

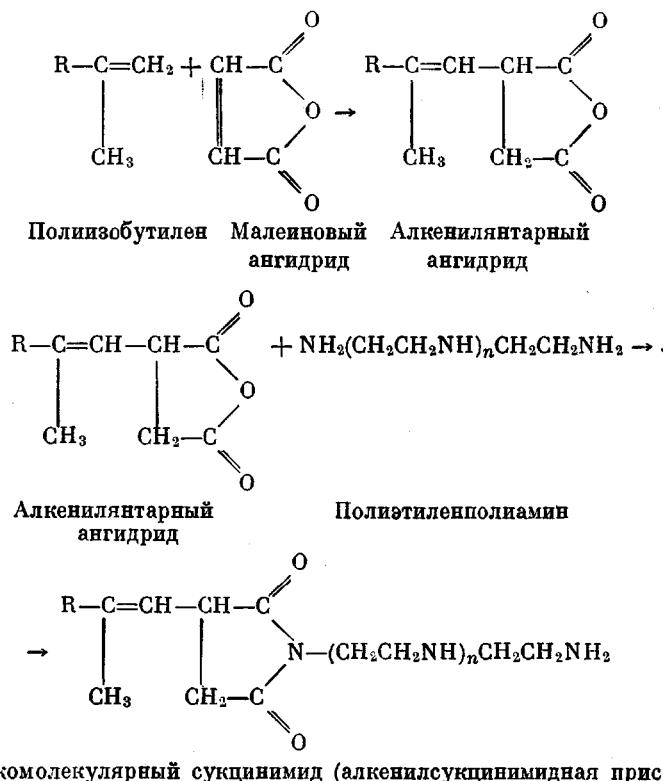
УДК 678.675:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СУКЦИНИМИДОВ И ИХ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ
МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Т. Н. Плиев, О. Л. Главати, Т. Д. Попович

Высокомолекулярные сукцинимиды составляют новый перспективный класс полимерных соединений, являющихся эффективными детергентами. В настоящее время полимерные сукцинимиды становятся важнейшей составной частью многокомпонентных присадок к моторным маслам, применяемым в форсированных двигателях. В связи с этим актуальными являются аналитические [1] и структурные исследования высокомолекулярных сукцинимидов и их исходных составных компонентов с целью более успешного осуществления технологии этих присадок на практике.

Известные в литературе высокомолекулярные сукцинимидные присадки получают преимущественно в результате взаимодействия малеинового ангидрида с полизобутиленом молекулярного веса ~ 1200 и последующей обработкой продукта реакции полиаминами [2—12]:



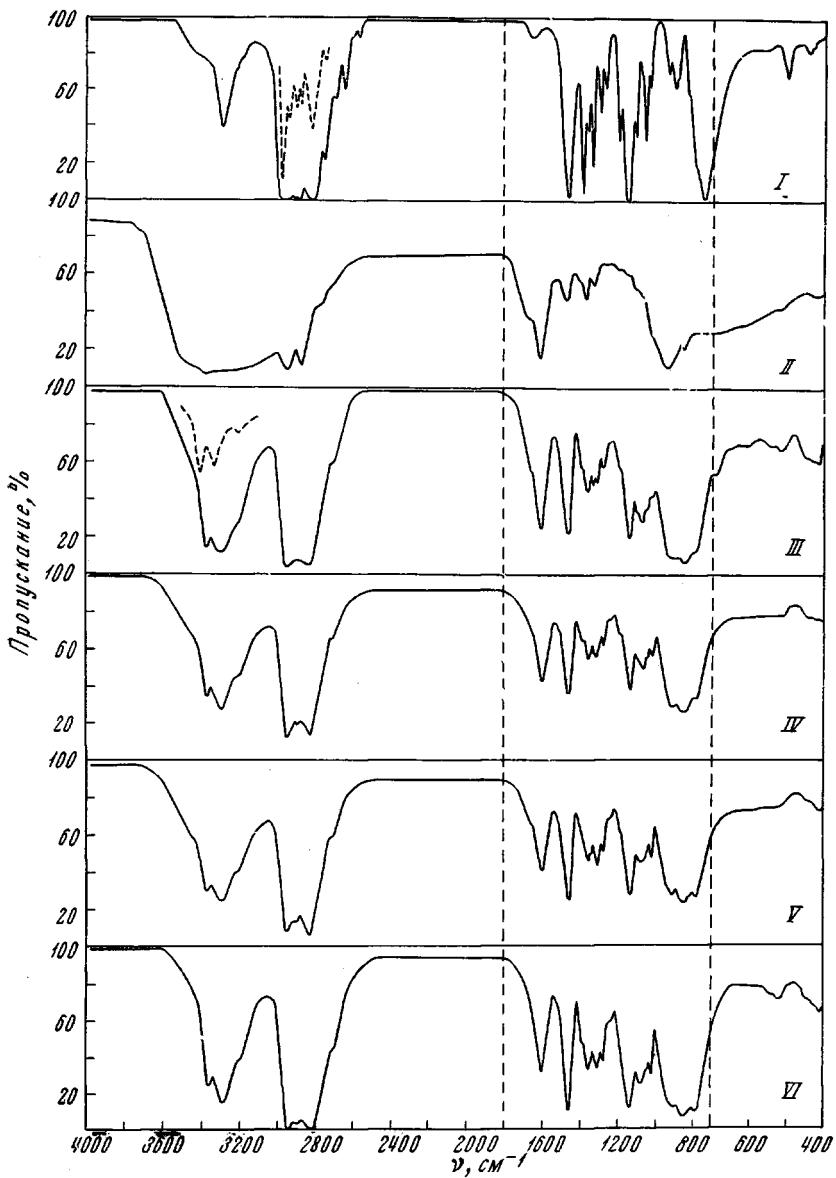


Рис. 1. ИК-спектры поглощения диэтиламина (I), этилендиамина (II), диэтилентриамина (III), триэтиленететрамина (IV), тетраэтиленпентамина (V) и полиэтиленполиамина (VI)

Первая стадия реакции сопровождается разрывом двойной связи малеинового ангидрида, тогда как в полизобутилене двойная связь сохраняется. При переходе от исходного полимера к алкенилиянтарному ангидриду конфигурация двойной связи изменяется от несимметричной дизамещенной до тризамещенной этиленовой структуры.

Основной стадией технологического процесса является реакция конденсации малеинового ангидрида с полимером, так как содержание сукцинимидной компоненты в присадке (в значительной степени определяющей ее эксплуатационные свойства) прямо пропорционально концентрации алкенилиянтарного ангидрида в реакционной смеси. Первая стадия осуществляется при 190—230°, вторая — при 140°.

Литературные данные показывают, что эффективные сукцинимидные присадки могут быть получены также на основе полипропилена [13, 14]. В соответствии с этим в настоящей работе изучены синтезированные присадки на основе полизобутилена и полипропилена, а также исходные полимеры (полизобутилен и полипропилен), полиэтиленполиамины и соединения, моделирующие фрагменты сукцинимидной группировки.

