

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

Том VII

1966

УДК 678.01:53+678.01:54+678.742

## ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ХЛОРИРОВАНИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*P. B. Джагацпанян, B. M. Королев, B. A. Соколов,  
B. И. Зеткин*

В работах [1—3] показана возможность радиационного хлорирования и сульфохлорирования полипропилена (ПП) и полиэтилена (ПЭ) в виде порошков без растворителей. Осуществление этих процессов в промышленном масштабе дало бы большой экономический эффект. Поэтому необходимо изучение особенностей радиационного твердофазного хлорирования\* полиолефинов, в частности ПП, и свойств получаемых продуктов.

При глубоком хлорировании ПП ожидается уменьшение кристалличности. За изменением кристалличности хлорированного полипропилена (ХПП) удобно следить с помощью рентгеноструктурного метода.

В упомянутых работах изменение кристалличности не изучалось. В [4—6] по термическому и фотохлорированию ПЭ и ПП в твердой фазе на основании рентгенограмм сообщается, что при хлорировании полимеров кристалличность уменьшается и при этом в первую очередь хлорируются аморфные области. В связи с этим интересно знать, насколько глубоко хлорируются кристаллические области и можно ли добиться значительного хлорирования кристаллической фазы путем радиационного хлорирования ПП в порошкообразном состоянии.

### Образцы и методика

Использовали образцы промышленного изотактического ПП низкого и высокого молекулярного веса. Низкомолекулярный ПП имел характеристическую вязкость в декалине при  $135^\circ$ :  $[\eta] = 2,7$ ,  $T_{пл} \sim 175^\circ$ , фракция, растворимую в холодном и кипящем *n*-гептане, 4, 5 и 21% соответственно, плотность  $0,9 \text{ г/см}^3$ , кристалличность  $\sim 65\%$ . Высокомолекулярный ПП:  $[\eta] = 4,8$ ,  $T_{пл} \sim 168^\circ$ , фракция, растворимая в холодном и кипящем *n*-гептане, 16 и 30% соответственно, плотность  $- 0,882 \text{ г/см}^3$ , кристалличность  $\sim 45\%$ .

Порошкообразный ПП хлорировали хлором с аргоном в «кипящем слое» или в воде одним хлором под действием  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы  $\sim 40 \text{ рад/сек}$  максимально в течение 11 час. Кристалличность определяли с помощью дифрактометра УРС-50И. Излучение —  $\text{Cu}K\alpha$ , фильтр —  $\text{Ni}$  толщиной 20  $\mu$ . Скорость движения счетчика 1 град/мин. Образцы готовили прессованием порошка в виде таблеток толщиной 2 мм. В качестве меры кристалличности использовали высоту дифракционного пика 110 полипропилена ( $I_{110}$ ) над фоном, исправленную на коэффициент поглощения образца  $\mu$ .

Известно [7], что для дифрактометра при работе на отражение интенсивность отраженных рентгеновых лучей от плоского шлифа зависит от линейного коэффициента поглощения для образцов достаточной толщины:  $I = k / 2\mu$ , где  $\mu$  — линейный коэффициент поглощения;  $k$  — величина, пропорциональная количеству кристаллической фазы;  $I$  — интенсивность отраженного излучения.

\* В дальнейшем процесс хлорирования полимеров в виде сухих порошков или суспензий в жидкостях будем называть условно твердофазным хлорированием.

Введение хлора в полимер сильно увеличивает величину  $\mu$  и соответственно уменьшает значительно интенсивность дифракционных пиков независимо от того, меняется кристалличность или нет. Поэтому измеренные величины пиков 110 мы умножали на  $\mu$  для данного образца полимера, т. е. определяли высоты пиков при линейном коэффициенте поглощения, равном единице ( $\mu I_{110}$ ).

**Зависимость интенсивности отраженного рентгеновского излучения от содержания хлора в хлорированном полипропилене (пик 110)**

Полимер	Содержание хлора в ХПП, вес. %	$I_{110}$	$\mu$	$\mu I_{110}$	Способ хлорирования
Низкомолекулярный, $[\eta] = 2,1$ , кристалличность $\sim 65\%$	0	434	3,8	1649	В воде, в виде суспензии, под действием $\gamma$ -излучения.
	16	80	20,5	1640	
	27,3	40	34,4	1376	
	41,5	18	57	1026	
То же	0	434	3,8	1649	В кипящем слое под действием $\gamma$ -излучения
	13,7	95	17,8	1681	
	17,1	75	22	1650	
	20,7	61	25,8	1574	
	29	36	36,8	1325	
Низкомолекулярный, $[\eta] = 21^*$ , кристалличность $\sim 65\%$	0	145	3,8	551	В кипящем хлорбензole при облучении УФ-светом
	3,2	70	6,8	492	
	14,7	18	19	342	
	22,6	6	28,4	170	
Высокомолекулярный, $[\eta] = 4,8$ , кристалличность $\sim 45\%$	0	324	3,8	1231	В водной суспензии под действием $\gamma$ -излучения
	15	63	19,4	1210	
	25	38	31,6	1200	
	29,8	27	37	999	

\* Данная серия измерений снималась при ином режиме работы рентгеновской трубки, чем другие три серии.

