

固相氯化法合成氯化聚乙烯的 红外光谱研究*

余仲元 谢笔钧

(湖北省化学研究所, 武汉)

摘 要

本文研究在不同条件固相氯化聚乙烯(CPE)的红外光谱, 探讨了一步和两步氯化合成的CPE的结构差别, 着重讨论了两步氯化的CPE结构特点。从观察表征结晶结构和 $-(CH_2)_n-$ 链段氯分布的特征频率变化表明, 低温固相氯化主要发生在无定形区, 并且在CPE中形成高氯化 and 低氯化链段(或未氯化)的嵌段结构。在两步固相氯化时, 晶区受到较大程度的破坏, 氯化作用已不局限在无定形区, 其结晶结构的破坏主要同第二步氯化程度有关, 即使CPE氯含量相同, 若前后两步氯化程度不同, 结构有很大差异。

关键词 氯化聚乙烯, 红外光谱, 固相氯化, 结构, 结晶度。

氯化聚乙烯(CPE)系由聚乙烯经氯化所得。若条件和合成方法不同, 可以获得软质塑料、橡胶弹性体、塑料弹性体和硬质塑料等产品。CPE的性能因聚合物的分子量大小, 氯化程度、链结构和氯化技术不同而不同。目前有溶液法、悬浮法和固相氯化法合成CPE, 由于三种方法氯化过程中聚乙烯处于不同的相态, 导致了氯的不同取代方式, 从而影响聚合物内氯的分布和其物理性能。

关于CPE结构的研究曾有过许多报道, 但对固相氯化法合成的CPE研究尚少^[1-6]。本文采用红外光谱法研究不同条件下固相氯化法合成CPE的结构, 并对一步和两步法合成的CPE进行比较。着重对 $-CH_2-$ 平面摇摆振动的722和732 cm^{-1} 双峰以及 $-CH_2-$ 在1468 cm^{-1} 的变形振动谱带变化进行了考察。前者表征结晶结构, 后者则随着 $-CH_2-$ 链上周围氯浓度的增加而向低波数方向位移^[7]。例如:

基 团	近似谱带位置
$-CH_2CH_2CH_2-$	1468 cm^{-1}
$-CHClCH_2CH_2-$	1440 cm^{-1}
$-CHClCH_2CHCl-$	1430 cm^{-1}
$-CCl_2CH_2CHCl-$	1420 cm^{-1}
$-CCl_2CH_2CCl_2-$	1400 cm^{-1}
$-CHClCHClCHCl-$	1273 cm^{-1}

* 1984年5月16日收到; 本文曾在中国化学会1983年分子振动光谱学术讨论会上宣读。

本文主要根据 722 cm^{-1} 和 732 cm^{-1} 双峰的变化及 $-\text{CH}_2-$ 变形振动谱带的位移和强度来研究 CPE 的结晶结构和氯原子在聚合物链上的分布。

实 验 部 分

原料

聚乙烯为辽阳化工三厂生产的 GF 7750 低压聚乙烯, 熔点 $124-130^\circ\text{C}$, 密度 0.955 g/cm^3 。

合成方法

采用搅拌式低温一步固相氯化法(即 $48-93^\circ\text{C}$); 在 80°C 氯化到一定氯含量后, 再在熔点附近温度下进行第二次氯化的两步氯化法(实验装置及条件等见有关专题报道, 在此从略)。

仪器和测试

仪器为 Perkin-Elmer 580 B 型红外分光光度计; 样品制备是称取一定量 CPE 粉末进行溴化钾压片。

结 果 与 讨 论

1. 一步法低温氯化的 CPE 红外光谱

低温一步固相氯化 CPE 的红外光谱见图 1。从图 1-a 看出, $-\text{CH}_2-$ 变形振动峰 1468 cm^{-1} 因受到 $-\text{CHCl}-$ 中 Cl 的诱导效应, 使谱带向低频方向位移, 当氯含量增加时, 1478 和 1468 cm^{-1} 吸收峰逐渐减弱, 1450 和 1440 cm^{-1} 谱带逐渐增强。当氯含量增至 42.6% 时, 开始出现 1430 cm^{-1} 吸收峰, 但即使氯含量高达 51.6% , 也未发现 1420 、

