

678.742+678.743

## ИЗУЧЕНИЕ ДЕСТРУКЦИИ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

II. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ  
ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА*Б. А. Кренцель, Г. Е. Семенидо, Д. Е. Ильина,  
М. В. Шишкина*

В предыдущей статье [1] была описана методика термической деструкции хлорсодержащих полимеров и приведены экспериментальные данные о термическом распаде хлорированного полипропилена (ХПП). Настоящая работа является дальнейшим развитием этих исследований.

Нами были изучены спектры поглощения исходного и хлорированного полипропилена в ИК-области.

В ИК-спектре полипропилена (рис., а) наблюдаются полосы, характеризующие структурный элемент —  $\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 -$ : 1460, 1374,  $1160 \text{ см}^{-1}$ . Ряд других второстепенных полос в области 800—1100  $\text{см}^{-1}$  характерен для 2,4-диметилпарафинов. Двойные связи  $\text{C} = \text{C}$  по спектру не обнаружены.

Спектры ХПП, исходного и обработанного при  $120^\circ$ , почти не отличаются. Это говорит о том, что они в основном имеют одинаковую структуру.

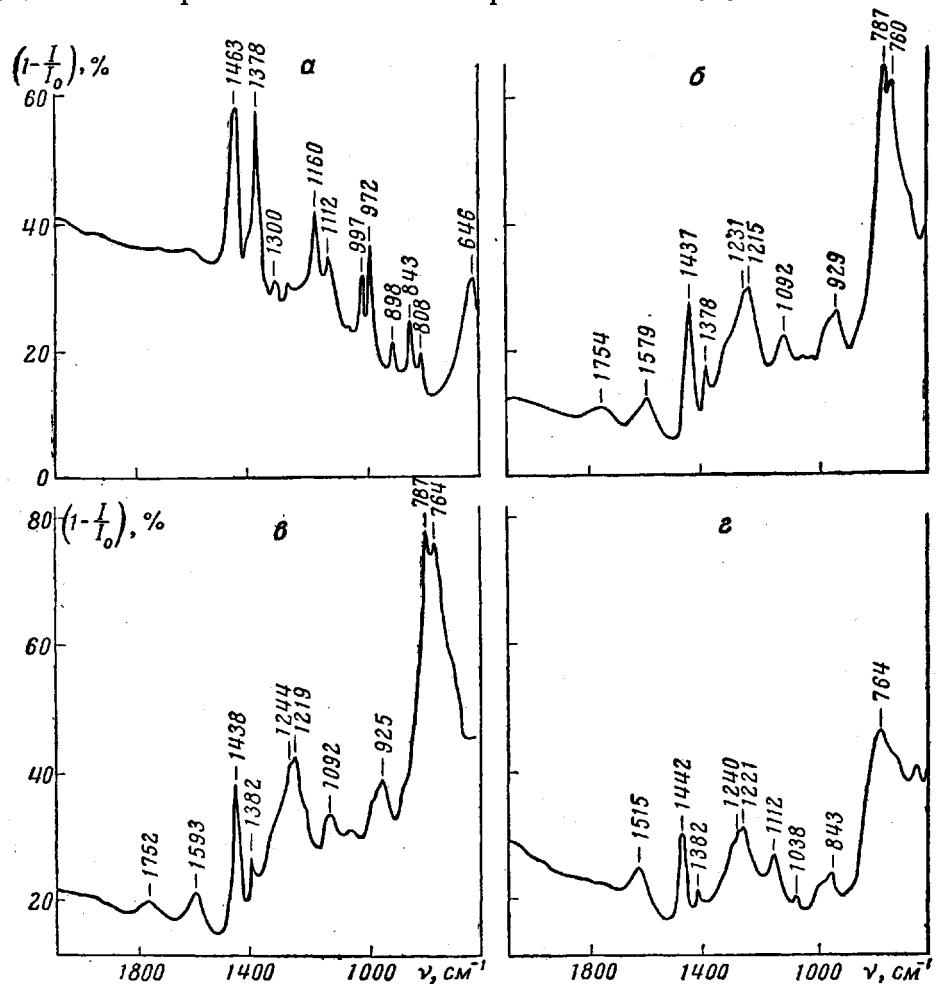
Как видно из спектрограмм, приведенных на рис., б и в, в спектрах образцов ХПП, исходного и обработанного, при  $120^\circ$ , появляется интенсивная полоса  $760 - 764 \text{ см}^{-1}$ , которая по литературным данным [2] приписывается валентным колебаниям  $\text{C}-\text{Cl}$  в группе  $-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{—}}} \text{Cl}$ . Это указывает на замещение хлором атомов водорода у третичных углеродных атомов полипропилена. Появление интенсивных полос  $1215 - 1231 \text{ см}^{-1}$  характеризует присутствие в ХПП углеродных атомов, не связанных с атомом водорода.