Линейный коэффициент поглощения для образцов хлорированного полипропилена (ХПП) с различным содержанием хлора вычисляли по известной формуле:

$$\frac{\mu_{ХПП}}{\rho_{ХПП}} = \kappa \left( \frac{\mu_{ПП}}{\rho_{ПП}} \right) + (1 - \kappa) \left( \frac{\mu_{Cl}}{\rho_{Cl}} \right),$$

где  $\mu_{ХПП}$  — линейный коэффициент поглощения для ХПП ( $cm^{-1}$ );  $(\mu_{ПП} / \rho_{ПП})$  — массовый коэффициент поглощения для исходного ПП ( $cm^2/g$ );  $(\mu_{Cl} / \rho_{Cl})$  — массовый коэффициент поглощения для хлора ( $cm^2/g$ );  $\kappa$  — весовая доля полипропилена в образце;  $\rho_{ХПП}$  — плотность хлорированного полипропилена ( $g/cm^3$ ).

Результаты измерений и вычислений приведены в таблице и на рис. 1.

Плотность порошков полимера определяли пикнометрическим методом с метиловым спиртом. Растворимость в  $CCl_4$  определяли на приборе Сокслета при температуре, близкой к температуре кипения растворителя. После экстракции в течение 10 час. определяли вес растворившейся части и остатка, а также содержание хлора в каждой фракции методом Шенигера [8].

### Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, с увеличением содержания хлора в ХПП кристалличность уменьшается, хотя и не сразу (величина  $\mu I_{110}$  пропорциональна количеству кристаллической фазы). Это свидетельствует о разрушении кристаллических областей при хлорировании. Однако кристалличность убывает медленно. В образце ХПП с 40% хлора еще остается до 40% кристаллической фазы.

При фотохлорировании ПП в растворе полная аморфизация достигается при среднем содержании хлора  $\sim 40\%$  (кривая 3 на рис. 1), а максимально удаётся ввести более 70% хлора.

Путем радиационного и фотохлорирования ПП в твердой фазе нами получены образцы ХПП с содержанием хлора немногим более 40%. По-видимому, это не предел. Можно предполагать, что используя низкоクリSTALLИ-

ческие образцы полимера с высокой степенью дисперсности, удается получить ХПП с большим содержанием хлора. Использованный в работе низкомолекулярный ПП имеет удельную поверхность  $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ . Поверхность определена по азоту методом БЭТ. Этой поверхности соответствует некоторый средний размер микрообластей полимера порядка  $10^{-4} \text{ см}$ . По нашим предварительным расчетам, реакция радиационного хлорирования ПП в интервалах исследованных температур  $0$ — $60^\circ$  и мощностей доз  $2$ — $31 \text{ рад/сек}$  лимитируется диффузией хлора в массу полимера.

В данном случае, по-видимому использование образцов ПП с большой удельной поверхностью и с большим содержанием аморфной фазы значительно повысило бы эффективность хлорирования. Диффузия хлора в аморфных областях протекает гораздо быстрее, чем в кристаллических.

Из рис. 1 видно, что кривые 1 и 2 имеют горизонтальные участки разной протяженности при малом содержании хлора в образцах ХПП. Это связано с наличием у полипропиленов значительной доли аморфной фазы, которая более доступна для хлора, чем кристаллическая фаза, и хлорируется в первую очередь. В этот момент кристаллическость практически не уменьшается. Причем для менее кристаллического высокомолекулярного ПП (кристалличность  $\sim 45\%$ ) исходная кристаллическость сохраняется вплоть до  $25\%$  хлора в образце. В случае высококристаллического низкомолекулярного ПП (кристалличность  $65\%$ ) аморфной фазы меньше. Поэтому уже при среднем содержании хлора  $\sim 15\%$  начинает хлорироваться кристаллическая фаза.