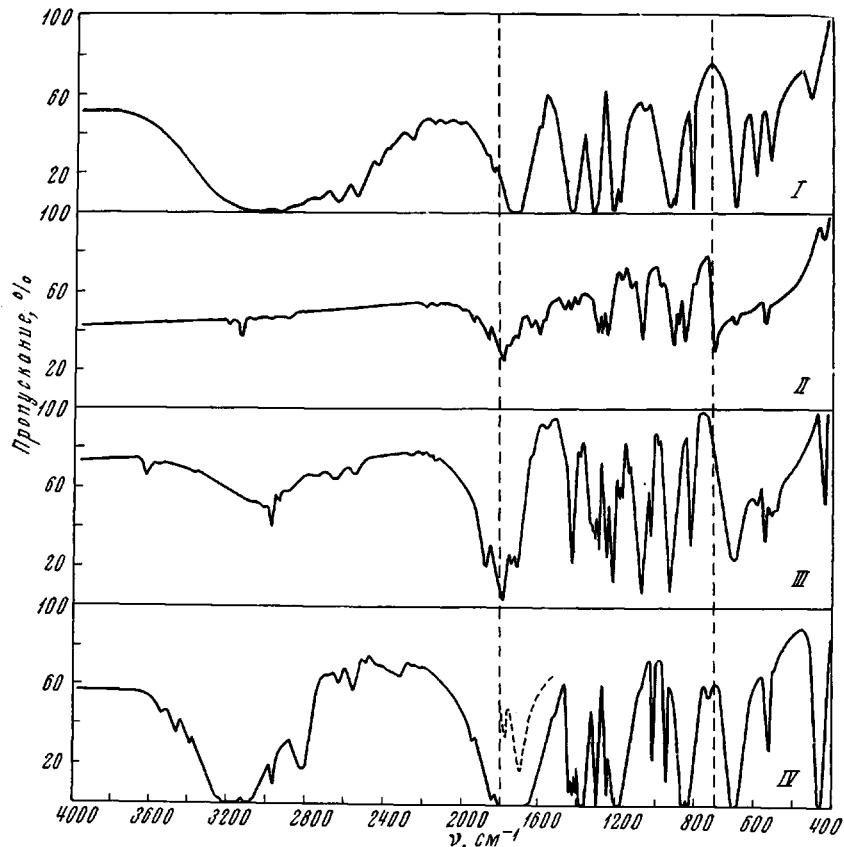


Рис. 2. ИК-спектры янтарной кислоты (I), маленинового ангидрида (II), янтарного ангидрида (III) и сукцинимида (IV)

ИК-спектры исследованных соединений были изучены на спектрометре UR-20 в диапазоне частот $400-4000\text{ см}^{-1}$ и с призмами из КBr, NaCl и LiF. Спектральные образцы из полимеров и соответствующих высокомолекулярных сукцинимидов готовили в виде пленок толщиной 15–50 μm ; образцы из твердых веществ готовили в виде таблеток с КBr. Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 1–5. В табл. 1–3 приведены соответственно физико-химические свойства технических полиэтиленполиаминов, являющихся исходным сырьем при получении сукцинимидов, физико-химические характеристики алкенилсукцинангидридов и соответствующих высокомолекулярных сукцинимидов.

ИК-спектры полиэтиленполиаминов. Начиная с диэтилентриамина, ИК-спектры полиэтиленполиаминов становятся сходными по основным колебательным частотам, отличия в ИК-спектрах связаны преимущественно с перераспределением относительных интенсивностей полос поглощения, вызванным изменением соотношения первичных и вторичных аминогрупп и групп CH_2 при переходе от низших гомологов к высшим (рис. 1). Область валентных колебаний связей $\text{N}-\text{H}$ в спектрах чистого диэтилентриамина и более высших гомологов характеризуется широким поглощением с двумя ясно выраженными максимумами при 3290 и 3363 см^{-1} и широким перегибом в области 3200 см^{-1} ; своим низкочастотным крылом полосы

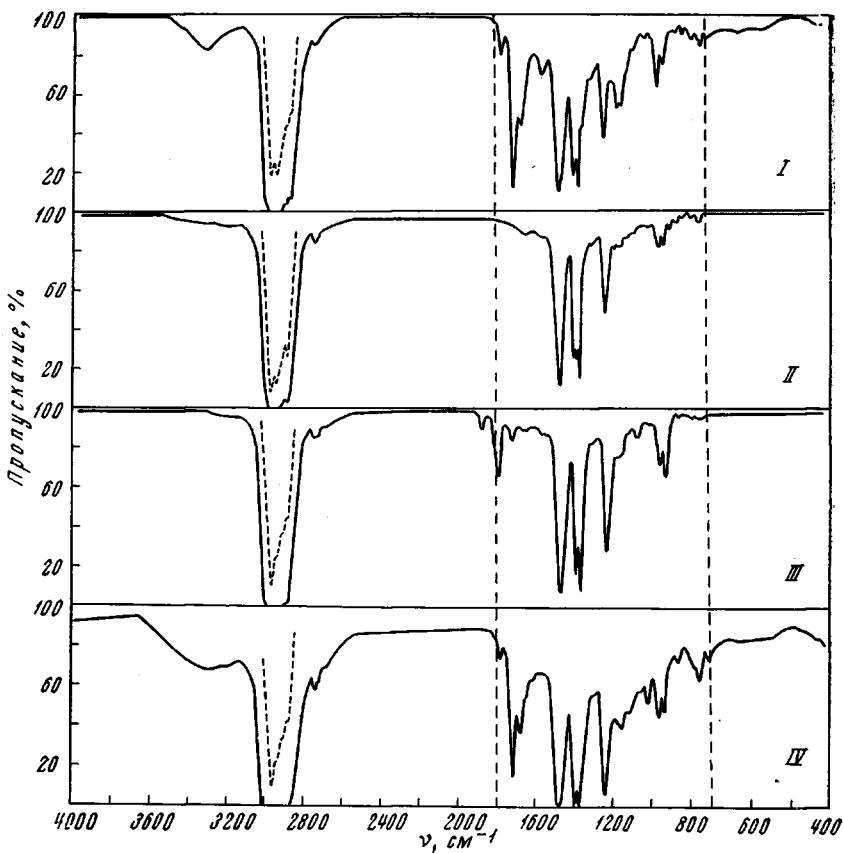


Рис. 3. ИК-спектры сукцинимидной присадки ОЛОА-1200 (I), полизобутилена (II), полизобутенилсукциногидрида (III) и полизобутиленсукцинимида (IV)

аминогрупп фактически перекрываются с полосами валентных колебаний СН-связей. Частоты 3290 и 3363 см^{-1} соответствуют симметричным и антисимметричным валентным колебаниям ассоциированной NH_2 -группы. Если принять значения v_c и v_{ac} NH_2 -группы мономерных молекул равными 3400 и 3500 см^{-1} [15], то соответствующие значения Δv для жидких аминов составят 110 и 137 см^{-1} .

Таблица 1

Физико-химическая характеристика технических полиэтиленполиаминов

Соединение	Формула	Плотность d_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Т. кип., °C
Этилендиамин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0,8995	1,4565	117,20
Диэтилентриамин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0,9542	1,4859	206,17
Триэтилентетрамин	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0,9818	1,4986	277,50
Тетраэтилпентамин	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0,9980	1,5080	350,00
Полиэтиленполиамин	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1,0300	1,5040	>350
Кубовый остаток производства полиэтиленполиаминов	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	1,1010	—	—
Кубовый остаток производства этилендиамина	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0,9760	1,4960	270—400

