

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 11

1965

УДК 678.01 : 54+678.743

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ
ПОЛИОЛЕФИНОВ ВВЕДЕНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ ГРУПП

*С. Л. Давыдова, Н. А. Платэ, М. А. Ямпольская,
В. А. Кагин*

Сравнительно малая химическая активность насыщенных низкомолекулярных углеводородов характерна также и для высокомолекулярных полиолефинов. Поэтому возможности химических превращений этих полимеров весьма невелики.

Из изученных реакций химической модификации полиолефинов известны галоидирование [1], сульфохлорирование [2], фосфохлорирование [3], нитрование [4] и нитрозирование [5]; отдельно следует упомянуть реакции спшивания полиолефинов под действием облучения, окислов металлов и перекисей [6, 7].

В литературе имеются данные о получении арильсодержащих полиолефинов сополимеризацией этилена и пропилена со стиролом [8, 9], а также взаимодействием поливинилхлорида с ароматическими углеводородами под действием хлористого алюминия [13]. Введение арильных групп в молекулу полиолефина должно способствовать некоторому нарушению кристалличности регулярных полиэтилена и полипропилена, увеличению теплостойкости и термостабильности.

Настоящая работа посвящена выяснению возможности введения ароматических групп в полиолефины взаимодействием хлорированных производных последних с замещенными бензола в присутствии хлористого алюминия.

В качестве хлорированных полиолефинов были использованы продукты хлорирования полиэтилена высокой и низкой плотности, изотактического и атактического полипропилена. Хлорирование проводили в CCl_4 (для полиэтилена) или в хлорбензоле (для полипропилена), пропуская в суспензию полимера газообразный хлор с заданной скоростью при облучении системы лампой накаливания. Для дальнейших превращений использовали полиолефины с содержанием хлора от 10 до 30 вес. %.

Реакцию арилирования проводили в среде хлорированных углеводородов (дихлорэтан или CCl_4); известно, что хлорированные углеводороды являются особенно эффективными растворителями для реакций типа Фриделя — Крафтса по сравнению с обычно применяемыми растворителями и разбавителями в этой реакции [11].

Экспериментально было установлено, что каталитическое количество AlCl_3 , которое обычно берется в случае алкилирования ароматических углеводородов хлоралканами в реакции Фриделя — Крафтса, не является достаточным для осуществления реакции алкилирования полимерным галоидалкилом (хлорированным полиэтиленом или полипропиленом). Поэтому в реакциях применялись эквимолярные количества AlCl_3 из расчета на содержание хлора в полимере. Для подавления возможного процесса деструкции полимерной цепи под действием AlCl_3 опыты проводили при пониженной температуре.

Исследование продуктов реакции арилирования показало уменьшение содержания хлора в образцах (см. таблицу).

В полученных полимерах наблюдали появление характерных полос поглощения как в УФ-, так и в ИК-спектрах.

УФ-спектры полимеров, снятые в растворе в хлороформе, обнаруживают абсорбционный максимум при 267 м μ , что указывает на присутствие в полиолефинах дизамещенных бензольных ядер [12].

Изменение содержания хлора в образцах арилированных полиолефинов

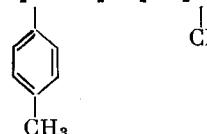
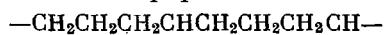
Образец	Содержание Cl, %	
	в исходном полимере	в продукте арилирования
Полиэтилен низкой плотности, фенилированный (ПЭвФ-52)	34,5	0,136
Полиэтилен низкой плотности, фенилированный (ПЭвФ-56)	12,03	6,37
Полиэтилен высокой плотности фенилированный (ПЭнФ-61)	26,2	5,34
Полипропилен атактический, фенилированный (ППаФ-62)	23,0	6,84
Полипропилен атактический, фенилированный (ППаФ-73)	10,77	4,46
Полипропилен изотактический, фенилированный (ППиФ-76)	12,03	6,78
Полипропилен изотактический, фенилированный (ППиФ-77)	29,9	4,14

В ИК-спектрах обнаружены полосы поглощения 785 и 820 см $^{-1}$, которые характерны для *мета*- и *пара*-замещенного бензола. Эти полосы сохраняются в ИК-спектрах и после восстановления данных образцов полимеров алюмогидридом лития для удаления из полимерных цепей остаточного хлора. Совокупность этих данных свидетельствует о том, что продуктами реакции являются модифицированные полиолефины, содержащие химически связанные замещенные фенильные группы.

