

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVII

СОЕДИНЕНИЯ

1975

№ 6

УДК 541.64:539.2:543.422.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ХЛОРИРОВАННЫХ ПОЛИБУТЕНОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Г. М. Ронкин, Е. И. Нестерова, С. Б. Барденштейн,
В. И. Клейнер, В. И. Колбасов, Л. А. Блохина,
И. А. Борисова, Р. В. Джагацпаниян, Б. А. Кренцель

Методом ИК-спектроскопии исследовано строение хлорированных полибутилов. Произведен расчет распределения хлора по структурным группам. Показано, что при хлорировании происходит преимущественно замещение водорода в группах CH_3 боковой цепи и CH_2 основной цепи. Хлорирование третичных групп CH основной цепи и CH_2 боковой цепи происходит в значительно меньшей степени.

В настоящее время высшие полиолефины, в частности полибутилы (ПБ) и их хлорпроизводные, получают широкое практическое применение. Однако в литературе отсутствуют данные о структуре хлорированных полибутилов-1 (ХПБ), в то время как рассмотрение этого вопроса для хлорированных полиолефинов вообще и для хлорполибутила, в частности, представляет как научный, так и практический интерес [1].

Хлорирование ПБ проводили газообразным хлором в растворе в хлорбензоле или тетрахлорэтане (ТХЭ) при 100°. В качестве катализатора хлорирования использовали динитрил азо-бис-изомасляной кислоты. Галогенированные полимеры высаждали из реакционных растворов этанолом и сушили при 50–60° под вакуумом. Анализ содержания галогенов проводили по методу Шенигера. Галогенированию подвергали образцы ПБ, полученные полимеризацией бутена-1 на комплексных катализаторах при различной концентрации катализатора. Отношение Al : Ti было постоянным и составляло 5 : 1. Из табл. 1 видно, что изменение концентрации катализатора полимеризации в некоторой степени повлияло на кристалличность исходных ПБ, хотя последняя изменялась незначительно (в пределах от 46 до 57%). Кристалличность исходных и хлорированных ПБ изучали рентгенографически на установке Дрон-15, излучение – $\text{FeK}\alpha$, фильтр – Mn (порошок).

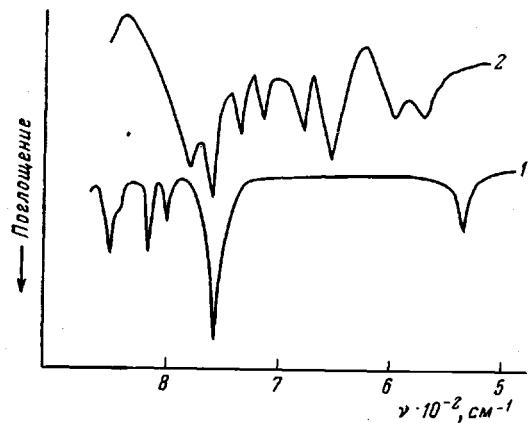
Строение хлорированных ПБ исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе UR-20 с использованием призм KBr и NaCl (щель 4 см⁻¹). Образцы готовили в виде тонких пленок методом полива из раствора в CCl_4 , горячим прессованием или таблетированием с KBr. Спектры записывали со скоростью 6,4 см⁻¹/мин. При использовании пленок, отлитых из CCl_4 с $\delta \leq 0,11$ мм, получали хорошее разрешение в области 500–900 см⁻¹. Отнесение полос поглощения к колебаниям $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ и к тем или иным изомерам вращения проводили на основании работ [2, 3]. Величины ширины γ обсуждаемых полос поглощения составляли 10–17 см⁻¹, что довольно близко к указанным в работе [3] пределам наблюдаемых значений γ для «индивидуальных» поворотных изомеров с единственной конфигурацией. Поэтому при полуколичественном определении структурных групп в образцах ХПБ воспользовались приводимыми в [3] мольными коэффициентами поглощения характеристических полос $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$. При этом допускали, что значения коэффициентов мольной экстинкции ϵ эталонных хлоралканов в пределах точности полуколичественного анализа равнозначны значениям аналогичных величин у элементарных звеньев полимера подобного строения. Каждое значение частоты, интенсивности и ширины полос брали как средний результат нескольких измерений. Суммарная ошибка, связанная с погрешностями в

определении значений оптической плотности D и усреднением известных из литературы значений ε [3] и определенных нами для различных модельных соединений,

Используя усредненные значения ε первичных, вторичных и третичных хлоралканов, определяли величины, пропорциональные количеству различных изомеров m из соотношения $m = D/d \cdot \varepsilon$. Толщина пленок была постоянной. Для расчетов использовали значения плотности d , приведенные в табл. 1.

