

УДК 678.01:54+678.743

СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ 1,1,2-ТРИХЛОРБУТАДИЕНА-1,3

A. П. Супрун, Т. А. Соболева

Полимеризация и сополимеризация 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 была исследована ранее; были изучены также свойства полимеров и сополимеров 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 [1—7].

Представлялось интересным изучить порядок присоединения структурных единиц в полимере и строение основной структурной единицы макромолекулы. Фрейдлина и Белявский, обрабатывая полимер безводной азотной кислотой, показали наличие в полимере структуры, образующейся в результате 3,4-присоединения [8].

Изучение свойств растворов полимера, проведенное нами совместно с Павловой [5], позволило вычислить средний вес звена политрихлорбутадиеновой цепи. Полученные результаты указывали на наличие в полимере присоединения в положении 1,4 с образованием линейной структуры.

Для уточнения вопроса о характере присоединения в полимере было проведено подробное спектроскопическое исследование (ЯМР-спектроскопия и ИК-спектроскопия) 1,2,2-трихлорбутадиена-1,3, ряда образцов политрихлорбутадиена (ПТХБ) различного молекулярного веса, а также 1,3-дихлорбутена-2 — соединения, имеющего ближайшее окружение двойной связи, такое же, как в полимере, образовавшемся в результате 1,4-присоединения.

Для снятия спектров ЯМР использовали 20%-ные растворы полимера в четыреххлористом углероде; в качестве эталонов служили циклогексан и тетраметилсилан.

В спектре 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 наблюдается четко выраженный мультиплет от трехспиновой протонной системы (винильная группировка) с центром $\sim 4,6$ миллионных долей (м. д.) относительно циклогексана. В спектре низкомолекулярного полимера (мол. вес 3 000) эта линия не наблюдается. В этом полимере имеются протоны двух типов: а) со сдвигом 5,7 м. д. (относительно циклогексана), б) со сдвигом 2,3 м. д. (относительно циклогексана). Первый из них, по-видимому, соответствует алифатической $-\text{CH}_2-$ -группе, второй $-\text{CH}-$ группе, стоящей при двойной связи. В высокомолекулярном полимере (фракция ПТХБ, полученного в эмульсии, мол. вес 300 000) также наблюдаются протоны двух типов со сдвигами 2,14 м. д. и 5,35 м. д. (относительно циклогексана).

Спектр ЯМР модельного 1,3-дихлорбутена-2 полностью согласуется со структурой вещества. Пик, соответствующий протону CH_2 -группы, стоящей при двойной связи, расположен в спектре в той же области, в которой имеется пик в полимере (5,0 м. д. относительно циклогексана).

Сравнение спектров мономера и полимеров указывает на отсутствие винильных групп в полимере, что исключает наличие в полимере структуры, образовавшейся в результате 1,2-присоединения.

Сравнение спектров ПТХБ и 1,3-дихлорбутена-2 позволяет сделать вывод о наличии в полимере 1,4-присоединения.

На рис. 1 приведен спектр ЯМР полимера (мол. вес 3 000), снятый с тетраметилсиланом в качестве эталона. Как видно из рисунка, спектр состоит из двух интенсивных широких линий, с положением 3,4 и 6,6 м. д., и двух слабых широких линий, в области 0,9 и 2,5 м. д. (относительно тетраметилсилана). Самую интенсивную полимерную линию со сдвигом 3,4 м. д. можно приписать лишь протонам — CH_2 -группы линейной структуры. Вторую интенсивную линию следует приписать протону CH -группы, стоящей при двойной связи. Слабые линии спектра (2,5 и 0,9 м. д.) можно, вероятно, отнести за счет небольшого содержания фрагментов структуры, образовавшейся в результате 3,4-присоединения.

Результаты, полученные при исследовании ИК-спектров ПТХБ, подтверждают эти выводы. Были сняты ИК-спектры пленок ПТХБ и ИК-спектры мономера и 1,3-дихлорбутена-2.

