

УДК 541.64:542.944.1

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХЛОРИРОВАНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ  
ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

**Панчешникова Р. Б., Антонова Е. Д., Дьердь Пасти,  
Дьердь Маришка, Гершеневич А. И., Минскер К. С.**

Методами ПМР- и ИК-спектроскопии проведено сравнительное исследование микроструктуры образцов ПЭ, хлорированного в растворе и в суспензии. Из сопоставления содержания метиленовых групп, занимающих различное положение в цепи хлорзамещенного полиэтилена, с теоретически ожидаемыми значениями сделан вывод о протекании хлорирования ПЭ в растворе и в суспензии по типу реакции замещения «с препятствием», причем для хлорирования в растворе полностью исключается двойное замещение на каком-либо повторяющемся звене.

Хлорзамещенный ПЭ (ХПЭ) широко применяют в народном хозяйстве. Свойства его зависят от степени хлорирования и характера распределения хлора в полимерной цепи. Проблемы микроструктуры ХПЭ освещены в работе [1]. Однако практически не проведен сравнительный анализ распределения СН<sub>2</sub>-групп, находящихся в α-, β- и γ-положениях по отношению к СНCl-звеньям для образцов ХПЭ, хлорированных в растворе и в суспензии. Более того, даже для ПЭ, хлорированного в растворе, в литературе еще обсуждается вопрос о механизме хлорирования [2-4]. В настоящей работе методами ЯМР- и ИК-спектроскопии проведено сравнительное изучение микроструктуры образцов ХПЭ, полученных хлорированием ПЭ в растворе и суспензии, с содержанием хлора от 18 до 48% (табл. 1).

Хлорирование ПЭНП в растворе проводили газообразным хлором в среде ССl<sub>4</sub> в присутствии в качестве инициатора ДАК (338 К).

Для сравнения использовали образцы, полученные хлорированием в суспензии ПЭ марки 20808-024 на Боршодском химическом комбинате (ВНР). Хлорирование проводили в водной суспензии без стабилизирующих добавок.

ПМР-спектры регистрировали при 293-333 К на спектрометре «Tesla BS-487C» (80 МГц) и спектрометре фирмы «Bruker СХР-200» (200 МГц). Для записи спектров готовили 3-5%-ные растворы в дейтерохлороформе и *o*-дихлорбензоле. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. При учете влияния смены растворителя на спектр допускали одинаковое смещение сигналов метиленовых групп в β- и γ-положениях в цепи по отношению к СНCl-группам, принимая во всех случаях хим. сдвиг δ(СН<sub>2</sub>)<sub>γ</sub>=1,25 м.д. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20 с призмами NaCl и KBr (щель 3-4 см<sup>-1</sup>, рассеяние менее 1%).

Таблица 1

Состав образцов ХПЭ и способ их получения

Образец, №	Содержание Cl, %	Образец, №	Содержание Cl, %
хлорирование в суспензии		хлорирование в растворе	
1	22,0	7	18,0
2	26,2	8	20,0
3	30,0	9	28,5
4	34,9	10	33,5
5	41,8	11	39,5
6	47,8		

