

## ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

### II. ИК-СПЕКТРАЛЬНЫЙ КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИХЛОРОПРЕНА

Э. О. АЖАНДЖЯН и Л. Г. МЕЛКОНЯН

На основе низкомолекулярных соединений (*цис*-4-хлороктен-4, *цис*-5-хлордецен-5, *транс*-4-хлороктен-4 и 2-хлоргексен-1), моделирующих разные порядки присоединения мономерных звеньев в полихлоропрене, разработана методика ИК-спектрального количественного микроструктурного анализа полихлоропрена на содержание звеньев 1,4-*цис*, 1,4-*транс* и 3,4-присоединений, соответственно при выбранных аналитических волновых числах: 1653  $\text{см}^{-1}$ , 1662  $\text{см}^{-1}$ , 1636  $\text{см}^{-1}$ . Количество 1,2-звеньев рассчитывается по разности. Определены микроструктуры некоторых полихлоропреновых каучуков, синтезированных в одинаковых условиях и отличающихся только природой применяемого регулятора. Установлена независимость микроструктуры полимера от химической природы регулятора.

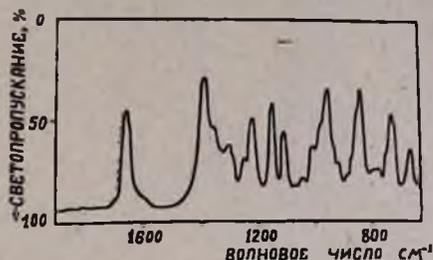
В литературе имеются многочисленные работы, относящиеся к спектральному определению микроструктур полидиеновых макромолекул. Однако, они в основном относятся к полибутадиену [1] и полиизопрену [2]. Такой распространенный эластомер, как полихлоропрен, мало изучен [3, 4]. Это объясняется трудностью получения соответствующих модельных соединений. Попытки синтезировать стереоспецифический полихлоропрен по ионному механизму привели к некаучукоподобным, нерастворимым порошкам, в которых мономерные звенья присоединены преимущественно в положении 1,2 с последующим выделением HCl и циклизацией [3, 5].

Все полихлоропрены, полученные до сих пор, особенно при низких температурах полимеризации, имеют в основном 1,4-*транс* строение. Единственной возможностью увеличения количества *цис*-строения при радикальном механизме, видимо, является повышение температуры полимеризации. Имеющиеся в распоряжении химиков образцы полихлоропрена, фактически, содержали максимально до 16% 1,4-*цис* звеньев от общего количества 1,4 присоединения, и общее содержание последних составляло около 97%. Остальная доля мономерных звеньев распределяется между присоединениями 1,2 и 3,4 [3]. В последнее время появились сообщения [6] о косвенном синтезе *цис*-полихлоропрена, содержащего до 99% 1,4-*цис* звеньев.

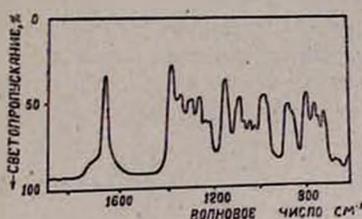
Целью настоящей работы является разработка ИК-спектрального количественного метода анализа микроструктуры полихлоропрена, а также изучение структуры некоторых образцов наирита.

## Результаты и их обсуждение

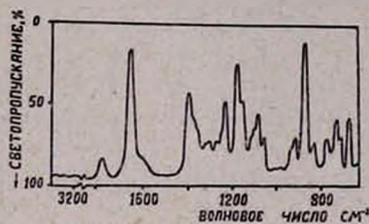
Из-за отсутствия высокомолекулярных модельных соединений полихлоропрена разного присоединения мономерных звеньев, в качестве таковых использовались низкомолекулярные синтезированные авторами [7]: *цис*-4-хлороктен-4, *цис*-5-хлордецен-5, *транс*-4-хлороктен-4 и 2-хлоргексен-1, для моделирования соответственно *цис*, *транс* и 3,4-присоединения. Количество 1,2 звеньев определялось по разности.



