

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

№ 3

1963

678.762

## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИБУТАДИЕНОВ \*

**Н. И. Леонова, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик**

Полимеры бутадиена-1,3 могут содержать три типа звеньев: 1,2-, *цис*-1,4- и *транс*-1,4-звенья.

Анализ микроструктуры полибутадиенов методом инфракрасной спектроскопии может проводиться путем непосредственного определения количества звеньев каждого типа по величине коэффициентов поглощения при соответствующих частотах.

Для выбора частоты, на которой может проводиться количественный анализ, необходимо, чтобы эта частота и интенсивность соответствующей полосы поглощения были в достаточной степени характеристичны, а также, чтобы отсутствовало наложение соседних полос, соответствующих колебаниям других групп данного вещества.

Для *цис*-1,4-звеньев в полибутадиенах нельзя указать полосы поглощения, которые отвечали бы этим требованиям. В качестве аналитической полосы поглощения для определения *цис*-1,4-звеньев предложено использовать полосы поглощения при  $724 \text{ см}^{-1}$  [1],  $680 \text{ см}^{-1}$  [2] и  $732,5 - 741 \text{ см}^{-1}$  [3]. Силас с сотрудниками [4] полагают, что вообще нельзя однозначно выбрать в качестве аналитической полосы для определения *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене ни одну из полос поглощения в области  $635 - 833 \text{ см}^{-1}$ , и для количественного определения *цис*-1,4-звеньев используют эмпирическую функцию площади, ограниченной полосой поглощения между  $635$  и  $833 \text{ см}^{-1}$ .

Однако позднее [3] было показано, что этот метод определения *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене не учитывает того, что в области  $635 - 833 \text{ см}^{-1}$  могут находиться полосы поглощения, появление которых обусловлено другими элементами структуры. По этим причинам нередко [5,6] по полосам поглощения определяют только *транс*-1,4- и 1,2-звенья, а содержание *цис*-1,4-звеньев рассчитывают по разности, предполагая ненасыщенность полиметра равной 100%.

Определение общей непредельности полимеров химическими методами показывает, что полибутадиены часто имеют ненасыщенность значительно меньшую, чем 100% [7,8]. Так, например, натрий-полибутадиен имеет непредельность 85–88%, *цис*-1,4-полибутадиен, полученный с катализатором типа Циглера, — 94–98% и т. д. Таким образом, определение содержания *цис*-1,4-звеньев по разности целесообразно, но необходимо вычитать количество *транс*-1,4- и 1,2-звеньев, рассчитанное по полосам поглощения этих групп, не из 100%, а из общей непредельности полимера, определенной химическим методом.

Значение непредельности полимера, найденное, например, по присоединению бромистого йода, согласуется с количеством водорода, способного присоединиться к двойным связям полимера [8, 9], а также подтверждается другими реакциями присоединения.

Для определения микроструктуры полибутадиенов необходимо знать коэффициенты поглощения соответствующих групп при выбранных частотах. Обычно для этой цели используются низкомолекулярные модели или полимеры с очень высоким содержанием одного из звеньев [3].

Киммер и Шмальц [10] предложили рассчитывать истинные коэффициенты поглощения для 1,2-, *транс*-1,4- и *цис*-1,4-звеньев с помощью так называемых оперативных коэффициентов поглощения, вычисленных из спектров полибутадиенов с различным содержанием указанных звеньев. Однако при анализе полимеров, содержащих все три

\* В выполнении экспериментальной части работы участвовала Л. Н. Михайлова.

типа присоединений, по методу [10] вновь возникают осложнения, связанные с необходимостью использования полосы поглощения для *цис*-1,4-звеньев.

Большинство полибутадиенов содержит все три типа звеньев, но, как показали определения, некоторые полимеры бутадиена-1,3, например натрий-полибутадиен, полученный при низкой температуре, не содержат *цис*-1,4-звеньев. Использование таких полимеров позволило бы определить коэффициенты поглощения *транс*-1,4 и 1,2-звеньев нижеследующим образом.

Известно [3], что поглощение *транс*-1,4-звеньев при  $911 \text{ см}^{-1}$  даже при самых точных измерениях ничтожно мало, поэтому практически можно считать, что коэффициент поглощения *транс*-1,4-звеньев при  $911 \text{ см}^{-1}$  равен нулю, тогда для концентрации 1,2-звеньев в исследуемом растворе полимера имеет место следующее соотношение:

$$c_{1,2} = D_{911} / K_{1,2}^{911}, \quad (1)$$

где  $D_{911}$  — оптическая плотность при частоте  $911 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к единичной толщине слоя;  $K_{1,2}^{911}$  — коэффициент поглощения 1,2-звеньев при частоте  $911 \text{ см}^{-1}$ .