На рис. 2, а приведен ИК-спектр мономера, из которого следует, что в области частот связей $\text{C}=\text{C}$ имеется две полосы поглощения: 1550 и 1612 cm^{-1} , что хорошо согласуется со строением молекулы.

На рис. 2, б приведен спектр 1,3-дихлорбутена-2, в котором в области частот связей $\text{C}=\text{C}$ имеется полоса поглощения 1665 cm^{-1} .

ИК-спектр пленки ПТХБ (мол. вес 3 400 000) показан на рис. 2, в.

Как видно из рисунка, в указанном спектре в области частот двойных связей наблюдаются две полосы поглощения: 1600 и 1650 cm^{-1} . Наличие двух полос в спектре полимера указывает на присутствие двух структур. Положение CH -частот в ИК-спектрах полимеров не противоречит этим выводам. В области колебаний CH обнаруживаются четыре полосы поглощения: 2865, 2935, 2970 и 3080 cm^{-1} . Частоты 2865, 2935 и 2970 cm^{-1} характерны для колебаний CH_2 предельных углеводородов. Предельные углеродные атомы могут присутствовать в структурах, образовавшихся в результате 1,4-присоединения и 3,4-присоединения. Частота 3080 cm^{-1} характерна для колебаний CH -атомов, стоящих при двойной связи.

При сравнении в спектрах полимера интенсивностей полос поглощения, характерных для связей $\text{C}=\text{C}$, видно, что полоса 1650 cm^{-1} значительно интенсивнее полосы 1600 cm^{-1} . Это говорит о преобладании в ПТХБ структуры, образовавшейся в результате 1,4-присоединения, что хорошо согласуется с данными ЯМР-спектроскопии.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что ПТХБ представляет собой комбинацию двух структур-

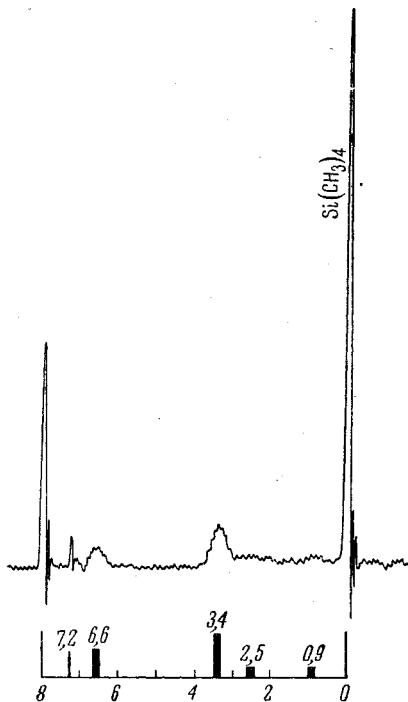


Рис. 1. Спектр ЯМР полиглорбутидана (мол. вес 3000)