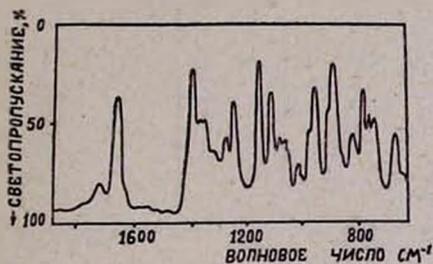
а



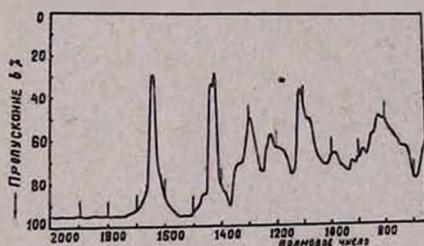
б



в



г



д

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: а) *цис*-5-хлордецен-5 б) *транс*-4-хлороктен-4, в) 2-хлоргексен-1, г) *цис*-4-хлороктен-4, д) полихлоропрен марки нанрит П.

Из приведенных на рисунке 1 спектров поглощения в области  $2000-650 \text{ см}^{-1}$  видно, что наиболее характерными и удобными для использования в качестве аналитических являются полосы поглощения:  $1662 \text{ см}^{-1}$  для 1,4-*транс*,  $1653 \text{ см}^{-1}$  для 1,4-*цис* и  $1636 \text{ см}^{-1}$  для 3,4 присоединений, соответствующих валентным колебаниям  $\text{C}=\text{C}$  связи с одним замещенным хлором в *транс* и *цис* положении и волновое число  $\text{C}=\text{C}$  связи в хлорзамещенной винильной группе.

Для снятия спектров упомянутых модельных соединений и полимера использовался спектрофотометр Н-800 фирмы „Hilger и Watts“ с призмой из  $\text{CaF}_2$ , которая дает намного более высокую степень дисперсии в исследуемой области ( $1700-1600 \text{ см}^{-1}$ ), чем призма  $\text{NaCl}$ .

