

УДК 678.01:53+678.745

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ РАДИАЦИОННОХЛОРИРОВАННОГО
И СУЛЬФОХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

***P. B. Джагацпаниян, С. Б. Барденштейн, В. И. Колбасов,
Б. М. Королев***

Существующий в настоящее время процесс получения сульфохлорированного полипропилена (ПП) — многостадийный и требует больших затрат дефицитного растворителя. Предложен более простой метод получения сульфохлорированного полипропилена радиационным сульфохлорированием ПП в твердой фазе [1—3].

Настоящая работа предпринята с целью изучения особенностей структуры хлорированного и сульфохлорированного ПП методом ИК-спектроскопии.

Сульфохлорированный полипропилен получали сульфохлорированием порошка промышленного изотактического полипропилена при инициировании реакции γ -излучением Co^{60} [1].

Характеристика исходного ПП $[\eta_x] = 2,1$ в декалине при 135° , плотность 0,904 $\text{г}/\text{см}^3$, кристалличность, по данным рентгеноструктурного анализа и по плотности, составила 65%.

Хлорирование порошка ПП проводили двумя способами: 1) в псевдоожженном состоянии («кипящем» слое), которое создавалось смесью хлора и аргона; 2) в воде с добавкой поверхностноактивного вещества для улучшения смачивания поверхности ПП водой.

Для сравнения были изготовлены образцы ПП, хлорированного в кипящем растворе четыреххлористого углерода при облучении УФ-светом. Исследовали образцы ПП, радиационнохлорированного в твердой фазе, полученного двумя способами, с содержанием хлора до 45%, и образцы ПП, радиационно сульфохлорированного в твердой фазе, с содержанием хлора до 45 и серы до 5,8%. Образцы ПП, хлорированного в растворе, содержали до 69% Cl.

В работах [4—6] приводятся результаты анализа структуры полипропилена, хлорированного и сульфохлорированного термохимически в растворителе и в твердой фазе методом ИК-спектроскопии. Однако работ, в которых бы исследовалась структура ПП радиационно-хлорированного и сульфохлорированного в твердой фазе, в литературе нет.

ИК-спектры образцов записывали на ИК-спектрофотометре Хильгер Н-800 с призмами NaCl и KBr и на спектрофотометре ИКС-14 с призмой LiF . Для получения спектров исследуемых образцов использовали: таблетки с бромистым калием, полученные прессованием в вакууме под давлением 3000 $\text{kG}/\text{см}^2$, пленки из раствора полимера в CCl_4 или в *n*-ксилоле, полученные испарением на пластинках KBr и NaCl , растворы полимеров в четыреххлористом углероде*. Для измерений образцов ХПП_к, ХПП_в использовали таблетки, содержащие одинаковую молярную концентрацию исследуемых образцов в бромистом калии. Для образцов ХПП_р использовали пленки из раствора в четыреххлористом углероде.

Об изменении изотактичности ХПП судили по изменению интенсивности полосы 973 см^{-1} [7]. Как видно из рис. 1, изотактичность ХПП_к значительно уменьшается с повышением содержания хлора.

* В дальнейшем для удобства изложения мы будем пользоваться сокращенными обозначениями: ХПП_р — ПП, хлорированный в растворе, ХПП_к — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое), ХПП_в — ПП, радиационнохлорированный в воде, СХПП_{тв} — ПП, радиационно сульфохлорированный в твердой фазе.

Об изменении кристалличности ХПП судили по изменению интенсивности полосы 998 см^{-1} , отнесенной на единицу толщины таблетки или пленки образца полимера.

Как видно из рис. 2, кристалличность ХПП_к и ХПП_в с увеличением содержания хлора падает значительно медленнее, чем кристалличность ХПП_р. Так, для ХПП_к с содержанием хлора 45% кристалличность по сравнению с ПП, уменьшается в 3,5 раза, в то время как для ХПП_в с таким же содержанием хлора — в 5 раз, а для ХПП_р кристалличность равна нулю.

Следует отметить, что у ХПП_к с содержанием хлора примерно до 15% наблюдается незначительное уменьшение кристалличности. Это можно объяснить хлорированием преимущественно аморфной части полимера в начальной стадии процесса.

В дальнейшем происходит хлорирование кристаллической части полимера, что приводит к уменьшению кристалличности.