Реакция арилирования полиолефинов протекает через образование ионизированного промежуточного комплекса между галоидированным полиолефином и галогенидом алюминия по известному механизму [13]. Образование *мета*-замещенных арилпроизводных здесь, по-видимому, обязано перегруппировке в первоначально образовавшихся *пара*-замещенных арилпроизводных, как это широко обсуждалось в литературе [11].

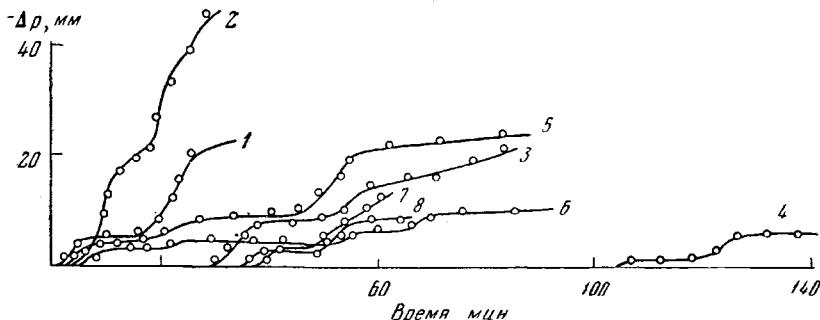
Растворимость образцов арилированного полиэтилена высокой и низкой плотности после реакции Фриделя — Крафтса уменьшается, по-видимому, за счет спивания полимерных цепей через бензольные ядра, как это наблюдали Сметс и Тесси для случая арилирования поливинилхлорида [13]. Арилированный же полипропилен растворяется при нагревании в ряде растворителей — толуоле, ксиоле, декалине.

Таким образом, строение арилированного полиолефина можно представить как беспорядочное чередование незатронутых реакцией полиолефиновых фрагментов и отрезков цепей, где водородные атомы полимера замещены на ароматический остаток. В отдельных случаях (это относится к образцам с низким содержанием хлора в исходном, см. таблицу) возможны вкрапления участков хлорированного полиолефина



Естественно было бы ожидать, что модифицированные описанным выше способом полиолефины должны обладать повышенной устойчивостью к термоокислительной деструкции.

С этой целью было проведено определение периода индукции термоокислительной деструкции для полученных образцов полиолефинов. Исследование проводили на статической установке по описанной методике [14]. Как видно из рисунка, период индукции модифицированных образ-



Кривые термоокислительной деструкции арилированных полиолефинов при давлении кислорода 200 мм рт. ст. и 200°:

1 — полизтилен низкой плотности; 2 — изотактический полипропилен; 3 — ПЭНФ-52; 4 — ПЭНФ-56; 5 — ПЭНФ-61; 6 — ППаФ-62; 7 — ППиФ-76; 8 — ППиФ-77

цов сильно возрастает по сравнению с значениями для исходных полизтилена и полипропилена (15 и 10 мин. соответственно).

Таким образом, известная реакция арилирования галоидированных алканов может быть применена не только для введения ароматических групп в поливинилхлорид, но и для введения ароматических групп в цепи неглубоко хлорированных полиолефинов с целью их химической модификации.

Экспериментальная часть

Исходные образцы. Полизтилен низкой и высокой плотности и изотактический полипропилен марки «Моплен» очищали кинчением в нонане. Затем полимер отфильтровывали, тщательно промывали эфиром и высушивали до постоянного веса. Атактический полипропилен очищали переосаждением из нонана в ацетон. Полимер отделяли декантацией и несколько раз промывали ацетоном, затем высушивали в вакууме до постоянного веса. Чистоту исходных полиолефинов проверяли по отсутствию максимума бензольного поглощения в УФ-спектре.

Хлорирование полиолефинов. Навеску в 20 г переосажденного полимера растворяли в 500 мл хлорбензола, термостатировали при 90° и пропускали ток хлора с постоянной скоростью при энергичном перемешивании и облучении лампой накаливания. В зависимости от продолжительности реакции получали образцы с разным содержанием химически связанных хлора. После прекращения подачи хлора реакционную колбу продували азотом и ее содержимое выливали в метanol. Отфильтрованный полимер тщательно промывали метанолом и высушивали в вакууме до постоянного веса.

Отсутствие примесей ароматического характера в хлорированных полиолефинах контролировали по УФ-спектрам.

Определение хлора как в хлорированных, так и в арилированных полимерах проводили по методу Шёнигера, как описано в литературе [10]. Содержание хлора в используемых образцах приведено в таблице.