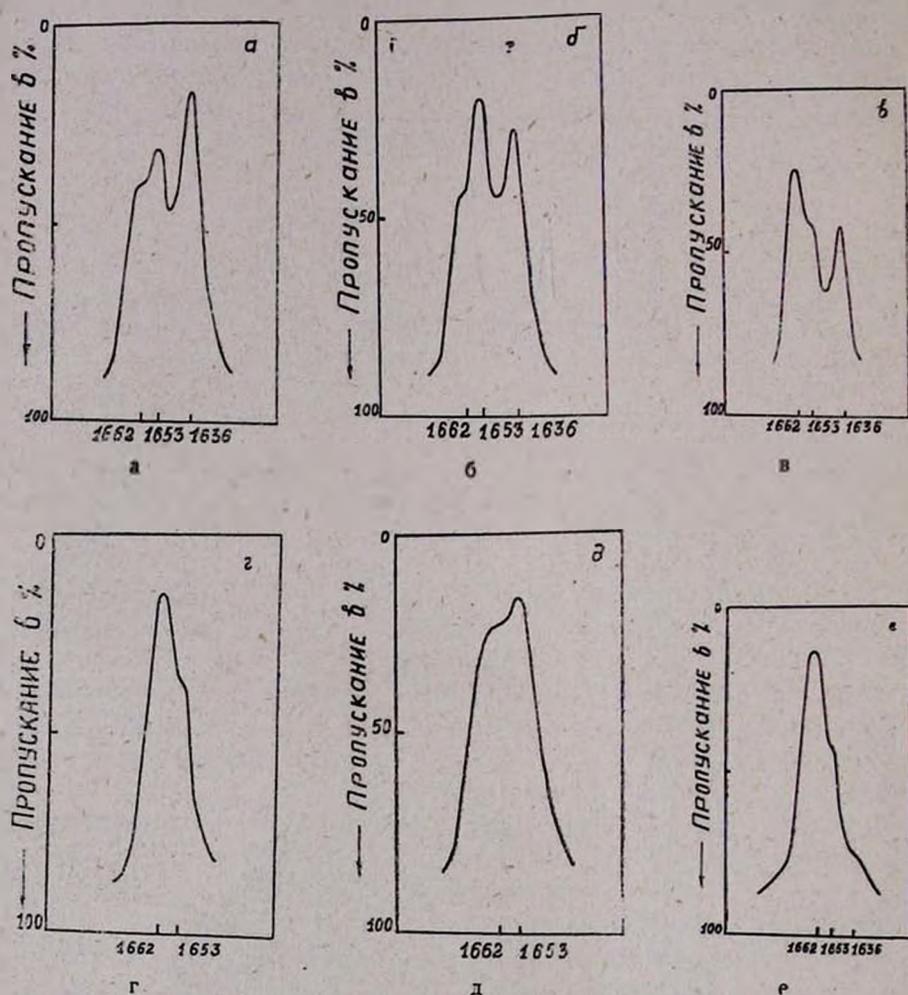


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения смесей модельных соединений. а) *цис:транс*:3,4 — 37,9:36,5:25,6; б) *цис:транс*:3,4 — 54,8:26,6:19,6; в) *цис:транс*:3,4 — 18:69,8:12,2; г) *цис:транс* — 17,2:82,8; д) *цис:транс* — 50,8:49,2; е) наирит П.

Рассмотрение спектров модельных соединений, их смесей и полихлоропрена (рис. 2) показывает, что максимум полосы *транс*-модельного соединения совпадает с максимумом полосы полихлоропрена при  $1662 \text{ см}^{-1}$ ; явно очерченный выступ при  $1653 \text{ см}^{-1}$  в спектре полихлоропрена соответствует максимуму полосы *цис*-модели. Для измерения 3,4 присоединения мы пользовались максимумом полосы 2-хлоргексена-1 при  $1636 \text{ см}^{-1}$ , где полихлоропрен также имеет выступ.

Из сказанного следует, что для количественных измерений *цис*, *транс*-1,4 и 3,4 звеньев в полихлоропрене можно пользоваться коэффициентами поглощения соответствующих модельных соединений при волновых числах 1662, 1653 и 1636  $\text{см}^{-1}$ .

Зависимости оптических плотностей растворов *цис*-4-хлороктена-4, *цис*-5-хлордецена-5, *транс*-4-хлороктена-4 и 2-хлоргексена-1 в четыреххлористом углероде от концентрации последних приведены на рисунках 3—6 для волновых чисел 1662, 1653 и 1636  $\text{см}^{-1}$ .

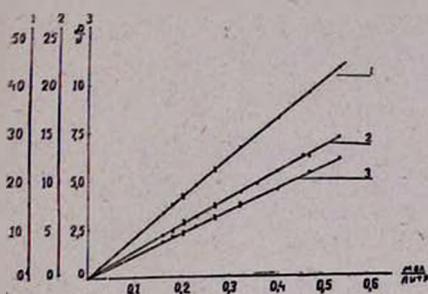


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора *цис*-4-хлороктена-4 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1—при 1653  $\text{см}^{-1}$ , 2—при 1662  $\text{см}^{-1}$ , 3—при 1636  $\text{см}^{-1}$ .

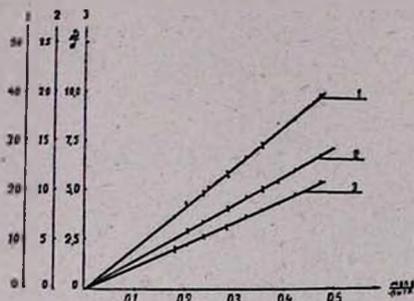


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора *цис*-5-хлордецена-5 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1—при 1653  $\text{см}^{-1}$ , 2—при 1662  $\text{см}^{-1}$  и 3—при 1636  $\text{см}^{-1}$ .

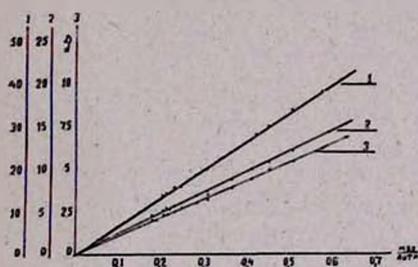


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора *транс*-4-хлороктена-4 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1—1662, 2—1653, 3—1636  $\text{см}^{-1}$ .

