

^{13}C 核磁共振研究氯化无规聚丙烯的结构*

李伟生 施良和 沈德言

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

用核磁共振方法 (^{13}C -NMR) 研究了一系列氯化无规聚丙烯的结构. 在 0—52.84% (wt) 的氯化度范围内, 主要为单氯取代, 二氯取代很少. 伯、仲、叔三种氢的相对氯化活性为 $\text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_2) > \text{R}(\text{CH}_3)$, 并且表明氯化反应比较均匀地发生在无规聚丙烯分子链上. 影响聚丙烯氯化反应的结构因素主要为 C—H 键的离解能, 大分子自由基稳定性和大分子链构型等.

关键词 无规聚丙烯、氯化、核磁共振

无规聚丙烯, 作为丙烯定向聚合的副产物, 经过氯化改性后, 可望得到更广泛的应用.

聚丙烯氯化产物中, 由于存在 $-\text{CCl}$ 、 $-\text{CCl}_2$ 等不带质子的基团, 因而用 ^1H -NMR 表征其结构较困难, 尤其在氯化度较高时更是如此. 同时, 由于 ^{13}C -NMR 谱比 ^1H -NMR 有更宽的化学位移范围, 也可以得到较好的分辨率.

Keller^[1-3] 和 Park^[4] 曾用 ^{13}C -NMR 分别研究过聚丙烯的氯化产物, 并经简化处理进行定量分析. 在他们工作的基础上, 我们用 ^{13}C -NMR 研究表征了溶液氯化法得到的氯化无规聚丙烯 (APP) 的结构, 求得了各种基团的浓度和无规聚丙烯中伯、仲、叔三种氢原子的相对反应活性, 并讨论了影响反应活性的诸因素.

实 验 部 分

聚合物制备

无规聚丙烯原料为北京向阳化工厂聚丙烯副产物, 于 40℃ 用四氯化碳溶解抽提 24 小时, 过滤除去不溶的有规部分, 溶液浓度约 2% (W/V). 恒温 40℃ 通氯气辅以日光灯催化氯化, 通过反应时间控制氯化度. 反应产物经甲醇沉淀、干燥后, 经元素分析确定氯化度.

核磁共振

^{13}C -NMR 实验在 JEOL FT-100MHz 核磁共振仪上完成. 实验温度 80℃, 溶剂为氘代邻二氯苯, 兼作内标 ($\delta_{\text{max}} = 132.070\text{ppm}$, 相对于 TMS), 浓度 25—45% (W/V) (保持碳核浓度基本相同). 10mm 样品管, 质子噪声去偶, 脉冲延迟时间 2.5 秒, 谱宽 6000Hz, 累加 3000—6000 次.

* 1987 年 6 月 16 日收到; 本工作系国家自然科学基金资助项目.

结 果 与 讨 论

1. 氯化聚丙烯的 ^{13}C 化学位移

无规聚丙烯 (APP) 及其三种氯化产物 (CAPP) 的 ^{13}C -NMR 谱如图 1 所示. APP 谱图中, CH_3 、 CH_2 和 CH 各种碳的化学位移列于表 1. 各共振峰的裂分是分子链构型不同造成的^[5].

氯代基团中 ^{13}C 的位移出现在较高的位置. 而且, α 、 β 、 γ 等不同取代位置对 ^{13}C 化学位移的贡献有一定规律^[6,7]. 因此, 当已知 APP 中 ^{13}C 的基础化学位移和各位置的氯代增量后, 便可预测氯化聚丙烯中某碳的化学位移^[7]:

$$\delta = \delta_0 + \sum_i N_i \cdot \Delta\delta_i + S \quad (1)$$

$$i = \alpha, \beta, \gamma$$

其中 δ_0 为母体 APP 中对应碳的 ^{13}C 化学位移基值. n_i 为相对被观察碳第 i 位置上的氯代数目. $\Delta\delta_i$ 为相对被观察碳第 i 位置上氯代的 ^{13}C 位移增量. S 为两个取代的氯原子间的联合效应项或简称修正项.

