

УДК 541.64:539.3:547.315:543.422.4

**ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ
ИЗОПРЕНА И БУТАДИЕНА МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

Кобман В. Л., Тетерина М. П., Бондаренко Г. Н.

На основании теоретического расчета колебательных спектров 1,4-*цис*- и *транс*-полиизопрена проведено отнесение и изучена характеристичность полос поглощения в ИК-спектрах, используемых для анализа его микроструктуры. Разработана методика быстрого количественного анализа состава и микроструктуры сополимеров бутадиена и изопрена с использованием ИК-спектроскопии в пленках двумя независимыми методами.

Для решения задач, связанных с изучением микроструктуры полиизопрена (ПИ) методом ИК-спектроскопии были разработаны многочисленные методики, различающиеся выбором аналитических полос и способами обработки данных [1–5]. При разработке подобных методик возникают, однако, трудности, связанные с недостаточным знанием природы колебаний, ответственных за использованные аналитические полосы. Несмотря на большое количество исследований с использованием дейтерозамещенных и гидрированных полиизопренов [6, 7] и модельных соединений, а также спектров комбинационного рассеяния ПИ различных структур [8], отсутствует надежная интерпретация всех полос и линий (их число превышает 40) в спектрах. Только теоретический анализ колебательных спектров позволяет сделать полное и надежное отнесение в спектрах полимеров, раскрыть природу каждого колебания и обосновать выбор частот, пригодных в качестве аналитических.

Целью данной работы явилось выделение в спектре полиизопрена тех полос, которые могут быть использованы в качестве аналитических при расчете микроструктуры звеньев ПИ. Для этого нами был проведен теоретический анализ колебательных спектров *цис*- и *транс*-полиизопрена, в которых отнесение полос вызывало наибольшие разногласия, а также разработка новой методики быстрого определения состава и микроструктуры звеньев сополимеров бутадиена и изопрена в пленках.

Теоретический расчет колебательных спектров проводили в нулевом приближении теории [9] с применением метода возмущений. В табл. 1 приведены частоты, представляющие наибольший интерес для использования в качестве аналитических, и их отнесение согласно расчету в сравнении с наиболее поздним экспериментальным отнесением Биндера [6]. Отнесение полос спектра, лежащих в высокочастотной области, не приводится ввиду его очевидности.

Анализируя полученное в результате теоретического расчета колебательных спектров отнесение полос, которые можно рекомендовать в качестве аналитических для отдельного определения *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрена (пары полос 1130–1150, 1307–1328 и 570–600 см^{-1}), следует отметить, что в первые две пары полос большой вклад (около 50%) вносят координаты, соответствующие изменениям длин связей углеродного скелета полимерной цепи. Этим можно объяснить тот факт, что в некоторых

Таблица 1

Отнесение частот в спектре ПИ в области 300—1400 см^{-1}

Частота, см^{-1}		Отнесение	
<i>цис</i> -ПИ	<i>транс</i> -ПИ	Биндера [6]	расчетное
1307	1325	=CH* в $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	C—C***, C=C—H*
1130	1150	—C—CH ₃ * в $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	C—C***, C=C—C* и C=C—H*
835	840	=CH**	C=C—H**
762	742	=CH** в $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$	CH ₂ *
570	600	—	C=C—C*, C—C—C=*
500	510	—	$\begin{matrix} \diagdown & & \diagup \\ & \text{C}=\text{C} & \\ \diagup & & \diagdown \end{matrix}$ **
350	356	—	C=C—C*, C—C—C=*

* Деформационные колебания.