Проводилось сравнение кристалличности образцов ХПП_к и СХПП_{тв} с близким содержанием хлора ~ 26,2% и серы до 5,8%. Показано, что кристалличность обоих образцов примерно одинакова. Это свидетельствует о том, что сульфохлорирование и хлорирование ПП в твердой фазе дают приблизительно одинаковый эффект уменьшения кристалличности.

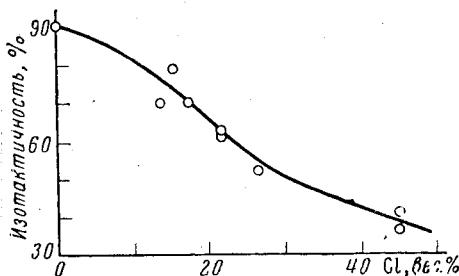


Рис. 1. Зависимость оптической плотности, измеренной в максимуме полосы 973 см^{-1} (мера изотактичности), от содержания хлора, %

В ИК-спектрах ХПП_к, ХПП_в и ХПП_р с увеличением содержания хлора расчет интенсивность полос 1044, 1220, 1255 и 1293 см^{-1} , из которых полоса 1220 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям CH_2 в CH_2Cl -группе [8], а полоса 1255 см^{-1} — деформационным колебаниям CH в CHCl -группе. Одновременно с этим наблюдается уменьшение интенсивности полос кристалличности: 837, 896, 998 и 1170 см^{-1} и рост интенсивности полосы 1155 см^{-1} , характеризующей

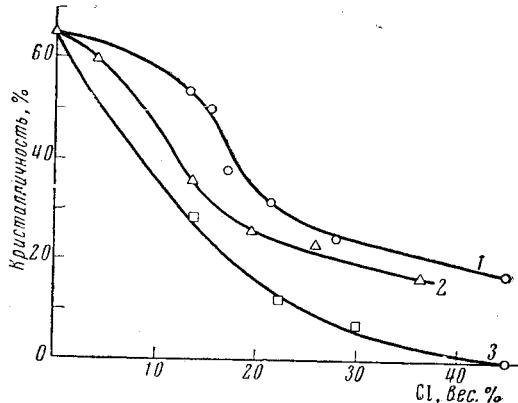


Рис. 2. Зависимость кристалличности ХПП от содержания хлора, %

1 — полипропилен, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое), запрессованный в таблетки из бромистого калия (толщина 1 мм); 2 — полипропилен, радиационнохлорированный в твердой фазе (в водной суспензии), запрессованный в таблетки из бромистого калия (толщина 1 мм); 3 — полипропилен, хлорированный в кипящем растворе четыреххлористого углерода (пленки из раствора четыреххлористого углерода)

аморфность. В ИК-спектрах ХПП_к, ХПП_в и ХПП_р, по сравнению с ПП, наблюдаются новые полосы поглощения: 763, 726, 704, 685, 620 и 575 см^{-1} (рис. 3). Все эти полосы соответствуют валентным C—Cl-колебаниям, связанным с поворотными изомерами, наблюдаемыми у первичных, вторичных и третичных хлоралканов изостроения [9].

Полосы 726 и 685 см^{-1} отнесены к P_c (транс) и P_h (гош) соответственно.

При сравнении ИК-спектров образцов ХПП с содержанием хлора до 45% видно, что они значительно различаются по интенсивности полосы 685 см^{-1} (рис. 4). У ХПП_к и ХПП_в интенсивность полосы 685 см^{-1} очень мала, причем у ХПП_в она отчетливее проявляется, чем у ХПП_к, в то время как у ХПП_р эта полоса имеет большую интенсивность. Это различие в интенсивности полосы можно объяснить тем, что ХПП_р с содержанием

