

дает факт распада ПБ в зонах, отличающихся структурой от нормальных жидкостей.

В среде ПИБ отсутствует цепная реакция ПБ, наблюдавшаяся в других полимерах [8, 9]. Это может быть связано с крайней неэффективностью зарождения или очень высокой скоростью обрыва соответствующих кинетических цепей в объеме остаточных ячеек.

Структурно-дискретные реакционные зоны сохраняются у ПИБ и в стеклообразном состоянии. Так, в работах [6, 7] было установлено, что кинетика расходования накопленных при 77 К метильных свободных радикалов соответствует двум экспоненциальнym кривым. Этот случай не соответствует гомофазной реакции и быстрому обмену метильных радикалов между двумя структурными зонами.

В заключение отметим, что рассмотренный механизм образования нескольких типов ненасыщенных структур может наблюдаться и в процессе радиолиза ПИБ [12].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Санголов Ю. А., Ясман Ю. Б. Успехи химии, 1985, т. 54, № 7, с. 1208.
2. Радо Р., Шимункова Д. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1277.
3. Rado R. Chem. listy, 1967, v. 61, № 6, с. 785.
4. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 133.
5. Багдасарьян Х. С., Синицына З. А., Милогинская Р. И. Химические свойства и модификация полимеров. М.: Наука, 1964, с. 265.
6. Байдер Л. М., Воеводская М. В., Фок Н. В. Химия высоких энергий, 1971, т. 5, № 5, с. 422.
7. Мельников М. Я. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 3, с. 647.
8. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Пустошный В. П., Топтыгин Д. Я. Хим. физика, 1985, т. 4, № 5, с. 684.
9. Михеев Ю. А., Гусева Л. Н., Михеева Л. Е., Топтыгин Д. Я. Кинетика и катализ, 1986, т. 27, № 3, с. 589.
10. Haas H. C. J. Polymer Sci., 1961, v. 55, № 161, p. 33.
11. Rado R., Lazar M. J. Polymer Sci., 1960, v. 45, № 145, p. 257.
12. Ильчева З. Ф., Словохотова Н. А. Химия высоких энергий, 1969, т. 3, № 3, с. 272.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5.III.1986

УДК 541.64:547.313.2

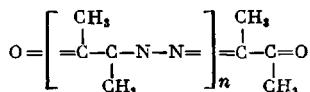
#### ХЛОРИРОВАНИЕ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ОЛИГОАЗИНА

Панкратова Е. Т., Лубнин А. В.

Химическая модификация полимеров методом галогенирования — важный промышленный способ направленного изменения их свойств, широко использующийся в настоящее время. Известные способы хлорирования полимеров имеют ряд недостатков, к которым следует прежде всего отнести невысокую скорость реакции при фотохлорировании и необходимость повышения температуры в случае использования вещественных инициаторов. Последнее особенно нежелательно, так как приводит к сильной деструкции макроцепи. Ранее [1] показана принципиальная возможность глубокого хлорирования различных полимеров в темноте и без нагревания в присутствии олигоазинов с системой сопряжения в цепи.

Цель настоящей работы — исследование хлорирования сополимера этилена с пропиленом предложенным способом.

По разработанной ранее методике [2, 3] из диацетила и гидразина были синтезированы и фракционированы полиазиновые олигомеры с концевыми карбонильными группами



Фракции охарактеризованы по ИК- и УФ-спектрам, молекулярным массам  $\bar{M}_n$  и содержанию азота. Для хлорирования использовали сополимер этилена с пропиленом, содержащий, по данным НМР-спектроскопии, 55 мол.% этиленовых и 45% пропиленовых звеньев, с  $\bar{M}_n=29\,000$  (СКЭП). Хлорирование проводили молекулярным хлором в темноте при 293 К в растворе в четыреххлористом углероде по методике [1]. Продукты реакции выделяли, приливая реакционную смесь к этанолу, в аналогичной системе переосаждали. Содержание хлора определяли методом Шенкера [4], непредельность — бромным способом [5],  $\bar{M}_n$  — измерением тепловых эффектов конденсации [5]. Спектры НМР 2–3%-ных растворов полимеров в дейтерохлорформе регистрировали при комнатной температуре на спектрометре «Bruker HX» с частотой протонного резонанса 270 МГц в режиме фурье-преобразования. Время между 60°-ными импульсами 20 с. С целью проверки эффектов насыщения при съемке спектров для некоторых образцов время между импульсами было увеличено до 40