Если в поглощение при частоте  $968 \text{ см}^{-1}$  внести поправки на наложение соседних полос, то концентрация *транс*-1,4-звеньев в том же самом растворе

$$c_{\text{тр}} = D_{968} / K_{\text{тр}}^{968}, \quad (2)$$

где  $D_{968}$  — оптическая плотность при частоте  $968 \text{ см}^{-1}$ , отнесенная к единичной толщине слоя, исправленная на наложение соседних полос поглощения;  $K_{\text{тр}}^{968}$  — коэффициент поглощения *транс*-1,4-звеньев при частоте  $968 \text{ см}^{-1}$ .

При отсутствии *цис*-1,4-звеньев в полибутадиене суммарная концентрация 1,2- и *транс*-1,4-звеньев равна общей концентрации непредельных звеньев, рассчитанной по химической ненасыщенности полимера, т. е.

$$c_{1,2} + c_{\text{тр}} = c_0, \quad (3)$$

где  $c_{1,2}$  — концентрация 1,2-звеньев;  $c_{\text{тр}}$  — концентрация *транс*-1,4-звеньев;  $c_0$  — общая концентрация непредельных звеньев. Используя (1) и (2), можно (3) выразить следующим образом:

$$\frac{D_{911}}{K_{1,2}^{911}} + \frac{D_{968}}{K_{\text{тр}}^{968}} = c_0. \quad (4)$$

Аналогичным образом для второго образца полибутадиена, не содержащего *цис*-1,4-звеньев, но с другим соотношением 1,2- и *транс*-1,4-звеньев, получаем

$$\frac{D'_{911}}{K_{1,2}^{911'}} + \frac{D'_{968}}{K_{\text{тр}}^{968'}} = c'_0.$$

В области концентраций, для которых выполняется закон Ламберта — Беера,

$$K_{1,2}^{911} = K_{1,2}^{911'} \text{ и } K_{\text{тр}}^{968} = K_{\text{тр}}^{968'}.$$

Таким образом, используя два образца полибутадиена, не содержащих *цис*-1,4-звеньев и имеющих различные соотношения 1,2- и *транс*-1,4-звеньев, получаем систему двух уравнений с неизвестными  $K_{1,2}^{911}$  и  $K_{\text{тр}}^{968}$

$$\frac{D'_{911}}{K_{1,2}^{911}} + \frac{D_{968}}{K_{\text{тр}}^{968}} = c_0, \quad \frac{D'_{911}}{K_{1,2}^{911'}} + \frac{D'_{968}}{K_{\text{тр}}^{968'}} = c'_0.$$

Решая данную систему уравнений, находим  $K_{1,2}^{911}$  и  $K_{\text{тр}}^{968}$ . С помощью полученных коэффициентов поглощения для 1,2- и *транс*-1,4-звеньев можно определить количество этих звеньев в любых образцах полибутадиенов, а содержание *цис*-1,4-звеньев находить вычитанием суммы 1,2- и *транс*-1,4-звеньев из общей ненасыщенности полимера, определенной химическим методом.

Путем гидрогенизации полибутадиенов, содержащих только 1,2- и *транс*-1,4-звенья, можно получить любое число гидрополибутадиенов с различным соотношением этих звеньев [11], хотя для расчетов коэффициентов поглощения достаточно исходного и одного гидрированного образца. Экспериментальные определения подтвердили возможность применения гидрированных натрий-полибутадиенов для вычисления коэффициентов поглощения 1,2- и *транс*-1,4-звеньев при определенных частотах.

## Экспериментальная часть

Работу выполняли на спектрометре ИКС-12 с призмой из хлористого натрия при спектральной ширине щели порядка  $4—5 \text{ см}^{-1}$ . Измерения производили в области  $850—1050 \text{ см}^{-1}$ . В измерения вводили поправки 306

на рассеянный свет, потери на окошках кювет и на нелинейность прибора. Количество транс-1,4-звеньев в полибутадиенах определяли по полосе поглощения при  $968 \text{ см}^{-1}$  с учетом наложения соседних полос поглощения, а 1,2-звеньев — при  $911 \text{ см}^{-1}$ .

Таблица 1  
Коэффициенты поглощения

№ образцов из табл. 2	Непредельность, определенная химически, %	Коэффициенты поглощения, л/моль·см	
		для 1,2-звеньев при частоте $911 \text{ см}^{-1}$	для транс-1,4-звеньев при частоте $968 \text{ см}^{-1}$
1	87,7	287,9	255,4
10	15,7		
1	87,7	286,9	258,0
5	32		
6	26,9	283,8	259,5
10	15,7		
1	87,7	288,9	249,9
12	11,8		
Среднее		$286,8 \pm 1,6$	$255 \pm 3,5$

В качестве растворителя был взят сероуглерод. Растворы полимеров в нем приготавливали так, чтобы концентрация непредельных звеньев в них была около 0,1 моль/л, толщина слоя при этом составляла 0,0505 см.