** Неплоские деформационные колебания.

*** Валентные колебания.

синтетических ПИ смешанной структуры в области 1100 см^{-1} обе полосы 1130 и 1150 см^{-1} , относимые к *цис*- и *транс*-1,4 полиизопрену соответственно, наблюдаются не всегда, а, по-видимому, лишь в тех случаях, когда в полимере имеются регулярные последовательности из нескольких звеньев каждой из конфигураций; при нарушении подобной регулярности наблюдается одна широкая полоса с максимумом 1140 см^{-1} [10]. Естественно, что частота, в значительной мере обусловленная колебаниями скелета, смещается при нарушении регулярности чередования звеньев. Поэтому в подобных случаях предпочтительнее использование в качестве аналитических полос пары 570—600 см^{-1} , являющихся характеристичными (главный вклад в эти частоты вносят изменения валентных углов при двойной связи). Эта пара полос обладает также большей интенсивностью по сравнению с полосами 1130—1150 и 1307—1325 см^{-1} . Однако при высоком содержании 3,4-звеньев анализ ПИ с использованием указанной пары полос становится невозможным из-за наложения полосы поглощения с максимумом 570 см^{-1} в 3,4-полиизопрена. Применение полосы 835—840 см^{-1} для определения суммарного содержания 1,4-звеньев в ПИ вполне обоснованно ввиду ее высокой характеристичности (вклад форм координат, соответствующих выходу связи C—H из плоскости двойной связи, составляет 70%), и значительной интенсивности. Напротив, за малоинтенсивные полосы 740—760 см^{-1} , отнесенные Биндером к колебаниям фрагмента, содержащего двойную связь $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$, ответственны смешанные колебания (валентные и деформационные) углеводородного скелета. Высокой характеристичностью обладают полосы в области 350 см^{-1} (изменения валентных углов при двойной связи), но они не могут быть рекомендованы для анализа ввиду малой интенсивности и сильного перекрытия. В рассчитанных спектрах *цис*- и *транс*-1,4-полиизопрена отсутствует частота 888 см^{-1} , которая, следовательно, в экспериментальных спектрах соответствует примеси 3,4-звеньев в натуральных и синтетических 1,4-полиизопренах, что подвергалось сомнению в некоторых исследованиях.

На основе результатов теоретического анализа колебательных спектров *цис*- и *транс*-1,4-полиизопренов был разработан и применен метод быстрого анализа состава и микроструктуры ПИ и содержащих изопреновые звенья сополимеров в пленках по аналогии с методом, применявшимся для анализа полибутадиеновых каучуков [11]. Главными преимуществами подобного метода перед классическими методами определения концентраций веществ в растворе являются быстрота, исключение применения сероуглерода (легколетучего токсичного растворителя) и отсутствие необходимости определения концентраций растворов. Пленки можно отливать из раствора

полимера в любом легколетучем растворителе (бензол, CCl_4) с произвольной концентрацией на окна из KBr или NaCl ; при этом толщина пленок подбирается таким образом, чтобы поглощение для полос, используемых для анализа, лежало в пределах 30–70%. При данном методе пользуются единственным допущением: соотношения между коэффициентами поглощения для одних и тех же полос в пленках и растворах не меняются, что справедливо при использовании тонких однородных пленок.

ИК-спектры натуральных и синтетических ПИ, содержащих более 95% звеньев одного типа (*цис*- и *транс*-1,4; 3,4), а также сополимеров бутадиена с изопреном с широким диапазоном составов (от 10 до 90% каждого типа звеньев)* снимали в пленках из растворов в бензоле и в растворах CCl_4 и CS_2 на приборах UR-20 и Perkin-Elmer-577. Для учета рассеяния излучения применяли метод базовых линий, которые проводили таким образом, чтобы учесть рассеяние в той узкой области спектра, где расположены соответствующие аналитические полосы. Для полос, выбранных в качестве аналитических для определения состава и микроструктуры сополимеров бутадиена и изопрена, были определены молярные коэффициенты поглощения в растворах полимеров изопрена и бутадиена различных структур (табл. 2).

Таблица 2

Молярные коэффициенты поглощения полибутадиена и полиизопрена

Полоса поглощения, см^{-1}	Коэффициент поглощения, л/моль·см						
	полиизопрен			полибутадиен			
	<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	3,4-	1,2-	<i>цис</i> -1,4-	<i>транс</i> -1,4-	1,2-
740	--	--	--	--	32,7	--	1,2
840	17,0	19,60	--	--	--	--	--
857	10,2	10,20	0,20	--	1,5	1,6	0,3
888	--	--	139,00	4,50	0,4	2,1	0,5
910	--	--	5,40	115,00	3,8	1,4	133,8
967	0,50	0,50	--	--	7,3	125,0	15,7
1130	2,88	--	--	--	--	--	--
1150	1,05	3,17	--	--	--	--	--
1370	17,10	17,10	17,10	17,10	--	--	--
2935	66,00	65,00	--	--	42,2	71,8	40,2
2965	81,20	36,80	--	--	22,4	26,4	26,2
575	2,98	3,75	15,80	--	--	--	--
600	5,43	2,75	5,60	--	--	--	--