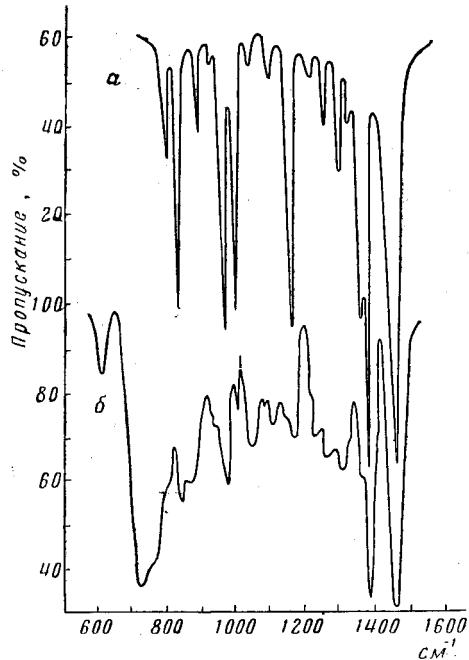


Рис. 3

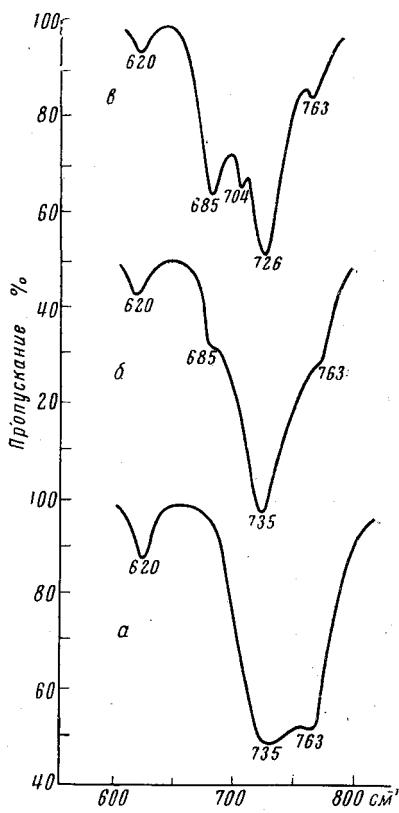


Рис. 4

Рис. 3. ИК-спектры ПП и ХПП:

а — исходный ПП, запрессованный в таблетку из бромистого калия (толщина 1 мм), б — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое) с содержанием хлора 45%, запрессованный в таблетку из бромистого калия (толщина 1 мм)

Рис. 4. Участки ИК-спектров ХПП (область С—Cl валентных колебаний):

а — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое); б — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в водной суспензии); в — ПП, хлорированный в растворе четыреххлористого углерода

хлора 45% является аморфным полимером, в то время как ХПП_к и ХПП_в еще сохраняют кристаллическую структуру, у которой ограничена возможность существования поворотного гош-изомера. Подобное уменьшение интенсивности полосы 640 см^{-1} , связанной с поворотным изомером $T_{\text{снн}}$, наблюдалось у кристаллического гидрохлорида резины $[(\text{CH}_2)_3 - \text{CCl} - \text{CH}_3]_n$, близкого по строению с ХПП [10].

В ИК-спектре ХПП широкая полоса 620 см^{-1} является наложением полос $S_{\text{ннн}}$ и $T_{\text{ннн}}$, а полоса 575 см^{-1} отнесена к $T_{\text{ннн}}$. Полоса 763 см^{-1} выявляется в образцах ХПП с содержанием хлора более 15%, причем интенсивность ее у ХПП_к значительно больше, чем у ХПП_в и ХПП_р. Полосу

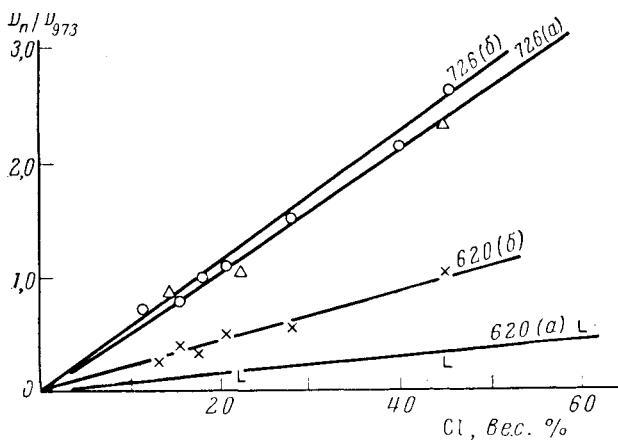


Рис. 5. Зависимость оптической плотности, измеренной в максимуме полос поглощения 726 см^{-1} от содержания хлора, %:

a — ПП, хлорированный в растворе четыреххлористого углерода (пленка из раствора в *n*-ксилоле), *b* — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое), запрессованный в таблетки из бромистого калия (содержание полимера 2%)

