

氯化聚丁烯的结构与热分解性质

廖凯荣 陈学信 林尚安 钟世舟

(高分子研究所) (测试中心)

摘要

用无畸变极化转移增强¹³C NMR方法和红外光谱研究了氯原子在氯化聚丁烯-1分子中的分布,结果表明,聚丁烯-1分子链各结构单元的氯化活性是 $\text{CH}_3 > \text{CH}_2$ (支链) $> \text{CH}_2$ (主链) $> \text{CH}$,文中还用TG/DTG研究了氯化聚丁烯-1的热分解性质,指出氯化聚丁烯-1的热稳定性比氯化乙丙共聚物好是因为前者分子链中叔碳-氯结构数目很少。

关键词 氯化聚丁烯-1, 结构, 热分解, 无畸变极化转移增强¹³C NMR

聚丁烯-1(PB)氯化后,分子极性和内聚力增大,溶解性能改善,成膜质量好,是制造涂料和粘合剂的优良材料。氯化聚丁烯-1(CPB)也可与烯类单体如苯乙烯、丙烯腈和丙烯酸酯等接枝共聚,开发出新的产品。

关于CPB的结构,Г.М.Ронкин等^[1]用红外光谱研究发现,PB在溶液氯化时,氯化反应主要发生在甲基和主链上的亚甲基上,乙基支链的亚甲基和甲川基的氯化机率很小,尤以后者为甚。Г.М.Ронкин后来用质谱研究亦得相同的结果^[2],并发现同一甲基碳上连有2个Cl原子的裂解碎片,但是,由于红外光谱用于定量分析的吸收谱带交迭严重,一些谱带的归属又未肯定,因而由此得到的结果不足以作定量解释;而文献^[2]也没有给出有关Cl原子在大分子链分布的定量数据。另一方面,关于CPB的热分解性质的研究^[2]尚少。为了深入了解CPB结构与性质的关系,本文用无畸变极化增强(DEPT)¹³C NMR方法^[3]和红外光谱研究了CPB的结构,并用TG/DTG研究了CPB的热分解性质。

1 实验部分

1.1 CPB的制备

采用溶液氯化法。溶剂为CCl₄,温度60℃,可见光照射。氯化装置参看文献^[4]。PB是用本所研制的负载型钛系催化剂进行丁烯-1配位聚合而得,等规度约为50%, $[\eta] = 1.85 \sim 1.88$ (十氢化萘,135℃)。氯化溶液浓度为4%(w/v),氯化产物溶液用稀碱液中和,用水洗至中性后,于沸水中析出。产物于60℃真空干燥。氯含量用氧瓶燃烧法^[5]测定。

本文1989年6月16日收到

* 国家自然科学基金、中山大学科学基金资助项目

1.2 CPB结构与热分解性质的测定

1.2.1 ¹³C NMR谱 用FX-90Q NMR仪(JEOL公司)测定,共振频率22.49 MHz。测定条件为:全质子去偶谱:脉冲宽度3 μs(翻转角14°),脉冲延迟时间2ms,取样时间1.024s,谱宽4000Hz,频率偏置42.8kHz,8k双精度数据点,收集信号23050次。样品管直径10mm,溶剂为邻二氯苯,样品浓度25%,测定温度100°C,Pyridine-d₆作内锁,邻二氯苯的130.5ppm峰作参考;DEPT谱:¹H通道可变角为135°,收集信号21600次,其余条件同前。

1.2.2 红外光谱 仪器为5MX FTIR(Nicolet公司)。样品用甲苯溶解后制成薄膜,于60°C真空除去溶剂后供测定。

1.2.3 TG/DTG谱 用Perkin-Elmer TGS-2热重分析仪测定,仪器配有ZST-1热分析仪微机数据站(中山大学测试中心研制)。TG/DTG曲线以及温度T对应的失重率(W%)和失重速度($-\frac{dw}{dt}$ %)全部由计算机给出。测定条件:升温速率10°C/min。空气流速40ml/min。

