

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том III

СОЕДИНЕНИЯ

1961

№ 7

СУЛЬФОХЛОРИРОВАНИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

Д. Е. Ильина, Б. А. Кренцель, А. В. Топчиеев

Как уже сообщалось нами [1], хлорирование и сульфохлорирование полиолефинов представляет существенный теоретический и практический интерес для модификации свойств этих полимеров. В этой связи представлялось интересным изучение некоторых закономерностей фотохимического сульфохлорирования полипропилена и исследование свойств полученных при этом продуктов.

Экспериментальная часть

Исходные вещества. В большинстве опытов применяли стереоблок-полипропилен, синтезированный нами при применении каталитической системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_4 , с температурой размягчения $168-172^\circ$ и характеристической вязкостью, равной 1,55 (вязкость определяли в декалине при 120°). Количество аморфной части (растворимой в кипящем серном эфире) достигало 23 %. В качестве реакционной среды использовали четыреххлористый углерод. Сульфохлорирующим агентом служила смесь газообразных хлора и сернистого ангидрида определенного состава.

Методика эксперимента. Реакция сульфохлорирования осуществлялась фотохимически в четыреххлористой стеклянной колбе, снабженной мешалкой, барботером для подачи смеси хлора и сернистого ангидрида, термометром и обратным холодильником. Реакционную смесь освещали лампой накаливания мощностью 200 вт. В реакционную колбу загружали рассчитанное количество полипропилена и четыреххлористого углерода.

При $60-65^\circ$ и энергичном перемешивании в течение 1–1,5 час. происходило растворение аморфной части полипропилена, а твердый высокомолекулярный полипропилен образовывал стойкую суспензию. Реакционную смесь термостатировали до требуемой температуры реакции, включали освещение и через барботер в колбу подавали определенное количество хлора и сернистого ангидрида. Порядок проведения опытов и обработки продуктов реакции были такими же, как и при хлорировании полипропилена [1]. Готовый продукт — мелкодисперсный порошок белого цвета.

Результаты проведенных опытов

Свойства хлорсульфицированного полипропилена находятся в зависимости от количества хлора и серы, введенных в молекулу исходного полимера. Количества введенных хлора и серы, в свою очередь, определяются условиями реакции. Изучали влияние температуры, освещения, продолжительности реакции, соотношения реагентов, молекулярного веса исходного полиолефина на количество хлора и серы, введенных в полимер.

Температура реакционной среды. Опыты по сульфохлорированию полипропилена проводили при молярном отношении $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 3 : 1$, скорости подачи $\text{Cl}_2 = 3 \text{ л/час}$, $\text{SO}_2 = 1 \text{ л/час}$ и освещении лампой 200 вт. В этой серии опытов температура реакции изменялась от 0 до 70° .

Полученные результаты приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, при повышении температуры реакции от 35 до 70° содержание хлора в полимере почти не меняется, а серы — падает (с 2,72 до 1,42 %). Понижение температуры с 35 до 0° приводит к резкому уменьшению содержания хлора (с 47,92 до 19,29 %), содержание же серы возрастает (с 2,72 до 6,61 %).

Определение содержания хлора и серы проводили методом двойного сожжения [2, 3]. При действии на полимер смеси хлора и сернистого ангидрида имеют место две конкурирующие реакции — сульфохлорирования и хлорирования. Соотношение между количеством вводимого в полимер хлора и серы определяется (при прочих равных условиях) значениями констант скоростей этих реакций. Кроме того, существенное значение имеет растворимость хлора и серы в четыреххлористом углероде, которая снижается с повышением температуры.

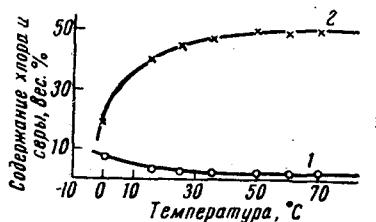


Рис. 1. Влияние температуры реакции на содержание хлора и серы в сульфохлорированном полипропилене
1 — сера; 2 — хлор

Все дальнейшие опыты проводили при 25—27°.