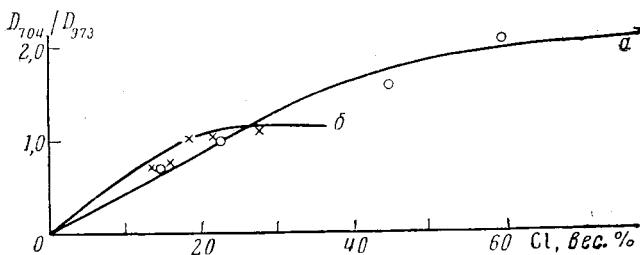


Рис. 6. Зависимость оптической плотности, измеренной в максимуме полосы поглощения 704 см^{-1} , от содержания хлора, %:

a — ПП, хлорированный в растворе четыреххлористого углерода (пленка из раствора в *n*-ксилоле), *b* — ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе (в «кипящем» слое), запрессованный в таблетки из бромистого калия (содержание полимера 2%)

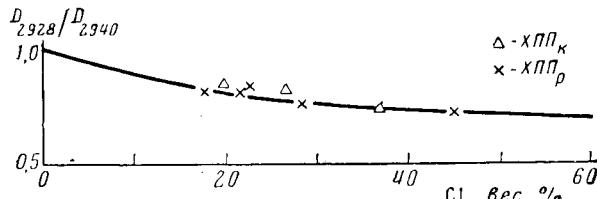


Рис. 7. Зависимость отношения D_{2928}/D_{2940} (приведенное к ПП) от содержания хлора в полимере:

ПП, радиационнохлорированный в твердой фазе, запрессованный в таблетки из бромистого калия (толщина 1 мм); XPP_P — ПП, хлорированный в растворе (пленки из раствора в четыреххлористом углероде)

763 см^{-1} можно связать с дихлоридами, у которых два атома хлора находятся у соседних атомов углерода. Следует отметить, что у 1,2-дихлор-2-метилпропана, близкого по строению к ХПП, наблюдается сильная полоса 750 см^{-1} [8]. Такао [4] связал полосу 763 см^{-1} со структурой, у которой два атома хлора находятся у одного и того же атома углерода.

Одновременно с этим можно предположить, что полоса 763 см^{-1} может быть связана со структурой типа

$$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CCl}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array},$$

которая возникает в атактической части ХПП, полимеризованной «голова к голове». У третичного хлорида подобного строения

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CCl}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

наблюдается сильная полоса 765 см^{-1} [9].

Следует отметить, что у ХПП_к, по сравнению с ХПП_р, наблюдается смещение полосы 726 см^{-1} к 735 см^{-1} , что указывает на наличие небольшой доли дихлоридов. Это, по-видимому, свидетельствует о незначительной неоднородности хлорирования ПП в твердой фазе вследствие более активного хлорирования аморфной фазы полимеरа, чем кристаллической.

Изучалась зависимость интенсивности полос 620 , 704 , 726 см^{-1} в сравниваемых образцах ХПП_к и ХПП_р от содержания хлора. На рис. 5, б видно, что характер изменения полос 620 , 704 и 726 см^{-1} одинаков для ХПП_к и ХПП_р. Наблюданное различие в углах наклона этих прямых можно объяснить различной кристалличностью исследуемых образцов.

Изучалась зависимость D_{2928}/D_{2940} от содержания хлора, где 2928 и 2940 см^{-1} являются полосами асимметричных валентных колебаний CH_2 - и CH_3 -групп соответственно. Из рис. 7 видно, что отношение D_{2928}/D_{2940} убывает по мере увеличения содержания хлора; следовательно, в ХПП_к и ХПП_р замещение водорода на хлор в CH_2 -группах происходит быстрее, чем в CH_3 -группах.

Записывались ИК-спектры радиационно сульфохлорированного ПП в твердой фазе с различным содержанием хлора и серы. В ИК-спектрах наблюдаются новые, весьма интенсивные полосы, которые отсутствуют в ПП и у его хлорпроизводных: 1360 , 1182 , 743 , 596 и 517 см^{-1} (рис. 8). Полосы 1360 и 1182 см^{-1} обусловливаются асимметричными и симметричными колебаниями SO-группы соответственно; полосы 743 , 596 и 517 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C—S-группы и деформационным колебаниям SO-группы.

ИК-спектры ПП, сульфохлорированного в твердой фазе под действием γ -излучения, и ПП, сульфохлорированного в твердой фазе нагретым хлором [4], сходны.

Выводы

1. Изучали ИК-спектры полипропилена, радиационнохлорированного и сульфохлорированного в твердой фазе, с содержанием хлора до 45 и серы до $5,8\%$.

2. С увеличением глубины хлорирования и сульфохлорирования ПП в твердой фазе наблюдалось уменьшение кристалличности.