Расчет микроструктуры гомополимеров ПИ осуществляли в два этапа. Первоначально находили процентное соотношение 1,4-, 1,2- и 3,4-звеньев из системы уравнений (I) для частот 857, 888 и 910 см^{-1} , преобразуемых к конечному виду (II)

$$\begin{aligned} D_{857} &= (10,2c_{1,4} + 0,2c_{3,4}) \\ D_{888} &= (139c_{3,4} + 4,5c_{1,2}) \quad (\text{I}) \\ D_{910} &= (115c_{1,2} + 5,4c_{3,4}) \\ (c_{1,4} + c_{3,4} + c_{1,2}) &= 1 \end{aligned}$$

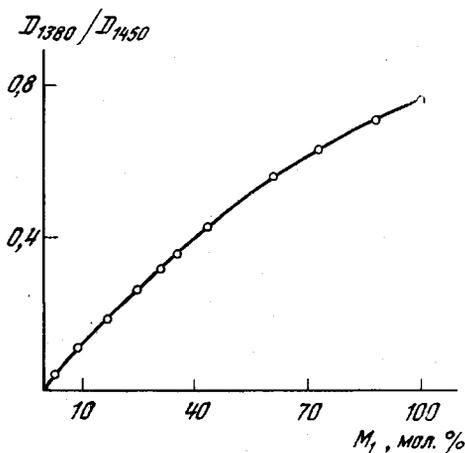
$$\begin{aligned} c_{1,4} &= 98,0D_{857} - 0,14D_{888} \\ c_{3,4} &= 7,2D_{888} - 0,28D_{910} \quad (\text{II}) \\ c_{1,2} &= 8,7D_{910} - 0,33D_{888} \\ c_{1,2} + c_{3,4} + c_{1,4} &= 1 \end{aligned}$$

На втором этапе находили соотношение *цис*- и *транс*-1,4-звеньев, решая аналогичную систему уравнений для пары полос поглощения, одна из которых соответствует преимущественно поглощению *цис*-, а другая — *транс*-полиизопрена (пары полос 1130–1150, 2965–2935, 575–600 см^{-1}). При этом следует учитывать отмеченные выше недостатки первой пары полос, а также то, что разделение *цис* и *транс*-звеньев по полосам 2965–2935 и

* Выражаем благодарность за предоставление образцов И. Н. Маркевич и Н. Н. Чигир.

575–600 см^{-1} невозможно при значительном (более 10–15%) содержании 3,4-звеньев.

Для анализа сополимеров изопрена с бутадиеном применяли два независимых спектральных метода. Один из них основан на нахождении концентрации (в мол.%) вошедших в сополимер изопреновых звеньев по калибровочному графику, выражающему зависимость отношения оптических плотностей полос 1378 и 1450 см^{-1} (рисунок). Согласно расчету колебательных спектров ПИ, первая из указанных полос относится только к колебаниям СН_3 -группы (изменения валентных углов и изменение длины связи $\text{С}-\text{СН}_3$), присутствующей лишь в изопреновых звеньях. Полоса 1450 см^{-1} обусловлена смешанными колебаниями СН_2 - и СН_3 -групп (главным образом изменением углов $\text{Н}-\text{С}-\text{Н}$) и наблюдается как в ПИ, так и в полибутадиене. Следовательно, количественный анализ возможен только с применением калибровочного графика.



Градуировочный график для определения состава сополимеров бутадиена с изопреном (M_1)

Второй метод позволяет одновременно определять состав и микроструктуру бутадиеновых и изопреновых звеньев в сополимерах. Одновременно в сополимере бутадиена и изопрена могут присутствовать три вида бутадиеновых звеньев: *цис*- и *транс*-1,4 и 1,2-, и три вида изопреновых: 1,4-(сумма *цис*- и *транс*-), 1,2- и 3,4-. При этом только 1,2-звенья обеих составляющих сополимера имеют одну и ту же характеристическую полосу 910 см^{-1} (неплоское деформационное колебание $\text{С}-\text{Н}$ в винильной группе). В анализированных нами образцах содержание 1,2-звеньев изопренового типа составляло не более 1%. Следовательно, поглощение при 910 см^{-1} можно относить только к 1,2-бутадиеновым звеньям. С учетом взаимного наложения полос поглощения для частот 740, 857, 888, 910 и 967 см^{-1} были составлены уравнения

$$D_{740} = 32,7 c_{\text{цис-БД}}$$

$$D_{857} = (10,2 c_{1,4\text{-ПИ}} + 0,2 c_{3,4\text{-ПИ}})$$

$$D_{888} = 139,0 c_{3,4\text{-ПИ}}$$

$$D_{910} = 133,8 c_{1,2\text{-БД}}$$

$$D_{967} = (125,0 c_{\text{транс-БД}} + 15,7 c_{1,2\text{-БД}} + 7,3 c_{\text{цис-БД}} + 0,5 c_{1,4\text{-ПИ}})$$

