

Химия

УДК 541.64:547.391.1

Մ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԻԿ-ՕԳԱՆԴՅԱՆՅԱՆ, Վ. Տ. ԴԱՎԿՅԱՆ
Կ. Ր. ԴՐԻԳՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՂԵՐՅԱՆ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРОПРЕНА
С ДИАЛКИЛСУЛЬФОКСИДАМИ

По спектрам ЯМР—¹H изучена концентрационная зависимость химического сдвига олефинового протона ($\delta_{\text{CH=}}$) полихлоропрена (ПХ) в системе ПХ-растворитель-сульфоксид (диметил-, диэтил-, дибутил). Наибольший сдвиг $\delta_{\text{CH=}}$ в сторону слабого поля проявляется для дибутилсульфоксида (ДБСО). Методом ИК-спектроскопии изучено стабилизирующее действие ДБСО при термоокислении ПХ.

Известно, что сульфосоединения обладают антиокислительными свойствами. В качестве стабилизаторов для синтетических каучуков применялись некоторые сульфоксиды [1, 2]. В работе [3] было показано, что введение ДМСО в состав растворителя клеевой композиции на основе полихлоропренового каучука сокращает время изготовления клея и уменьшает его вязкость. Проводимые в настоящее время нами исследования показывают, что ДБСО по сравнению с ДМСО оказывает более заметное влияние на эти свойства полихлоропренового клея. Данные о стабилизирующем действии ДБСО (см. ниже) также указывают на существующее взаимодействие ПХ с сульфоксидами. Известно также, что диалкилсульфоксиды способны образовывать водородную связь с СН кислотами [4—5]. При этом в ряду ДМСО, ДЭСО, ДБСО основность сульфоксида увеличивается [5].

В данной работе методом ЯМР—¹H выявлено изменение $\delta_{\text{CH=}}$ ПХ в зависимости от количества диалкилсульфоксида, добавляемого в раствор ПХ. Были взяты ДМСО, ДЭСО, ДБСО. ИК-спектроскопические данные подтверждают стабилизирующее свойство ДБСО. Полученные результаты объясняются образованием комплекса между >SO группой сульфоксида и $=\text{CH}$ группой полихлоропрена.

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР—¹H растворов ПХ сняты на приборе TESLA BS-497 (100 МГц) при температуре +35°C. Химические сдвиги измерены относительно внутреннего стандарта ГМДС. В качестве растворителей были использованы тетрахлоруглерод и дейтерированный бензол. Концентрация ПХ поддерживалась постоянной—0,5%, а сульфоксида варьировалась от 0,1 до 4 моль/л.

ПХ был получен эмульсионной полимеризацией хлоропрена при 40°C [2]. Средняя молекулярная масса полученного ПХ составляла $3 \cdot 10^5$.

Термоокисление ПХ в присутствии ДБСО изучено методом ИК-спектроскопии. Исследуемые образцы пленок толщиной в 30—50 мк получены испарением 3% бензольного раствора ПХ на поверхности кристаллов из NaCl. Готовые образцы выдерживали в шкафу при 100°C. Для сравнения использовали нестабилизированный образец подимера.

За термоокислением ПХ следили по изменению интенсивности характерной для карбонильной группы полосы поглощения (1720 см^{-1}). По продолжительности периода индукции судили об относительной эффективности применяемого нами стабилизатора. Измерения проводили на спектрофотометре ИР-20.

Результаты и обсуждение. Сигнал олефинового протона ПХ— $[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_2]_n$ в спектре ЯМР— ^1H является триплетом при 5,12 м. д. (в бензоле) и 5,36 м. д. (в тетрачлоруглероде) с константой спин-спинового взаимодействия, равной 6 Гц. При разбавлении концентрированного раствора ПХ тетрачлоруглеродом или бензолом практически не происходит изменения величины химического сдвига олефинового протона ($\delta_{\text{CH}=\text{C}}$). Добавление же сульфоксида приводит к смещению сигналов олефинового протона ПХ в сторону слабого поля порядка 0,1 м. д. На рис. 1 приведена зависимость $\delta_{\text{CH}=\text{C}}$ от концентрации диалкилсульфоксида. Как видно из этого рисунка, в ряду ДМСО-ДЭСО-ДБСО смещение $\delta_{\text{CH}=\text{C}}$ в сторону слабого поля увеличивается. В обзоре [4] также приведены данные о смещении протонных сигналов олефиновых протонов под действием органических оснований (X), что является результатом образования

водородной связи $\text{---}\overset{\text{!}}{\text{C}}=\text{C}-\text{H}\text{---}\text{X}$. Сравнительно большее смещение $\delta_{\text{CH}=\text{C}}$

ПХ в случае дибутилсульфоксида объясняется его большей основностью по сравнению с ДЭСО и ДМСО. Исходя из этих данных, можно предположить образование комплекса с водородной связью между сульфоксидом и =CH группой полихлоропрена. Одновременно с этим можно представить координацию серы к атому хлора. В результате этих взаимодействий затруднится присоединение кислорода (при термоокислении ПХ) как к двойной связи, так и к углероду метиленовой группы ПХ. Действительно, приведенные ниже данные говорят о стабилизирующем свойстве ДБСО.