Резкое уменьшение интенсивности полос  $1465 - 1378 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. а, б и в) указывает на значительное уменьшение количества  $\text{CH}_3$ - и особенно  $\text{CH}_2$ -групп. Появляется интенсивная полоса  $787 \text{ см}^{-1}$ , характерная для  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHCl}_2$  (рис., б и в). Следовательно, как и предполагалось, в ХПП хлор замещает, в первую очередь, водород у третичного атома углерода, а затем водород в  $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -группах. Наличие широкой полосы  $930 - 970 \text{ см}^{-1}$  объясняется, по-видимому, появлением изолированных олефиновых групп.

Спектр ХПП, обработанного при  $238^\circ$  (рис., г), значительно отличается от рассмотренных выше спектров. Резкое уменьшение интенсивности полосы  $\text{C} - \text{Cl}$  свидетельствует об уменьшении доли хлорированных звеньев полимера. Уменьшение же интенсивности полосы  $764 \text{ см}^{-1}$  объясняется

отщеплением хлора, в первую очередь, от  $-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{—}}} \text{Cl}$ -групп. Интенсивность полосы  $785 \text{ см}^{-1}$  уменьшается настолько, что в спектрограмме ХПП, обработанного при  $238^\circ$ , она не наблюдается в явном виде, что указывает на отщепление хлора также от групп  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и  $\text{CHCl}_2$ .

Однако количество  $\text{CH}_3$ -групп при дегидрохлорировании не восстанавливается, так как полоса  $1382 \text{ cm}^{-1}$  по-прежнему остается слабой, а доля полностью замещенных третичных атомов углерода не уменьшается: полоса с вершиной на  $1221 \text{ cm}^{-1}$  сохраняет свою интенсивность.



Спектрограмма:

*a* — полипропилен (60% атактической части); *b* — хлорированный полипропилен, содержащий 75,2% хлора; *c* — хлорированный полипропилен, нагретый в вакууме при  $120^\circ$ ; *d* — тот же продукт, нагретый в вакууме при  $238^\circ$ .

Характер непредельных звеньев в ХПП, обработанном при  $238^\circ$ , изменяется: вместо полосы  $926 \text{ cm}^{-1}$  появляются полосы  $843$  и  $966 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующие соответственно структуру  $-\text{CR}_1\text{R}_2=\text{CHR}_3-$  и структуру *транс*-олефина типа  $-\text{CH}=\text{CH}-$ .

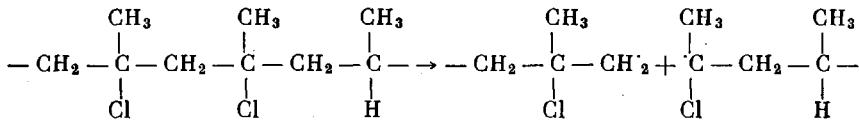
Эти данные позволяют заключить, что при термической обработке ХПП отщепление  $\text{HCl}$  сопровождается интенсивным сшиванием полимерных цепей, и поэтому полимер обладает малой «ненасыщенностью» и пониженной растворимостью.

Таким образом, результаты спектрального исследования полностью соответствуют химическим исследованиям и сделанным из них предположениям о характере термической деструкции хлорированного полипропилена, рассмотренным в предыдущей статье [1].

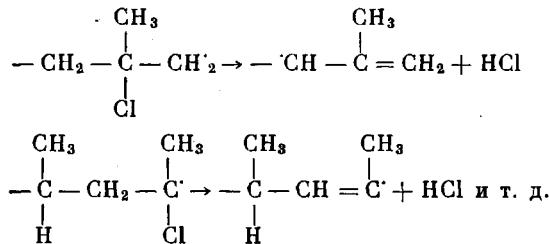
Полученные экспериментальные данные позволяют высказать некоторые предварительные соображения относительно наиболее вероятного механизма термической деструкции ХПП.

Для упрощения рассмотрим механизм отщепления HCl от ХПП, в котором атом хлора связан с третичным углеродным атомом. Если реакция термической деструкции идет по радикальному механизму, то можно утверждать, что радикалы образуются при разрыве основных цепей, так как короткие боковые цепи могут не приниматься во внимание. Реакция будет протекать тогда по следующей схеме:

а) разрыв основной цепи (воздействие тепловой энергии)



б) отщепление хлористого водорода



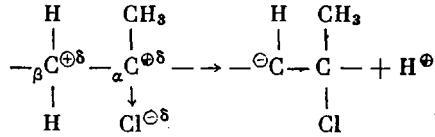
Для разрыва С—С-связи основных цепей полимера необходима значительная энергия активации. Например, для поливинилхлорида, деструкция которого протекает по радикальному механизму и начинается только при температурах выше 140°,  $E = 36,5$  ккал/моль [3, 4].