2 结果与讨论

2.1 Cl原子在CPB分子链的分布

2.1.1 ¹³C NMR结果 图1是氯含量为34.1%的CPB样品的¹³C NMR谱。在前述的DEPT谱条

件下,DEPT谱中的正峰是 —CH (甲川基)和 —CH_3 (甲基)中C原子的共振吸收,负峰是 >CH_2

(亚甲基)C原子的共振吸收。PB中的甲基、亚甲基和甲川基的1个H被Cl原子取代后,分别成为亚甲基、甲川基和季碳原子。季碳原子在DEPT谱中不出现共振峰,而只在通常的全质子去偶谱中有峰。由于Cl原子的强电负性,对与其成 α 、 β 和 γ 位的C原子的化学位移(δ)有较大的影响,分别约为+31、+10和-5ppm^[6]。Cl原子对与其成 δ 位的C原子的 δ 值也有影响,但很小(约-0.5ppm),可以忽略不计。根据这些经验值并与PB的¹³C NMR全质子去偶谱(图1c)比较,推知该CPB试样结构如下:

① 不含(或在检测极限外) —C—Cl (叔碳-氯)结构。该结构是Cl原子取代PB

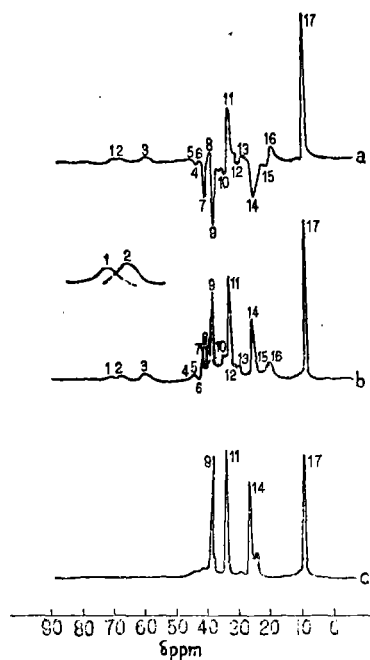


图1 CPB(Cl%=34.1)和PB的¹³C NMR谱
Fig.1 ¹³C NMR spectra of CPB(Cl%=34.1) and PB
a.CPB DEPT谱, b.CPB全质子去偶谱, c.PB全质子去偶谱

中叔C上H原子的结果。分子中有该结构时,在 ^{13}C NMR谱(包括DEPT谱)中的6.7 ppm处应出现与该基团中的Cl原子成 γ 位的甲基C的共振峰。由于该Cl原子的影响,与其成 α 和 β 位的C原子在相应的位置上[分别为65.8 ($-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-$), 32.0 (CH_2 , 支链)和50.0(CH_2 , 主链)ppm]也未发现有共振峰。

② 存在 $-\text{CH}_2-\text{Cl}$ (伯碳-氯)基团,这是Cl原子取代甲基1个H原子的结果。按推算该基团C的 δ 值为42.7ppm,在DEPT谱为负峰。实验结果与推测完全一致,见图1中的峰7。

③ 存在 $-\text{CHCl}_2$ 基团。其特征是在69.5ppm宽峰的低场部分有一肩峰,该峰在DEPT谱是正峰(峰1)。它是 $-\text{CHCl}_2$ 中C原子的共振峰,按推算该C原子的共振峰应为72.7ppm,与实测接近。与此同时,在46ppm处有一共振峰(峰4),该峰在DEPT谱为负峰,它是乙基支链上的端基两个Cl原子对与其成 β 位的 $-\text{CH}_2-$ 碳原子的 δ 的影响的结果(按推算应在约47ppm处)。与该基团的两个Cl原子成 γ 位的叔C原子的 δ 值在24.8ppm左右,在DEPT谱为正峰(峰16),但该峰与该处附近的其它共振峰(见下)交迭,未能分辨。

④ 存在 $\text{>CH}-\text{Cl}$ (仲碳-氯)基团。在全质子去偶谱中的61.1(峰3)和69.5(峰2)ppm两个峰,在DEPT谱上均为正峰,应分别归属为乙基支链和主链的 >CHCl ,中的C的共振吸收,实测与计算(分别为58~59和71ppm)较为接近。