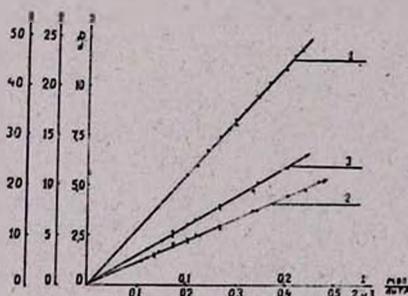


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора 2-хлоргексена-1 от концентрации при соответствующих аналитических волновых числах: 1—1636, 2—1653, 3—1662  $\text{см}^{-1}$ .

Как видно из кривых рисунков (3—6), отклонения от прямолинейности нет; следовательно, закон Бугера—Ламберта—Беера ( $D = \epsilon Cd$ ) вполне применим.

Молярные коэффициенты поглощения, вычисленные по кривым зависимостей оптических плотностей от концентрации звеньев, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Молярные коэффициенты поглощения модельных соединений при аналитических волновых числах

№/№	Модельные соединения	Коэффициенты поглощения в литр/моль·см при волновых числах см <sup>-1</sup>		
		1662	1653	1636
1	<i>цис</i> -4-хлороктен-4	27,0	82,5	11,3
2	<i>цис</i> -5-хлордецен-5	28,6	81,7	11,3
3	<i>транс</i> -4-хлороктен-4	63,5	23,7	10,5
4	2-хлоргексен-1	14,9	22,2	218,0

Для коэффициентов поглощения *цис*-строения для каждого волнового числа нами приняты средние значения коэффициентов двух модельных соединений. Они равны 27,8, 82,1 и 11,3 соответственно при 1662, 1653 и 1636 см<sup>-1</sup>.

Имея измеренные значения оптических плотностей  $D$  и коэффициентов поглощения, можно вычислить молярные концентрации звеньев *цис*-1,4, *транс*-1,4 и 3,4 численным решением системы уравнения (1), исходя из аддитивности поглощения системы при каждом волновом числе.

$$\begin{aligned} \frac{D^{1653}}{d} &= \epsilon_{1653}^{цис} \cdot C_{цис} + \epsilon_{1653}^{транс} \cdot C_{транс} = \epsilon_{1653}^{3,4} \cdot C_{3,4}, \\ \frac{D^{1662}}{d} &= \epsilon_{1662}^{цис} \cdot C_{цис} + \epsilon_{1662}^{транс} \cdot C_{транс} + \epsilon_{1662}^{3,4} \cdot C_{3,4}, \\ \frac{D^{1636}}{d} &= \epsilon_{1636}^{цис} \cdot C_{цис} + \epsilon_{1636}^{транс} \cdot C_{транс} + \epsilon_{1636}^{3,4} \cdot C_{3,4}. \end{aligned} \quad (1)$$

Решение системы уравнений (1) с помощью определителей третьего порядка после постановки значений коэффициентов поглощения ( $\epsilon$ ) приводит к следующим выражениям для *цис*, *транс* и 3,4 соединений полихлоропрена:

$$\begin{aligned} C'_{цис} &= \frac{13694 \cdot D^{1653} - 4937 \cdot D^{1662} - 1057 \cdot D^{1636}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \\ C'_{транс} &= \frac{17450 \cdot D^{1662} - 5892 \cdot D^{1653} - 593 \cdot D^{1636}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \\ C'_{3,4} &= \frac{4497 \cdot D^{1636} - 584,6 \cdot D^{1662} - 425,6 \cdot D^{1653}}{974530 \cdot d} \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \end{aligned}$$

Зная концентрацию полимера в растворе  $n$  моль/л ( $n = \frac{m}{88 \cdot v}$ , где  $m$  — вес полимера в г,  $v$  — объем раствора), можно определить

концентрацию соответствующего присоединения в полимере  $C_{\text{прис}}$  (в %) )

по формуле:  $C_{\text{прис}} = \frac{C'_{\text{эрит.}}}{n} \cdot 100$ . Подставляя значения  $C'_{\text{прис}}$ , получим:

$$C_{\text{цис}} = \frac{1,41 \cdot D^{1653} - 0,51 \cdot D^{1662} - 0,11 \cdot D^{1636}}{n \cdot d} \% ,$$

$$C_{\text{транс}} = \frac{1,79 \cdot D^{1662} - 0,61 \cdot D^{1653} - 0,061 \cdot D^{1636}}{n \cdot d} \% ,$$

$$C_{3,4} = \frac{0,462 \cdot D^{1636} - 0,060 \cdot D^{1662} - 0,044 \cdot D^{1653}}{n \cdot d} \% ,$$

где  $D$  — оптическая плотность раствора полимера при соответствующем волновом числе,  $d$  — толщина слоя (в см).

