

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ХЛОРОПРЕНА

М. Е. МОВСЕСЯН и А. А. СААКЯН

Изучено изменение интенсивности линии сопряженной $C=C$ связи в спектре комбинационного рассеяния хлоропрена при полимеризации. Появление новой линии в спектре подтверждает предположение, что при полимеризации хлоропрена в блоке (без инициатора) в основном образуются молекулы полимера с конфигурацией 1,4-*транс*. Сравнение эксперимента и теории показывает, что процесс полимеризации ближе к мономолекулярной реакции.

Исследованию спектров комбинационного рассеяния хлоропрена посвящены две работы [1, 2]. В этих работах определены частоты линий комбинационного рассеяния хлоропрена и полихлоропрена. В работе [2] наблюдаются смещения частоты колебания сопряженной двойной связи по мере полимеризации мономера и появление других новых частот, отсутствующих в спектре хлоропрена. В указанных работах качественно оценено и изменение интенсивности линий в спектре комбинационного рассеяния по мере полимеризации. Например, в работе [2] отмечается уменьшение интенсивности линии сопряженной двойной связи в процессе полимеризации.

Целью настоящей работы было количественное изучение изменения интенсивности спектральной линии, относящейся к сопряженной двойной связи хлоропрена, при полимеризации.

Экспериментальная часть

Работа проведена на спектрографе ИСП-51. Для измерения интенсивности спектральных линий применялся метод фотографической фотометрии [3]. В качестве стандартного источника сплошного спектра использовался спектр люминесценции раствора сернокислого хинина.

Напряжение на лампу стабилизировалось, и режим горения контролировался амперметром класса 0,5. Спектральная линия бензола 992 см^{-1} служила линией сравнения интенсивности линий хлоропрена на разных пластинках и на разных стадиях процесса полимеризации. Для регистрации спектров использовались пластинки Инфра 720 и панхроматические „Raman Platten“ фирмы „Agfa“. Для определения частот в спектрах комбинационного рассеяния использовался спектр железа. Измерения проводились на компараторе ИЗА-2.

Полимеризация хлоропрена проводилась в самой кювете для получения спектров комбинационного рассеяния как с инициатором (перекись бензоила), так и без инициатора, при комнатной температуре и при температуре 45°C. Обычно, при полимеризации и, особенно при 45° или при наличии инициатора, когда вязкость становилась большой, появлялось один или несколько пузырей, которые делали невозможным дальнейшее измерение интенсивности линий для данного образца. Это отмечено и в работе [2]. Для одного случая полимеризации при комнатной температуре нам удалось провести процесс полимеризации достаточно глубоко, без образования пузырей.

Полученные результаты и их обсуждение

Для удобства сравнения в таблице приведены спектры комбинационного рассеяния хлоропрена, полученные другими авторами, и наши результаты. Как видно из таблицы, определенные нами частоты колебаний молекулы хлоропрена в основном совпадают с приведенными в работе [2] (см. табл.).

Таблица

Частоты линий спектра комбинационного рассеяния
хлоропрена ($см^{-1}$)

Перумова [1]	Кубота [4]	Гантмахер, и Медведев [2]	Н а ш и
3104	3113 (5в)	3109 (2)	3118 (2)
3070	3015 (6)	3018 (4)	3025 (4)
3006	—	—	—
2967	—	—	—
1620	1628 (15)	1628 (10)	1633 (10)
1574	1581 (4)	1583 (2)	—
—	1526 (1)	—	—
1468	—	—	—
1411	1417 (6)	1418 (5)	1420 (3)
—	1382 (1)	1383 (1)	1386 (0)
1334	1359 (0)	1359 (1)	1360 (0)
1279	1287 (7)	1286 (5)	1290 (3)
1206	1214 (3)	1215 (2)	1221 (1)
—	—	—	—
1006	—	—	—
—	1020 (2)	1018 (1)	1024 (0)
—	923 (2в)	921 (1)	927 (0)
—	882 (2в)	880 (1)	890 (0)
722	735 (0)	735 (0)	—
620	629 (6)	630 (6)	634 (2)
514	518 (4)	520 (3)	523 (1)
—	—	—	504 (1)
435	—	—	—
—	387 (3)	388 (2)	391 (1)
242	249 (4в)	250 (1,5)	255 (0)
—	158 (1в)	—	164 (1)

В наших спектрах тоже наблюдались линии с частотами 1582 $см^{-1}$ и 1534 $см^{-1}$, но эти линии мы не внесли в таблицу, так как полагаем, что они являются повторениями сильной комбинацион-

ной линии 1633 см^{-1} от других линий синего возбуждающего триплета.

Линия 1117 см^{-1} , очень слабая в начале полимеризации; постепенно усиливается. Эту частоту можно отнести к валентным колебаниям С—С связи в полимерной молекуле [2]; эта линия в полимере широкая и диффузная.