表1列出了各种氯取代位置及有关C原子的 δ 值。这些结果是在CPB中每个单体链节单元所含Cl原子数为0或1($\text{Cl}\% \leq 39.2$),但允许甲基可能含2个Cl原子的前提下计算的。氯含量较高的CPB,由于Cl原子分布的多样性而使谱图变得难以分辨。根据峰1、2、3和7的积分强度,计算了2个CPB试样的 $-\text{CHCl}_2$ 、 $-\text{CHCl}$ (主链)、 $-\text{CHCl}$ (支链)和 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 的相对比例,结果见表2。由于峰1和峰2互有交迭,它们的积分强度是先如图1b所示计算出各自峰面积后,再按它们的相对比例从两峰的总积分强度求得的。氯含量为42.8%的CPB试样,平均每个单体链节含Cl原子略多于1个,它的 ^{13}C NMR谱的各峰位置与图1所示的CPB谱并无差异,但各峰的相对强度有变化。

表1 Cl原子的位置和有关C原子的 δ 值
Tab.1 Positions of Cl atoms and δ values of the corresponding C atoms

取代位置	C原子标号	δ (ppm)		DEPT谱信号	峰号
		计算	实测		
$-\text{C}(\text{C}_3-\text{C}_4)_2$	1	42.7	42.7	-	7
C_2	2	37.0	36.1	-	10
C_1-Cl	3	29.8	31.3	+	13
	4	40.0	40.0	-	9

(续上表)

$\begin{array}{c} -C-(C_3-C_4)_n \\ \\ C_2 \\ \\ Cl-C_1-Cl \end{array}$	1	72.7	71.6	+	1
	2	47.0	46.0	-	4
	3	24.8	23.0	+	16
	4	40.0	40.0	-	9
$\begin{array}{c} -C-(C_3-C_4)_n \\ \\ C_2-Cl \\ \\ C_1 \end{array}$	1	20.7	21.9	+	16
	2	58~59	61.1	+	3
	3	44.8	46.3	+	4, 5, 6
	4	35.0	35.9	-	10
$\begin{array}{c} Cl \\ \\ -C-(C_3-C_4)_n \\ \\ C_2 \\ \\ C_1 \end{array}$	1	10.7	10.7	+	17
	2	22.0	23.3	-	15
	3	44.8	46.3	+	4, 5, 6
	4	71.0	69.5	+	2
$\begin{array}{c} Cl \\ \\ -C-(C_3-C_4)_n \\ \\ C_2 \\ \\ C_1-Cl \end{array}$	1	42.7	42.7	-	7
	2	32.5	32.6	-	12
	3	39.8	40.7	+	8
	4	35.0	36.1	-	10

表2 ^{13}C NMR测得CPB中各种含氯基团的相对比例

Tab.2 The relative ratios of various groups containing Cl in CPB measured by ^{13}C NMR

CPB	Cl%	-CHCl ₂	-CH ₂ Cl	-CHCl(支链)	-CHCl(主链)
	34.1	1.00	3.86	4.42	2.70
	42.8	1.00	6.11	6.11	3.89

表2结果表明PB各结构单元的氯化活性是按 $CH_3 > CH_2$ (支链) $> CH_2$ (主链) $> CH$ 顺序排列的。叔碳H被Cl取代的机率最小,可能是在溶液状态下受到乙基支链及两侧主链的空间屏蔽所致。相反,由于乙基支链的活动性较大,且H较多,使得其中的亚甲基与甲基都显示出较大的氯化活性。

2.1.2 红外光谱分析 从CPB的红外光谱(图2)可以看到,在反映 $\begin{array}{c} \diagup \\ C-Cl \\ \diagdown \end{array}$ (叔碳-氯)键的特征吸收 580 cm^{-1} 附近的吸收谱带(峰6,7)分辨很差,相对强度很弱,且几乎不随氯含量而变。由于PB本身在这一位置附近也有强度相近的吸收,因此可以认为CPB大分子中即使有叔碳-氯结构,其含量也是很少的。但是,反映伯碳-氯键

