

乙丙共聚物的氯化活性及氯化产物结构研究

廖凯荣

钟世舟

(高分子研究所)

(测试中心)

摘 要

用 ^{13}C NMR和DEPT区别碳型的方法,研究了含30%(mol)乙烯组分、聚丙烯链段为等规的乙丙共聚物在溶液氯化反应中的氯化活性和氯化产物的结构。结果表明:在以聚丙烯链段为主和部分聚乙烯链段构成的大分子链中,在所研究的氯含量范围($\leq 38\%$ wt),聚乙烯链段的氯化活性高于聚丙烯链段的氯化活性,但后者的氯化活性随产物氯含量的增加而增加。聚丙烯链段中各结构单元上的H原子的氯化活性顺序为 $\text{R}(\text{CH}_2) > \text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3)$ 。

关键词 乙丙共聚物, 等规聚丙烯, 氯化活性, ^{13}C NMR, DEPT法

氯化聚烯烃的结构研究,以往多用红外光谱法^[1]。由于各类型的C—Cl键的伸缩振动谱带相互交迭,一些谱带的归属尚未确定,红外光谱法难以给出准确的定性解释和定量结果^[2,3]。近年应用 ^{13}C NMR技术对这类聚合物进行研究^[4~7],对它们的结构虽有了较深入的了解,但因Cl原子对与它成 α 、 β 和 γ 位的C原子的化学位移均有较大的影响,加上Cl原子在大分子链中分布的多样性,使谱图变得复杂,通常的全质子去偶 ^{13}C NMR谱难以分辨各种C原子,对各共振峰仍不能进行准确的归属,当试样的氯含量高时更是这样。

聚烯烃分子链中的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}$ 的1个H原子分别被Cl原子取代后,它们的C原子分别从伯、仲、叔C原子变为仲、叔、季C原子。伯、仲、叔C原子在DEPT^[8]谱中,可通过改变 ^1H 通道可变角,使它们成为正峰或负峰,因而有助于对它们的 ^{13}C NMR信号进行归属^[9]。本文应用这一方法,并参照Pinther等^[6]提出的氯化增量经验值,对含30%(mol)乙烯组分、聚丙烯链段为等规的乙丙共聚物的氯化产物的结构进行了研究,确定了各种含Cl基团C原子的化学位移,对大分子链中各C—H基团的氯化活性作了定量比较。

1 实验部分

1.1 试样

氯化乙丙共聚物,氯含量25~38%(wt),是以乙烯/丙烯 = 29.7/70.3(mol/mol)、

本文1990年12月3日收到

$[\eta]=2.0560(135^{\circ}\text{C}$ 、十氢化萘)的乙丙共聚物为原料,用溶液氯化法高温下以偶氮二异丁腈引发通 Cl_2 制备;溶剂为 CCl_4 。

1.2 ^{13}C NMR实验

仪器为FX-90Q NMR仪(日本JEOL公司),共振频率22.49MHz。①全质子去偶谱:脉冲宽度 $3\mu\text{s}$ (翻转角 14°),脉冲延迟时间2ms,取样时间1.0s,谱宽4000Hz,频率偏置42.8KHz,8K双精度数据点。样品管直径10mm,溶剂o-二氯苯,试样浓度30~35%(w/v)。测试温度:氯化产物 60°C ,原料 100°C 。Pyridine- d_5 作内锁,o-二氯苯的127.7ppm峰作参考。②DEPT谱: ^1H 通道可变角 90° 和 135° ,重复时间3s。

2 结果与讨论

2.1 关于乙丙共聚物原料的分子结构

原料的DSC测定在 165°C 有一强的对应于等规聚丙烯结晶熔融温度的吸热峰,在 117°C 有一弱的吸热峰,与低密度聚乙烯的结晶熔点相近。红外光谱中除在 724cm^{-1} (对应于聚乙烯链段)处有一不太强的吸收外,其它吸收均与等规聚丙烯的一致。原料的全质子去偶 ^{13}C NMR谱(图1a)表明它是一种含乙烯组分的等规聚丙烯,与上述结果对应。