Влияние соотношения реагентов на количество хлора и серы, введенных в полипропилен. Для выяснения влияния соотношения между хлором и сернистым ангидридом на количество введенного хлора и серы в полимер проведены две серии опытов. Первую серию опытов проводили при постоянной подаче хлора, равной 3 л/час, вторую — при постоянной подаче сернистого ангидрида (1 л/час). Температуру реакции поддерживали равной 25°, освещение 200 вт. Молярное соотношение между реагирующими газами (хлором и сернистым ангидридом) меняли от 5 : 1 до 0,5 : 1. Результаты экспериментов представлены на рис. 2, а и б.

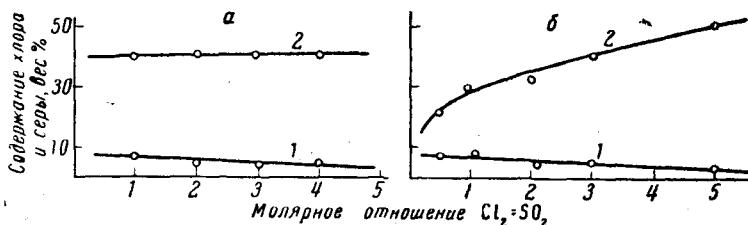


Рис. 2. Влияние молярного отношения $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2$ на содержание хлора и серы в полимере: а — $\text{Cl}_2 = 3$ л/час = const; б — $\text{SO}_2 = 1$ л/час = const
1 — сера; 2 — хлор

Как следует из рис. 2, а, при изменении молярного соотношения $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2$ от 1 : 1 до 4 : 1 при постоянной подаче хлора, в полимер вводится одно и то же количество хлора (~40%), но с увеличением молярного отношения $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2$ количество хлора в виде атомов хлора будет повышаться, а в виде групп SO_2Cl уменьшаться, так как содержание серы в полимере падает с 6,34 до 3,24%.

Из рис. 2, б видно, что с ростом молярного отношения $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2$ повышается содержание хлора в полимере (с 21 до 49,16%), что объясняется увеличением подачи хлора в реакционную зону, а содержание серы в получаемом продукте падает (с 5,71 до 1,57%), хотя подача сернистого ангидрида постоянна и составляет 1 л/час. Как уже упоминалось, при проведении реакции сульфохлорирования протекает и реакция хлорирования, а при избытке хлора последняя реакция преобладает. Поэтому, хотя подача сернистого ангидрида постоянна, содержание серы в полимере падает.

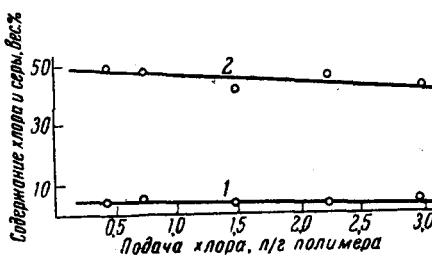
Кроме того, скорость реакции хлорирования возрастает при сульфохлорировании полимеров, содержащих водородные атомы при третичном углеродном атоме (как в полипропилене), так как сульфохлоридная группа не способна из-за пространственных затруднений заместить водород при третичном углеродном атоме [4—6] и, кроме того, третичные сульфохлорированные группы, по-видимому, нестабильны.

Таким образом, меняя соотношение между хлором и сернистым ангидридом, можно получить полимер с различным содержанием в нем хлора и серы.

Рис. 3. Влияние скорости подачи газов на количество хлора и серы, введенных в полипропилен.

Молярное отношение
 $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 3 : 1$

1 — сера; 2 — хлор



Влияние количества сульфохлорирующего агента. Подача хлора менялась от 0,45 до 3 л/г полимера при молярном отношении $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 3 : 1$, т. е. сернистого ангидрида соответственно поступало от 0,15 до 1 л/г полимера. Из рис. 3 следует, что при изменении подачи хлора от 0,45 до 3 л/г полимера и сернистого ангидрида от 0,15 до 1 л/г полимера содержание серы в полимере остается постоянным, а хлора незначительно падает (от 47 до 40%). Но в первом случае реакция продолжается более 3 час., а во втором — всего 30 мин. Поэтому целесообразнее вести опыты с большей подачей реагирующих газов, но меньшим временем реакции, так как в том и другом случае получается сульфохлорированный полипропилен почти с одинаковым содержанием хлора и серы.