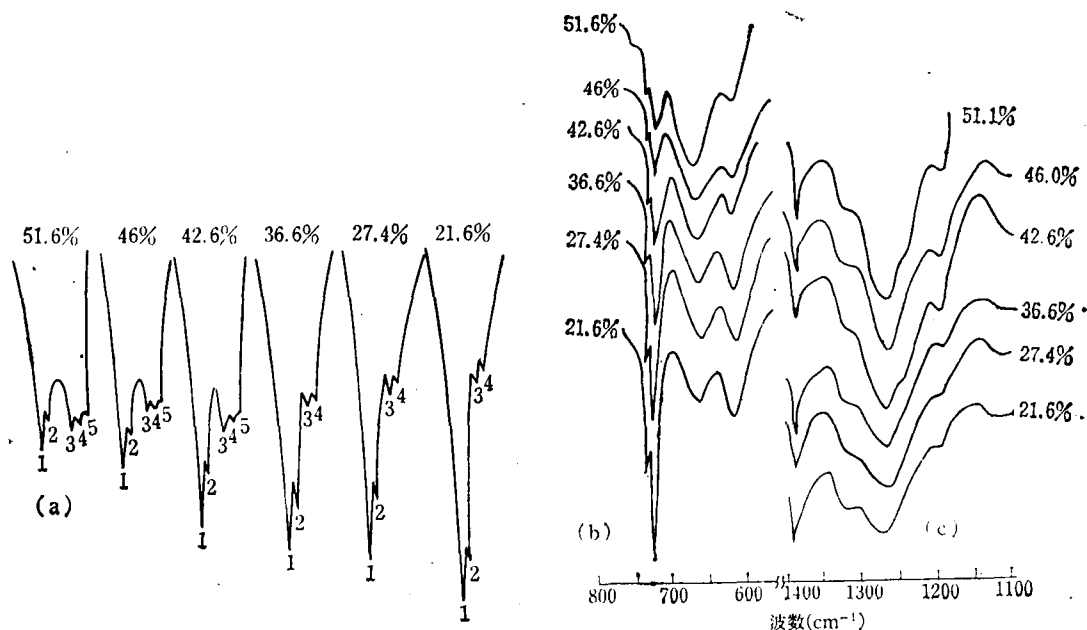


图1 一步低温固相氯化的 CPE 红外光谱图

1400 和 1060 cm^{-1} 吸收峰。表明, 一步氯化基本停留在 $-\text{CHClCH}_2\text{CHCl}-$ 阶段, 而无 $-\text{CCl}_2-$ 氯化形式。图 1-b 看出, 当含氯量为 51.6 时, 722 和 732 cm^{-1} 双峰未消失略有下降, 表明仍有晶区, 氯化作用局限在无定形区。这同 CPE 的溶剩值结果(表 1) 一致。

表 1 一步法低温固相氯化的 CPE 的溶剩值

氯化温度($^{\circ}\text{C}$)	52—76	52—82	55—82	73—93	59—81	48—86	50—91
氯含量(%)	22.1	27.4	33.1	36.6	42.6	46.0	51.1
在甲苯-丙酮(1:1) 中的溶剩值	97.0	96.1	95.0	90.1	89.9	85.9	77.9