Keller 等^[1]由实验结果总结了无规聚丙烯氯代取代的部分增量值(表 2). 但计算表明, 当 α 位和 β 位同时被氯代时, 计算误差较大. 分析认为, 这时需要考虑两个取代的氯原子间的联合效应^[7]. 为此, 我们依据文献[1]的化学位移值和取代增重量, 反推了修正项, 结果列于表 3. 其它情况的修正项 S 可视为零.

仅考虑 α 、 β 和 γ 三种取代位置的影响, 将表

2、3 的数值应用于(1)式, 依据我们的实验中得到的 APP 中各种碳的化学位移基值(表 1), 预测了氯化无规聚丙烯中主要结构的化学位移, 列入表 4.

考察图谱发现, 氯化度很低时, 叔氢就有明显的氯代 ($\delta = 67.1\text{ppm}$), 并且随着氯化度提高, 其共振强度不断增强. 二氯取代很少, 直到氯化度达 46.74% (wt) 时(其图谱未在图 1 中给出), 才有微弱的一 CCl_2 共振 ($\delta = 103\text{ppm}$), 并且在氯化度为 52.84% 时, 仍然很少(图 1), 这表明已反应的氯对邻近氢原子进一步被氯化有阻碍作用.

2. 定量分析

^{13}C -NMR 谱图中, 由于质子噪声去偶产生的 Overhauser 效应 (NOE), 各种碳核的自旋-晶格弛豫时间 (T_1) 不同, 使得共振强度不再与碳核的数目成正比, 从而给定量分析带来了困难.

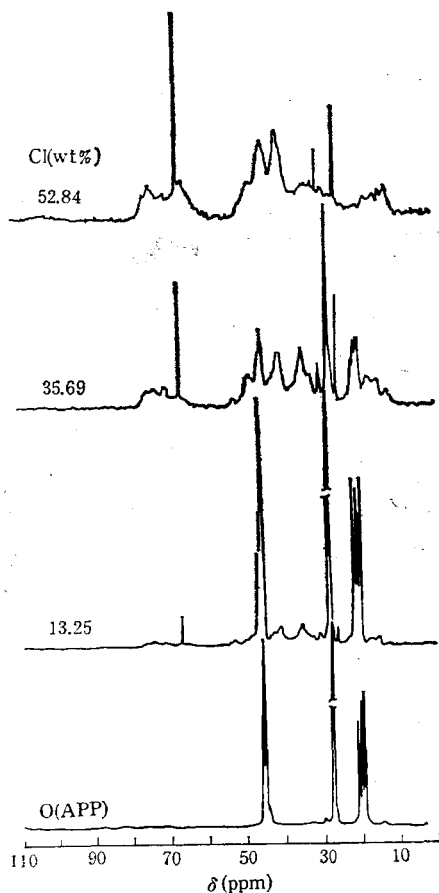


图 1 无规聚丙烯及其三种氯化产物的 ^{13}C -NMR 谱图

表 1 无规聚丙烯中碳核的化学位移 (ppm)

碳 核	主要化学位移	各峰位置	相对峰高
$-\text{CH}_3$	20.0	19.394	1.65
		19.570	2.10
		20.090	1.98
		20.272	1.90
		20.798	1.51
		21.091	1.64
$-\text{CH}-$	27.5	27.467	8.71
		27.877	1.67
$-\text{CH}_2-$	45.6	45.603	2.92
		46.247	1.78
		46.481	1.27
		46.656	1.00

表 2 聚丙烯氯代的化学位移增量^[1]

中心碳	各取代位置对应增量 (ppm)			
	α	$\alpha \times 2^*$	β	γ
$-\text{CH}_3$	28.4	56.0	9.5	-4.5
$-\text{CH}_2-$	29.0	56.5	7.0	-4.4
$-\text{CH}-$	40.0	—	6.8** 10.0***	-2.8