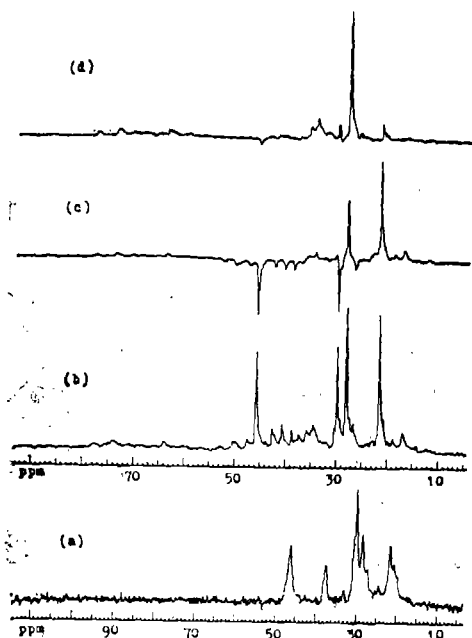


图1 原料乙丙共聚物(a)及其氯含量为28%wt的全质子去偶 ^{13}C NMR谱(b), DEPT-135(c)和DEPT-90(d)谱

Fig.1 ^{13}C NMR spectra of (a) ethylene-propylene copolymer and (b) its chlorinated product with Cl% = 28 by weight, (c) DEPT-135, and (d) DEPT-90

参照Doi等^[11]的处理方法,定出原料的乙烯/丙烯组分为29.7/70.3(mol/mol)和共聚单体在大分子链中的三元序列分布(表1)。PEP和EPE三元序列分数很少。这些结果均表明聚合物大分子链是以等规聚丙烯链段为主和部分聚乙烯链段构成的。

表1 乙丙共聚物中共聚单体的三元序列分布*

Tab.1 Triad sequence distributions of comonomers in macromolecules

序列	PPP	PPE	PEP	EPE	PEE	EEE
分布	0.34	0.28	0.07	0.07	0.10	0.15

*P—丙烯单元; E—乙烯单元

2.2 氯化产物中含Cl结构的确定

氯含量为28% wt的氯化产物的 ^{13}C NMR谱和DEPT-135、DEPT-90谱如图1所示。氯含量低于和高于这一试样的3个氯化产物的 ^{13}C NMR谱和DEPT-135谱见图2。图2a表明,在氯含量较低的情况下,反映PEP和EPE序列结构的共振峰(分别为

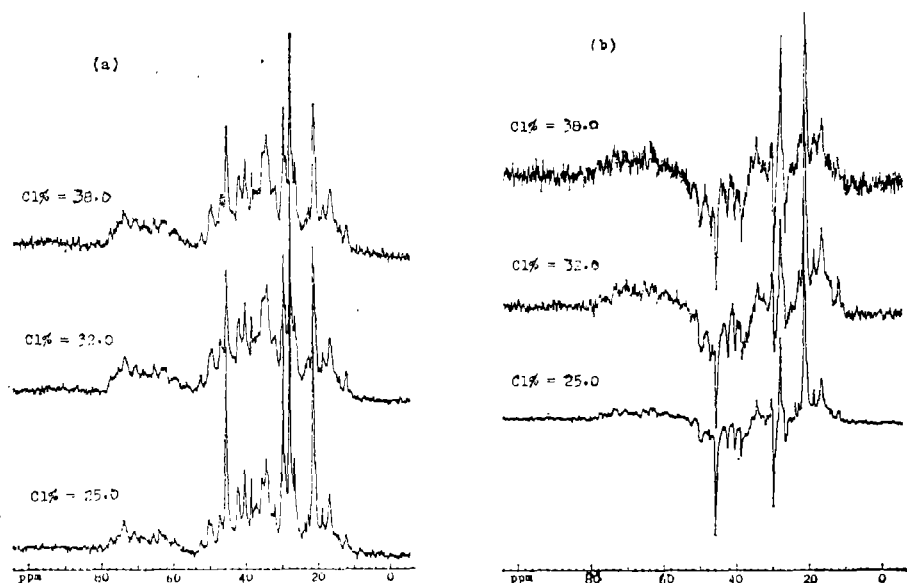


图2 不同氯含量的氯化产物的(a) ^{13}C NMR谱和(b)DEPT-135谱

Fig.2 (a) ^{13}C NMR spectra of chlorinated products with different chlorine contents and (b) DEPT-135