Таблица 2  
Структура исходного и гидрированных натрий-полибутадиенов

№ образцов	Содержание звеньев, %				Непредельность, %		
	1,2-		транс-1,4-		по присоединению бромистого йода	по гидрополибутадиенам	по модельным веществам
	по гидробутиданам	по модельным веществам	по гидробутиданам	по модельным веществам			
1	67,0	68,7	21,4	19,5	87,7	88,1	88,2
2	60,6	62,4	19,1	17,2	81,0	79,7	79,6
3	51,2	51,9	15,9	15,1	66,1	67,1	67,0
4	35,6	36,4	11,9	12,4	47,7	47,5	48,8
5	20,4	20,8	11,7	11,0	32,0	32,1	31,8
6	17,1	17,4	9,9	9,3	26,9	27,0	26,7
7	12,8	13,2	9,0	8,6	21,2	21,8	21,8
8	11,4	11,6	8,9	8,5	20,7	20,3	20,1
9	8,1	8,3	7,6	7,4	17,7	15,7	15,7
10	8,0	8,1	7,6	7,6	15,7	15,6	15,7
11	5,4	5,5	7,6	7,4	14,5	13,0	12,9
12	3,3	3,3	8,6	8,3	11,8	11,9	11,6

Непредельность исходного и гидрированных полимеров определяли с помощью присоединения бромистого йода [12].

Для определения коэффициентов поглощения 1,2- и транс-1,4-звеньев был взят натрий-полибутадиен (СКБ), не содержащий цис-1,4-звеньев, и продукты его гидрогенизации (табл. 1).

Средние величины коэффициентов поглощения для 1,2- и транс-1,4-звеньев в полимере, рассчитанные по спектрам образцов, указанных в табл. 1, использовали в дальнейшем для определения количественного содержания 1,2- и транс-1,4-звеньев в различных гидрополибутадиенах.

Исследованный нами натрий-полибутадиен (образец 1) и продукты его гидрогенизации не содержат цис-1,4-звеньев. Сумма 1,2- и транс-1,4-

звеньев в них в пределах ошибки анализа равна общей ненасыщенности полимера, найденной по присоединению бромистого йода (табл. 2).

Результаты определения микроструктуры полибутадиенов методом, предложенным выше, хорошо согласуются с данными, полученными при использовании модельных низкомолекулярных веществ для расчета коэффициентов поглощения соответствующих групп при соответствующих частотах (табл. 2).

### Выводы

Для вычисления коэффициентов поглощения для 1,2- и *транс*-1,4-звеньев в полибутадиенах при определенных частотах возможно использование натрий-полибутадиена, не содержащего *цис*-1,4-звеньев, и продуктов его гидрогенизации.

Содержание *цис*-1,4-звеньев в любом полибутадиене находится вычитанием количества 1,2- и *транс*-1,4-звеньев из общей непредельности полимера, определенной химическим методом.

Ленинградский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
17 IV 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. R. Hampton, *Analyt. Chem.*, **21**, 923, 1949.
2. J. L. Binder, *Analyt. Chem.*, **26**, 1877, 1954.
3. D. Moreo, *Chem. and Ind.*, **41**, 758, 1959.
4. R. S. Silas, J. Jates, V. Thornton, *Analyt. Chem.*, **31**, 529, 1959.
5. W. S. Richardson, *J. Polymer Sci.*, **13**, 229, 1954.
6. К. В. Нельсон и др., Каучук и резина, № 11, 3, 1958.
7. А. И. Якубчик, С. А. Субботин, Г. Н. Громова, Каучук и резина, № 7, 12, 1957.
8. А. И. Якубчик, Г. Н. Громова, Ж. общей химии, **26**, 1381, 1956.
9. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Ж. общей химии, **30**, 128, 1960.
10. W. Kämmerer, E. O. Schmalz, *Rubber Chem. and Technol.*, **33**, 639, 1960.
11. А. И. Якубчик, Б. И. Тихомиров, Л. Н. Михайлова, Ж. прикл. химии, **34**, 652, 1961.
12. А. А. Васильев, Ж. общей химии, **17**, 923, 1947.

### DETERMINATION OF THE MICROSTRUCTURE OF POLYBUTADIENES

N. I. Leonora, B. I. Tikhomirov, A. I. Yakubchik

#### Summary

Sodium polybutadiene not containing *cis*-1,4-units, as well as the products of its hydrogenation, can be used for calculating absorption coefficients for 1,2 and *trans*-1,4-units in polybutadienes. The content of *cis*-1,4-units for any polybutadiene can be obtained by subtracting the amount of 1,2-and *trans*-1,4-units from the total number of unsaturated bonds of the polymer as determined chemically. The results of determining the microstructure of polybutadienes by the above method are in good agreement with data obtained using low molecular model compounds for calculating the coefficients of absorption of the corresponding groups at the same frequencies.