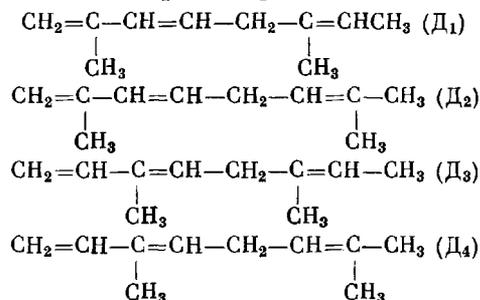


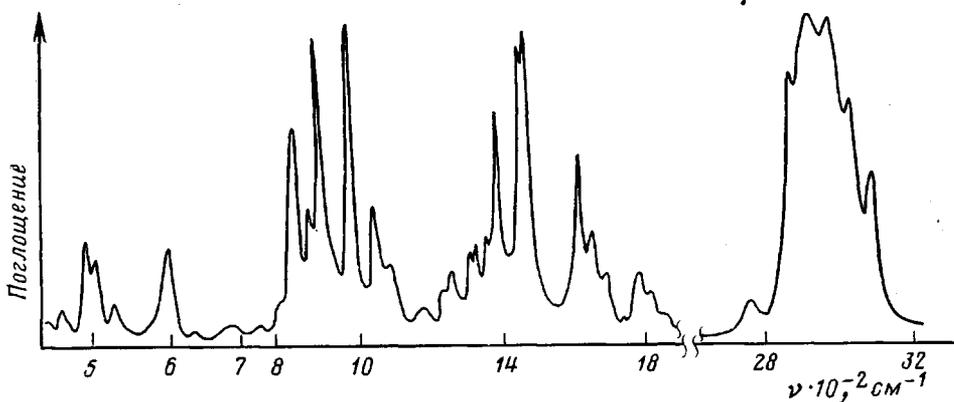
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ ИЗОПРЕНА С ЕГО ДИМЕРАМИ (ДИМЕТИЛОКТАТРИЕНАМИ-1,3,6) МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Кофман В. Л., Бондаренко Г. Н., Спрыгина Г. М., Гузман И. Ш.,
Тиякова Е. И.

Процесс получения *cis*-полиизопрена на каталитической системе $TiCl_4 - AlR_3$ ($Al/Ti=1$) сопровождается, как известно, образованием небольших количеств линейных димеров изопрена — диметилсектактриенов-1,3,6, различающихся положением метильных групп [1]. Были выделены и охарактеризованы четыре димера



По данным работы [2], в смеси димеров преобладают 2,6- и 2,7-диметилсектактриены-1,3,6 (димеры D_1 и D_2). Возникающие димеры могут вступать в сополимеризацию с основным мономером. В работах [2, 3] определены константы сополимеризации изопрена с D_1 и D_2 под влиянием системы $TiCl_4 - AlR_3$ ($Al/Ti=1$). Состав сополимеров определялся радиохимическим методом по содержанию в нем изопрена, меченого тритием, или по расходу мономеров (хроматографическим методом). Оба эти метода не пригодны для определения степени вхождения в сополимер димеров, образующихся непосредственно в ходе полимеризации изопрена.



ИК-спектр 2,6-диметилсектактриена-1,3,6

В настоящей работе предложен способ определения составов сополимеров изопрена с его димерами методом ИК-спектроскопии.

При изучении полимеризации изопрена под влиянием TiR_3 в реакционной смеси было установлено наличие небольшого количества свободных димеров и образование полимеров, в ИК-спектрах которых кроме полос поглощения, характеризующих обычные звенья полиизопрена, наблюда-

ются несколько аномальных полос, наиболее интенсивными из которых являются 815 и 970 см^{-1} . На рисунке приведен спектр одного из димеров изопрена — 2,6-диметиллоктатриена-1,3,6 (D_1), найденного среди продуктов превращения изопрена на каталитической системе $\text{Ti}[\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5]_3$. В его спектре присутствуют те же интенсивные полосы поглощения с максимумами 815 и 970 см^{-1} , которые были отмечены в спектрах полиизопрена как аномальные. Присутствие самого по себе димера в анализируемых полимерах исключено, так как в качестве образцов для регистрации спектров использовали фракции, нерастворимые в метаноле.