Полученные результаты, представленные в табл. 2, в дальнейшем использовали для определения распределения хлора по структурным группам.

В ИК-спектрах всех исследуемых образцов ХПБ наблюдались по сравнению со спектрами исходного ПБ новые полосы поглощения при 570, 595, 655, 678, 735, 778 и 1255 cm^{-1} (рисунок). Все полосы, кроме последней, соответствуют валентным колебаниям группы С—Cl, связанным с поворотными изомерами, наблюдаемыми у первичных, вторичных и третичных хлоралканов изостроения [2, 3].



ИК-спектры исходного ПБ (1) и ХПБ с содержанием Cl 25,7% (2)

Полоса при 570 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям группы С—Cl у третичного углеродного атома ($T_{\text{ни}}$ -конформация). Полосы при 655 и 735 cm^{-1} отнесены к валентным колебаниям С—Cl в группе $-\text{CH}_2\text{Cl}$ боковой цепи полимера ($P_{\text{н-}}$ и $P_{\text{c-}}$ конформации соответственно). Полоса при 595 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям хлора в группе $>\text{CHCl}$ боковой цепи ХПБ ($S_{\text{ни}}$ -конформация). Значение этой частоты близко к частоте 585 cm^{-1} , полученной расчетным путем, с использованием в качестве аналога 2-бром-3-метилбутана [6].

Для отнесения наблюдаемых полос использовали модель ПБ. При этом за основу была взята предлагаемая в работах [4, 5] схема строения изотактического ПБ, в соответствии с которой основная цепь ПБ рассматривается как спираль, образованная чередованием транс- и гош-конформаций. Установлено, что полоса при 678 cm^{-1} связана с валентными колебаниями

$\text{C}-\text{Cl}$ в группе $>\text{CHCl}$ основной цепи ХПБ. Полоса

при 778 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям группы С—Cl у первичного

углеродного атома ($T_{\text{ни}}$ -конформация).

Полоса при 1255 cm^{-1} связана с валентными колебаниями хлора в группе

$>\text{CHCl}$ боковой цепи

ХПБ ($S_{\text{ни}}$ -конформация).

Значение этой частоты близко к частоте

585 cm^{-1} , полученной расчетным путем, с использованием в качестве ана-

лога 2-бром-3-метилбутана [6].

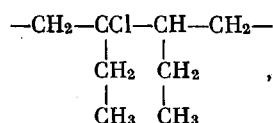
Таблица 1

Свойства исходных и хлорированных ПБ

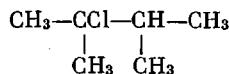
Образец, №	Растворитель хлорирования	$c^*, \text{г/д}$	Кристалличность ПБ, %		Свойства хлорированного полимера				
			исходного	хлорированного	Cl, %	летучие, % при 80°	температура начала разложения, °C	$d, \text{г/см}^3$	растворимость в CCl_4 , %
1	Хлорбензол	2,0	51	42	4,5	0,2	120	0,908	99,8
2	TXЭ	2,5	55	25	21,1	0,8	120	1,002	98,6
3	»	5,0	57	20	23,7	0,3	130	1,009	99,9
4	Хлорбензол	1,5	46	0	25,7	0,5	87	1,071	99,2
5	TXЭ	2,5	55	0	40,4	0,1	110	1,201	99,8

* Концентрация катализатора полимеризации TiCl_3 .

Полоса при 778 см^{-1} , возможно, связана со структурой типа



которая может возникать при хлорировании атактической части ПБ, полимеризованной голова к голове. У третичного хлорида строения



наблюдается сильная полоса при 763 см^{-1} [2]. Слабая полоса при 1255 см^{-1} , наблюдаемая во всех образцах ХПБ, связана с деформационными колебаниями СН в группах $-\text{CH}_2\text{Cl}$ и >CHCl .