$S_{\text{BB}} = 24.5$ 和 $T_{\delta\delta} = 33.3\text{ppm}$)已基本消失。由于Cl原子对与它成 α 、 β 和 γ 位的C原子的化学位移均有较大影响,因此可以认为上述两种序列结构在氯含量为25% wt时各自至少有1个C原子上的H原子被Cl原子取代。另一方面,即使在较高氯含量的情况下,反映长丙烯和长乙烯序列的共振峰(丙烯序列: $\delta_{\text{CH}_3} = 21.7\text{ppm}$, $\delta_{\text{CH}_2} = 45.9\text{ppm}$, $\delta_{\text{CH}} = 28.2\text{ppm}$ 、乙烯序列: $\delta_{\text{CH}_2} = 30.0\text{ppm}$)仍然存在,说明产物还保留未被氯化的丙烯和乙烯链段(3单体单元以上)和大分子的氯化反应是不均匀的。

大分子链中某一含Cl基团的存在,除了考虑与Cl原子相连的C原子的化学位移变化外,还需考虑与该Cl原子成 β 和 γ 位的C原子的化学位移的变化。根据上述原则,预测了各种序列由于Cl的取代有关C原子的化学位移,并与 ^{13}C NMR谱和DEPT谱进行比较,确定了氯含量为28% wt的试样各种含Cl结构,见表2。EPE和PEP序列相对含量本来就很少,它们的各种可能含Cl结构虽然可以推测,但未能从谱图中分辨。PPE和PEE序列的各种可能含Cl结构,预测表明它们的有关C原子的化学位移分别相于长丙烯和长乙烯序列的情况,谱图上亦未能分辨清楚,因此在有可能存在的情况下,分别归并到丙烯序列和乙烯序列中去。因此,表2只给出聚丙烯链段和聚乙烯链段中含Cl结构。

将图2各谱和图1b、c比较,对不同氯含量的试样,各对应谱峰的相对强度虽然不同,但它们的化学位移却基本一样。当然,随着试样的氯含量增加,谱峰的分辨要差些,表明Cl原子在分子链的分布趋于复杂,

表 2 乙丙共聚物的氯化产物(Cl% = 28)的含Cl结构及有关C原子的化学位移
 Tab.2 The structures containing Cl and the chemical shifts of relative ^{13}C atoms for the chlorinated product with Cl% = 28 by weight

含Cl结构单元	δppm		DEPT谱信号		备注
	预测 ⁽⁵⁾	实测	135°	90°	
P链段^a					
—CH ₂ Cl					
$\frac{1}{000}$	50.1	50.7	-	●	
$\frac{1}{00000}$	38.2	36.0	+	+	
$\frac{1\ 0}{00000}$	41.5	40.8	-	●	
$\frac{1\ 0}{00001}$	37.1	37.6	-	●	
$\frac{1\ 1}{00000}$	37.1	37.6	-	●	
$\frac{1}{001}$	45.6	45.9	-	●	微量
$\frac{0\ 1\ 0}{00010}$	45.04	44.0	+	+	
$\frac{1\ 0}{00100}$	70.5	70.9	+	+	
$\frac{0\ 1\ 0}{10010}$	42.2	42.0	+	+	
—CHCl—					
$\frac{0\ 0}{00100}$	74.9	74.1	+	+	
$\frac{0}{01000}$	35.2	35.0	+	+	
$\frac{0\ 0}{00100}$	17.2	17.0	+	●	
$\frac{0\ 0}{10100}$	70.5	70.9	+	+	
$\frac{0\ 0}{10100}$	12.7	12.4	+	●	
$\frac{0\ 0}{10100}$	41.8	42.0	+	+	
$\frac{1\ 0}{00100}$	70.5	70.9	+	+	微量
$\frac{0\ 0}{00100}$	45.6	45.9	-	●	
$\frac{1}{00010}$	45.0	44.0	+	+	

(续表 2)