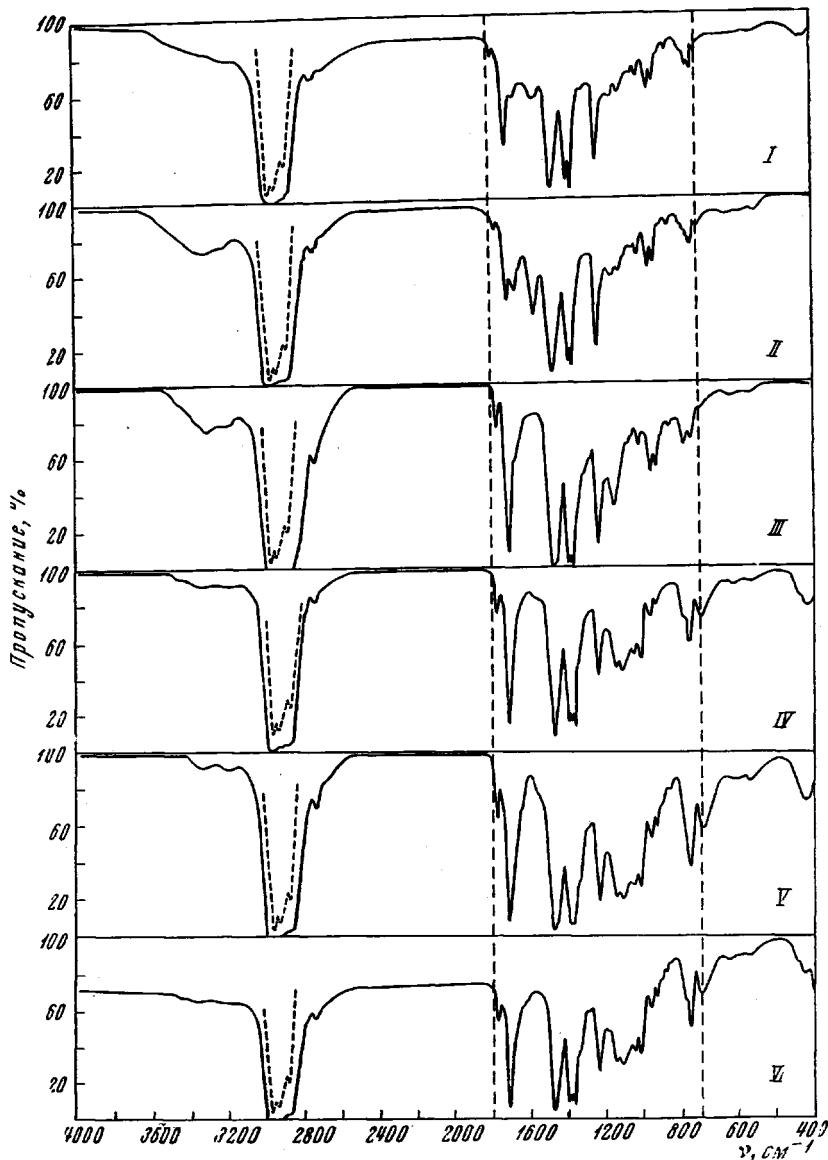


Рис. 4. ИК-спектры полизобутиленсукинимида С-12 после взаимодействия со стеариновой кислотой (I), смеси полизобутиленсукинимида и стеаратом натрия (II) и диалкенилсукинимидов: С-20 (III), С-22 (IV), С-22^a (V) и С-22^b (VI)

На основании наблюдаемых частот валентных колебаний N—H нельзя провести однозначно дифференциацию первичных и вторичных аминогрупп, так как соответствующие полосы накладываются. В спектре диэтиламина группе NH соответствует полоса 3285 см^{-1} . Аналогичной локализации колебательной частоты группы NH можно ожидать и в спектрах полизиленполиаминов.

В спектре разбавленного раствора (рис. 1, спектр III, пунктирная линия) ν_c и ν_{ac} смещаются в высокочастотную сторону и приобретают значения 3327 и 3403 см^{-1} ; соответствующие сдвиги $\Delta\nu$ по отношению к спектрам чистых жидкостей составляют 36 и 40 см^{-1} . Понижение ν_c и ν_{ac} группы NH_2 при переходе от разбавленных растворов к чистым жидкостям свидетельствует об ассоциации аминов. Положение полосы (значение ν), форма и интенсивность ее указывают на участие аминогрупп в

межмолекулярной водородной связи. Природа водородной связи как межмолекулярной была установлена путем изучения концентрационной зависимости ИК-спектров полиэтиленполиаминов в области валентных колебаний NH-групп; в качестве растворителя применяли при этом CCl_4 . Энергия водородной связи $\text{N}-\text{H} \dots \text{N}$ сдвиг $\Delta\nu$, а также интенсивность полосы связанной $\text{N}-\text{H}$ меньше, чем у связи $\text{O}-\text{H} \dots \text{O}$ вследствие меньшей электроотрицательности азота по сравнению с кислородом.

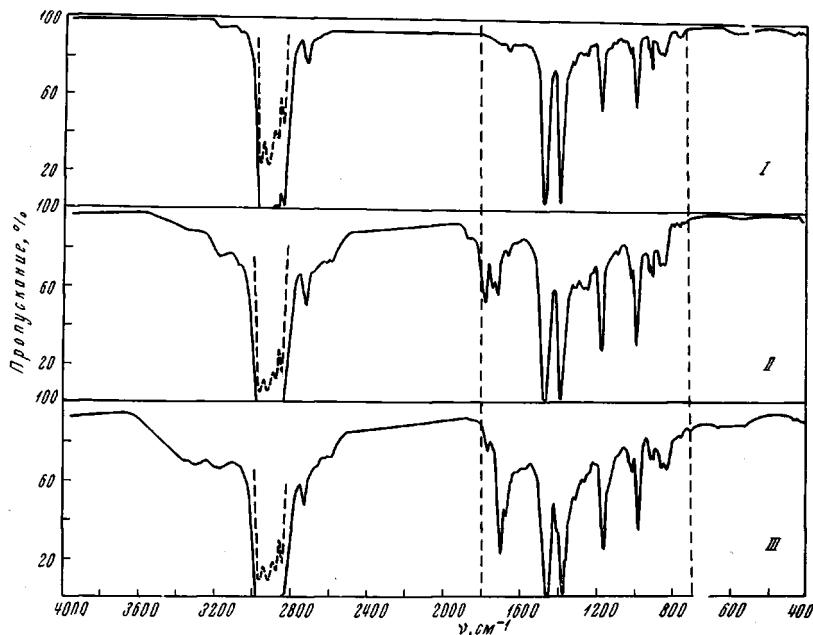


Рис. 5. ИК-спектры атактического полипропилена (I), полипропиленсукициангидрида (II) и полипропиленсукицинимида (III)

С целью определения эквивалентности или неэквивалентности связей $\text{N}-\text{H}$ первичных аминогрупп использовали соотношение [16] $\nu_c = 345,53 + 0,876 \nu_{ac}$. Значение $\nu_c (\text{NH}_2)$ для чистых аминов (т. е. без разбавления), рассчитанное по этому уравнению, дает величину 3291 cm^{-1} , которая хорошо согласуется с наблюдаемой $\nu_c = 3290 \text{ cm}^{-1}$. Аналогичный расчет ν_c для разбавленных растворов дает величину 3326 cm^{-1} ; наблюдает-

Таблица 2

Физико-химические характеристики алкилсукициангидридов — продуктов конденсации малеинового ангидрида с полизобутиленом и полипропиленом

Природа исходного полимера (мол. вес)	Содержание сукициангидридных групп в продукте реакции, %	Показатель преломления n^{20}_D	Плотность d_4^{20}	Вязкость при 100° , сст	Молекулярный вес
Полизобутилен ($M = 1160$)	5,80	1,4950	0,8900	770,0	1258
Полизобутилен ($M = 900$)	5,27	1,4890	0,8800	337,7	998
Полизобутилен ($M = 600$)	4,46	1,4820	0,8700	1104,0	698
Полипропилен ($M = 10\ 000$)	3,20	—	0,9100	895,8	$\infty 10\ 000$

Примечание. Содержание сукициангидридных групп определено методом ИК-спектроскопии, по данным элементарного анализа и на основании чисел омыления.