* α 位二取代, ** $-\text{CHCl}-$, *** $-\text{CH}_2\text{Cl}$

表 3 修正项经验值 (ppm)

考 察 碳	β	$\beta \times 2^*$	$\beta \times 3^*$
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	-7.0	—	—
$-\text{CHCl}_2$	-7.0	—	—
$-\text{CHCl}-$	-7.0	-12.0	—
$-\text{CCl}_2-$	-7.0	-14.0	—
$-\text{CCl}-$ 	-7.0	-12.0	-15.0

* 两个 β 位取代, * 三个 β 位同时有取代

Keller 等^[2]提出了一种近似方法, 引入强度校正因子来解决这一困难. Park^[4] 在其研究中也采用了这一方法, 其要点如下:

令谱图中的表观峰面积为 $A(\cdots)$, 引入校正因子 $N(\cdots)$, 使修正共振强度 $I(\cdots)$ 为:

$$I(\cdots) = A(\cdots)/N(\cdots) \quad (2)$$

表 4 各碳的主要化学位移和强度校正因子

碳 核	化学位移 (ppm)	强度校正因子
$-\dot{\text{C}}\text{H}-$	25.3/27.5/34.6	$N(\text{CH}) = 1.04$
$-\text{CCl}-$	67.1/70.7	$N(\text{CCl}) = 1.0$
$-\text{CH}_2-$	40.3/45.6/52.7	$N(\text{CH}_2) = 1.0$
$-\text{CHCl}-$	74.0	$N(\text{CHCl}) = 1.0$
$-\text{CCl}_2-$	103.0	$N(\text{CCl}_2) = 1.0$
$-\text{CH}_3$	14.1/20.0/30.0	$N(\text{CH}_3) = 0.93$
$-\text{CH}_2\text{Cl}$	48.4	$N(\text{CH}_2\text{Cl}) = 0.93$
$-\text{CHCl}_2$	76.0	$N(\text{CHCl}_2) = 0.93$

聚丙烯中三种碳的数目理论上相等,故应有:

$$I(\text{CH}_3):I(\text{CH}_2):I(\text{CH}) = 1:1:1 \quad (3)$$

令 $N(\text{CH}_2) = 1.0$, 则 $N(\text{CH}_3)$ 和 $N(\text{CH})$ 便可由 APP 谱图中求得。

根据 Keller 等^[2]对 PVC 和乙烯-氯乙烯共聚物等的研究, $N(\text{CHCl}) = N(\text{CH}_2)$; $-\text{CH}_3$ 在至少保留一个氢原子时, 强度校正因子不变, 即 $N(\text{CHCl}_2) = N(\text{CH}_2\text{Cl}) = N(\text{CH}_3)$ 。

对于 $N(\text{CCl})$, 可以利用 $=\text{CCl}$ 和 $=\text{CH}$ 浓度的互补关系 ($=\text{CCl}\% + =\text{CH}\% = 33.33$) 求得。类似地, $N(\text{CCl}_2)$ 也可由同样的方法求得。

按上述方法求得各碳的强度校正因子概括列于表 4。

将实验谱图中得到的各峰面积 $A(\cdots)$, 应用表 5 中的校正因子 $N(\cdots)$, 得到各碳的共振强度 $I(\cdots)$ 。 $I(\cdots)$ 与总强度 $I(\varepsilon)$ 的比值, 得该碳的摩尔百分数 $\alpha(\cdots)$ 。几种氯化产物的处理结果集于表 5。