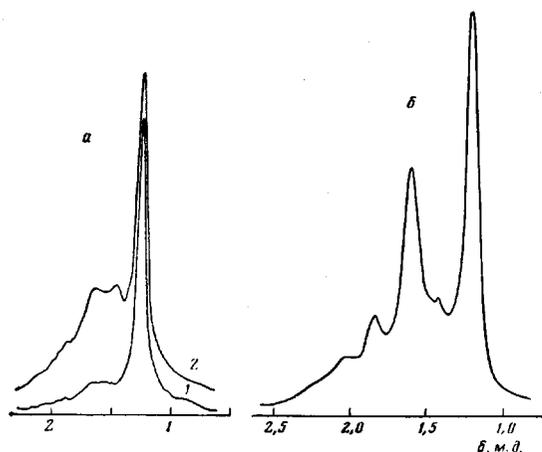


Рис. 1

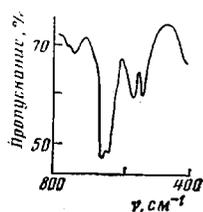


Рис. 2

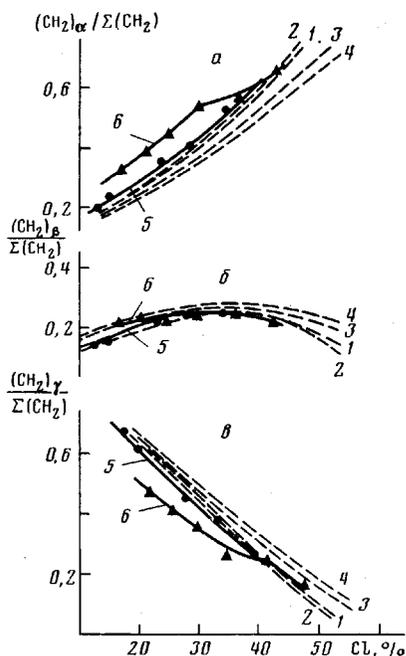


Рис. 3

Рис. 1. ПМР-спектр ПЭ, хлорированного в растворе. Содержание хлора 20 (1а), 33,5 (2а) и 39 вес. % (б). Запись при  $H_0=80$  (а) и 200 МГц (б)

Рис. 2. ИК-спектр пленки ХПЭ (35% Cl), хлорированного в растворе

Рис. 3. Содержание  $\alpha$ - (а),  $\beta$ - (б) и  $\gamma$ -метиленовых групп (в) в ХПЭ: 1-4 - теоретические кривые (1 - замещение с препятствием; 2 - замещение с препятствием с исключением двойного замещения на повторяющемся звене; 3 - с возможным двойным замещением, без взаимодействия между соседними звеньями; 4 - замещение по закону случая); 5, 6 - экспериментальные кривые для образцов ПЭ, хлорированных в растворе и суспензии соответственно

В области 1,0–2,4 м.д. (рис. 1, а) ПМР-спектр ХПЭ представляет собой сложную картину, являющуюся результатом наложения сигналов  $\text{CH}_2$ -групп, занимающих различное положение в цепи полимера. Несмотря на то, что спектр ХПЭ на частоте 200 МГц (рис. 1, б) характеризуется более четким разделением сигналов метиленовых групп, количественная обработка спектров, записанных на частотах 80 и 200 МГц приводит к сопоставимым результатам.

При интерпретации спектров использовали отнесение сигналов метиленовых групп, установленное в работах [5–7] по спектрам модельных соединений (табл. 2). По-видимому, указанные области хим. сдвигов охватывают все возможные виды метиленовых группировок в структуре исследуемых образцов ХПЭ. Действительно, отсутствие в ИК спектре полосы  $530 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), приписываемой продольным колебаниям связи  $\text{C}-\text{Cl}$  в группах  $>\text{CCl}_2$  [8, 9] свидетельствует об отсутствии в ХПЭ геминальных атомов хлора. Для расчета относительных количеств  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых групп в исследуемых образцах содержание  $\alpha$ -метиленовых групп оценивали по сумме интегральных интенсивностей сигналов с  $\delta=1,66, 1,86, 1,95$  и  $2,19$  м.д., а  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых групп по интегральным интенсивностям сигналов  $\delta=1,44$  и  $1,25$  м.д.

Экспериментальные зависимости содержания  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ - $\text{CH}_2$ -звеньев в ХПЭ при хлорировании ПЭ в растворе и в суспензии представлены сплошными линиями на рис. 3. Там же штриховыми линиями нанесены теоретические зависимости, построенные в соответствии со статистикой замещения гомополимеров [10] для четырех возможных вариантов реакции:

Отнесение ПМР сигналов метиленовых групп и соответствующие структурные фрагменты [2]

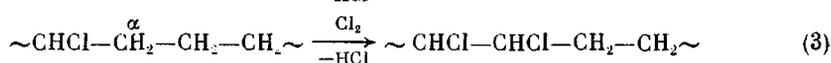
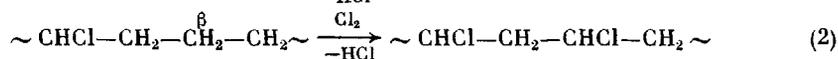
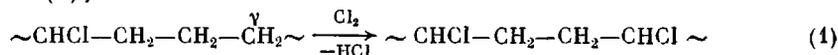
Структурный фрагмент	Тип метиленовой группы	Хим. сдвиг, м. д.	Вид сигнала	Константа спин-спинового расщепления, Гц
$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\gamma$ и больше	1,25	Синглет	-
$-\text{CHCl}-\overset{a}{\text{CH}_2}-\overset{b}{\text{CH}_2}-\overset{c}{\text{CH}_2}-\overset{d}{\text{CH}_2}-$	$\beta$	1,44	Квинтет	$I_{bc}=I_{cd}=7,0$
$-\text{CHCl}-\overset{a}{\text{CH}_2}-\overset{b}{\text{CH}_2}-\overset{c}{\text{CH}_2}-$	$\alpha$	1,66	Квартет	$I_{ab}=I_{bc}=7,0$
$-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\alpha$	1,86	-	-
синдио- $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\alpha$	1,95	-	-
изо- $\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	$\alpha$	2,19	-	-