Таблица 3

Физико-химические свойства высокомолекулярных сукцинимидных присадок на основе полизобутилена и полипропилена

Присадка	Полимер (мол. вес)	Полиамин	Соотношение алкинилгидразинов : амин	Индекс текучести при 70° D	Плотность d_4^{20}	Вязкость при 100°, сст	Молекулярный вес	Содержание азота, %
ОЛОА-1200 C-12	Полизобутилен ($M = 1160$)	— Тетраэтиленпентамин технический	— 1:1	1,4764 1,4890	— 1,4000	670,00 36,96	1 200 1 429	2,10 1,54
C-20	Полизобутилен ($M = 900$)	Кубовый остаток производства полиэтиленполиаминов	2:1	1,4910	1,0300	31,39	2 239	2,77
C-23	Полизобутилен ($M = 900$)	Фракция 270—400° кубового остатка производства полиэтиленполиаминов	1:1	1,4910	0,8500	51,83	1 115	1,34
C-22	Полизобутилен ($M = 600$)	То же	2:1	1,4908	0,8550	48,04	1 597	1,42
C-25	Полизобутилен ($M = 600$)	»	1:1	1,4911	0,8600	75,49	815	1,37
45	Полипропилен атактический ($M = 10\ 000$)	Полиэтиленполиамины (смесь фракций)	1:1	1,4810	0,8780	88,00	10 000	1,12

Примечание. Для синтезированных присадок C-12, C-20, C-23, C-22, C-25 и 45 физико-химические свойства определены для 50%-ных растворов в моторном масле.

мое значение $\nu_c = 3327 \text{ см}^{-1}$. На основании этих данных можно сделать вывод, что сдвиг полос валентных колебаний связей N—H в сторону низких частот вызывается одинаковой степенью участия обеих групп NH в межмолекулярной водородной связи.

Характерным для спектров аминов в области $\nu(\text{N—H})$ является противоположное соотношение интенсивностей полос симметричного и асимметричного колебания N—H в чистой жидкости и в разбавленном растворе: в чистом состоянии у аминов интенсивнее полоса симметричных колебаний, а в разбавленном растворе — полоса асимметричных колебаний.

Для группы NH₂ имеется серия характеристических частот в области деформационных колебаний связей N—H. По своей физической природе эти частоты аналогичны соответствующим деформационным колебаниям метilenовой группы: ножничным, крутильным и маятниковым [17]. В спектрах полиэтиленполиаминов полоса ножничного колебания наблюдается в области 1600—1610 cm^{-1} с перегибом при 1650 cm^{-1} . Полоса вторичной аминогруппы (NH) в области 1600 cm^{-1} маскируется более интенсивной полосой первичной аминогруппы (NH₂). В разбавленном растворе в CCl₄ полоса 1600—1610 cm^{-1} испытывает сдвиг в сторону низких частот на 30—40 cm^{-1} , что также свидетельствует об образовании межмолекулярных комплексов N—H...N в чистых полиэтиленполиаминах. Эффект изменения $\delta(\text{N—H})$ за счет комплексообразования, как и $\nu(\text{N—H})$, увеличивается в сторону низкомолекулярных гомологов. Эти данные свидетельствуют о противоположном эффекте изменения $\delta(\text{N—H})$ и $\nu(\text{N—H})$ в процессе образования водородной связи. В интервале 770—930 cm^{-1} наблюда-

ется широкая интенсивная триплетная полоса с максимумами: 780, 855 и 915 см^{-1} . Наиболее интенсивная компонента триплета с максимумом 855 см^{-1} должна быть обусловлена неплоскими деформационными колебаниями группы NH_2 [15]; другие компоненты триплета, по-видимому, также обусловлены преимущественно деформационными колебаниями группы NH_2 и NH .

Интенсивные полосы при 2820 и 2935 см^{-1} относятся к симметричным и асимметричным валентным колебаниям метиленовых групп, а полосы 1460 и 1305 – 1310 см^{-1} – соответственно к ножничным и веерным деформационным колебаниям метиленовых групп CH_2 . Для идентификации гомологов полиэтиленполиамина аналитический интерес представляет соотношение интенсивностей полос $\delta(\text{N}-\text{H})$ при 1600 – 1610 см^{-1} и $\delta(\text{CH}_2)$ при 1460 см^{-1} . В случае моноэтилендиамина $I_{1610} > I_{1460}$ (рис. 1, спектр II). Начиная с диэтилентриамина, по мере возрастания молекулярной концентрации CH_2 -групп, наблюдается последовательное возрастание интенсивности полосы 1460 см^{-1} с сохранением во всем ряду обратного соотношения интенсивностей: $I_{1610} < I_{1460}$.

Представляет интерес отнесение интенсивной полосы 1135 см^{-1} . Эта полоса присутствует в спектре диэтиламина и всех гомологов полиэтиленполиамина, за исключением этилендиамина. Отсюда однозначно вытекает, что полоса 1135 см^{-1} соответствует колебаниям группировки $-\text{C}-\text{N}-\text{C}-$ алифатических аминов. Серия полос в интервале 1000 – 1100 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями связей $\text{C}-\text{N}$. В соответствии с массами атомов и силовыми постоянными частоты валентных колебаний связей $\text{C}-\text{N}$ мало отличаются от частот колебаний связей $\text{C}-\text{C}$. Вследствие этого соответствующие колебания должны сильно взаимодействовать.

ИК-спектры низкомолекулярных соединений, моделирующих функциональные группы сукцинимидных присадок. С целью однозначной интерпретации колебательных частот сукцинимидной группировки целесообразно было получить ИК-спектры ряда модельных соединений – ангидридов кислот и незамещенного сукцинимида. В ряду ангидридов кислот были изучены образцы циклических и ациклических соединений, а также янтарной кислоты. ИК-спектры некоторых из изученных соединений, полученных для кристаллических образцов с КBr, приведены на рис. 2. Область карбонильных частот была изучена также для веществ в растворенном состоянии (табл. 4).

Характерным для ИК-спектров ангидридов кислот (особенно кристаллических образцов) является мультиплетная природа полос карбонильных групп. Даже в спектре янтарной кислоты полоса карбонильной группы ($\nu_{\text{макс}} = 1710 \text{ см}^{-1}$) имеет сложный контур: перегиб на высокочастот-

Таблица 4

Частоты симметричных и асимметричных валентных колебаний карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$ ангидридов кислот

Соединение	$\nu(\text{C}=\text{O}), \text{см}^{-1}$		$\Delta\nu, \text{см}^{-1}$	$D_{\text{сим}}$	$D_{\text{асим}}$	$D_{\text{сим}}/D_{\text{асим}}$
	$\nu_{\text{сим}}$	$\nu_{\text{асим}}$				
Уксусный ангидрид	1825	1755	70	0,151	0,139	0,92
Пропионовый ангидрид	1819	1745	74	0,191	0,153	0,80
Глутаровый ангидрид	1813	1765	48	0,066	0,173	2,60
Янтарный (сукциновый) ангидрид	1870	1790	80	0,055	0,366	6,80
Ангидрид циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты	1860	1787	73	0,041	0,266	6,40
Малеиновый ангидрид	1840	1775	65	0,031	0,269	8,90
2-Метилмалеиновый ангидрид	1834	1767	67	0,044	0,340	7,80

ном крыле указывает на нераэрешенную компоненту. Слабый максимум наблюдается также при 1840 см^{-1} .

Другие закономерности в ИК-спектрах ангидридов (см. табл. 4): а) приблизительно постоянное расстояние между двумя полосами: $\Delta\nu \approx \approx 60-70 \text{ см}^{-1}$; наименьшее значение $\Delta\nu$ наблюдается для глутарового ангидрида с ненапряженным шестичленным кольцом; б) напряжение кольца вызывает сдвиг $\nu_c (\text{C}=\text{O})$ и $\nu_{ac} (\text{C}=\text{O})$ в сторону более высоких частот; в) в ряду циклических ангидридов полоса симметричных колебаний $\text{C}=\text{O}$, расположенная выше 1800 см^{-1} , обладает меньшей интенсивностью, чем низкочастотная карбонильная полоса; у изученных ациклических ангидридов наблюдается противоположная картина. К главным характеристическим полосам ангидридов кислот относятся также полосы, обусловленные колебаниями связей $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Валентным колебаниям групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ соответствуют интенсивные полосы в области $1175-1045 \text{ см}^{-1}$ (ациклические ангидриды) и $1310-1210 \text{ см}^{-1}$ (циклические ангидриды с напряженным кольцом). Полученные в настоящей работе данные по ИК-спектрам ангидридов согласуются с литературными данным [18, 19].