В ПП, хлорированном в кипящем слое или в водной суспензии путем инициирования реакции  $\gamma$ -излучением, падение кристаллическости с некоторого момента пропорционально росту содержания хлора в ХПП. Причем один атом хлора как бы переводит в аморфную фазу примерно одно мономерное звено ПП. Образование связи  $\text{C}-\text{Cl}$  сопровождается большим выделением энергии, которой, по-видимому, достаточно, чтобы вызвать местное плавление кристаллического участка. При последующей кристаллизации звенья с атомами хлора уже не смогут занять исходное положение и оказываются в аморфной фазе. Нами отмечено, что удельный объем ХПП и ХПЭ уменьшается линейно с увеличением содержания хлора в полимерах (рис. 2).

Прямые при экстраполяции сходятся в точке, отвечающей удельному объему  $\sim 0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ . Такой удельный объем имела бы плотнейшая упаковка из атомов хлора с радиусом в  $1,77 \text{ \AA}$ , равным длине связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в алифатических углеводородах. По-видимому, связанный хлор не разрыхляет элементарную ячейку полимера, а занимает пустоты между атомами молекул полимера.

По данным работ [5, 9, 10], ПЭ с  $8\%$  хлора способен еще кристаллизоваться, но происходит увеличение объема элементарной ячейки ПЭ на  $3\%$ , что авторы объясняют увеличением параметров  $a$  и  $b$  при неизменности параметра  $c$ . Нами при изучении рентгенограмм полимеров, хлорированных в твердой фазе, не обнаружено смещения кристаллических пиков и появления новых.

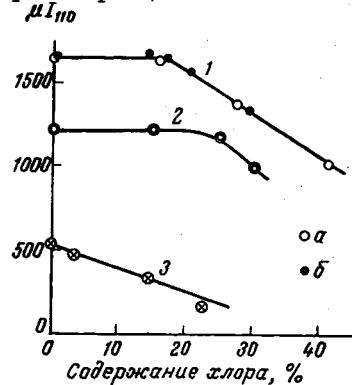


Рис. 1. Изменение интенсивности дифракционного пика 110 у образцов ПП молекулярного веса 710 000 и 250 000, хлорированных различными способами в зависимости от содержания хлора:

1 — ПП — 250 000 (исходная кристалличность  $65\%$ ), хлорированный под действием  $\gamma$ -излучения в водной суспензии (а) и в кипящем слое (б), 2 — ПП — 710 000 (исходная кристалличность  $45\%$ ), хлорированный в водной суспензии под действием  $\gamma$ -излучения, 3 — ПП — 250 000, хлорированный в кипящем растворе хлорбензола при действии УФ-света

Известно, что изотактический ПП имеет спиралевидную структуру. Метильные группы как бы экранируют основную цепь молекулы. Поэтому можно было бы ожидать аномальный порядок замещения различных по реакционной способности атомов водорода на хлор. Видимо, этот эффект небольшой, поскольку с помощью ИК-спектров нам не удалось определенно заметить это явление.

В литературе [6] отмечается, что у поли-4-метил-1-пентена, фотохлорированного в виде суспензии, заметен эффект экранирования главной цепи изобутильными ответвлениями. В этом случае хлор в основном хлорирует изобутильные ответвления.

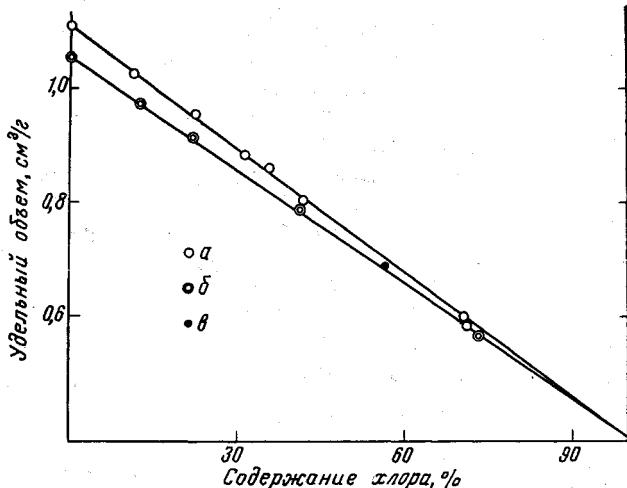


Рис. 2. Изменение удельного объема образцов ПП и ПЭ, хлорированных в водной суспензии под действием  $\gamma$ -излучения в зависимости от содержания хлора в образцах:  
а — ХПП; б — ХПЭ; в — кристаллический поливинилхлорид