(III)

Решая систему (III) совместно с условиями нормировки (I)

$$c_{\text{цис-БД}} + c_{\text{транс-БД}} + c_{1,2\text{-БД}} = c_{\text{БД}}$$

$$c_{1,4\text{-ПИ}} + c_{3,4\text{-ПИ}} = c_{\text{ПИ}}$$

$$c_{\text{ПИ}} + c_{\text{БД}} = 1,$$

можно определить одновременно состав (в мол.%) и микроструктуру бутадиеновых и изопреновых звеньев сополимера. Содержание звеньев изопрена в сополимере А (в мол.%) определяют из соотношения

$$A = \frac{c_{\text{ПИ}}}{c_{\text{ПИ}} + c_{\text{БД}}} = \frac{c_{1,4\text{-ПИ}} + c_{3,4\text{-ПИ}}}{c_{\text{транс-БД}} + c_{\text{цис-БД}} + c_{1,2\text{-БД}} + c_{1,4\text{-ПИ}} + c_{3,4\text{-ПИ}}}$$

* БД – бутадиен.

Раздельное определение *цис*- и *транс*-1,4-изопреновых звеньев можно проводить по полосам 1130–1150 или 575–600 см^{-1} (при небольших (до 20–30%) содержаниях бутадиеновых звеньев), а также по отношению оптических плотностей максимума полосы 840 см^{-1} и точки 857 см^{-1} [12].

Разработанные методики проверяли на искусственных смесях ПИ и полибутадиена известной структуры, состав сополимеров (в мол.%) определяли также независимыми физическими методами (ЯМР и методом меченых атомов ^{13}C). Результаты сравнения различных методов приведены ниже. Средняя ошибка определения при использовании искусственных смесей не превышала 5 отн. %.

ИК-спектры	52	20,5	35	12	43	71	47	24
ЯМР	—	—	—	—	—	72	50	23
Метод меченых атомов	54	18	36	12	43	—	—	—

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию 21 VI 1978.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Нельсон, Л. С. Скрипова, Н. В. Козлова, Заводск. лаб., 29, 704, 1963.
2. J. L. Binder, H. C. Ransaw, *Analyt. Chem.*, 29, 503, 1957.
3. F. Ciampelli, D. Moreno, M. Cambini, *Makromolek. Chem.*, 61, 250, 1963.
4. W. S. Richardson, A. J. Sacher, *J. Polymer Sci.*, 10, 353, 1953.
5. D. J. Worsford, S. Bywater, *Canad. J. Chem.*, 42, 2884, 1964.
6. J. L. Binder, *J. Polymer Sci.*, A1, 37, 1963.
7. M. A. Golub, *Spectrochim. acta*, 26A, 1883, 1970.
8. S. W. Cornell, J. L. Koenig, *Rubber Chem. and Technol.*, 43, 313, 1970.
9. Л. А. Грибов, Теория инфракрасных спектров полимеров, «Наука», 1977, стр. 66.
10. J. L. Binder, *Appl. Spectroscopy*, 23, 17, 1969.
11. Л. П. Касторский, И. Н. Медникова, *Каучук и резина*, 1963, № 3, 55.
12. Н. А. Исакова, В. С. Физгенгольц, В. М. Красикова, Методы исследования состава эластомеров, «Химия», 1974, стр. 43.

THE STUDY OF THE COMPOSITION AND STRUCTURE OF COPOLYMERS OF ISOPRENE AND BUTADIENE BY THE METHODS OF IR SPECTROSCOPY

Kofman V. L., Teterina M. P., Bondarenko G. N.

Summary

On the basis of the theoretical calculation of the oscillation spectra of 1,4-*cis* and *trans*-polyisoprene (PI) the reference of the absorption bands in the IR spectra of PI used for the analysis of PI microstructure is made and their characteristicity is studied. A technique for the fast quantitative analysis of the composition and microstructure of copolymers of butadiene and isoprene with the use of IR spectroscopy in films by two independent methods is elaborated.