#### Зависимость состава хлорированного СКЭП от содержания в нем хлора

[Хлор], вес. %	Суммарная степень замещения атомов водорода на хлор, %	Распределение атомов хлора по группам, %			
		—CH <sub>2</sub> Cl	>CHCl	>CCl*	—CHCl <sub>2</sub>
4	0,75	0,15	0,55	0,05	—
12	2,75	0,35	1,80	0,60	—
18	4,3	0,7	3,0	0,6	—
39	12,4	1,7	9,1	1,6	0,2
42	14,0	1,8	9,4	2,8	—
59	27,0	3,2 **	14,7	—	1,2

\* Рассчитано по разности.

\*\* Рассчитано из предположения о соотношении реакционных способностей протонов метильных и метиленовых групп, равном 1 : 2, в связи с плохим разрешением линий в спектре.

и 60 с. Результаты показали хорошую сходимость в пределах 10 отн.% (для данных таблицы). Хим. сдвиги сигналов отсчитывали от внутреннего эталона — гексаметилдисилоксана ( $\delta=0,05$  м.д.). Относительные интегральные интенсивности определяли взвешиванием вырезанных из кальки площадей сигналов.

На рис. 1 представлено влияние некоторых параметров процесса на ход хлорирования. Кривая 1 характеризует изменение активирующей способности олигоазинов в зависимости от числа звеньев в его цепи. Ускорение реакции хлорирования наблюдается при увеличении длины цепи олигоазина от 1 до 7 звеньев; дальнейшее увеличение длины цепи практически не сказывается на содержании хлора в полимере.

Как было показано ранее [6], каталитическая активность олигоазинов обусловлена образованием термически нестабильных донорно-акцепторных комплексов молекулярного галогена с системой сопряжения. Состав комплексов не зависит от длины цепи донора и равен 1 : 1, в то время как положение полосы межмолекулярного переноса заряда и константы равновесия определяются длиной сопряжения и природой растворителя. Следует отметить наибольшее увеличение констант равновесия при переходе от азина к пентамеру, далее изменения менее заметны. Это коррелирует с ранее полученной [1] и воспроизведенной в настоящей работе зависимостью активирующей способности олигоазинов от величины их ММ. Симметричное изменение констант равновесия и активирующей способности олигоазинов с увеличением длины эффективной системы сопряжения свидетельствует о том, что галогенирование в присутствии олигоазинов проходит через промежуточную стадию образования комплекса, распад которого инициирует радикальный процесс. В этом случае скорость реакции должна определяться концентрацией комплекса и температурой раствора. Исходя