Влияние количества пропущенных сульфохлорирующих агентов на содержание хлора и серы в полимере

(Молярное отношение $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 3 : 1$; температура реакции 25°; освещение 200 вт; скорость подачи хлора 3 л/час)

Cl_2	SO_2	Прореагировало		Продолжительность реакции, мин.	Получено продукта, г	Содержание в полимере, вес. %			
		Прореагировало							
		Cl_2	SO_2			Cl	S		
г/г полимера, %	г/г полимера, %								
1,19	0,36	0,15	12,6	0,01	3,3	30	2,21	6,95	0,54
1,90	0,55	0,93	48,9	0,07	12,7	47	3,12	29,80	2,21
2,37	0,72	1,37	57,7	0,10	13,9	30	3,50	39,00	2,90
4,45	1,43	1,99	41,9	0,11	7,3	60	4,44	44,76	2,36
9,50	2,86	2,34	24,6	0,16	5,6	120	4,63	50,50	3,50
14,25	4,29	3,08	21,6	0,18	4,2	180	5,59	55,10	3,24

¹ В реакцию брали 2 г полипропилена.

Влияние продолжительности реакции. Опыты по изучению влияния продолжительности реакции, или что то же самое — суммарного количества пропущенных хлора и сернистого ангидрида, на содержание хлора и SO_2Cl -групп в полимере, проводили при молярном отношении $\text{Cl}_2 : \text{SO}_2 = 3 : 1$, количество подаваемого хлора менялось в пределах от 1,19 до 14,25 и сернистого ангидрида от 0,36 до 4,3 г/г полипропилена. Хлор и сернистый ангидрид реагировали неполно-

стью; часть этих газов уходила из реактора с газообразными продуктами реакции. В таблице и на рис. 4 показана зависимость между количествами пропущенных и прореагировавших газов. При подаче в реактор от 2 до 3 г хлора и от 0,5 до 0,9 г сернистого ангидрида на 1 г полипропилена реагирует соответственно от 48 до 58% хлора и от 10 до 15% сернистого ангидрида. При увеличении подачи хлора с 3 до 9 г на 1 г полимера количество прореагированного хлора резко падает с 58% до 25% и остается в пределах 21%, независимо от количества подаваемого хлора. Характер

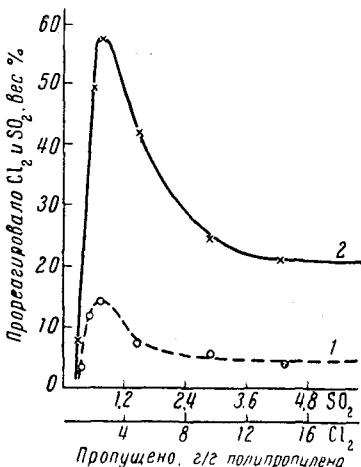


Рис. 4

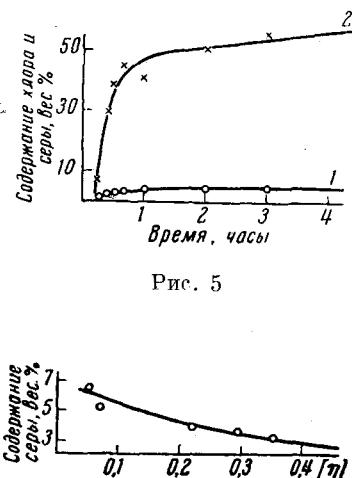


Рис. 5

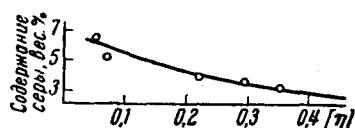


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость между количествами пропущенного и прореагировавшего хлора и сернистого ангидрида
1 — SO₂; 2 — Cl₂

Рис. 5. Влияние продолжительности опыта на количество хлора и серы, введенных в полипропилен
1 — сера; 2 — хлор

Рис. 6. Влияние содержания серы в полимере на его характеристическую вязкость
Содержание хлора в полимере 40 вес. %, $[\eta]$ исходного полимера равна 0,7

кривой для сернистого ангидрида такой же и в реакцию вступает 5% ангидрида от подаваемого в реактор, если количество SO₂ превышает 1,5 г/г полимера. Максимум на кривых рис. 4 объясняется насыщением CCl₄ сульфохлорирующим агентом. Из рис. 5 следует, что за первые 30 мин. в полимер вводится ~40% хлора и ~2,5% серы в виде групп SO₂Cl, в следующие полчаса содержание хлора повышается до 44,76%, серы — остается таким же. При увеличении продолжительности реакции до 3 час. содержание хлора в полипропилене достигает 55,1%, серы ~3,5%. В данных условиях не удается ввести в полимер более 60% хлора и дальнейшее увеличение подачи хлора не ведет к желаемому результату.