Мультиплетная природа карбонильных полос наблюдается также в ИК-спектре низкомолекулярного сукциниимида (рис. 2, спектр IV). В спектре кристаллического образца можно отметить три карбонильные частоты: 1700 , 1775 и 1835 см^{-1} , однако в данном случае максимальной интенсивностью обладает не полоса в области 1770 см^{-1} , а самая низкочастотная полоса с максимумом при 1700 см^{-1} . Интенсивности других полос последовательно уменьшаются с увеличением ν .

ИК-спектр полизобутилена. ИК-спектр полизобутилена можно интерпретировать в соответствии с фрагментом макромолекулы ...— $\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$... Основные колебания этого фрагмента локализованы в интервалах частот $1200-1500$ и $2800-3000 \text{ см}^{-1}$. В спектре технического полизобутилена — октоля в области валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ наблюдается три полосы с максимумами при 2878 , 2935 и 2962 см^{-1} и слабый перегиб при 2900 см^{-1} (рис. 3, спектр II). Полосы 2878 и 2962 см^{-1} обусловлены симметричными и асимметричными валентными колебаниями CH_3 -группы, а полоса 2935 см^{-1} — асимметричным валентным колебанием CH_2 -группы. Характерно, что полоса симметричных колебаний CH_2 -группы, обладающая меньшим коэффициентом поглощения по сравнению с полосой асимметричных колебаний, в спектре не проявляется. В соответствии с правилами отбора $\nu_c (\text{CH}_2)$ должна наблюдаться, но в данном случае, вследствие малой интенсивности, она маскируется полосой 2878 см^{-1} CH_3 -группы. Относительные интенсивности полос 2878 , 2935 и 2962 см^{-1} зависят от отношения числа метильных групп к числу метиленовых групп в макромолекуле полизобутилена. Для октоля интенсивности располагаются в ряд: $I_{2962} > I_{2935} > I_{2878}$.

В ряде случаев наблюдается аномальная полимеризация некоторых винильных мономеров, что приводит к необычной структуре макромолекул полимера. Так, при полимеризации изобутилена с использованием катализатора Циглера и при отношении $\text{Al}/\text{Ti} > 3$ образуется полизобутилен с повышенным числом CH_2 -групп с измененным молекулярно-весовым распределением [20—22]. В данном случае происходит изменение структуры мономерного звена в процессе полимеризации: соответственно процесс называется конверсионной или изомеризационной полимеризацией. Механизм такого процесса полимеризации состоит в том, что полимерная цепь растет с одновременной миграцией подвижного атома водорода или группы атомов. Конверсионная полимеризация является одним из методов регулирования химического строения макромолекул. В частности, при такой полимеризации были обнаружены соседние (или парные) гемдиметильные группы, образующиеся при полимеризации изобутилена по схеме: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2 + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 \rightarrow \dots -\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\dots$.

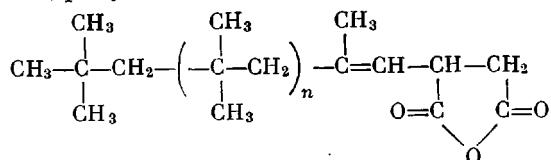
Образующаяся группировка с двумя соседними четвертичными атомами углерода была идентифицирована по новой полосе 2990 см^{-1} , обнаруженной в ИК-спектре полимера [23]. Прямые экспериментальные данные об аномальной полимеризации изобутилена были получены методами ЯМР [24, 25] и ИК-спектроскопии [23]. Спектроскопическое исследование структуры полиизобутиленов, полученных на каталитической системе $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$, показало, что при высоком мольном соотношении Al/Ti изобутилен полимеризуется с образованием полимеров, содержащих участки аномальной структуры [23].

Содержание CH_2 -группы в исследованном техническом октоле несколько выше теоретического, о чем свидетельствуют слабые полосы в области 745 и 780 см^{-1} , соответствующие группировкам $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, а также повышенная интенсивность полосы $\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_2)$ при 2935 см^{-1} . Таким образом, можно допустить, что эффект конверсионной полимеризации частично осуществляется также и при получении октоля. Дополнительным доказательством присутствия в октоля аномальных структур (кроме основных фрагментов $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$) является наблюдаемое отношение интенсивностей полос 950, 925 и 1368, 1390 см^{-1} . При соотношениях $I_{950} > I_{925}$ и $I_{1388} > I_{1390}$ можно допустить наличие в макромолекулах элементов микроструктуры: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2$ и $\text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ [17, 26].

Интенсивная полоса, наблюдалась в области 1468 см^{-1} в ИК-спектре полиизобутилена, является суммарной и соответствует ножничным колебаниям CH_2 -групп и асимметричным деформационным колебаниям CH_3 -групп. Полоса симметричных деформационных колебаний метильных групп проявляется в виде триплета 1368, 1380, 1390 см^{-1} . В этом триплете частоты 1368 и 1390 см^{-1} относятся к колебаниям гем-диметильных групп, а частота 1380 см^{-1} — к колебаниям крайних (изолированных) метильных групп. Расщепление $\delta_c(\text{CH}_3)$ объясняется взаимодействием колебаний CH_3 -групп, присоединенных к одному и тому же атому углерода. Полоса средней интенсивности при 1230 см^{-1} и более слабый дублет при 925, 950 см^{-1} характеризуют скелетные колебания искаженного углеродного тетраэдра с гем-диметильными группами [27, 28]. В процессе этих колебаний происходят искажения углеродного тетраэдра вследствие отталкивания соседних метильных групп. Указанные полосы в данном случае характеризуют также наличие четвертичного углеродного атома в макромолекуле.

Молекулы октоля содержат двойные связи, конфигурация которых соответствует несимметричным дизамещенным этилена $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ и $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}_3$. Подтверждением этих структур (равно как и доказательством присутствия самих двойных связей) являются слабые полосы неплоских деформационных колебаний связей $=\text{CH}$ при 890 и 830 см^{-1} и слабая размытая полоса валентных колебаний связей $\text{C}=\text{C}$ при 1650 см^{-1} . Размытый характер полосы $\text{C}=\text{C}$ объясняется присутствием в полимере двойных связей различной структуры: при больших толщинах спектрального образца полимера в ИК-спектре $\nu(\text{C}=\text{C})$ удается разделить на две компоненты — 1640 и 1660 см^{-1} . Реакция конденсации октоля с малеиновым ангидридом осуществляется именно со стороны этих двойных связей; при этом отрыв водородного атома от концевой метиленовой группы (в случае $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$) приводит к изменению симметрии двойной связи. Так как в октоле присутствуют макромолекулы с различным положением двойной связи, будет наблюдаться определенная зависимость между конфигурацией двойной связи и ее реакционной способностью; в частности, будут играть роль стереохимические факторы. Поэтому вопрос об изучении реакций взаимодействия октоля с различным положением двойной связи в макромолекулах и малеинового ангидрида представляет значительный интерес. Исследование этого вопроса продолжается.