Однако и в нашем случае пространственные затруднения должны играть существенную роль. Например, из литературных данных известно, что получен полностью фторированный ПЭ фторированием в твердой фазе с содержанием фтора 76% [11]. Полностью хлорированный и, тем более, бромированный ПЭ неизвестен. При проведении реакции в растворе удается ввести в ПЭ немногим более 70% хлора и ~86% брома [11]. В этих же условиях удается прохлорировать ПП до 75% [12]. По-видимому, в звено ПЭ можно ввести 4 атома фтора, 2 атома хлора и 1 атом брома, а в ПП — 3 атома хлора. Таким образом, чем больше объем атома галогена, тем сложнее ему вступить в реакцию. Связанный атом хлора или брома, наверное, будет расталкивать соседние атомы водорода и тем самым ослаблять связи С—С. Естественно ожидать увеличения деструкции при хлорировании и бромировании полимеров. Любопытно отметить, что в ИК-спектрах ПЭ и ПП, хлорированных в растворе и суспензии [12, 17], не обнаружены полосы поглощения, характерные для дихлоридов  $-\text{CCl}_2-$ . С помощью ИК-спектров нам также не удалось обнаружить образования дихлоридов в ПЭ и ПП, хлорированных в кипящем слое и водной суспензии под действием  $\gamma$ -излучения. Видимо, дихлориды  $-\text{CCl}_2-$  из-за пространственных препятствий в упомянутых условиях практически не образуются.

Исходя из всех этих данных, можно предположить следующее. Полагаем, что атомы фтора имеют максимальный размер, и атомы большего радиуса уже не могут находиться по два у одного атома углерода в ПЭ, не вызвав сильной деформации связей в полимере. Предположим далее, что атомы других галогенов не могут занимать объем, больший объема, занимаемого фтором в полностью фторированном ПЭ. За радиусы атомов

возьмем длины связей C—F, C—Cl и C—Br в алифатических углеводородах равными 1,39; 1,77 и 1,92 Å соответственно. При этом условии в ПЭ максимально удалось бы ввести  $\sim 73\%$  хлора и  $\sim 83\%$  брома. Это хорошо согласуется с приводимыми выше опытными данными.

Вернемся к первому рисунку. Поскольку аморфная фаза полимера хлорируется в первую очередь, и в дальнейшем через нее все время проходят свежие порции хлора, то можно ожидать, что содержание хлора в аморфных областях будет выше среднего. Экстракция ХПП горячим  $CCl_4$  действительно показала, что растворимая часть содержит больше хлора,

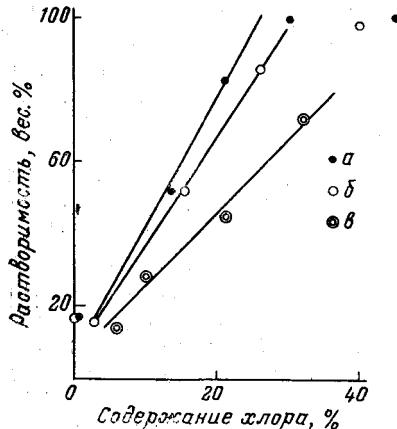


Рис. 3

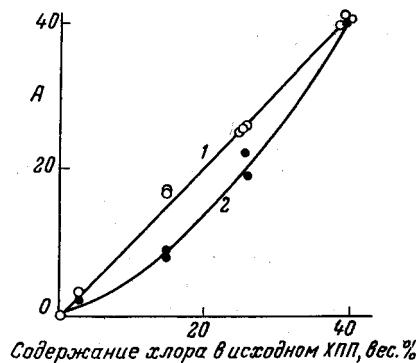


Рис. 4

Рис. 3. Растворимость ХПП с различным содержанием хлора в горячем  $CCl_4$ :  
а — хлорировали в кипящем слое под действием  $\gamma$ -излучения; б — хлорировали в водной суспензии под действием  $\gamma$ -излучения; в — хлорировали в кипящем слое при облучении УФ-светом

Рис. 4. Содержание хлора (вес. %) в растворившейся части ХПП и в нерастворившемся остатке после растворения в  $CCl_4$  образцов ХПП с различным содержанием хлора:

1 — содержание хлора в растворившейся части полимера, 2 — содержание хлора в нерастворимом остатке хлорированного полимера. А — содержание хлора в растворившейся части и остатке, вес. %

чем нерастворимый остаток (рис. 3, 4). Разница в содержании хлора составляла максимально  $\sim 7\%$  при среднем содержании хлора в образце  $\sim 15\%$ . Разница в содержании хлора в растворимой части полимера и остатке уменьшается с увеличением содержания хлора в исходном образце ХПП. Растворимость ХПП растет линейно с увеличением содержания хлора (рис. 3). Образец ХПП с 25–30% хлора и кристалличностью  $\sim 50\%$  полностью растворяется. Высаженный из раствора растворившийся полимер обнаруживает значительную кристалличность.