Легко видеть, что при вхождении всех димеров D_1 — D_4 в цепь как в положении 1, 4, так и в положении 1, 2 в полимере возникают группы

$\begin{array}{c} | & | \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_2 \\ | & | \\ \text{H}(\text{CH}_3) & \text{CH}_2(\text{H}) \end{array}$ (А); которые могут быть охарактеризованы полосой поглощения 815 см^{-1} ($\delta_{\text{C}=\text{CH}}$). Аналогичные колебания в нормальном звене

полиизопрена $\begin{array}{c} | & | \\ \text{C}=\text{C} \\ | & | \\ \text{CH}_2 & \text{H} \end{array}$ (Б) соответствуют полосе поглощения с максимумом

840 см^{-1} . При вхождении димеров D_1 и D_2 в цепь в положении 1, 2 в полимере будут оставаться в неизменном виде содержащиеся в этих димерах структурные элементы — $\text{CH}=\text{CH}$ — (В), характеризующиеся полосой поглощения 970 см^{-1} ($\delta_{\text{HC}=\text{CH}}$).

Близкие по окружению «аномальным» структурные элементы можно найти в молекулах димера D_1 . Для этих молекул были рассчитаны колебательные спектры с целью интерпретации всех колебательных частот. Анализ нормальных колебаний молекул димеров проводили методом фрагментарного расчета колебательных спектров сложных молекул [4]. В качестве фрагментов использовали молекулярные структуры изопрена и 2-метилбутена-2. Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот и формы колебаний для колебательного спектра димера D_1 приведены в табл. 1. Рассчитанные частоты хорошо согласуются с экспериментальными, а интенсивности, как показывает расчет, сильно зависят от конформации молекул. Из анализа форм колебаний можно видеть, что интересующие нас колебательные частоты 815 (818 см^{-1} по расчету) и 970 см^{-1} сильно смешаны по форме, однако наибольший вклад в них вносят неплоские деформационные колебания: выход связи $\text{C}-\text{H}$ из плоскости двойной связи. Для полосы 818 см^{-1} это в основном колебания $\delta_{\perp \text{C}-\text{H}}$ при изолированной двойной связи («изопреновый фрагмент»), а для полосы 970 см^{-1} — аналогичные колебания обеих связей $\text{C}-\text{H}$ при сопряженной двойной связи. Можно полагать, что характеристичность этих колебаний в спектре полимера должна увеличиваться, так как в структурном звене полимера отсутствуют сопряженные двойные связи. Поэтому полосы поглощения 815 и 970 см^{-1} можно считать аналитическими и использовать для определения количества звеньев димера изопрена в составе их сополимеров с изопреном.

На основе результатов отнесения спектров димеров изопрена разработана методика определения содержания звеньев димеров различных структур в сополимерах изопрена с его димерами с использованием ИК-спектроскопии. Применение для анализа полосы поглощения 815 см^{-1} , ответственной за структурную группу А, позволяет оценить общее содержание димеров в полимере, а полосы 970 см^{-1} (группа В) — оценить отдельно содержание димеров D_1 и D_2 , вошедших в цепь в 1,2-положении. Содержание 1,4-звеньев полиизопрена (структурные группы Б) оценивали по изопиестической точке полосы 840 см^{-1} (соответствующей волновому числу 857 см^{-1}), а 3,4-звеньев полиизопрена — по полосе поглощения 888 см^{-1} . Для оценки содержания 1,2-звеньев полиизопрена использовали полосу поглощения 910 см^{-1} .

Мольные коэффициенты поглощения K , для полос 815 и 970 см^{-1} определены по спектрам поглощения 2,6-диметиллоктатриена-1,3,6 (D_1) и его