Для определения величины погрешности измерения были приготовлены искусственные смеси модельных соединений, измерены  $D$  их растворов и рассчитаны концентрации звеньев присоединений *цис*, *транс* и 3,4 по формулам (2). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты ИК-спектрального анализа искусственных смесей модельных соединений хлоропрена

№№	З а д а н о				Получено по формулам (2)				Относительная ошибка в %		
	<i>цис</i> -4-хлор-октен-4 в %	<i>транс</i> -4-хлорокстен-4 в %	2-хлоргексен-1 в %	Сумма	<i>цис</i> -4-хлор-октен-4 в %	<i>транс</i> -4-хлорокстен-4 в %	2-хлоргексен-1 в %	Сумма	<i>цис</i>	<i>транс</i>	3,4
1	37,9	36,5	25,6	100	38,8	35,5	25,1	99,4	+2,4	-2,8	-2,0
2	27,6	53,7	18,7	100	28,4	53,3	18,8	100,5	-2,9	-0,7	+0,5
3	24,0	59,8	16,2	100	24,8	59,0	15,8	99,6	+3,3	-1,4	-2,5
4	54,8	26,6	18,6	100	54,5	25,9	18,6	99,0	-0,5	-2,6	0,0
5	18,0	69,8	12,2	100	18,9	69,5	11,9	100,3	+5,0	-0,4	-2,5
6	50,8	49,2	—	100	51,3	49,5	—	100,8	+1,0	+0,6	—
7	18,0	69,8	12,2	100	18,2	70,4	11,8	100,4	+1,1	+0,9	-3,5
8	15,3	74,3	10,4	100	16,0	73,8	9,9	99,7	+4,6	-0,7	-5,0
9	75,3	14,5	10,2	100	74,8	13,7	10,7	99,2	-0,7	-5,5	+5,0
10	10,6	82,2	7,2	100	11,3	83,0	7,4	101,7	+6,5	+1,0	+3,0
11	29,3	70,7	—	100	30,0	71,5	0,3	101,8	+2,4	+1,1	—
12	17,2	82,8	—	100	17,8	82,0	0,6	100,4	+3,5	-1,0	—

Максимальная погрешность не превышает 6,5% относительных.

С применением разработанной методики были подвергнуты анализу некоторые производственные образцы наприта (серийный, КР, П) и неопрена W на содержание *цис*-, *транс*-3,4 и 1,2 звеньев. Результаты ИК-спектрального анализа этих полихлоропренов в  $\text{CCl}_4$  приведены в таблице 3.

Таблица 3

№	Марки каучука	Конц. р-ров каучука моль/л	Толщина слоя $d$ (см)	Оптическая плот- ность при $V$ см <sup>-1</sup>			Процентное содержание звеньев			
				1662	1653	1636	1,4 цис	1,4 транс	3,4	1,2
				1	Наирит серийн.	0,470	0,05	1,400	0,710	0,275
2	Наирит КР	0,520	0,05	1,550	0,810	0,350	11,9	86,8	1,2	0,1
3	Наирит П	0,455	0,05	1,350	0,700	0,275	11,7	87,2	0,6	0,5
4	Неопрен W	0,480	0,05	1,420	0,755	0,274	12,8	86,0	0,5	0,7

Указанные марки полихлоропреновых каучуков синтезируются методом эмульсионной полимеризации в основном при  $\approx 40^\circ\text{C}$  с применением различных регуляторов.

Следует отметить, что третичный хлористый аллил 1,2-единицы подвергается гидролизу и аллильной перегруппировке, поэтому измеренные (по разности) значения концентраций 1,2 присоединения относятся только к первоначальному образованию 1,2-единиц [13].