从图 1-a 还可以看出, 在氯含量为 42.6% 时, 出现 $-\text{CHClCH}_2\text{CHCl}-$ 链段的氯分布的 1430 cm^{-1} 峰, 在这类链段中碳与氯原子数比值应为 2:1, 实际上氯含量为 42.6% 时 $\text{C}:\text{Cl} \approx 3.7:1$ 。从图 1-c 表征 $-\text{CHClCHClCHCl}-$ 结构的一 $\text{CH}-$ 吸收峰变化可看出, 当氯含量从 21.6% 增至 36.6%, 其 1270 cm^{-1} 吸收峰强度变化较小, 氯含量高达 42.6% 时, 1270 cm^{-1} 峰强度增加, 以上两点表明 CPE 中形成了高氯化链段。而 722 和 732 cm^{-1} 双峰存在, 说明结晶区中仍有未被氯化的 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 长链段。由此可见低温氯化的 CPE 系高氯化链段和低氯化链段(或未氯化)的嵌段结构。氯化作用优先和主要是在无定形区进行, 形成高氯化链段, 在晶区保留有未氯化链段, 使 CPE 中氯分布很不均匀。必须指出的是 722 和 732 cm^{-1} 双峰强度在高氯含量时有所降低, 说明在某些晶区表面及结晶有缺陷的地方有可能发生氯化作用, 但进一步氯化却很困难。从 CPE 溶剩值的变化进一步得到证明, 表 1 中氯含量为 22.1% 其溶剩值为 97%, 当氯含量高达 46.0% 时, 溶剩值则为 85.9%, 这也看出结晶度略有减小。

2. 两步法固相氯化的 CPE 红外光谱

两步法固相氯化是将聚乙烯先在低温氯化到一定程度, 然后加热到熔点温度以上使晶区熔化后再进行第二次氯化。图 2 为聚乙烯先在 80°C 氯化到 28% 氯含量后, 再加热到 140°C 氯化得到不同氯含量的 CPE 红外光谱。

从图 2-a 看到, 氯含量为 33.6% 的 CPE, 出现了 1460 cm^{-1} 吸收峰, 并仍有 1478 cm^{-1} 吸收峰。这表明仍有未被氯化的 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 链段。当氯含量为 36.6% 时, 1478 cm^{-1} 峰则完全消失, 并且图 2-b 中的 732 cm^{-1} 峰也随着消失, 同时出现表征 $-(\text{CH}_2)_n-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的 750 cm^{-1} 、 790 cm^{-1} 峰, 表明 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 的长链段不存在了。只有表征 $-\text{CHClCH}_2\text{CH}_2-$ 链段的 1460 cm^{-1} 峰和表征 $-\text{CHClCH}_2\text{CHCl}-$ 链段的 1430 cm^{-1} 峰。其中 1460 cm^{-1} 峰的强度随氯含量增加不断减弱, 说明 CPE 中已完全是无定形区, 这与图 3 中的结果相符。

将氯含量均为 36.6% 的一步和两步法固相氯化的 CPE 红外光谱进行比较, 发现两者在结构上显示很大差别, 前者表征 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 链段的 1478 和 1468 cm^{-1} 峰, 并出现 $-\text{CHClCH}_2\text{CH}_2-$ 链段较弱的 1450 和 1440 cm^{-1} 峰。且 722 和 732 cm^{-1} 双峰强度未降低, 这表明氯化基本上在无定形区进行, 晶区很难遭到破坏, 氯分布也是极不均匀的。而后的 1478 cm^{-1} 峰已消失, 并出现强度几乎相等的 1468 、 1460 、 1450 和 1440 cm^{-1} 峰。