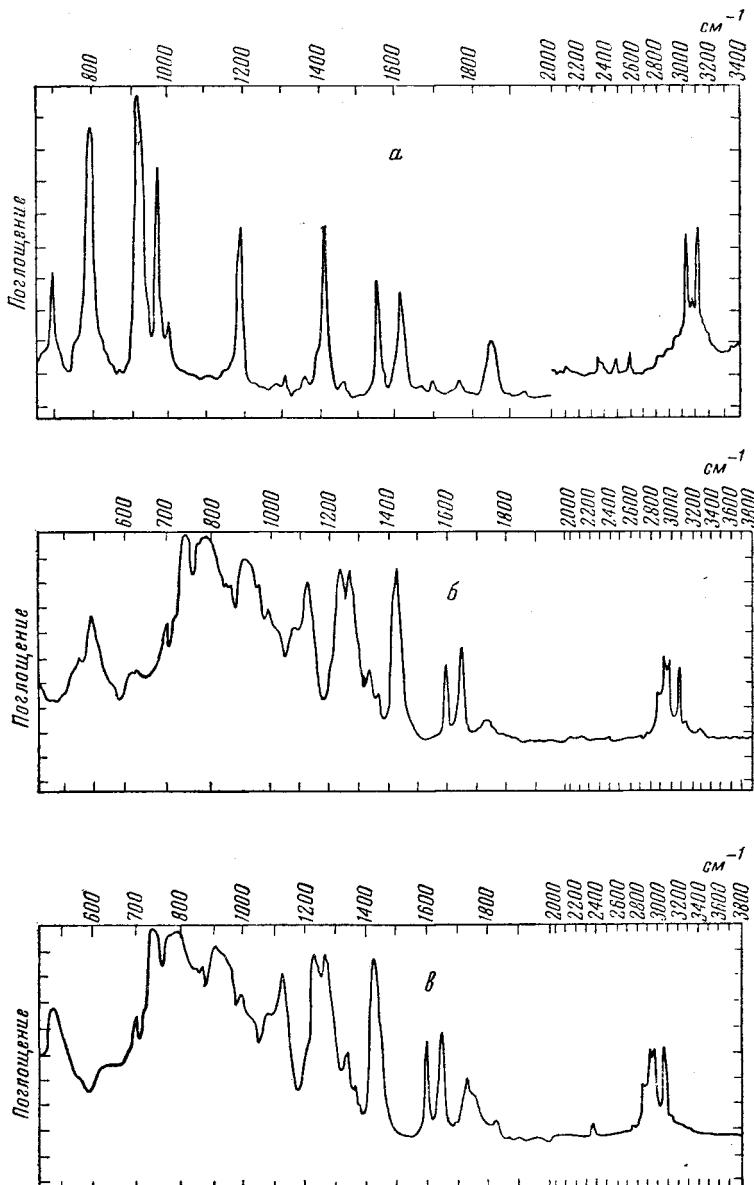


Рис. 2. ИК-спектры: *а* — 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3; *б* — 1,3-дихлорбутена-2; *в* — политрихлорбутадиена, полученного в эмульсии (мол. вес 3 400 000)

ных вариантов, образовавшихся в результате 1,4-присоединения и 3,4-присоединения.

Авторы выражают глубокую благодарность Л. С. Маяницу, Ю. Н. Шейнкеру, В. В. Воеводскому, Э. И. Федину и их сотрудникам за снятие спектров и помочь при их расшифровке.

Выводы

1. Исследованы ЯМР- и ИК-спектры различных образцов политрихлорбутадиена, 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 и 1,3-дихлорбутена-2.

2. Показано, что полимеры 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3 представляют собою комбинацию двух структур, образовавшихся в результате 1,4- и 3,4-присоединения, с преобладанием в полимере структуры 1,4.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 VII 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, Высокомолек. соед., 2, 1266, 1960.
2. Г. С. Колесников, А. П. Супрун, Т. А. Соболева, В. А. Ершова, В. Б. Бондарев, Высокомолек. соед., 4, 743, 1962.
3. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 487, 1963.
4. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 5, 639, 1963.
5. С. А. Павлова, Т. А. Соболева, А. П. Супрун, Высокомолек. соед., 6, 122, 1964.
6. Т. А. Соболева, А. П. Супрун, С. А. Павлова, Высокомолек. соед., 6, 89, 1964.
7. А. П. Супрун, Т. А. Соболева, Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 6, 1124, 1964.
8. А. Б. Беляевский, Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1961, 838.

THE STRUCTURE OF 1,1,2-TRICHLOROBUTA-1,3-DIENE POLYMERS

A. P. Suprun, T. A. Soboleva

Summary

The results of an n. m. r. and i. r. investigation of various polytrichlorobutadiene specimens, of monomeric 1,1,2-trichlorobuta-1,3-diene and of the model compound 1,3-dichlorobut-2-ene have been presented. It has been established that polytrichlorobutadiene is a combination of two structures formed as the result of 1,4- and 3,4-addition.