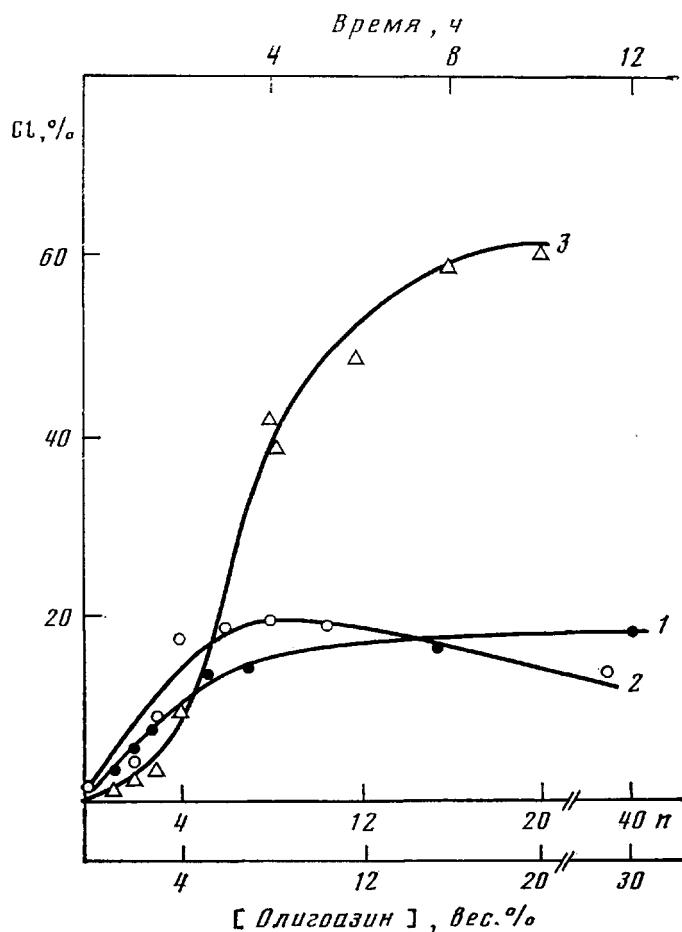


Рис. 1. Влияние числа звеньев в цепи олигоазина (1), его содержания (2) и времени пропускания хлора (3) на глубину хлорирования СКЭП. Температура реакции 293 К, скорость пропускания хлора 0,2 л/ч, [СКЭП]=1 вес.%, время реакции 1 ч (1, 2), содержание олигоазина 4 вес.% (1, 3), навеска СКЭП 0,25 г (1, 2) и 2 (3)

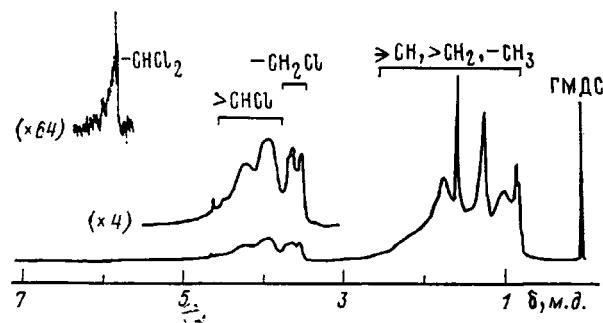


Рис. 2. Спектр ПМР 2%-ного раствора хлорированного сополимера этилена с пропиленом в  $\text{CDCl}_3$  (39 вес. % хлора) при 270 МГц и комнатной температуре

из этого, наблюдаемую зависимость можно объяснить прерыванием системы сопряжения в цепи олигоазина при блоке в 8–10 звеньев, например вследствие вывода их из состояния копланарности путем поворота вокруг простой связи.

Зависимость степени хлорирования СКЭП от количества введенного в систему олигоазина (фракция 7) представлена на рис. 1 кривой 2. Как видно, она имеет экстремальный ход с максимумом в области 4–8 вес.% в расчете на СКЭП. Понижение скорости процесса при большем содержании олигоазина, по-видимому, вызвано протеканием побочных процессов с его участием.

Кривая 3 отражает влияние времени подачи хлора в систему (количества хлора) на глубину хлорирования СКЭП. Хорошее совпадение экспериментально определенного содержания хлора в образцах (до 42 вес.%) с рассчитанным по заданному в реактор галогену свидетельствует о количественном протекании реакции в привятых условиях. При этом хлорирование СКЭП в выбранных условиях не сопровождается процессами структурирования и дегидрохлорирования, поскольку все полученные полимеры были полностью растворимы в хлороформе и не содержали двойных связей.  $\bar{M}_n$  хлорированного на различную глубину СКЭП вплоть до введения 59 вес.% хлора сохраняется на уровне исходной.

Необходимо отметить, что при введении в полимер более 46% хлора продукты частично выпадали из раствора. Не исключено, что в условиях выпадения полимера из раствора на скорость реакции влияет диффузия реагентов. Однако понижение скорости реакции наблюдается при более высоком содержании галогена (58–60%). Это свидетельствует о том, что замедление процесса главным образом обусловлено недиффузионными эффектами. По-видимому, основной причиной является дезактивирующее действие электроноакцепторного заместителя хлора на ближайшее окружение, что хорошо известно [7] для реакций свободнорадикального галогенирования замещенных углеводородов.

Состав хлорированного СКЭП (таблица) определяли по спектрам ПМР (рис. 2). Отнесение сигналов в спектрах сделано в соответствии с литературными данными: для  $-\text{CH}_2\text{Cl}$   $\delta=3,4$ – $3,8$  м.д. [8], для  $>\text{CHCl}$   $\delta=3,8$ – $4,6$  м.д. [8, 9], для  $-\text{CHCl}_2$   $\delta=5,9$  м.д. [10]. Расчеты проводили по относительным интегральным интенсивностям сигналов перечисленных групп и сигналов в алифатической области спектра ( $\delta=0,8$ – $2,4$  м.д.) с поправкой на введенный галоген. Низкое содержание  $\text{CHCl}_2$ -групп вплоть до высоких степеней замещения (таблица) позволило не учитывать процессы двойного хлорирования метиленовых и метильных групп.