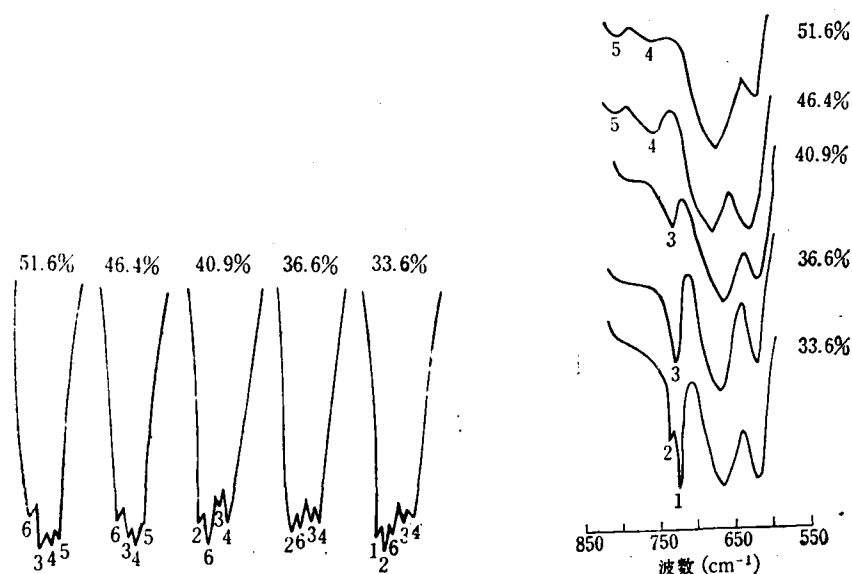


图2 两步法氯化的CPE红外光谱图

732 cm^{-1} 峰消失, 说明已无晶区。这可能是因为第二步氯化是在结晶熔化温度以上(即 140°C) 进行, 晶区熔化后也被氯化, 以致使氯的取代阻止了聚合物的重结晶。

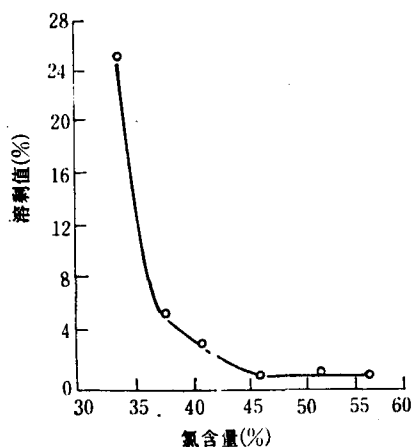


图3 两步法氯化的CPE溶解值和氯含量的关系

阻止聚合物重结晶主要与第二步氯化程度有关。如在 80°C 氯化到 28% 氯含量, 再在 140°C 氯化到 37% 氯含量的 CPE, 与在 80°C 氯化到 54.6% 氯含量, 再在 140°C 氯化到 58% 氯含量的 CPE (见图 4), 前者完全是无定形而后者却仍存有结晶。由于第二步氯化时前者氯含量的增加 (9.0%) 大于后者 (3.4%), 说明只有当聚合物原结晶区分子链上氯化到一定程度后才能阻止重结晶, 而第一步氯化程度影响不大。

两步法氯化时, 若氯化温度及氯含量相同, 仅前后两步氯化程度各不相同, 其结构上表现出差异。

图 4 为第一步在 80°C 分别氯化到 37%、49.3% 和 54.6% 的氯含量, 第二步在 140°C 氯化到 58% 的 CPE 红外光谱图。可以看出, 只有在第一步氯含量低于 49.3% 时才观察到 722 和 732 cm^{-1} 双峰及 725 cm^{-1} 单峰, 1478 cm^{-1} 峰也消失, 说明晶区全部被氯化。第二步氯化从 54.6% (Cl 含量) 到 58.8%, 氯含量增加 3.4%, 仍有明显的 722 和 732 cm^{-1} 表征结晶结构的双峰。若第二步氯化是从 49.3% 到 58%, 其氯含量增加 9.5%, 722 和 732 cm^{-1} 双峰则完全消失。同时 1478 和 1468 cm^{-1} 峰也消失, 并出现 1460 cm^{-1} 峰, 且 1450 和 1440 cm^{-1} 峰强度显著增加, 但仍未出现 1430 cm^{-1} 峰。可见第二步的氯化程度是影响结晶和氯分布的主要因素。