表 5 不同氯化度对基团的摩尔分数

Cl(% mol)		$\alpha(\cdots)$ (mol%)							
Chem.	NMR	CH	CH ₂	CH ₃	CCl	CHCl	CCl ₂	CH ₂ Cl	CHCl ₂
0	0	33.33	33.33	33.33	0	0	0	0	0
3.01	3.76	30.62	31.45	30.70	2.69	1.86	0	2.70	0
5.95	5.78	29.60	29.81	29.60	3.68	3.68	0	3.62	0
10.81	11.22	26.14	26.54	27.37	7.39	6.38	0	6.50	0
16.95	15.82	23.02	26.30	23.99	10.80	6.81	0.47	8.59	≈ 0

定义氯化反应活性 $R(\cdots)$ 为平均每个氢原子被取代的几率。由于伯、仲、叔三种氢在聚丙烯中的数目比为 3:2:1, 因而对应的反应活性除与基团浓度有关外, 还与其中所含的氢原子数有关, 采用下面的表达式可以概括这两个因素:

$$R(\text{CH}):R(\text{CH}_2):R(\text{CH}_3) = \alpha(\text{CCl}):\frac{1}{2}[\alpha(\text{CHCl}) + 2\alpha(\text{CCl}_2)]:$$

$$\frac{1}{3} [\alpha(\text{CH}_2\text{Cl}) + 2\alpha(\text{CHCl}_2)] \quad (4)$$

表 6 列出了不同氯化度的各种氢原子的相对氯化反应活性。

从表 6 的数值可以看出,叔氢有明显较高的氯化活性。仲氢的反应活性次之,伯氢的最弱。几种氯化度产物的平均结果为 $R(\text{CH}_3):R(\text{CH}_2):R(\text{CH}) = 1.0:1.34:3.30$ 。

表 6 APP 中氢原子的相对氯化活性

Cl (%mol)	$R(\text{CH})$	$R(\text{CH}_2)$	$R(\text{CH}_3)$
3.01	2.99	1.03	1.0
5.95	3.04	1.52	1.0
10.81	3.41	1.47	1.0
16.93	3.77	1.35	1.0

但这种近似处理方法在氯化度很高时误差较大,原因是随着氯原子取代的增多,微结构数目剧增,对应共振峰的相互交盖不容忽视。

对比图 1 中氯化 APP 的 ^{13}C -NMR 谱图,发现氯化程度较低时, CH_3 、 CH_2 和 CH 各种碳核对应 APP 中的相应共振峰仍有清晰的形状,说明在较低氯化度时, CAPP 中保留有未被氯化的聚丙烯链段。

以伯碳为例,计算五单元残余 PP 链段的含量。对比同一氯化度产物中总的 CH_3 残余浓度和残余五单元 PP 链段中 CH_3 的浓度变化,绘于图 2。由图可见,随着氯化度提高,未氯化链段明显地迅速减少,在氯化度不太高时,五单元 PP 链段已不存在。这表明氯化反应是比较均匀地在分子链上发生。

3. 关于聚丙烯中氢原子氯化活性的讨论

在反应动力学处理中(另文给出),导出了无规聚丙烯氯化机理的链传递反应为:



因为 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 键比 $\text{R}-\text{H}$ 键更易于断裂,形成自由基^[8],因而反应(5)较难进行,成为速度控制步骤。显然, $\text{R}-\text{H}$ 键的键能越小,(5)式进行越快,反应活性便会越高。

叔氢的 $\text{C}-\text{H}$ 键能最低(约 85kcal/mol),仲氢的次之(约 89kcal/mol),伯氢的最高(约 95kcal/mol)^[8],因而实验结果与理论是一致的。

