные данные свидетельствуют о наличии реакции активного центра растущей макромолекулы с растворителем, изменяющей ММР полимера и приводящей к появлению метильных и метиленовых групп в полиацетилене. Условия хлорирования полиацетиленов в связи с этим должны быть строго оптимизированы для получения воспроизводимых результатов. Повышение температуры хлорирования приводит к присоединению растворителя к полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wegner G. // Makromol. Chem. 1981. V. 182. № 4. S. 155.
2. Матнисян А.А., Сафарян А.А., Мовсесян Э.А. // Пласт. массы. 1990. № 7. С. 21.
3. Матнисян А.А., Давтян М.М., Мартиросян Г.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 728.
4. Матнисян А.А., Мартиросян Г.Р., Матнисян Л.А. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 12. С. 2096.
5. Green M., Neheme M., Wilkinson G. // Chem. Ind. 1960. P. 1136.
6. Natta G., Mazzanti G., Corradini P. // Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend. 1958. V. 25. P. 2.
7. Champetier G., Martinoff M. // Bull. Soc. Chem. France. 1961. P. 2083.
8. Tsumura R., Higihara N. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1964. V. 37. P. 1889.
9. Makani S., Brigodiot M., Marechal E., Dawans F., Durand J. // J. Appl. Polym. Sci. 1984. V. 29. P. 4081.
10. Velichko F.K., Dostovalova V.I., Kuzmina N.A., Fedin E.I., Freidlina R.Kh. // Org. Magn. Res. 1975. V. 7. P. 46.
11. Velichko F.K., Chukovskaya E.C., Dostovalova V.I., Kuzmina N.A., Freidlina R.Kh. // Org. Magn. Res. 1975. V. 7. P. 361.
12. Matnishyan H.A., Grigoryan L.S. // J. Molec. Electronics. 1989. V. 5. P. 57.

The Molecular Characteristics of Polyacetylene and Its Chlorination Products

A. A. Matnishyan, G. R. Martirosyan, and T. L. Akhnazaryan

NPO Arev,
ul. Rubinyants 11/12, Yerevan, 375069 Armenia

Abstract—The microstructures of polyacetylene and its chlorination derivatives obtained under various conditions were studied by ^1H , ^{13}C NMR, and IR spectroscopy. The molecular mass characteristics of the soluble chlorinated polymers were determined, and it was shown that their parameters depend on the structure of polyacetylenes synthesized under various conditions. The structural elements of the macromolecular products of chlorine addition to polyacetylene were identified. It was discovered that during acetylene polymerization solvent is involved in the reactions leading to the loss of active center.