Как видно из данных таблицы 3, среднее содержание звеньев разного присоединения для изученных каучуков следующее: 1,4 *цис* = 12,0%, 1,4 *транс* = 87,0%, 3,4 = 0,5%, 1,2 = 0,5%. Следовательно, в первом приближении можно считать, что химическая природа употребляемого регулятора практически не влияет на микроструктуру полихлоропреновой цепи, синтезированной радикальной полимеризацией, инициированной персульфатом калия.

### Экспериментальная часть

Все приведенные ИК-спектры растворов модельных соединений, их смесей и полихлоропрена в четыреххлористом углероде сняты на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре марки И-800 с употреблением призм NaCl и CaF<sub>2</sub>. На этом же приборе измерены оптические плотности растворов модельных соединений и полихлоропренов.

Во избежание изменений концентрации растворов, особенно при количественных измерениях, кюветы были наполнены охлажденными растворами с помощью предварительно охлажденного шприца.

Исследованные полимеры перед измерениями были очищены от ингредиентов и примесей растворением в бензоле и осаждением метанолом, с последующей сушкой осадка полимера в вакуум-сушильном шкафу, при давлении 20 мм рт. ст. и температуре, не выше 30°C (во избежание структурирования).

## ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

II. ՊՈԼԻՔԼՈՐԱՊՐԵՆԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԻ ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԻ ԽՆՅՐԱԿԱՐՄԻՐ ՍՊԵԿՏՐԱԿԱՆ ՄԵԹՈԴ

Վ. Ն. ԱԺԱՆՋՅԱՆ և Լ. Գ. ՄԵԼՔՈՆՅԱՆ

Ա մ փ օ փ ու լ մ

Ցածրամոլեկուլային մոդելային միացութունների հիման վրա մշակված է քլորապրենի պոլիմերացման ժամանակ զայացող 1,4-ցիս, 1,4-տրանս, 3,4 և 1,2 միացումների քանակները որոշելու ինֆրակարմիր սպեկտրալ մեթոդ:

Որոշված է նաև միևնույն պայմաններում, բայց տարբեր տեսակի կարգավորիչների օգտագործումով սինթեզված մի քանի պոլիքլորապրենային կաուչուկների միկրոկառուցվածքը:

Ցույց է տրված, որ պոլիքլորապրենի միկրոկառուցվածքը կախված չէ կարգավորիչի քիմիական բնույթից:

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. D. Moreo, A. Santambrogio, L. Porri, F. Ciampelli, Chim. e ind. (Milan), 41, 768 (1959); D. Bulgin, M. Madden, Rubber Abs. 41, № 12, 6856 (1963); Г. И. Залкинз, А. И. Шабаташ, В. И. Горбунов, А. Г. Нагибина, Пластиче-ские массы № 4, 61 (1965); Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухова, П. В. Базов, Зав. лаб., 968 (1965); R. Silas, J. Jates, V. Thronton, Analytical Chem., 31, 529 (1959); W. Kimmner, E. O. Schmalz, Z. analyt. Chem., 170, 132 (1959).
2. К. В. Нельсон, Зав. лаб., 704 (1963); J. L. Binder, J. Pol. Sci., A1, № 37 (1963); L. Kossler, J. Vodchnal, J. Pol. Sci., B1, 415 (1963); J. L. Binder, H. C. Ronsan, Analytical Chem. 29, 503 (1957).
3. J. T. Maynard, W. E. Mochel, J. Pol. Sci., vol. XIII, 251 (1954).
4. Ferguson Raymond C., J. Pol. Sci., A2, 4735 (1964).
5. N. Caylord, Kossler, M. Stolka and Cs. VodehnoI, J. Am. Chem. Soc., 5, 85, (1963).
6. C. A. Aufdermarsh, Chem. Engeer: News 16, № 50, (1963); C. A. Aufdermarsh, R. Paciser, J. Pol. Sci., A2, 4727 (1964).
7. Г. А. Чухаджян, Э. О. Ажанджян, Л. Г. Мелконян, Арм. хим. ж., 19, 597 (1966).