Следовательно, в раствор увлекаются какие-то кристаллические формы (может быть, хлорированные с поверхности мелкие кристаллиты) или по крайней мере какие-то надмолекулярные образования, которые легко могут кристаллизоваться. Опыт показывает, что только 17% исходного ПП с кристалличностью 65% растворяется в горячем  $CCl_4$ . Можно предположить, что молекулы растворителя обволакивают хлорированные кристаллиты и вытягивают их в раствор при условии слабой связи кристаллитов друг с другом. Связь между кристаллитами осуществляется через аморфную фазу. Хлорированию подвергается в первую очередь аморфная фаза, как наиболее проницаемая для хлора, и поверхность кристаллических областей. В процессе облучения происходит деструкция и сплавление молекул ПП [13, 14, 18].

При хлорировании деструкция определенно будет преобладать, во-первых, за счет хлора, который будет препятствовать рекомбинации полимер-

ных радикалов, образующихся путем разрыва молекул полимера при облучении, а во-вторых, за счет структур  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ , которые образуются в

первую очередь, и, по-видимому, чувствительны к излучению. Деструкция, происходящая при хлорировании, будет способствовать растрескиванию сферолитов, как это имеет место при старении ПП и ПЭ [15, 16] под влиянием кислорода воздуха. По трещинам и другим дефектам хлор проникает в глубь сферолита. Таким образом, сферолиты дробятся на более мелкие кристаллические образования. Из рентгенограмм мы оценили размер кристаллитов в исходном ПП в  $\sim 100$  Å. Такие частицы могут переходить в жидкую фазу, поскольку имеют размеры коллоидных частиц.

### Выводы.

- Изучали изменение кристалличности методом рентгеноструктурного анализа образцов полипропилена, хлорированных в твердой фазе под воздействием проникающей радиации.
- При радиационном хлорировании ПП в твердой фазе степень кристалличности ХПП уменьшается по мере увеличения содержания хлора в образце. В первую очередь хлорируются аморфные области.
- Введение хлора в полипропилен улучшает его растворимость в  $\text{CCl}_4$ . ХПП с содержанием  $\sim 30\%$  хлора полностью растворяется в горячем  $\text{CCl}_4$ .

Поступила в редакцию  
9 VI 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- P. B. Djagatspanyan, L. M. Koroleva, A. I. Gershenson, V. I. Zetkin, B. E. Pospelov, Avt. svid. № 149773, 1961.
- L. Wuckel, L. Sawatschenko, A. Seidel, Z. Chem., 2, 371, 1962.
- L. Wuckel, L. Sawatschenko, A. Seidel, Symposium on Radiation chemistry, Tihany, Hungary, 16–20 September, 1962.
- T. Ohshikai, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 63, 1265, 1960.
- A. Keller, W. Matreyek, F. H. Winslow, J. Polymer Sci., 62, 291, 1962.
- T. W. Campbell, D. J. Lyman, J. Polymer Sci., 55, 169, 1961.
- A. I. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ, Гостехиздат, 1950.
- W. Schöpiger, Mikrochim. acta, 1, 123, 1955.
- B. P. Shibaev, N. A. Platov, R. K. Grushina, V. A. Kartzin, Высокомолек. соед., 6, 231, 1964.
- R. Swan, J. Polymer Sci., 56, 409, 1962.
- Полиэтилен и другие полиолефины, Изд. «Мир», М., 1964, стр. 338.
- B. A. Krenzeler, G. E. Semenidov, D. E. Il'ina, Высокомолек. соед., 5, 558, 1963.
- R. W. Keyser, B. Clegg, M. Dole, J. Phys. Chem., 67, 300, 1963.
- W. Schnabel, M. Dole, J. Phys. Chem., 67, 295, 1963.
- L. Barish, J. Appl. Polymer Sci., 6, 617, 1962.
- J. van Schooten, J. Appl. Polymer Sci., 4, 422, 1960.
- K. Numby, J. Appl. Polymer Sci., 4, 69, 1960.
- H. A. Словохотова, З. Ф. Ильичева, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 608, 1964.

### CHANGES OF CRYSTALLINITY AT RADIATION CHLORINATION OF POLYPROPYLENE IN SOLID PHASE

*R. V. Djagatspanyan, B. M. Korolev, V. A. Sokolov, V. I. Zetkin*

#### Summary

It was carried out X-ray study of changes of isotactic polypropylene crystallinity at solid state chlorination with X-ray. At chlorination the crystalline regions are being highly degraded. On the initial stage the amorphous regions are mainly chlorinated.