замещение «с препятствием», когда присутствующие в полимерной цепи заместители препятствуют дальнейшему замещению на том же звене или на двух соседних звеньях; замещение «с препятствием» без возможного двойного замещения на каком-либо повторяющемся звене; двойное замещение возможно, однако без сопутствующего взаимодействия между соседними звеньями; замещение с распределением заместителей по закону случая. При построении теоретических кривых использованы уравнения, связывающие мольные доли  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых групп,

$$\alpha\text{-CH}_2=1-\Gamma_{00}^2, \quad \beta\text{-CH}_2=\Gamma_{00}^2(1-\Gamma_{00})^2, \quad \gamma\text{-CH}_2=\Gamma_{00}^4$$

с вероятностью незамещенных звеньев  $\Gamma_{00}$ , рассчитанной в работе [10] с применением данных по модельным соединениям для всех четырех случаев замещения.

Из сопоставления экспериментальных и теоретических кривых рис. 3 следует, что при хлорировании ПЭ в растворе реакция соответствует второму типу замещения, когда уже имеющиеся в цепи заместители препятствуют дальнейшему замещению на том же или соседних звеньях с полным исключением двойного замещения. Таким образом, после первичного акта внедрения хлора в полиметиленовую цепочку с образованием фрагментов  $\sim\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$  дальнейшее хлорирование идет либо по  $\gamma$ - (и более) и  $\beta$ -метиленовым группам в соответствии с уравнениями (1) и (2), либо (в значительно меньшей степени) по  $\alpha$ -метиленовым группам (уравнение (3))



Такой вывод согласуется с результатами по пиролитической газовой хроматографии [11] и с данными ИК-спектроскопии (рис. 2) об отсутствии в исследуемых образцах групп  $\text{>C=O}$ . Следует отметить, что характер хлорирования ПЭ в наших условиях не соответствует выводам работы [3] о механизме хлорирования ПЭ в растворе по первой модели, согласно статистике замещения Френсдорфа.

В отличие от хлорирования в растворе для суспензионных образцов при содержании хлора до 35 вес. % отсутствует корреляция между экспериментальными и всеми типами теоретических кривых, причем в образцах содержится больше  $\alpha$ -метиленовых и соответственно меньше  $\gamma$ -метиленовых групп по сравнению с теорией (рис. 3).

В табл. 3 представлены данные фракционирования по составу ХПЭ, синтезированного в растворе и в суспензии, при использовании системы растворитель (хлороформ) — осадитель (изопропиловый спирт). Неодно-

Таблица 3

## Данные фракционирования образцов ХПЭ (293 К)

Фракция, №	Cl, %	Фракция, №	Cl, %	Фракция, №	Cl, %	Фракция, №	Cl, %
ХПЭ из раствора				суспензионный ХПЭ			
ХПЭ-20 *		ХПЭ-39,5		ХПЭ-26,2		ХПЭ-41,8	
1	21,5	1	39,8	1	35,1	1	42,5
2	20,8	2	39,2	2	33,2	2	41,1
3	19,7	3	40,8	3	30,4	3	40,5
4	20,2	4	38,2	4	28,3	4	42,5
5	20,0	5	39,5	5	26,1	5	42,4
6	18,8	6	39,7	6	25,2	6	41,8
7	19,5	7	39,3	7	22,7	7	41,6
8	20,3	8	39,5	8	20,3	8	41,9
9	20,0	9	39,6	9	18,1	9	41,7

\* Цифра в обозначении — содержание хлора в ХПЭ до фракционирования, вес. %.

Таблица 4

## Состав образцов ХПЭ с различной степенью хлорирования из данных ПМР и сопоставление с кинетикой хлорирования ПЭ

Cl, вес. %	$\alpha$ -CH <sub>2</sub>		$\beta$ -CH <sub>2</sub>		$\gamma$ -CH <sub>2</sub>	
	в растворе	в суспензии	в растворе	в суспензии	в растворе	в суспензии