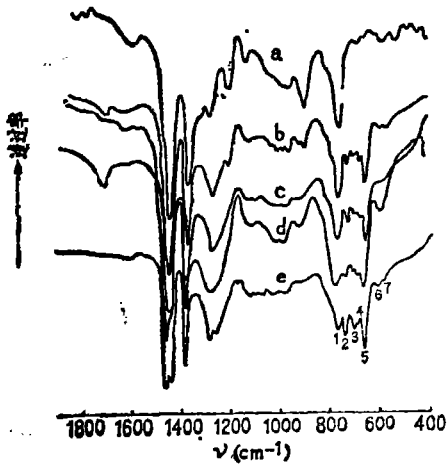


图2 CPB和PB的红外光谱

Fig.2 IR spectra of CPB and PB
Cl%, a. PB, b. 20.1, c. 23.6,
d. 34.1, e. 42.8

两谱带分别归属为支链和主链的仲碳氯键的反式构象的伸展振动较为合理, 虽然各种碳-氯键的吸收出现相互交迭, 上述分析结果仍能较好地说明 Cl 原子的分布情况。

2.2 CPB 的热稳定性

典型的CPB的TG/DTG曲线如图3所示。表3列出了从TG/DTG曲线测得的CPB开始失重温度 T_{st} 、在第一失重区(约在180~340°C区间)的 $W\%$ 和最大失重速率对应的温度 T_{max} 。结果表明, 虽然CPB的 T_{max} 比氯化乙丙共聚物(CEP)^[8]低约10~15°C, 但它的 T_{st} 要比CEP高出约20°C, 说明CPB的热稳定性要比CEP的好。表3数据还表明, 第一失重区的失重主要是脱HCl引起的。TG结果与理论值有偏差, 可能在该失重区温度下, 在脱HCl的同时, 还有部分大分子断裂分解反应。

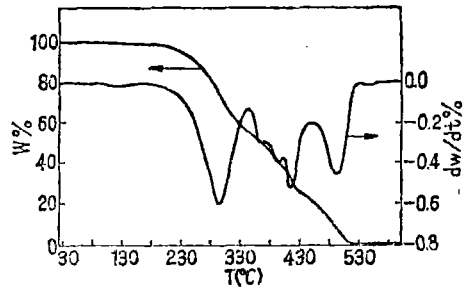


图3 CPB(Cl%=34.1)的TG/DTG曲线
Fig.3 The TG/DTG curves of CPB
(Cl%=34.1)

表3 CPB在第一失重区的 $W\%$ 、 T_{st} 、 T_{max} 和有关动力学数据

Tab.3 The $W\%$ of CPB in the first weight-lost region, T_{st} , T_{max} , and the data of decomposition kinetics

CPB Cl%	$W\%$		偏差%	T_{st} °C	T_{max} °C	ΔE kJ/mol	n
	实验	理论*					
26.9	28.2	27.7	0.5	179	299	97.4	1.55
28.6	34.1	29.4	4.7	188	286	99.9	1.69
34.1	41.4	35.1	6.3	191	294	104.5	1.64
42.8	38.7	44.0	-5.3	183	305	110.4	1.67

*按脱HCl计算

伸展振动的峰2 (733~736 cm^{-1})和峰5 (656 cm^{-1})^[1]的相对强度很大, 且随氯含量增加而增加, 说明分子中伯碳-氯结构含量较其它含氯基团的多。同时连有两个Cl原子的伯碳-氯键的伸展振动吸收应向高波数移动, 但这里没有观察到, 可能淹没于峰1 (767 cm^{-1})和峰2之中。文献[1]把595 cm^{-1} 谱带归属为乙基支链的C-Cl(仲碳-氯键)的旁式构象的伸展振动, 这是值得商榷的, 因为一般的仲碳-氯键旁式构象的伸展振动吸收出现在610~620 cm^{-1} , 其反式构象的伸展振动吸收更在680~700 cm^{-1} 高波数范围^[7]。表1中¹³C NMR分析表明CPB中乙基支链的仲碳-氯结构的相对含量较高, 因此把680 cm^{-1} (峰4)和705 cm^{-1} (峰3)

用 Freeman-Carroll法^[9]对CPB在第一失重区脱HCl反应进行了动力学处理,结果见图4.可见不同氯含量的CPB均有较好的 $[\Delta \ln(-dw/dt)]/\Delta \ln w \sim \Delta \frac{1}{T}/\Delta \ln w$ 线性关系.用最小二乘法求得的各样品脱HCl表观活化能 ΔE 和表观反应级数 n 列于表3.如图5所示,在相同氯含量时,CPB的 ΔE 比CEP^[8]的大,说明CPB有较好的热稳定性,这与前述CPB有较高的 T_{st} 是一致的.