ИК-спектр полизобутилсукцинатного ангидрида. Взаимодействие полизобутилена с малеиновым ангидридом приводит к соответствующему алкенилиялтарному ангидриду:

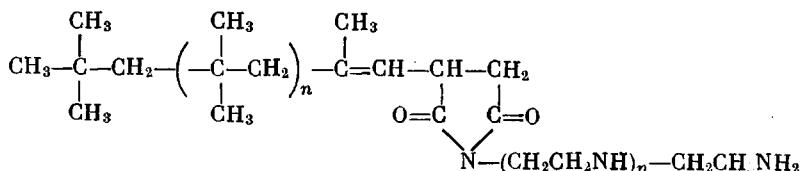


При переходе к ангидриду ИК-спектр октала претерпевает следующие основные изменения (рис. 3, спектр III): а) появляются три полосы при 1715, 1790 и 1873 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп различной природы: $\text{C}=\text{O}$, входящих в карбоксильные группы ($\nu = 1715 \text{ cm}^{-1}$), и $\text{C}=\text{O}$ сукцинатной группировки (1790, 1873 cm^{-1}); б) исчезает средняя компонента триплета симметричных колебаний CH_3 -группы с $\nu = 1380 \text{ cm}^{-1}$; в) разрешение полос валентных колебаний связей $\text{C}-\text{H}$ при 2878 и 2935 cm^{-1} ухудшается; г) изменяется соотношение интенсивностей дублета при 925, 950 cm^{-1} : в исходном окталье $I_{925}/I_{950} \approx 1$, а в ангидриде $I_{925}/I_{950} > 1$. Увеличение интенсивности полосы 925 cm^{-1} можно объяснить, по-видимому, сдвигом полосы неплоских деформационных колебаний $=\text{CH}$ в ангидриде в высокочастотную сторону (до 925 cm^{-1}) под влиянием карбонильной группы, вследствие чего происходит наложение двух полос: $=\text{CH}$ и скелетных колебаний углеродного тетраэдра. На основании этого можно сделать вывод о сохранении полизобутиленовой двойной связи в алкенилиялтарном ангидриде, что представляет существенный интерес с точки зрения механизма взаимодействия октала и малеинового ангидрида. Наличие двойной связи в макромолекулах алкенилиялтарного ангидрида подтверждается также присутствием в спектре слабой полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ при 1650 cm^{-1} .

Закономерности, наблюдаемые в области карбонильных частот в ряду низкомолекулярных ангидридов (мультиплетность, максимальная интенсивность полосы асимметричных колебаний ($\nu = 1790 \text{ cm}^{-1}$), значение $\Delta\nu = 83 \text{ cm}^{-1}$), характерны также для полизобутилсукцинатного ангидрида. Появление слабой полосы при 1715 cm^{-1} кислотной карбонильной группы свидетельствует об определенной степени гидролиза ангидрида. Со временем, в присутствии влаги и кислорода воздуха интенсивность кислотной карбонильной полосы при 1715 cm^{-1} возрастает, а интенсивность ангидридных полос 1790 и 1873 cm^{-1} падает, что свидетельствует об эффекте самопроизвольной конверсии алкенилиялтарного ангидрида в алкенилиялтарную кислоту путем гидролиза. Таким образом, по относительным интенсивностям полос 1715, 1790, 1873 cm^{-1} можно непосредственно характеризовать окислительную стабильность алкенилиялтарных ангидридов, зависимость скорости и степени гидролиза от структуры макромолекул. Указанная серия ИК-полос дает возможность изучать процесс конверсии алкенилиялтарного ангидрида в алкенилиялтарную кислоту под действием различных факторов: влаги, кислорода, температуры, ультрафиолетового и ионизирующих излучений. Эффект гидролиза алкенилиялтарных ангидридов представляет большой интерес для практики, так как условия проведения второй стадии синтеза сукцинимидов — аминирования — неодинаковы для ангидридов и кислот и, следовательно, необходимо дифференцированное регулирование направления процесса. Интерпретация наиболее интенсивных полос алкенилиялтарного ангидрида (1230, 1370, 1390, 2878 и 2935 cm^{-1}) аналогична полизобутилену.

ИК-спектры полизобутилсукцинимидных присадок. Интенсивные полосы ИК-спектра присадки С-12 (рис. 3, спектру IV), расположенные в интервале 1200—1500 cm^{-1} (1230, 1370, 1390, 1470 cm^{-1}), имеют одинаковую природу с соответствующими полосами алкенилсукцинатного ангидрида и

полиизобутилена (рис. 3. спектры II, III). В указанной области наблюдается лишь увеличение общего фона поглощения, вызванное появлением полиэтиленполиаминового фрагмента в макромолекуле присадки:



Наибольший интерес для идентификации высокомолекулярных сукцинимидных присадок представляет область $1600-1800 \text{ см}^{-1}$. Систематическое исследование ИК-спектров сукцинимидных присадок, полученных на основе октоля различного молекулярного веса и полиэтиленполиаминов различной длины цепи, показало, что в интервале $1600-1800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются три полосы с максимумами при 1670 , 1710 и 1775 см^{-1} , являющиеся типичными для всех присадок и характеристичными как по частотам, так и по относительному распределению интенсивностей. Аналогию в этом отношении иллюстрирует также ИК-спектр эталонной сукцинимидной присадки ОЛОА-1200 (рис. 3, спектр I).

Сопоставление ИК-спектров алкенилсукцинангидрида и конечной присадки (рис. 3, спектры III, IV) показывает, что переход сукцинангидридных группировок в сукцинимидные сопровождается коренными изменениями ИК-спектра в области $1600-1900 \text{ см}^{-1}$: исчезает полоса при 1870 см^{-1} ; полосы при 1715 и 1790 см^{-1} смещаются в сторону низких частот (соответственно до 1710 и 1775 см^{-1}), а отношение интенсивностей их изменяется в противоположном направлении: интенсивность высокочастотной полосы 1775 см^{-1} значительно уменьшается, а интенсивность низкочастотной полосы 1710 см^{-1} возрастает; в области 1670 см^{-1} появляется новая полоса средней интенсивности.

Полосы 1710 и 1775 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями карбонильных групп; по аналогии с ангидридами кислот эти полосы могут быть отнесены соответственно к асимметричным и симметричным колебаниям $\text{C}=\text{O}$. Замена атома кислорода на атом азота в гетероциклическом пятичленном кольце, а также появление дополнительного заместителя из полиэтиленполиамина приводит к существенному изменению силового поля молекулы и интенсивностей двух карбонильных полос. Вследствие этого в случае алкенилсукцинимида, в противоположность алкенилсукцинангидриду, низкочастотная полоса валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ при 1710 см^{-1} становится значительно более интенсивной по сравнению с высокочастотной полосой при 1775 см^{-1} . Отношение оптических плотностей в максимумах полос составляет: $D_{1710}/D_{1775} = 0,667/0,111 = 6,0$. Такое соотношение интенсивностей полос карбонильных групп является характеристичным для сукцинимидных группировок, присоединенных к макромолекулам полиизобутилена.

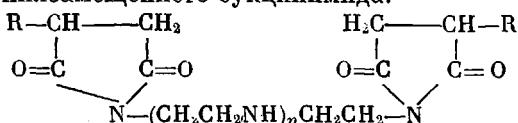
Полоса 1670 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям первичных аминогрупп ($-\text{NH}_2$). Интенсивность этой характеристической полосы пропорциональна концентрации NH_2 -групп в присадке. Слабый перегиб в области 1640 см^{-1} обусловлен валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$. Более слабая полоса деформационных колебаний вторичных аминогрупп ($-\text{NH}-$) маскируется общим фоном спектра, поэтому в ИК-спектре в явной форме не проявляется.

Введение сукцинимидной группировки в макромолекулу алкенилсукцинангидрида сопровождается также специфическими изменениями в других областях спектра, из которых наиболее существенными являются следующие: а) в интервале $3200-3500 \text{ см}^{-1}$ появляется широкая размытая полоса со слабо выраженным максимумом, обусловленным валентными колебаниями связанных NH -групп; б) в спектре появляются

новые полосы при 700, 748, 1010, 1110, 1150 cm^{-1} ; в) соотношение интенсивностей дублета 925, 955 cm^{-1} изменяется в противоположную сторону. Эти особенности спектра, наряду с главными характеристическими полосами 1710 и 1775 cm^{-1} , могут быть использованы для идентификации алкенилсукцинимидных присадок.