Как показано в предыдущей статье [1], разложение ХПП начинается при невысокой температуре (100°) и вычисленная средняя энергия активации этого процесса оказалась равной 8 ккал/моль, т. е. значительно меньшей, чем у поливинилхлорида. Следовательно, можно предполагать, что радикальный механизм дегидрохлорирования ХПП мало вероятен.

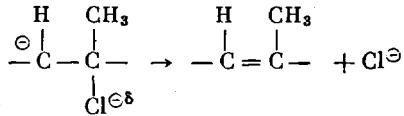
Существование для каждой температуры определенной степени разложения полимера и малая степень ненасыщенности обработанных образцов ХПП говорит о том, что дегидрохлорирование сопровождается интенсивным структурированием макромолекул. Этот вывод, как можно убедиться, хорошо согласуется с результатами исследования структуры ХПП при помощи ИК-спектроскопии.

Более вероятно предположить, что в данном случае имеет место ионный механизм деструкции ХПП, вызываемый, возможно, очень малыми примесями катализатора, присутствующего в полипропилене.

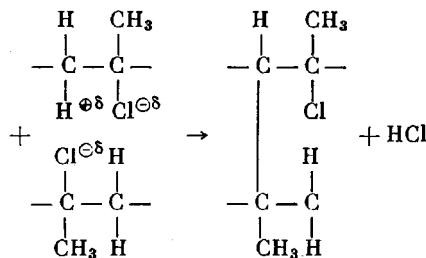
Сильное поляризующее действие хлора создает индуктивный эффект ( $-I$ ), который индуцирует на  $\alpha$ - и  $\beta$ -углеродных атомах положительные заряды, облегчающие отщепление атомов водорода в виде протонов, в первую очередь, от  $\beta$ -углеродного атома;



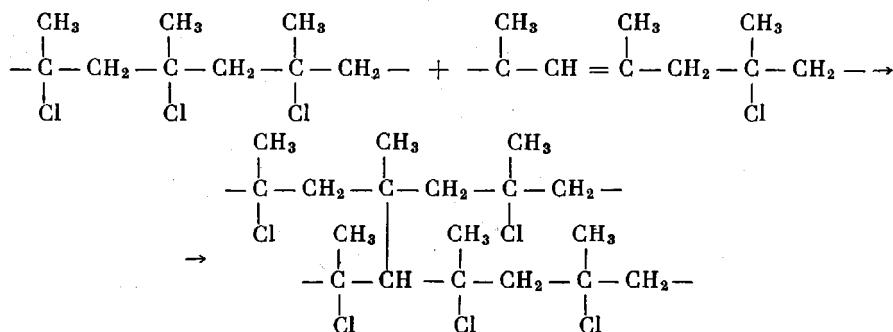
Образующийся макроанион отщепляет Cl, давая олефин



Можно представить себе и другое направление реакции, в результате которого получается спицый полимер



Согласно указаниям, имеющимся в литературе [2], сшивание макромолекул может происходить и другим способом:



На вопрос, какой из этих механизмов сшивания имеет место при дегидрохлорировании ХПП, мы ответить пока не можем. Первый механизм сшивания макромолекул представляется нам наиболее вероятным.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. С. Ениколопяну за ценные советы при обсуждении работы.

### Выходы

Изучены спектры поглощения в ИК-области полипропилена и хлорированного полипропилена до и после термической деструкции при 120 и 238°. Сделаны предварительные выводы о ионном механизме дегидрохлорирования хлорированного полипропилена.

Институт нефтехимического  
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию  
2 X 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- Б. А. Кренцель, и др., Высокомолек. соед., 5, 558, 1963.
- T. Ohshika, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Seef, 63, 1270, 1960.
- Н. В. Михайлов, Л. Г. Токарева, В. С. Клименков, Коллоидн. ж., 18, 578, 1956.
- E. I. Aglemann J. Polymer Sci., 12, 543, 547, 1954.

### DEGRADATION OF CHLORINE-CONTAINING POLYMERS. II. ON THE MECHANISM OF DEHYDROCHLORINATION OF CHLORINATED POLYPROPYLENE

*B. A. Krentsel, G. E. Semenido, D. E. Ilina, M. V. Shishkina*

### S u m m a r y

The absorption spectra of polypropylene and chlorinated polypropylene have been determined before and after thermal degradation at 120 and 238°C. Thermal treatment of chlorinated polypropylene liberating hydrogen chloride is accompanied by cross-linkage of the polymer chains, which is the reason for the low degree of unsaturation of the product. An ionic mechanism has been tentatively proposed for the dehydrochlorination of chlorinated polypropylene.