Сравнение экспериментальных и рассчитанных частот димера Д₁

Экспериментальная частота, см ⁻¹	Расчет		Отнесение
	частота, см ⁻¹	интенсивность, отн. ед.	
—	64	0,04	$\chi = \text{C}=\text{C}$
—	137	0,16	$\chi = \text{C}=\text{C} + \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр}$
—	160	0,18	
—	181	0,11	
—	233	0,12	$\rho = \text{C}=\text{C}, \chi = \text{C}=\text{C}$
—	268	0,02	
—	285	0,18	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}}, \delta_{\text{C}-\text{C}-\text{C}}$
—	319	0,15	
—	370	0,06	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
430 сл	427	0,32	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ изол}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр}$
455 сл	440	0,47	
			$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр}, \chi = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
490 ср	475	0,30	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ изол}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр}$
535 ср	559	1,39	
685 сл	690	0,04	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ Н}, \rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
765 сл	760	0,08	
815 ср	795	0,10	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ изол}, \rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
855 ср	846	5,49	$\rho = \text{C}=\text{C} + \chi = \text{C}=\text{C} \text{ изол}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}}, \rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
	859	1,43	
888 о.с	883	22,15	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр, изол}$
925 ср	938	0,17	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}(\text{CH}_3)}$
975 с	970	0,61	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр, изол}$
—	985	7,53	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ сопр}$
—	1002	0,62	
1020 сл	1022	0,56	$\nu_{\text{C}-\text{CH}_2}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} \text{ сопр}, \delta_{\text{H}-\text{C}-\text{C}}$
—	1023	0,02	
—	1026	0,01	
1040 сл	1038	0,00	
—	1049	1,18	$\rho = \text{C}=\text{C} \text{ изол}, \delta_{\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)}, \nu_{\text{C}-\text{C}}$
1060 сл	1066	0,53	
1140 сл	1135	0,71	$\delta_{\text{CCH}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)}$
1230 сл	1223	9,05	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}} \text{ сопр}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)}$
1250 ср	1247	0,71	
1305 ср	1306	1,55	$\delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр, изол}, \delta_{\text{CCH}(\text{CH}_2)}$
1320 ср	1317	2,55	
—	1339	1,74	
1350 ср	1349	0,50	$\nu_{\text{C}-\text{C}}, \delta_{\text{C}=\text{C}-\text{C}} \text{ сопр, изол}$

(Таблица 1 продолжение)

Экспериментальная частота, см ⁻¹	Расчет		Отнесение
	частота, см ⁻¹	интенсивность, отн. ед.	
1380 с	1379	1,55	$\delta_{\text{CCH}}, \delta_{\text{HCH}}(\text{CH}_3)$
—	1386	1,39	
—	1389	4,73	
1440 пл	1402	1,03	$\delta_{\text{CCH}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
—	1436	1,24	
1450 с	1452	4,93	$\delta_{\text{HCH}}(\text{CH}_2, \text{CH}_3)$
—	1456	1,28	
—	1457	2,07	
—	1459	5,28	
—	1460	1,83	
1610 с	1600	14,12	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ изол
1650 ср	1645	2,86	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$ изол, $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ сопр
1680 ср	1688	5,01	
2875 с	2894	40,6	$\nu_{\text{C}-\text{H}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$
2910 пл	2920	32,5	
2955 о.с	2967	29,6	
2990 с	2999	13,05	$\nu_{=\text{C}-\text{H}}$
3005 пл	3013	2,69	

Примечание. с — сильная, ср — средняя, сл — слабая интенсивность, пл — плечо, о.с — очень сильная интенсивность; сопр и изол — колебания, связанные с фрагментами, содержащими соответственно сопряженную и изолированную двойную связь.

полимера, полученного методом радикальной полимеризации. ИК-спектры регистрировали в растворах точной концентрации в CS_2 на спектрофотометре UR-20 («Карл Цейс»). Базовую линию проводили по основанию соответствующих полос поглощения. Получены следующие значения K , (л/моль·см): $K_{815} = 28,3 \pm 0,3$ и $K_{970} = 110 \pm 2$ (для полимеров димера изопрена).

Определение состава сополимеров проводили в пленках, отливаемых из раствора в бензоле или CCl_4 на пластинках КВг. Для определения состава сополимеров и микроструктуры изопреновых звеньев, входящих в сополимер, применен метод относительных концентраций. В соответствии с этим методом решается приведенная ниже система линейных уравнений (I), числовые коэффициенты в которой представляют собой значения K , для соответствующих структурных элементов при волновых числах, указанных в виде нижнего индекса при величине оптической плотности D_v .