При полимеризации спектр хлоропрена сильно меняется. Особенно сильно ослабляется линия 1633 см^{-1} . По мере увеличения

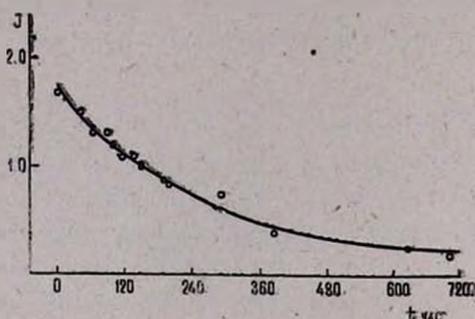


Рис. 1. Зависимость интенсивности линии 1633 см^{-1} от времени. По оси абсцисс — время в часах, а по оси ординат — относительная интенсивность линии 1633 см^{-1} .

глубины полимеризации ее ослабление продолжается и вместе с этим появляется новая линия с частотой 1660 см^{-1} , с большой вероятностью относящаяся к молекуле полимера в 1,4-*транс* конфигурации. В пользу такой интерпретации говорят следующие факты. Из литературы известно [5], что полимеризация хлоропрена в блоке без инициатора идет в основном по схеме 1,4-*транс*. Частота валентных колебаний связи С=С для *транс*-конфигурации ниже, чем для *цис*-конфигурации. Например, *транс*-дихлорэтилен имеет частоту С=С 1577 см^{-1} , а *цис*-дихлорэтилен — 1590 см^{-1} , [6]. Изучение хлоропреновых каучуков по инфракрасным спектрам поглощения показывает, что 1,4-*цис*-конфигурация соответствует частота 1653 см^{-1} , а *транс*-конфигурация — 1662 см^{-1} [7].

Образование *цис*-конфигурации в некотором количестве возможно, но соответствующая линия нами не наблюдается, по-видимому, из-за малой интенсивности.

Ход полимеризации по ослаблению интенсивности линии хлоропрена 1633 см^{-1} дает кривая, приведенная на рисунке 1. По оси абсцисс отложено время, а по оси ординат — интенсивность линии 1633 см^{-1} в относительных единицах.

Для количественного описания кинетики процесса полимеризации можно предположить два типа этого процесса.

Один тип, это когда скорость полимеризации пропорциональна квадрату числа молекул мономера

$$\frac{dn}{dt} = -an^2 \quad (\text{бимолекулярная реакция}),$$

и второй тип, когда скорость полимеризации пропорциональна числу молекул мономера

$$\frac{dn}{dt} = -an \quad (\text{мономолекулярная реакция}).$$

n — число молекул мономера в момент времени t ,
 α — коэффициент ослабления, независящий от времени.
 Для первого случая интегрирование дает

$$n = \frac{n_0}{1 + n_0 \alpha t},$$

а для второго случая

$$n = n_0 e^{-\alpha t}$$

n_0 — количество молекул мономера в момент $t = 0$.

Сравнение экспериментальных точек с этими теоретическими кривыми показывает, что они лучше согласуются с функцией типа $n = n_0 e^{-\alpha t}$. Таким образом, процесс полимеризации ближе к мономолекулярной реакции.

Ослабление интенсивности линии 1633 см^{-1} , появление и усиление линии 1660 см^{-1} наблюдается и авторами работы [2]. Нами наблюдается еще и следующее явление. Дальнейшая полимеризация приводит к тому, что линия 1660 см^{-1} тоже постепенно исчезает, что, по-видимому, связано с сшиванием полимерных молекул, т. е. разрушением вновь образовавшихся двойных связей.

Полимеризация при высокой температуре (45°C) и при наличии инициатора протекает быстрее, но характер изменения интенсивности линии 1633 см^{-1} такой же, как на рисунке 1.

ЦНИ физико-техническая лаборатория
 АН АрмССР

Поступило 18 III 1966

ՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿՈՄՔԻՆԱՑԻՈՆ ՑՐՄԱՆ ՍՊԵԿՏՐՆԵՐԻ ՀԵՏԱԶՆՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ե. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ Ե Ա. Ա. ՍԱՀԱԿՅԱՆ

Ա մ ր և փ ո լ ի մ

Հուլիսի կոմբինացիոն ցրման եղանակով ուսումնասիրված է քլորապրենի $\text{C}=\text{C}$ զուգակցված կրկնակի կապին համապատասխանող սպեկտրալ գծի ինտենսիվության քանակական փոփոխությունը պոլիմերացման ժամանակ:

Ենթադրվում է, որ սովորական պայմաններում (առանց ինիցիատորի) պոլիմերացումն ընթանում է հիմնականում 1,4-տրանս ձևով: Տեսական և փորձնական կորերի համեմատումից երևում է, որ պոլիմերացման ժամանակ տեղի է ունեցել մոնոմոլիկուլային ռեակցիա:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. Д. Перумова, ЖФХ, 14, 346 (1940).
2. А. Р. Гактмахер, С. С. Медведев, ЖФХ, 17, 12 (1943).
3. Г. С. Ландсберг, П. А. Бажулин, М. М. Сущинский, Основные параметры спектров комбинационного рассеяния углеводородов, АН СССР, Москва, 1956.
4. Т. Kubota, Bull. Chem. Soc. Japan, 13, 678 (1938).
5. Г. С. Уитби, Синтетический каучук. ИЛ, Ленинград, 1957.
6. В. М. Чулановский, Введение в молекулярный спектральный анализ, Гос. изд. Тех. теор. лит., Москва, Ленинград, 1951.
7. Т. Mayward, W. E. Mochel, J. Pol. Sci., 13, 251 (1954).