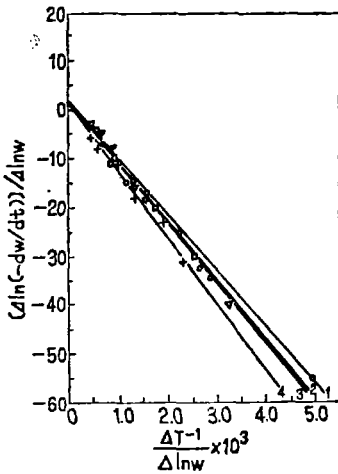


图4 CPB脱HCl动力学分析

Fig.4 The kinetic plots of dehydrochlorination for CPB

Cl%: 1. 26.9, 2. 28.6, 3. 34.1, 4. 42.8

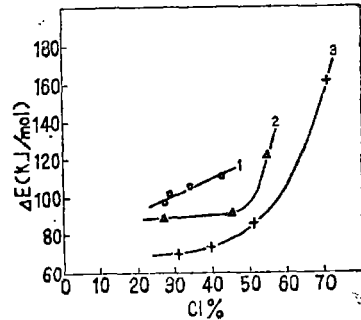


图5 CPB和CEP脱HCl表观活化能的比较

Fig.5 Comparison of the apparent activation energies of dehydrochlorination for CPB and CEP

1. CPB, 2. CEP(E:P = 1:1),

3. CEP(E:P = 2:1)

文献上关于氯化聚烯烃的热稳定性的研究^[10]指出,叔碳-氯结构是较不稳定的,受热时容易与邻近的氢结合而成HCl释出.由于CPB分子中叔碳-氯结构数目远比CEP的少,因而它的热稳定性比CEP的好.

参 考 文 献

- [1] Ронкин Г М et al., Високомо. Соел., Т.А17(1975), 6, 1263
- [2] Ронкин Г М, Лпаст. Маэсы, 1983, 12, 26
- [3] Doddrell D M et al., *J. Magn. Reson.*, 48(1982), 323
- [4] 廖爱德, 合成树脂和塑料, 1986, 4, 1
- [5] 陈耀祖, 有机分析, 高等教育出版社, 1981, 160
- [6] 易大年等编著, 核磁共振波谱——在药物分析中的应用, 上海科技出版社, 1985, 312
- [7] 董庆年编, 红外光谱法, 石油化学工业出版社, 1977, 182
- [8] 廖凯荣等, 高等学校化学学报, 11(1990), 1207
- [9] Freeman E S et al., *J. Phys. Chem.*, 62 (1958), 394
- [10] (苏) А.А.顿佐夫等著(丁振威等译), 氯化聚合物, 化学工业出版社, 1983, p.29

Structure and Thermal Decomposition Properties of Chlorinated Poly (butylene-1)

Liao Kairong* Chen Xuexin Lin Shangan Zhong Shizhou

Abstract

The distribution of Cl atoms in chlorinated poly(butylene-1)(CPB) was investigated by means of ^{13}C NMR of distortionless enhancement by polarization transfer (DEPT) and IR. The results show that the chlorination activity of the structural units in poly(butylene-1) is in the order of $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2(\text{branched}) > -\text{CH}_2(\text{backbone}) > \text{CH}$. Owing to the very small number of tertiary chlorines ($-\text{CCl}$) in molecules, the CPB is better in thermal stability than the chlorinated ethylene-propylene copolymers.

Keywords chlorinated poly (butylene-1), structure, thermal stability, ^{13}C NMR of distortionless enhancement by polarization transfer

· 简 讯 ·

《化学论文集》(2)出版

中山大学学报(自然科学)论丛[22]《化学论文集》(2)将于1990年10月由中山大学学报编辑部编辑出版。该期为高分子和有机化学专辑,收集论文共20多篇。内容包括高分子光化学,高分子结构与性质的研究,中国软珊瑚、海藻、柚皮和蛇蜕化学成分的研究,抗肿瘤药物的合成,有机合成和有机金属络合物的合成和结构研究等,欲订者请与中山大学化学系或高分子研究所联系。

(廖凯荣)