含Cl结构单元	δ ppm		DEPT谱信号		备 注
	预 测	实 测	135°	90°	
$\begin{array}{c} \\ -\text{CCl} \\ \end{array}$					
$\begin{array}{c} 0 \\ 00100 \\ - \end{array}$	68.2	68.4	●	●	
$\begin{array}{c} 0\ 0 \\ 00010 \\ - \end{array}$	52.9	52.8	-	●	
$\begin{array}{c} 0 \\ 00001 \\ - \end{array}$	25.4	26.2	+	+	
$\begin{array}{c} 0 \\ 010 \\ - \end{array}$	31.2	30.5	+	●	
$\begin{array}{c} 0\ 0 \\ 10100 \\ - \end{array}$	65.4	64.0	●	●	
$\begin{array}{c} 0\ 0 \\ 01010 \\ - \end{array}$	59.9	60.0	-	●	
$\begin{array}{c} 0 \\ 010 \\ - \end{array}$	31.2	30.5	+	●	
$\begin{array}{c} 1 \\ 00100 \\ - \end{array}$	78.2	78.0	●	●	
$\begin{array}{c} 1 \\ 010 \\ - \end{array}$	59.6	60.0	-	●	
$\begin{array}{c} 0\ 1\ 0 \\ 0001000 \\ - \end{array}$	48.5	49.5	-	●	
E链段b					
$\begin{array}{c} 00100 \\ - \end{array}$	63.5	63.3	+	+	
$\begin{array}{c} 0001000 \\ - \end{array}$	38.4	38.8	-	●	
$\begin{array}{c} 1000 \\ - \end{array}$	27.3	26.8	-	●	
$\begin{array}{c} 10100 \\ - \end{array}$	60.8	60.0	+	+	
$\begin{array}{c} 01010 \\ - \end{array}$	46.8	47.7	-	●	
$\begin{array}{c} 10000 \\ - \end{array}$	27.3	26.8	-	●	

a. 按Pinther^[6]等的氯化增量经验值中氯化无规聚丙烯数据预测b. 按Pinther^[6]等的氯化增量经验值中氯化聚乙烯数据预测0 表示不含Cl的 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}$ ，1表示含有1个Cl的 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}$ ，

0和1表示被预测的C原子； ●表示无信号

2.3 乙丙共聚物中各基团的氯化活性比较

从表2和图1、2可以看到,除 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中的C原子共振峰($\delta = 50.7\text{ppm}$)在谱图中有较好的分辨外,其它与Cl原子相连的C原子的共振峰的分辨都较差,不宜于作定量计算。为了比较共聚物链中各基团的氯化活性,本文选择了能够反映各含Cl基团且在谱图中分辨较为清楚的峰作定量计算,见表3。根据表3各峰的积分强度(面积)和计算方法,得到聚丙烯链段和聚乙烯链段含Cl基团的相对含量列于表4。结果表明:虽然聚乙烯链段中 $-\text{CHCl}-$ 基团的相对含量随产物的氯含量增加而降低,但因乙烯组分在大分子链中含量较少,其链段的氯化度仍比聚丙烯链段高得多。这可能是因为大分子链中

表3 用于定量计算的共振峰及计算方法

Tab.3 Resonance peaks used for quantitative calculation and methods for calculation

含Cl基团	峰位置(δppm)	计算方法
P链段		
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	50.7, 40.8	$\frac{1}{2} (I_{50.7} + \frac{1}{2} I_{40.8}) *$
$-\text{CHCl}-$	17.0, 12~14.3, 44.0	$\frac{1}{2} I_{17.0} + 2I_{12\sim 14.3} + I_{44.0}$
$-\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}\text{Cl}$	52.8, 49.7	$\frac{1}{2} I_{52.8} + \frac{1}{2} I_{49.7}$
E链段		
$-\text{CHCl}-$	38.8, 47.7	$\frac{1}{2} I_{38.8} + I_{47.7}$

* $\delta = 50.7$ 和 40.8ppm 的峰都可用于计算 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的含量,这里取它们的平均值,以减少误差

表4 聚丙烯链段和聚乙烯链段中含Cl基团的相对含量和氯化度

Tab.4 The relative contents and chlorination degrees for polypropylene and polyethylene segments containing Cl groups

试样 Cl%(wt)	平均 氯化度 ^a	氯化度 ^b		
		聚丙烯链段(%) ($-\text{CH}_2\text{Cl} + -\text{CHCl}- + -\overset{ }{\underset{ }{\text{C}}}\text{Cl}$)	聚乙烯链段(%) ($-\text{CHCl}-$)	聚丙烯链段 聚乙烯链段
25.0	0.065	56.8	43.2	0.047
28.0	0.077	63.9	36.1	0.063
32.0	0.092	65.6	34.4	0.077
38.0	0.119	68.3	31.7	0.104

a. 根据原料的组成计算的被Cl原子取代的H原子数占总H原子数的分数

b. 根据原料的组成、含Cl基团的相对含量和产物氯含量计算的各链段中被Cl原子取代的H原子数占各自链段的总H原子数的分数

聚乙烯链段比较柔顺, 活动性较等规的聚丙烯链段大, 因而较易被氯化。随着氯化程度的增大, 等规的聚丙烯链段的有序性逐渐被破坏, 链段的柔顺性和活动性逐渐增大, 氯化反应也逐渐变得较为容易, 从而使聚丙烯链段总的含Cl基团的相对含量随产物氯含量增加而增加。