3. При сравнении ИК-спектров ХПП_к и ХПП_р с содержанием хлора 45% наблюдались следующие различия: а) кристалличность ХПП_к уменьшается в $3,5$ раза по сравнению с ПП, а у ХПП_р кристалличность равна

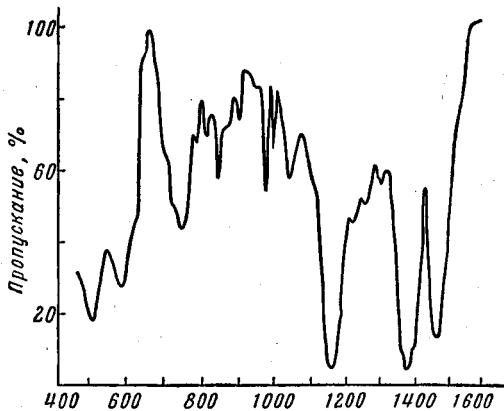


Рис. 8. ИК-спектр ПП, радиационно сульфохлорированного в твердой фазе с содержанием хлора $26,1$ и серы $5,8\%$, запрессованного в таблетку бромистого калия (содержание полимера 2% , толщина 1 мм)

нулю; б) у ХПП_к наблюдается значительное уменьшение интенсивности полосы 685 см^{-1} , связанной с поворотным гош-изомером, что объясняется ограниченной возможностью существования этого изомера в кристаллическом полимере; в) в ХПП_к наблюдается более интенсивная полоса 763 см^{-1} и смещение полосы 726 см^{-1} к 735 см^{-1} ; это указывает на присутствие некоторой доли дихлоридов, что свидетельствует о незначительной неоднородности хлорирования вследствие более активного хлорирования аморфной фазы полимера, чем кристаллической.

4. В ХПП_к и ХПП_р-замещение водорода на хлор в CH₂-группах происходит быстрее, чем в CH₃-группах.

Поступила в редакцию
26 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Д жагацпаниан, Л. М. Я кименко, В. И. З еткин, А. И. Г ершено вич, В. С. П оспелов, Авт. свид. 149773, 1961 г.; РЖХим, 1963, 9T50.
2. L. W uckel, L. S awtchenko, A. Seidel, Z. Chem., 2, 371, 1962.
3. L. W uckel, L. S awtchenko, A. Seidel, Symposium on Radiation chemistry, Tihany, Hungary, 1962.
4. O. T a k a o, J. Chem. Soc., Japan, Industr. Chem. Sec., 63, 1256, 1261, 1960.
5. С. А. А дылов, И. Ф. Л ещева, Д. Е. И льяна, М. В. Ш ишкина, Б. А. К ренцель, Нефтехимия, 3, 82, 1963.
6. O. T a k a o, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 64, 1855, 1961.
7. Ю. В. К иссин, В. И. Ц веткова, Н. М. Ч ирков, Докл. АН ССР, 152, 1162, 1963.
8. S. Mizuschima, T. Shimanouchi, Spectrochim. acta, 10, 1, 1957.
9. J. Shipman, V. Folf, S. K rimm, Spectrochim. acta, 18, 1605, 1962.
10. K. Cheekland, K. Davison, Trans. Faraday Soc., 52, 151, 1956.

STUDYING OF STRUCTURE OF POLYPROPYLENE CHLORINATED BY RADIATION AND SULPHOCHLORINATED

R. V. Dzhagatpanyan, S. B. Bardenshtein, V. I. Kolbasov,
B. M. Korolev

S um m a ry

The IR-spectra of polypropylene (PP) chlorinated and sulphochlorinated at radiation in solid state with chlorine content up to 45% and sulphur content up to 5,8% were studied. There is decrease of crystallinity with degree of PP chlorination and sulphochlorination.

When comparing the IR-spectra of PP chlorinated in solid state (CPP_с) and PP chlorinated in solution (CPP_р) both with 45% of chlorine one can see: a) the crystallinity of CPP_с is three times lower than that of PP and the CPP_р is not crystalline; b) CPP_с is characterized with substantially lower intensity of 685 см^{-1} band related to rotational gosh-isomer that could be explained with the limited possibility of this isomer existance in crystalline polymer; c) CPP_с is characterized with more intense 763 см^{-1} band and with the shift of 726 см^{-1} band to 735 см^{-1} that points out on the dichlorides presence and is explained by the unhomogeneous chlorination because of the easier reaction of the amorphous polymer regions.

In CPP_с and CPP_р the substitution of hydrogen onto chlorine procedes easier in CH₂-groups than in CH₃-groups.