Некоторые свойства сульфохлорированного полипропилена. Характеристическая вязкость сульфохлорированных полимеров ниже вязкости хлорированных полимеров с тем же содержанием хлора и зависит от содержания серы (рис. 6). При увеличении содержания серы от 2,9 до 6,3% характеристическая вязкость падает с 0,35 до 0,05.

При сульфохлорировании, так же как и при хлорировании, наблюдается резкое падение вязкости полимера, усиливающееся с увеличением в полимере содержания хлора и особенно серы. Возможно, что здесь, как и в случае хлорирования полистирола [7], происходит разрыв связи C—C,

в результате чего падает молекулярный вес полимера. Однако прямых доказательств этого нет.

Изучение зависимости термомеханических свойств сульфохлорированного полипропилена от содержания хлора и серы, введенных в основную цепь полимерной молекулы, показало, что с увеличением содержания серы при неизменном содержании хлора повышается температура вязкого течения образца приблизительно на 20°, но температура стеклования остается постоянной. Уменьшение содержания хлора и серы в 10 раз не влияет на термомеханические свойства.

При введении 1—2% серы появляется область высокоэластического состояния, ограниченная, с одной стороны, температурой стеклования, с другой — температурой сшивания полимерных цепей. При увеличении содержания серы до 5% вслед за переходом в вязкотекущее состояние происходит быстрое сшивание цепей и деформация падает до минимума.

Таким образом, сохраняя неизменным содержание хлора (~37%), варьируя содержание серы от 0 до 6%, можно получить или кристаллический продукт в интервале от температуры хрупкости до точки размягчения, или каучук с рабочей температурой от 150 до 190°, или, наконец, твердый сшитый материал.

Выводы

1. Изучено влияние температуры, соотношения хлора и сернистого ангидрида, скорости подачи реагентов и времени реакции на количество хлора и серы, введенных в полимер, при фотохимическом сульфохлорировании полипропилена.

2. Установлено, что в зависимости от условий реакции, особенно соотношения между хлором и сернистым ангидридом, можно изменить содержание хлора и серы в полимере в широких пределах.

3. Показано, что сульфохлорирование полипропилена позволяет получать полимеры с различными свойствами, в том числе эластомеры.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
24 VIII 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, Ж. прикл. химии, 32, 1404, 1959.
2. Н. П. Волынский, И. К. Чудакова, Заводск. лаб., 21, 5, 1955.
3. Н. П. Волынский, Г. Д. Гальперин, И. К. Чудакова, Заводск. лаб., 23, 27, 1957.
4. F. Asinger, F. Ebender, E. Böck, Ber., 75, 42, 1942.
5. F. Asinger, F. Ebender, Ber., 75, 344, 1942.
6. A. Nersesian, D. Andersen, Proceedings of International Rubber Conference, Washington, 1959, p. 537.
7. W. Hahn, Ricerca scient., 25, Suppl., 240, 1955.

SULFOCHLORINATION OF POLYPROPYLENE

D. E. Ilyina, B. A. Krentsel, A. V. Topchiev

Summary

Chlorination and sulfochlorination of polyolefins are of considerable theoretical and practical interest from the aspect of modification of the properties of these polymers. The authors have investigated the regularities in the photochemical sulfochlorination of polypropylene and the properties of the resultant products. Stereoblock polypropylene synthesized in the presence of the complex $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$ catalyst served as starting material. Sulfochlorination was carried out photochemically in carbon tetrachloride medium. A mixture of chlorine and sulfur dioxide was employed as sulfochlorinating agent. The effect of temperature, illumination, time and rate of reaction, and molar ratio of the reagents on the chlorine and sulfur content of the polymer was determined. The properties of sulfochlorinated polypropylene depend upon its chlorine and sulfur contents and these in turn are dependent upon the reaction conditions.