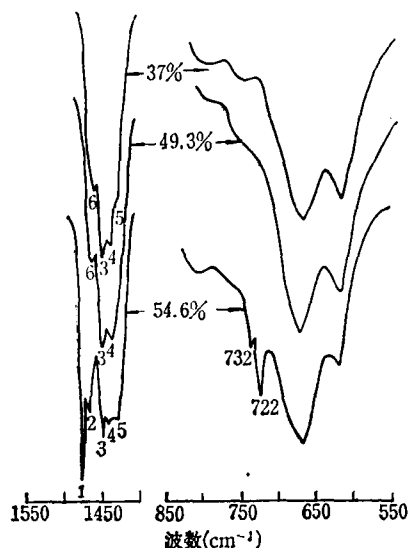


图4 两步法氯化 CPE 的红外光谱

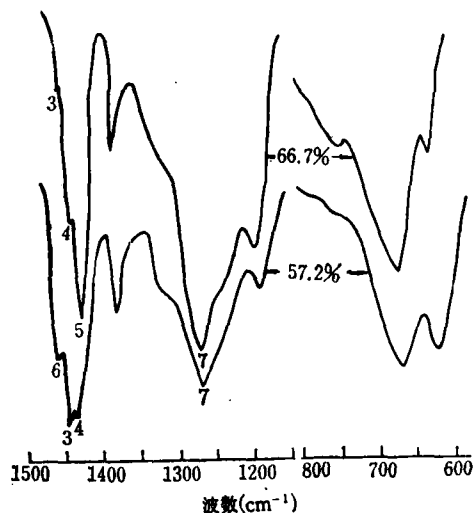


图5 两步氯化 CPE 的红外光谱

当氯化温度相同, 第一步氯化量也相同 (氯含量为 41.7%), 仅第二步氯化程度不同时 (氯含量分别为 57.2% 和 66.7%) 的结构变化见图 5, 结果表明 $-\text{CHClCH}_2\text{CHCl}-$ 链段随第二步氯化程度增加而迅速增多, 即 1430 cm^{-1} 峰强度增加, 1450 和 1440 cm^{-1} 强度迅速降低, 并且 1270 cm^{-1} 峰强也显著增加, 表明 $-\text{CHClCHClCHCl}-$ 链段也增多, 且无 722 和 732 cm^{-1} 双峰和 725 cm^{-1} 峰, 以上结果表明, 两步固相氯化时, 即使氯含量高达 66.7% 也仍未发现表征 $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CHCl}-$ 和 $-\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2-$ 链段的 1420 和 1400 cm^{-1} 峰, 表明聚乙烯在本实验的两种条件下, 其氯化作用停止在 $-\text{CHCl}-$ 阶段。

参 考 文 献

- [1] 米勒 S. A., 《乙烯及其工业衍生物》, 吴祉龙、伍治华、黄立均等译, 上册, 化学工业出版社, 北京, 1980, 503—508.
- [2] Väinö, A. Erä. and Johan, J. L., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1972, 10, 937—944.
- [3] Bikson, B., Jagur-Grodzinski, J. and Vofsi, D., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1981, 19, 23—32.
- [4] Bikson, B., Jagur-Grodzinski, J. and Vofsi, D., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1981, 19, 361—367.
- [5] Abu-Isa, I. A. and Myers, M. E. JR., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1973, 11, 225—231.
- [6] Abu-Isa, I. A., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1972, 10, 881—894.
- [7] 沈德言编著, 《红外光谱法在分子研究中的应用》, 科学出版社, 北京, 1982, 71.

STUDIES ON INFRARED SPECTROSCOPY OF CHLORINATED POLYETHYLENE (CPE) FROM SOLID-PHASE CHLORINATION

YU Zhongyuan and XIE Bijun

(Hubei Institute of Chemistry, Wuhan)

ABSTRACT

This paper reports the IR spectroscopy of CPE synthesized by solid-phase chlorination process under different conditions. We also emphatically discussed the structural characteristics of CPE, chlorinated by two steps. It was observed that the modification of a characteristic crystalline structure and chlorine distribution on $-(CH_2)_n$ -chain segments. The results showed that the solid-phase chlorination mainly occurred in amorphous regions under the lower temperature conditions, and also formed a block structure with a high and low (or non-) chlorinated chain segment in CPE. If the solid-phase chlorination was processed in two steps, the crystalline region would be destroyed with a higher degree. The chlorination process is limited any longer the amorphous region, and whether the destruction of crystalline structure is related to the degree of chlorination in the second step. Even if its chlorine contents is all the same as to CPE. But only variation with chlorination degree in two steps, therefore the structure will be significantly different.

Key words Chlorinated Polyethylene, Infrared Spectroscopy, Solid-Phase Chlorination, Structure, Crystalline