По литературным данным сукцинимидные присадки в ряде случаев содержат стеариновую кислоту, которую добавляют, по-видимому, для улучшения антикоррозионных свойств присадки. В этом отношении интерес представляет ИК-спектр присадки С-12 с присоединенной к ней стеариновой кислотой (рис. 4, спектр I). Мольная концентрация химически связанный стеариновой кислоты в присадке составляет $\sim 50\text{--}60\%$ от мольной концентрации полиэтиленполиамина в С-12. В ИК-спектре присадки С-12 после взаимодействия со стеариновой кислотой появляется характеристическая полоса ионизированных карбоксильных групп COO^- при 1560 cm^{-1} . Это означает, что взаимодействие С-12 и стеариновой кислоты осуществляется по первичным аминогруппам с образованием ионной соли с четырехвалентным азотом ... NH_3^+ $\cdot \text{RCOO}^-$. Об этом же свидетельствует уменьшение интенсивности характеристической полосы первичных аминогрупп при 1670 cm^{-1} по сравнению с исходной присадкой С-12. Интересно отметить, что полоса в области 1568 cm^{-1} наблюдается и в системе С-12 + стеарат натрия, приготовленной в виде механической смеси из соответствующих компонентов (рис. 4, спектр II). В данном случае эта полоса обусловлена карбоксилатионом стеарата натрия. Поэтому при анализе технических сукцинимидных присадок необходимо учитывать возможные источники указанной полосы.

Уменьшение интенсивности полосы первичных аминогрупп при 1670 cm^{-1} или ее полное исчезновение может произойти также в процессе синтеза диалкенилзамещенного сукцинимида:



ИК-спектры двух образцов сукцинимидов из этой серии приведены на рис. 4 спектры III, IV. Отличия в ИК-спектрах диалкенилзамещенных С-20 и С-22 в области 1000—1200 cm^{-1} обусловлены природой исходных полиаминов (табл. 3). Присадка С-20 не является полностью дизамещенной, о чем свидетельствует перегиб в области 1670 cm^{-1} , обусловленный остаточными NH_2 -группами. Этот перегиб отсутствует в спектре С-22, что указывает на полностью дизамещенную природу данной присадки. Существенные изменения претерпевает при этом и область валентных колебаний связей N—H, где широкие и интенсивные полосы сменяются более слабыми и размытыми полосами, соответствующими вторичным аминогруппам. Испытание присадки С-22, полученной на основе октоля с $M = 600$ и полиэтиленполиаминов, показало, что она обладает не только хорошими моющими свойствами, но также и антиокислительным действием.

В ходе спектроскопического изучения процесса синтеза присадки С-22 было установлено, что реакция аминирования (и соответственно образование сукцинимидных группировок) происходит не только в открытой системе с непрерывным удалением H_2O , но также и в закрытой ампуле. На рис. 4 (спектры V и VI) приводятся ИК-спектры присадок С-22^a и С-22^b, при синтезе которых продолжительность стадии аминирования составляла соответственно 8 и 10 час. Как видно из этих спектров, характеристические частоты карбонильных групп сукцинимидной группировки аналогичны частотам другихmono- и диалкенилсукцинимидных присадок. Интересно отметить, что в диалкенилзамещенных сукцинимидах, как и в исходном октоле, присутствует третья компонента триплета метильных групп при 1380 cm^{-1} .

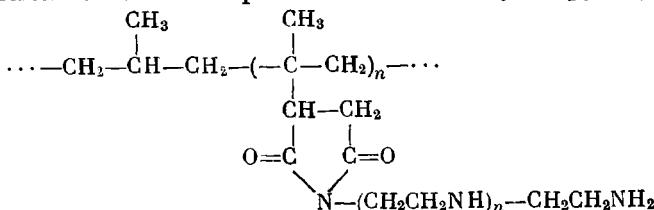
ИК-спектр полипропилена. Главные характеристические частоты полипропилена можно интерпретировать в соответствии с фрагментом макромолекулы ... —CH₂—CH(CH₃)—CH₂—... Углеводородные группы CH, CH₂ и CH₃ имеют серию характеристических полос в области валентных и деформационных колебаний связей C—H. В области валентных колебаний наблюдаются четыре частоты (рис. 5, спектр I): 2845 и 2923 см⁻¹ (симметричные и асимметричные валентные колебания группы CH₂), 2875 и 2962 см⁻¹ (симметричные и асимметричные валентные колебания группы CH₃). По данным [29], третичная CH-связь (—C—H) более вероятно попадает в область 2890 см⁻¹. В случае полипропилена эта частота расположена близко к интенсивным полосам 2873 и 2923 см⁻¹, поэтому полностью маскируется ими. В стереорегулярном полипропилене симметричным валентным колебаниям CH₂ соответствует частота 2836 см⁻¹, что на 9 см⁻¹ ниже соответствующей частоты атактического полипропилена. Понижение частоты в сравнении с полиэтиленом и другими углеводородными полимерами обусловлено спиральной конформацией макромолекулярной цепи [30–33]. Интенсивная полоса, расположенная в области 1460 см⁻¹, возникает в результате наложения двух полос, обусловленных ножничными колебаниями CH₂ и асимметричными деформационными колебаниями CH₃. Киссин и сотр. [34] отнесли полосу 1460 см⁻¹ к ножничным колебаниям CH₂-групп, а Волчек [35] — к асимметричным деформационным колебаниям CH₃-групп. Многочисленные экспериментальные данные по характеристическим частотам углеводородных групп [15, 17] показывают, что в области 1450–1475 см⁻¹ локализованы ножничные колебания CH₂-групп и асимметричные деформационные колебания CH₃-групп; соответствующие колебательные частоты имеют значения 1465 ± 20 см⁻¹ и 1450 ± 20 см⁻¹. В зависимости от соотношения этих групп в молекуле и разрешающей силы прибора ИК-спектр в указанной области частот может наблюдаться в виде одиночной, почти симметричной полосы; асимметричной полосы с перегибом переменной величины со стороны низкочастотного крыла и слабо разрешенного дублета. Как правило, на современных ИК-спектрометрах с призмой из NaCl регистрируется именно одиночная полоса или асимметричная полоса с перегибом. Поэтому в действительности правильной интерпретацией этой полосы следует признать объединение предложенного в [34, 35] отнесения. Интенсивная полоса при 1380 см⁻¹ соответствует симметричным деформационным колебаниям CH₃-группы. Серия частот, расположенных в интервале 700–1360 см⁻¹, была интерпретирована Лиангом и сотр. [30–33].

Макромолекулы исследованного атактического полипропилена имеют концевую двойную связь, которая в ИК-спектре проявляется в виде слабой полосы с максимумом при 1653 см⁻¹.

ИК-спектр полипропиленсукицинангидрида. Специфические отличия ИК-спектра сукцинангидрида от спектра исходного полипропилена наблюдаются в области 1700–1900 см⁻¹ (рис. 5, спектр II). В этом интервале расположена серия карбонильных частот: 1710, 1738, 1775 см⁻¹ и очень слабый дублет 1850, 1870 см⁻¹. Интенсивности трех основных карбонильных полос располагаются в ряд: $I_{1775} > I_{1710} > I_{1738}$. Эти три частоты с указанным распределением интенсивностей в совокупности с частотами 1380, 978 и 1160 см⁻¹ могут быть использованы для идентификации полипропиленсукицинангидрида. Как и в случае ангидрида на основе полиизобутилена, полосу 1710 см⁻¹ следует отнести к кислотному карбонилу группы COOH.

Таким образом, гидролиз алкенилянтарных ангидридов осуществляется независимо от величины и строения полимерного радикала. Двойная связь полипропилена остается также и в сукцинангидриде, о чем свидетельствует слабая полоса при 1653 см⁻¹.