Арилирование хлорированных полиолефинов. 2 г полимера растворяли в 150 мл дихлорэтана или CCl_4 (если образец не растворялся в этих растворителях, то его предварительно растворяли в толуоле, затем раствор при перемешивании упаривали до 30 мл и добавляли дихлорэтан или CCl_4), добавляли 30 мл толуола и реакционную колбу охлаждали до 0°. После термостатирования добавляли $AlCl_3$ в эквивалентном количестве из расчета на содержание хлора в исходных хлорированных образцах и перемешивали при 0° в течение 2 час. Реакцию прекращали выливанием смеси в подкисленный метanol. Полимеры отфильтровывали, промывали метанолом и для дальнейших исследований высушивали в высоком вакууме.

Холостой опыт, проведенный при тех же условиях с участием всех реагирующих компонентов, за исключением хлорированного полиолефина, не дает никаких-либо продуктов, нерастворимых в метаноле.

Восстановление арилированных полиолефинов. 0,7 г арилированного полиолефина с содержанием хлора 6,7%, 0,7 г алюмогидрида лития и 100 мл абсолютного тетрагидрофурана кипятили с обратным холодильником в течение 15 час. Для выделения полимера раствор выливали в метанол, переосаждали из тетрагидрофурана в метанол, отфильтровывали и высушивали. Содержание хлора в полученным полимере — 1,7%.

УФ-спектры снимали на спектрофотометре CF-4 «Optica» в растворе в хлороформе.

ИК-спектры снимали на спектрографе UR-10. Образцы арилированных полиэтиленов и изотактических полипропиленов готовили в виде пленок, полученных в прессформе при 120 и 180° соответственно и давлении 10 ат. Образцы арилированных атактических полипропиленов готовили испарением на воздухе раствора полимера в четыреххлористом углероде на пластинке из хлористого натрия.

Термоокислительную деструкцию проводили на статической установке [14] при давлении кислорода 200 мм рт. ст. и 200°. Период индукции определяли по изменению давления кислорода на 0,5—1,0 мм рт. ст. Соответствующие кривые приведены на рисунке.

Выводы

1. Показана возможность химического введения ароматических групп в полиолефины: полиэтилен высокой и низкой плотности, атактический и изотактический полипропилен. Реакция осуществляется взаимодействием хлорированных производных последних с толуолом в присутствии хлористого алюминия в среде хлорированных углеводородов.

2. Полученные арилированные полиолефины обнаруживают повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции.

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР

Поступила в редакцию
25 XII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Staudinger. Angew. Chem., 64, 149, 1952.
2. Б. А. Кренцель, А. В. Топчиев, Д. Е. Ильина, Ж. прикл. химии, 32, 1404, 1959.
3. J. P. Shroeder, W. P. Sopchak, J. Polymer Sci., 47, 417, 1960.
4. J. N. Scott, R. V. Jones, Pat. США, 2973241, 1956; Chem. Abstrs., 55, 15949, 1961.
5. P. Baumgartner, Бельг. пат., 575456, 1959; Chem. Abstrs., 56, 10398a, 1962.
6. M. M. Safford, M. L. Corin, Pat. США, 2928801, 1955; Chem. Abstrs., 54, 13739, 1960.
7. E. M. Dannenberg, M. E. Jordan, H. M. Cole, J. Polymer Sci., 31, 127, 1958.
8. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Высокомолек. соед., 1, 627, 1959.
9. Р. П. Черновская, В. П. Лебедев, К. С. Минскер, Г. А. Разуваев, Высокомолек. соед., 6, 1913, 1964; Гкуя Наяши, Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 258, 1964.
10. Н. В. Соколова, В. А. Орестова, Н. А. Николаева, Ж. аналит. химии, 14, 472, 1959.
11. Ч. Томас, Безводный хлористый алюминий в органической химии, Изд. иностранн. лит., 1949, стр. 887, 95.
12. А. Гиллем, Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, Изд. иностранн. лит., 1947, стр. 170.
13. Р. Тейssié, G. Smets, J. Polymer Sci., 20, 351, 1956.
14. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсуева, Б. А. Громов, Высокомолек. соед., 2, 1409, 1960.

CHEMICAL MODIFICATION OF CHLORINATED POLYOLEFINS BY INCORPORATION OF AROMATIC GROUPS

S. L. Davydova, N. A. Plate, M. A. Yampol'skaya, V. A. Kargin

Summary

Arylation of polyolefins by reaction of their chlorine derivatives with aromatic hydrocarbons in the presence of aluminium chloride has been carried out and the resistance of the products to thermooxidative degradation has been investigated.