表5是聚丙烯链段中各含Cl基团的相对含量和氯化度数据。不同氯含量的几种氯化产物均表明—CHCl—含量最大, 而—CH₂Cl和 >CCl 含量大致相同。但以平均每个H原子被Cl取代的几率作为各C—H键的氯化活性, 则叔H的氯化活性要比伯H高, 即氯化活性的顺序为R(CH₂)>R(CH)>R(CH₃)。这与李东生等^[4]对无规聚丙烯氯化的研究结果R(CH)>R(CH₂)>R(CH₃)不同而与Park等^[6]和Mitani等^[7]对等规聚丙烯氯化的研究结果一致。

表5 聚丙烯链段中含Cl基团的相对含量和氯化度

Tab.5 The relative content and chlorination degree for polypropylene segments containing Cl groups

试样 Cl%(wt)	相对含量(mol%)			氯化度*		
	—CH ₂ Cl	—CHCl	>CCl	—CH ₃	—CH ₂ —	>CH
25.0	12.1	72.9	15.0	0.011	0.104	0.043
28.0	21.7	58.5	19.8	0.027	0.111	0.075
32.0	15.6	70.5	13.9	0.024	0.163	0.064
38.0	18.3	63.4	18.3	0.038	0.198	0.114

●各基团中被Cl原子取代的H原子数占各自基团的H原子数的分数

参 考 文 献

- (苏)A A 顿佐夫, Г Я 洛佐维克, С И 诺维茨卡亚著. 丁振威, 齐一平译. 氯化聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1983
- 李伟生, 施良和, 沈德音. 见: 中国化学会高分子委员会筹备委员会, 全国高分子学术论文报告会预印集. 武汉, 1987: 646
- Kazuyuki Sakai, Hiroki Sobue. J Appl Polym Sci, 1972; 16:2657
- 李伟生, 施良和, 沈德音. 高分子学报, 1989, (3): 291
- Pinther P, Keller F, Hartmann M. Acta Polym, 1980; 31: 299
- Park I H, Jung J C. Polymer(Korea), 1986; 10:(a)52; (b)227
- Mitani K, Ogata T, Iwasaki M. J Polym Sci. Polym Chem Ed, 1974; 12:1653
- Doddrell D M, Pegg D T, Bendall M R. J Magn Reson, 1982; 48: 323
- 廖凯荣, 陈学信, 林尚安等. 中山大学学报(自然科学版), 1990; 29(4): 44
- Yoshiharu Doi, Rikuo Ohnishi, Kazuo Soga. Makromol Chem. Rapid Commun, 1984,(4): 169

Studies on the Chlorination Activity of Ethylene-Propylene Copolymer and Structure of the Chlorinated Products

Liao Kairong* Zhong Shizhou

Abstract

^{13}C NMR and DEPT ^{13}C NMR techniques were used to study the chlorination activity of a ethylene-propylene copolymer and the structure of its chlorinated products. The ethylene-propylene copolymer is composed of 30% mole of ethylene component and in which the polypropylene segments are isotactic. The chlorinated products were obtained by chlorination of the copolymer in CCl_4 and at high temperature and azobisisobutyronitrile was used as the initiator. The results show that within the range of chlorine content studied here ($\leq 38\%$ by weight), the chlorination activity of the polyethylene segments in the copolymer chains is higher than that of the polypropylene segments. However, with increasing of the chlorine content of the chlorinated products, the chlorination activity of the polypropylene segments increases. The chlorination activity of the hydrogen atoms on the structural units of the polypropylene segments is in the order of $\text{R}(\text{CH}_2) > \text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3)$,

Keywords ethylene-propylene copolymer, isotactic polypropylene, chlorination activity, ^{13}C NMR, DEPT

*Institute of Polymer Science