ИК-спектр полипропиленсукцинимида. Исследованные сукцинимиды на основе атактического полипропилена имели общую структуру



Замена сукцинангидридной группировки в макромолекуле на сукцинимидную приводит к характерным изменениям спектра в области 1600—1900 cm^{-1} (рис. 5, спектр III). Вместо мультиплета карбонильных частот, характерного для сукцинангидрида, в сукцинимиде наблюдаются только две частоты валентных колебаний C=O-групп: $\nu_1 = 1703$ и $\nu_2 = 1770 \text{ cm}^{-1}$. Максимальной интенсивностью из этих полос обладает низкочастотная полоса 1703 cm^{-1} , что аналогично соотношению интенсивностей карбонильных полос в полизобутиленсукцинимиде (отношение $D_{1703}/D_{1770} = 0,594/0,108 = 5,5$). Этот факт свидетельствует о независимости (или очень слабой зависимости) частот и интенсивностей полос карбонильных групп в высокомолекулярных сукцинимидах от природы полимерного радикала. В спектре сукцинимида отчетливо проявляется полоса деформационных колебаний первичных аминогрупп при 1670 cm^{-1} . Аналогичная полоса вторичных аминогрупп не проявляется в явной форме и в пропиленсукцинимиде, однако, судя по характеру спектра, она должна быть расположена вблизи 1600 cm^{-1} . Валентные колебания аминогрупп проявляются в виде широкой полосы с максимумом при 3300 cm^{-1} , что указывает на их участие в образовании водородной связи. В других областях спектра введение сукцинимидной группировки не вызывает больших изменений, наблюдается лишь увеличение общего фона и частичное перераспределение интенсивностей полос поглощения. По своей природе эти полосы совпадают с соответствующими полосами исходного полипропилена и полипропиленсукцинангидрида.

Результаты данного исследования могут быть использованы при решении следующих задач. 1. Идентификация сукцинимидов в зависимости от природы полимера. 2. Исследование кинетики и механизма реакции синтеза высокомолекулярных сукцинимидных присадок по стадиям: а) реакции конденсации малеинового ангидрида с полимерами (полизобутиленом и полипропиленом), приводящей к образованию алкенил янтарного ангидрида; б) реакции аминирования алкенил янтарного ангидрида, приводящей к образованию алкенилсукцинимида. 3. Аналитический контроль двух основных стадий синтеза: а) количественный анализ содержания сукцинангидридных группировок в алкенил янтарном ангидриде; б) количественный анализ содержания сукцинимидных группировок в конечной присадке. Полученные данные могут быть использованы также при проведении полного химического анализа неизвестных высокомолекулярных сукцинимидных присадок путем фрагментации макромолекул на составные части.

Выводы

1. Проведено систематическое изучение инфракрасных спектров нового класса полимерных соединений — высокомолекулярных сукцинимидов и их исходных компонентов — полизобутилена и полипропилена, алкенил янтарных ангидридов, полиэтиленполиаминов и ряда низкомолекулярных модельных соединений, являющихся сырьем при получении сукцинимидов. На основании полученных данных можно проводить идентификацию сукцинимидных присадок, а также осуществлять кинетические исследования и аналитический контроль основных технологических стадий процесса

синтеза присадок. Контроль стадии конденсации полимеров с малеиновым ангидридом можно проводить по полосе 1790 см^{-1} , а контроль стадии аминирования — по полосам 1670 и 1710 см^{-1} .

2. Проведена корреляция между ИК-спектрами и структурой макромолекул полизобутилена, полипропилена, полизобутилен- и полипропиленсукинангидридов, полизобутилен- и полипропиленсукинимидов.

3. Обнаружен эффект самопроизвольной конверсии алкенилянтарного ангидрида в алкенилянтарную кислоту, происходящей путем гидролиза в присутствии влаги и кислорода воздуха. Кинетическое исследование процесса гидролиза и зависимости скорости реакции от структуры макромолекул и других физико-химических факторов можно осуществлять по характеристической полосе 1715 см^{-1} .

Всесоюзный научно-исследовательский
институт нефтехимической промышленности

Поступила в редакцию
28 X 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Плиев, В. А. Серов, О. Л. Главати, В. Т. Склляр, А. П. Лизогуб, Ю. Т. Гордаш, И. А. Макаров, В. Н. Полетова, А. Е. Мысак, Т. Д. Попович, Химич. пром-сть Украины, 1969, № 1, 44.
2. А. Б. Виппер, С. Э. Крайн, Д. А. Гайнер, Новые зарубежные присадки к моторным маслам, ЦНИИТЭнефтехим., 1967.
3. Пат. США, 3202678; РЖХим, 1967, 4П273П.
4. Пат. США, 3215707; РЖХим, 1967, 4П245П.
5. Пат. США, 3216936; РЖХим, 1967, 2П232П.
6. Пат. США, 3219666; РЖХим, 1967, 2П236П.
7. Пат. США, 3202679; РЖХим, 1967, 6П243П.
8. Пат. США, 3163603; РЖХим, 1966, 18Н74П.
9. Пат. США, 3210283; РЖХим, 1966, 20П123П.
10. Пат. США, 3243371; РЖХим, 1967, 12П260П.
11. Англ. пат., 1054370; РЖХим, 1967, 16П234П.
12. А. Б. Виппер, Нефтехимия, 8, 313, 1968.
13. Пат. США, 3185646; РЖХим, 1966, 42П235П.
14. Франц. пат., 1462248; РЖХим, 1967, 14П1245П.
15. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
16. L. Bellami, R. W. Williams, Spectrochim. Acta, 9, 341, 1957.
17. Применение спектроскопии в химии, Изд-во иностр. лит., 1959.
18. W. C. Dauben, W. W. Epstein, J. Organ. Chem., 24, 1595, 1959.
19. L. Bellami, B. R. Connelly, A. R. Philpotts, R. L. Williams, Z. Elektrochem., 64, 563, 1960.
20. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, Н. Ф. Богомолова, Ю. Я. Гольдфарб, Докл. АН СССР, 111, 121, 1956.
21. R. Vasckai, S. J. Laporte, J. Polymer Sci., A1, 2225, 1963.
22. Н. Д. Прицепа, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Успехи химии, 35, 1986, 1966.
23. Е. И. Покровский, Ю. Я. Гольдфарб, Б. А. Кренцель, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 514, 1966.
24. W. R. Edwards, N. F. Chamberlain, J. Polymer Sci., A1, 2299, 1963.
25. K. W. Bartz, N. F. Chamberlain, Analyt. Chem., 36, 2151, 1964.
26. H. L. McMurry, V. Thornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
27. H. W. Thompson, P. Torkington, Trans. Faraday Soc., 41, 246, 1945.
28. Н. А. Словохотова, Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 263.
29. I. I. Fox, A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., A175, 208, 1940.
30. C. Y. Liang, M. R. Lytton, C. J. Boone, J. Polymer Sci., 44, 549, 1960.
31. C. Y. Liang, F. G. Pearson, J. Molec. Spectr., 5, 290, 1960.
32. C. Y. Liang, M. R. Lytton, C. J. Boone, J. Polymer Sci., 47, 139, 1960.
33. C. Y. Liang, M. R. Lytton, C. J. Boone, J. Polymer Sci., 54, 523, 1961.
34. Ю. В. Киссин, В. И. Цветков, Н. М. Чирков, Докл. АН СССР, 152, 1162, 1963.
35. Б. З. Волчек, Высокомолек. соед., 6, 1952, 1964.

STUDIES OF STRUCTURE OF HIGH MOLECULAR SUCCINIMIDE
AND THEIR INITIAL COMPONENTS BY MEANS OF INFRARED SPECTROSCOPY
T. N. Pliev, O. L. Glavatti, T. D. Popovich
Summary

Infrared spectra of high molecular succinimides and their initial components such as polyisobutylene, polypropylene, polyethylenepolyamine and other low molecular raw materials have been systematically studied.