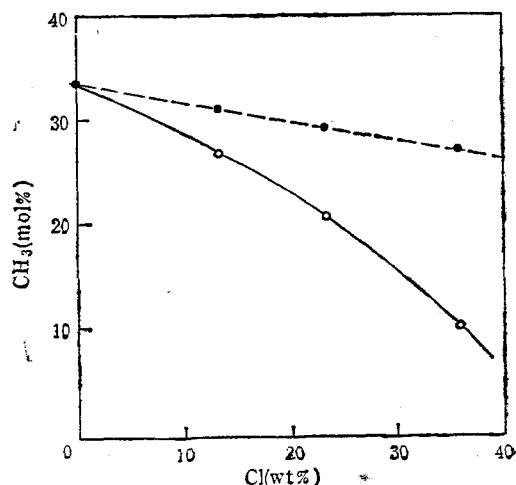


图 2 氯化度与 CH_3 浓度变化

再有,氯化产物的生成速率由(6)式表示为

$$\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = k_3[\text{Cl}_2] \cdot [\text{R}^*] \quad (7)$$

因此,大分子自由基 R^* 的浓度越高,反应速度越快。自由基的浓度一方面与上面讨论的键能有关,另一方面也依赖其稳定性。稳定性好,存活时间长,浓度便高。

根据超共轭效应原理^[8],当未成对电子分布在较多原子核上时,自由基稳定性好。因为,叔碳自由基的超共轭碳核最多,最稳定,而伯碳的稳定性最差^[8]。

理论分析也表明,聚丙烯的氯化活性应该是叔氢最大,伯氢最小。这与我们的实验结果是相一致的。

但是,文献中关于等规聚丙烯的氯化活性不服从上述顺序,而且不同研究者得出了相同的结论^[4,9,10]: $\text{R}(\text{CH}_2) > \text{R}(\text{CH}) > \text{R}(\text{CH}_3)$ 。这表明聚丙烯的氯化活性还与大分子链的构型有关。分析认为,这可能是等规聚丙烯由于 $-\text{CH}_3$ 的规整排列而削弱了 $-\text{CH}-$ 中氢的反应活性,提高了一 CH_2- 中氢的反应活性。

致谢 陈素明、黄茂开同志协助完成核磁共振实验,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Pinther, P., Keller, F. and Hartmann, M., *Acta Polymerica*, **1980**, 31(5), 299.
- [2] Keller, F., Pinther, P. and Hartmann, M., *Acta Polymerica*, **1980**, 31(7), 439.
- [3] Keller, F., Pinther, P. and Hartmann, M., *Acta Polymerica*, **1981**, 32(2), 82.
- [4] Park, I. H. and Jung, J. C., *Polymer (Korea)*, **1986**, 10(1), 52.
- [5] Levy, G. C., Lichter, R. L. and Nelson, G. L., "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" John Wiley & Sons, **1980**.
- [6] Breitmaier, E. and Voelter, W., "Carbon-13 NMR Spectroscopy", Weinheim, Verlag Chemie, **1974**.
- [7] 沈其丰、徐广智, "C-13 核磁共振及其应用", 化学工业出版社, **1986**.
- [8] Butler, G. B. and Berlin, K. D., "Fundamentals of Organic Chemistry", Ronald, **1972**.
- [9] Park, I. H. and Jung, J. C., *Polymer (Korea)*, **1986**, 10(3), 227.
- [10] Mitani, K., Ogata, T. and Iwaski, M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1974**, 12(8), 1653.
- [11] Hartmann, M. and Pinther, P., *Acta Polymerica*, **1980**, 31(2), 111.

CARBON-13 NMR STUDY OF CHLORINATED ATACTIC POLYPROPYLENE

LI Weisheng SHI Lianghe and SHEN Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance (NMR) technique is used to study the microstructure of a series of chlorinated atactic polypropylene. Results show that the chlorination occurs mainly in the way of mono-substitution up to a chlorine content of 52.84% by weight. The mean relative reactivity of three kinds of protons towards chlorination is $R(\text{CH}) > R(\text{CH}_2) > R(\text{CH}_3)$, and the chlorine atoms are distributed homogeneously in the molecular chain. It is shown that the chlorination of polypropylene could be influenced by three structure factors: C-H bond energy, stability of the macromolecular free radical and configuration of the molecular chain.

Key words Atactic polypropylene, Chlorination, Carbon-13 NMR