$$\begin{aligned}
 D_{815} &= l(28,3C_{\text{д}}^{1,4} + 4,4C_{\text{н}}^{1,4}) \\
 D_{857} &= l[10,5(C_{\text{н}}^{1,4} + 1C_{\text{д}}) + 3,4C_{\text{н}}^{3,4}] \\
 D_{888} &= l(170C_{\text{н}}^{3,4} + 5,6C_{\text{н}}^{1,2}) \\
 D_{910} &= l(140C_{\text{н}}^{1,2} + 6,8C_{\text{н}}^{3,4}) \\
 D_{970} &= l(110C_{\text{д},2}^{1,2})
 \end{aligned} \quad (I)$$

В уравнениях системы (I), соответствующих записи закона Бугера — Ламберта — Бера для соответствующих волновых чисел, D_v представляет собой оптическую плотность при данном волновом числе, l — толщину пленки, а $C_{\text{д}}$ и $C_{\text{н}}$ — концентрации соответствующих структурных элементов звеньев изопрена и его димеров в полимере. Применяв условия нормировки, соответствующие уравнениям материального баланса (II), и исключив из системы уравнений (I) значение l , можно получить молярные значения содержания в сополимере звеньев димеров и изопреновых звеньев, а также отдельное содержание 1,2-, 1,4- и 3,4-звеньев в изопреновой части сополимера, отдельное содержание 1,2-звеньев димеров D_1 и D_2

Полимеризация изопрена на каталитических системах TiR_3

Значение R в TiR_3 или другая система	Время, ч	T°	Выход полимера, %	Содержание звеньев димеров в полимере, %		Содержание изопреновых звеньев, %		
				всего	из них 1,2	1,4	3,4	1,2
$CH_2C(CH_3)_2C_6H_5$	58	70	32	47	14	62	25	13
	5	70	4	75	20	0	72	28
$CH_2C_6H_5$	190	50	32	47	28	52	40	18
$C_6H_5CH_2TiCl_2$	8	50	14	4	4	80	20	0
$R_3Ti+AlR_2'Cl$	80	50	7	21	21	77	23	0
(Аллил) $_3Ti$	80	50	36	48	28	46	43	11

(обозначенное $C_{д 1,2}^{1,2}$) суммарное содержание 1,2-звеньев димеров D_3 и D_4 и 1,4-звеньев всех димеров D_1-D_4 (обозначенное $C_{д 1,4}^{1,4}$).

$$C_n = C_n^{1,2} + C_n^{1,4} + C_n^{3,4}$$

$$C_{д} = C_{д 1,2}^{1,2} + C_{д 1,4}^{1,4} \quad (II)$$

$$C_n + C_{д} = 1$$

Некоторые экспериментальные данные по определению состава сополимеров изопрена с его димерами приведены в табл. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дроздов В. А., Нилова С. Я., Гурари В. Э., Перлин Б. А., Зак А. В., Гармонов И. В., Бабицкий Б. Д. // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 8. С. 1803.
2. Баркова Т. В., Дроздов В. А., Карпова Л. В., Ляликова З. И., Чурикова И. А., Андрианова Л. Г. // Пром-сть СК. 1978. № 12. С. 14.
3. Монаков Ю. Б., Глухов Е. А., Фархиева И. Т., Кудашев Р. Х., Минскер К. С., Жемилев У. М., Толстикова Г. А., Рафиков С. Р. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 2. С. 385.
4. Грибов Л. А., Дементьев В. А. Методы и алгоритмы вычислений в теории колебательных спектров молекул. М., 1981. 356 с.

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

Поступила в редакцию
12.XI.1986

УДК 541.64 : 536.7

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ
 ϵ -КАПРОЛАКТАМ — ω -ДОДЕКАЛАКТАМ
И ЕЕ СОПОСТАВЛЕНИЕ СО СВОЙСТВАМИ СОПОЛИМЕРОВ
НА ОСНОВЕ ЭТИХ МОНОМЕРОВ**

Мясникова Р. М., Самарская В. Д.

Полимерные материалы, синтезированные на основе лактамов (ПА-6, ПА-12), находят широкое применение. Для улучшения эксплуатационных характеристик материалов этого класса разрабатываются методы синтеза различных типов сополимеров на основе ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ). При этом естественно возникает интерес к физико-химическому анализу исходной низкомолекулярной системы КЛ — ДЛ. Данная работа посвящена изучению диаграммы состояния системы КЛ — ДЛ и со-