Из приведенных в таблице результатов следует, что независимо от количества введенного в полимер хлора (до 42 вес.%) среди всех замещенных атомов водорода ( $15\pm 2$ %) составляют метильные, ( $69\pm 3$ ) – метиленовые и ( $16\pm 5$ %) – метиновые<sup>1</sup>. Эти значения хорошо совпадают с данными по составу фотохлорированного при  $20^\circ$  СКЭП [11], имевшего близкое исходное соотношение этиленовых и пропиленовых звеньев в цепи. По содержанию в полимере хлорированных групп было рассчитано соотношение реакционных способностей атомов водорода различных типов; оно составило метильные : метиленовые : метиновые = 1 : ( $2,0\pm 0,3$ ) : ( $3,2\pm 1,4$ ).

Таким образом, использование олигоазинов с системой сопряжения позволяет эффективно хлорировать СКЭП молекулярным хлором без освещения и нагревания. Процесс не осложнен побочными реакциями и несет черты свободнорадикального механизма.

Авторы благодарны Л. В. Осетровой за съемку ПМР-спектров.

<sup>1</sup> Ошибки рассчитаны методом наименьших квадратов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И., Харькова А. М., Фазульжанова С. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 13, № 7, с. 1586.
2. Панкратова Е. Т., Тихомиров Б. И. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 2, с. 335.
3. Панкратова Е. Т., Румянцева О. В. Вестн. ЛГУ, 1975, № 4, с. 133.
4. Баландина В. А., Гурвич Д. Б., Клещева М. С., Никитина В. А., Николаева А. П., Новикова Е. М. Анализ полимеризационных пластмасс. М.: Химия, 1967. 512 с.
5. Руководство к практическим работам по химии полимеров/Под ред. В. С. Иванова. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 174 с.
6. Панкратова Е. Т., Полигова Н. К., Шумовская Л. Г., Морачевский А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1107.
7. March G. Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanismus, and Structure. 2nd ed. N. Y.: McGraw Hill, Inc., 1977. p. 627.
8. Mitani K., Ogata T., Iwasaki M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, № 8, p. 1653.
9. Schaefer G. J. Phys. Chem., 1966, v. 7, № 6, p. 1975.
10. Bhacca H. S., Johnson J. P., Shoolery J. N. NMR Spectra Catalog. Palo Alto: Varian Associates, 1963, p. 18.
11. Bruzzone M., Crespi Y. Chem. Ind., 1960, v. 42, № 11, p. 1226.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
20.III.1986

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

УДК 541.64:547.315

## О ТОПОХИМИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТИТАНОВОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЦИГЛЕРОВСКОГО ТИПА

Мурачев В. Б., Терганова М. В., Шашкина Е. Ф.,  
Кузькина И. Ф., Бырихин В. С.

Для получения стереорегулярного каучука СКД широкое применение нашли титановые иодсодержащие катализаторы циглеровского типа, в частности примененная в настоящей работе система дииоддихлортитан (ДДТ) — триизобутилалюминий (ТИБА). Основные закономерности полимеризации бутадиена под действием таких катализаторов достаточно хорошо изучены и описаны в обзорных статьях и монографиях [1—4]. В то же время ряд особенностей этого процесса до настоящего времени не нашел отражения в литературе. Например, до сих пор нет однозначного представления о фазовом состоянии катализатора в таких системах. Авторы некоторых работ готовили катализатор непосредственным смешением титанового и алюминиевого компонентов в растворах мономера в ароматическом [5, 6] или алифатическом [7] растворителях и пришли к выводу о гомогенности этих систем.

Нами, однако, было обнаружено [8, 9], что хотя при таком способе получения катализатора (способ I) система и представляется визуально гомогенной, но при пропускании через нее узкого луча света наблюдается характерное рассеяние — конус Тиндаля, свидетельствующее о присутствии коллоидных частиц катализатора.

С другой стороны, возможно предварительное получение катализатора смешением растворов исходных компонентов в отсутствие мономера (способ II). В этом случае образуется темно-коричневый не растворимый в углеводородах осадок, вызывающий образование полимера при добавле-