## По данным ПМР

20	0,24	0,30	0,13	0,21	0,63	0,49
25	0,30	0,37	0,16	0,21	0,54	0,42
30	0,37	0,44	0,19	0,21	0,44	0,35
35	0,45	0,54	0,20	0,19	0,35	0,27
40	0,54	0,56	0,21	0,20	0,26	0,24
42	0,58	0,56	0,21	0,21	0,21	0,23

$$k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 1 : 1$$

42	0,48	—	0,25	—	0,27	—
----	------	---	------	---	------	---

$$k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,6 : 0,36$$

42	0,53	—	0,24	—	0,23	—
----	------	---	------	---	------	---

$$k_0 : k_1 : k_2 = 1 : 0,35 : 0,08$$

42	0,56	—	0,23	—	0,21	—
----	------	---	------	---	------	---

родность хлорирования, характерная для суспензионного ХПЭ с невысоким содержанием хлора (<30 вес. %), исчезает с ростом степени хлорирования. Таким образом, прослеживается очевидная связь между неоднородностью хлорирования ПЭ и распределением метиленовых групп в образцах по данным ПМР. Гетерогенность системы обуславливает предпочтительное хлорирование поверхностного слоя и затрудняет диффузию хлора внутрь полимерных частиц. Более глубокое хлорирование поверхностных слоев частиц суспензии приводит к тому, что в цепях поверхностных макромолекул уменьшается число метиленовых групп между группами  $\gamma$ -CHCl, т. е. растет доля  $\alpha$ - и уменьшается доля  $\gamma$ -метиленовых групп.

В табл. 4 приведено распределение CH<sub>2</sub>-групп в образцах ХПЭ с различным содержанием хлора, полученных из раствора и суспензии. Там же представлены данные [12–14] по относительному содержанию  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -метиленовых групп в ХПЭ, рассчитанные для трех соотношений констант хлорирования центральной CH<sub>2</sub>-группы в триадах —CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>· ( $k_0$ ), —CHCl-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>· ( $k_1$ ) и —CHCl-CH<sub>2</sub>-(CHCl)- ( $k_2$ ). Как видно, эф-

фект соседа ближнего порядка замедляющий, причем он более ярко выражен для суспензионных образцов.

В заключение, авторы благодарят И. Я. Слонима за ценные замечания при обсуждении работы и Б. М. Аршаву за запись спектров при 200 МГц.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Roth H. K., Keller F., Schneider H. Hochfrequenzspectroscopie in der Polymerforschung. Berlin: Akad. Verlag, 1984.
2. Edward G., Brame I. R. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 7, p. 2051.
3. Ismat A., Abu Isa, Mark E., Myers I. R. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1973, v. 11, № 1, p. 225.
4. Keller F. Plaste und Kautschuk, 1979, № 3, S. 136.
5. Schaefer I. J. Phys. Chem., 1966, v. 70, № 6, p. 1975.
6. Wilkes C. E., Westfahl I. C., Backderf R. H. J. Polymer Sci. A-1, 1969, v. 7, № 1, p. 23.
7. Heatley F., Bovey F. A. Macromolecules, 1969, v. 2, № 3, S. 241.
8. Krimm S., Liang C. I. J. Polymer Sci., 1956, v. 22, № 100, p. 95.
9. Liebman S. A., Ahlstrom D. H., Quinn E. J., Geigley A. G., Meluskey J. T. J. Polymer Sci. A-1, 1971, v. 9, № 7, p. 1921.
10. Friendsdorff H. K., Ekiner O. J. Polymer Sci. A-2, 1967, v. 5, № 6, p. 1157.
11. Tsuge Shin, Okumoto Tadaoki, Takeuch Tsugio. Macromolecules, 1969, v. 2, p. 200.
12. Кренцель Л. Б., Литманович А. Д., Пастухова И. В., Агасандян В. А. Высокомолек. соед. Б, 1969, т. 11, № 12, с. 869.
13. Кренцель Л. Б., Литманович А. Д., Пастухова И. В., Агасандян В. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 11, с. 2489.
14. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977, с. 208.

Башкирский государственный университет  
им. 40-летия Октября

Поступила в редакцию  
5.V.1985

#### INFLUENCE OF CHLORINATION CONDITIONS ON THE MICROSTRUCTURE OF CHLORINATED POLYETHYLENE

Pancheshnikova R. B., Antonova Ye. D., D'erd Pasti,  
D'erd Marishka, Gershenovich A. I., Minsker K. S.

#### Summary

The microstructure of PE samples chlorinated in solution and in suspension has been comparatively studied by PMR and IR-spectroscopy methods. The content of methylene groups in various positions in the product chain was compared with the theoretically calculated values and the proceeding of chlorination of PE both in solution and in suspension as the substitution reaction «with a hindrance» was concluded. For the chlorination in solution the double substitution in the same repeating unit was completely excluded.