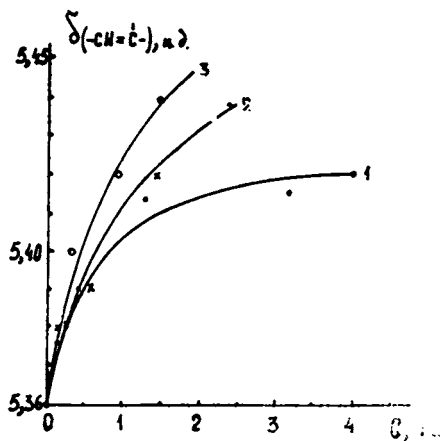


Рис. 1. Зависимость химического сдвига олефинового протона ПХ от концентрации диалкилсульфоксидов в системе ПХ- CCl_4 -диалкилсульфоксид. 1.—ДМСО; 2. х-ДЭСО; 3. о-ДБСО.

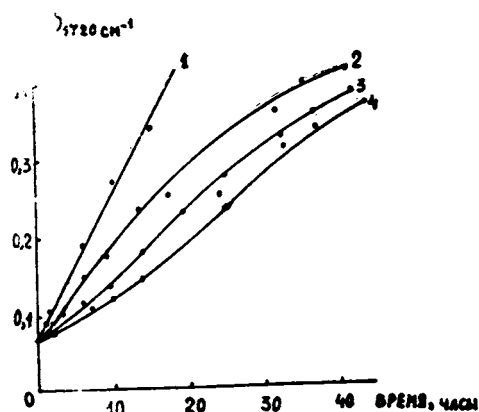


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы 1720 см^{-1} от времени термоокисления ПХ в присутствии ДБСО. 1—без стабилизатора; 2—0,5% ДБСО; 3—1,0% ДБСО; 4—1,5% ДБСО.

На рис. 2 приведены кинетические кривые накопления карбонильной группы (1720 см^{-1}) в молекуле ПХ, подвергнутого термоокислению в присутствии ДБСО (последний подавался в готовый полимер). По данным рис. 2 рассчитаны значения периодов индукции окисления ПХ,

որոնք կազմում են 0,5; 1,0; 1,5% պարունակում են ԴԲՏՕ-ն ընդհանուր առմամբ 3, 4, 7 ժամ։ Մասնավորապես անկայուն ընդունված օրինակը ԴԲՏՕ-ն 2 ժամ։ Կոնստանտա ստեբիլիզացիայի ($K_{\text{cr}} = \frac{\tau_{\text{ստեբ}}}{\tau_{\text{անկայուն}}}$) համարը համարյա 1,5-ից մինչև 3,5-ը։ Այսպիսով, ամենամեծ ստեբիլիզացիայի ակտիվությունը դրսևանում է 1,5% պարունակում են ԴԲՏՕ-ն։

Մեզ հետևում է, որ ստեբիլիզացիայի ակտիվությունը պայմանավորված է նաև ռադիկալային օքսիդացումով սուլֆոքսիդի [1, 2]։

Կաթոնի ֆիզիկական և
կոլոիդային քիմիայի

Մուտքով 4.07.1985

ԼԻՏԵՐԱՏՄՐԱ

1. Փոյգտ Ի. Ստեբիլիզացիայի սինթետիկական պոլիմերները լույսի և ջրի ազդեցության ներքո։ Լ.։ Կիմիայի, 1972, թ. 73, 288.
2. Սինթետիկական կաուչուկ, ընդ ընդ. Ի. Վ. Գարմոնովի։ Լ.։ Կիմիայի, 1976, թ. 752.
3. Օվանեսով Գ. Կ., Մալխասյան Ա. Կ., Անդրեասյան Գ. Ա., Սարգսյան Զ. Գ., Միրակյան Ս. Մ., Մարտիրոսյան Գ. Կ., Բադալյան Վ. Կ. Ստեբիլիզացիայի պոլի-կլորոպրենային կաուչուկի։ Ավտ. թ. № 737414 ընդ 30.05.1980.
4. Սոբոլևսկի Վ. Կ., Վիշնյակովա Կ. Կ. Վոդորոդնայա սվյազ և ՍՆ կիսլոտնոստ և ՍՆ կիսլոտնոստ։—Սուխու լիմիայի, 1984, թ. 53, № 12, թ. 1985—2006.
5. Մարկարյան Ս. Ա., Բեյլերյան Ն. Մ., Դավթյան Վ. Ս. Օ կոմպլեքսոբանդում և կլորոֆորմի սինթեզում։—Արմ. քիմ. թ., 1985, թ. 38, № 6.

Շ. Ա. ՄԱՐԿԱՐՅԱՆ, Լ. Գ. ՄԵԼԻՔ-ՕԶԱՆՁԱՆՅԱՆ, Վ. Ս. ԴԱՎԹՅԱՆ,
Վ. Ռ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՑԼԵՐՅԱՆ

ՊՈԼԻՔԼՈՐՈՊՐԵՆԻ ԵՎ ԴԻԱԿԵԻԼՍՈՒԼՅՕՔՍԻԴԵՆԻՐԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո ս մ

ՄՄՌ—¹H մեթոդով ուսումնասիրված է պոլիքլորոպրենի (ՊՔ)—լուծիչ—սուլֆօքսիդ (դիմեթիլ, դիէթիլ, դիբուտիլ) համակարգում պոլիքլորոպրենի օլեֆինային պրոտոնի քիմիական շեղման (δ_{CH}) կոնցենտրացիոն կախվածությունը։ Դիբուտիլսուլֆօքսիդի (ԴԲՍՕ) ներկայությամբ դիտվում է $\delta_{\text{CH}} = -\text{ի}$ առավելագույն շեղում դեպի թույլ դաշտ։

ԻՎ-սպեկտրոսկոպիայի մեթոդով ուսումնասիրված է ԴԲՍՕ-ի կայունացնող ազդեցությունը ՊՔ-ի շերմային օքսիդացման ժամանակ։