Исследовали распределение хлора в ХПБ по структурным группам в весовых процентах от общего количества хлорсодержащих групп Q (табл. 3).

Видно, что хлорирование ПБ идет преимущественно по двум направлениям: с образованием первичных хлоридов в результате хлорирования групп $-\text{CH}_3$, боковой цепи и с образованием вторичных хлоридов в результате хлорирования групп >CH_2 основной цепи.

Хлорирование третичных групп >CH основной цепи ПБ и групп >CH_2 , боковой цепи происходит в значительно меньшей степени. С учетом кон-

Таблица 2

Параметры характеристических ИК-полос $\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$

Изо- мер	$\nu, \text{ см}^{-1}$	$\varepsilon, \text{ л}/$ $\text{моль} \cdot$ см	Образец, №									
			1		2		3		4		5	
			D	m	D	m	D	m	D	m	D	m
P_H P_C	655	40	0,223	5,6	0,524	13,1	0,314	7,8	0,441	11,0	0,602	15,0
	735	25	0,033	1,3	0,252	10,1	0,095	3,8	0,062	2,5	От- сутст- вует	—
S_{CH} S_{HH} T_{HHH}	678	20	0,245	12,2	0,372	18,6	0,200	10,0	0,470	23,5	0,440	22,0
	595	20	0,060	3,0	0,057	2,8	0,036	1,9	0,064	3,7	0,042	2,1
	578	60	0,120	2,0	0,057	0,95	0,045	0,7	0,072	1,2	0,072	1,2

Таблица 3

Распределение хлора по структурным группам в зависимости от условий и глубины хлорирования

Образец, №	Растворитель	$-\text{CH}_2\text{Cl}$ боковой цепи		>CHCl				>CCl основной цепи	
				основной цепи		боковой цепи			
		$m_{P_H} +$ $+ m_{P_C}$	Q	m_S	Q	$m_{S_{\text{HH}}}$	Q	$m_{T_{\text{HHH}}}$	Q
1	Хлорбензол	6,3	29	12,2	50	3,0	12	2,0	9
2	TXЭ	23,2	51	18,6	41	2,8	6	0,95	2
3	»	11,6	48	10,0	40	1,9	9	0,7	3
4	Хлорбензол	13,5	33	23,5	57	3,2	7	1,2	3
5	TXЭ	15,0	37	22,0	55	2,1	5	1,2	3

центрации атомов водорода в первичных, вторичных и третичных метиленовых группах получим следующий ряд убывания активности водорода в реакции хлорирования ПБ: вторичный основной цепи>первичный боковой цепи>вторичный боковой цепи>третичный основной цепи.

Этот необычный факт, которому пока нельзя дать однозначного объяснения, может быть связан со стерическими трудностями, обусловленными конформацией цепи макромолекулы.

Исследование кристалличности продуктов хлорирования показало, что введение хлора преимущественно в основную цепь (табл. 3, образец 4) приводит к полному разрушению кристаллитов (табл. 1), тогда как при близком содержании хлора, распределение его преимущественно в боковую цепь позволяет существовать кристаллическим образованиям (образцы 2 и 3).

Наблюдаемое различие в распределении хлора по структурным группам основной и боковой цепи макромолекулы (образцы 2–4) обусловлено специфическим влиянием растворителя, в среде которого проводилось хлорирование [7]. При большом содержании хлора (образец 5) распределение хлора в боковой и основной цепях нивелируется. В связи с тем, что распределение хлора по длине макроцепи будет определять физико-механические свойства ХПБ в соответствии с полученными результатами, для получения материала с нужным комплексом свойств следует обращать особое внимание на подбор условий галогенирования.

Поступила в редакцию
27 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 3611669, 1974.
2. J. Shipman, V. Folf, S. Krimm, Spectrochim. acta, 18, 1605, 1962.
3. Л. Р. Зеленская, А. В. Иогансен, Ж. структ. химии, 13, 1073, 1972.
4. H. Todokoro, T. Kitazawa, Sh. Nozakure, S. Murahashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 34, 1209, 1961.
5. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 68.
6. F. F. Bentley, N. T. McDevitt, Spectrochim. acta, 20, 105, 1964.
7. А. С. Братолюбов, Успехи химии, 30, 1391, 1961.