

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 2

1967

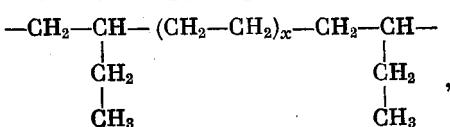
НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 673.742-13.01 : 53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И α -БУТИЛЕНА ПО ИК-СПЕКТРАМ ПОГЛОЩЕНИЯ

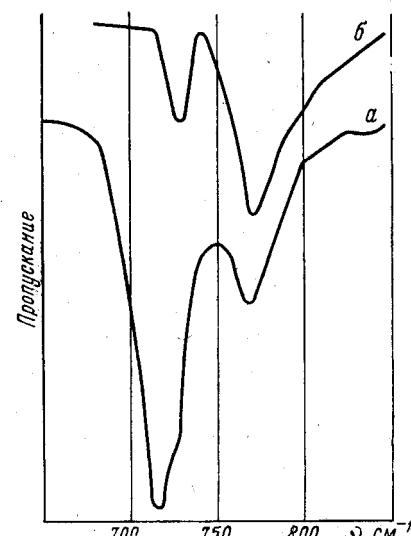
В. Л. Ходжаева, В. М. Мамедова

В последние годы все большее внимание уделяется получению эластомеров на основе этилена и α -бутилена [1]. Для определения состава эластомеров применялся радиохимический метод, при котором образцы сополимеров готовили с этиленом, меченным радиоактивным углеродом [2]. Метод требует много времени и используется в основном для исследовательских целей. Ниже предлагается простой метод определения связанного бутилена в этиленбутиленовом сополимере по ИК-спектрам поглощения. Анализировали образцы полимеров, полученных при сополимеризации этилена и α -бутилена на катализической системе $VCl_4-Al(iC_4H_9)_2Cl^*$. На рисунке, кривая *a*, представлен спектр сополимера, содержащего 30% связанного бутилена. Полоса 772 cm^{-1} отнесена к маятниковым колебаниям группы CH_2 в этильной группе бутиленового звена, полосы 733 и 722 cm^{-1} обусловлены присутствием в цепи сополимера групп $(CH_2)_3$ и $(CH_2)_n$, где $n \geq 5$, расположенных между этильными группами [3—5]. Это позволяет заключить, что мономерные звенья располагаются в полимерной цепи, образуя следующую структуру:



где $x = 1, 2, 3, \dots$. По аналитическим полосам 772 , 733 и 722 cm^{-1} определяли значения: n_{772}/n_{722} — отношение числа этильных групп к числу групп CH_2 в ряду $(CH_2)_n$, где $n \geq 5$, и n_{733}/n_{722} — отношение числа групп CH_2 в ряду $(CH_2)_3$ к числу тех же групп в ряду $(CH_2)_n$.

Содержание связанного бутилена вычисляли в предположении, что каждой этильной группе в сополимере соответствует бутиленовое звено, число звеньев этилена в цепи в два раза меньше общего числа групп CH_2 за вычетом



ИК-спектр сополимера этилена и α -бутилена в области $800-650 \text{ cm}^{-1}$ (*a*) и дифференциальный спектр с гептадеканом в луче сравнения (*b*)

* Образцы сополимеров любезно предоставлены С. М. Кязимовым.

групп CH_2 , входящих в бутиленовое звено. Из этих соображений было получено выражение для определения мольной концентрации связанного бутилена

$$c = \frac{2n_{772}/n_{722}}{1 + n_{733}/n_{722} + n_{772}/n_{722}} \cdot 100.$$

Относительное содержание структурных групп в полимере определяли из выражений:

$$\begin{aligned} n_{772}/n_{722} &= D_{772} \cdot K_{772} / D_{722} \cdot K_{772}, \\ n_{733}/n_{722} &= D_{733} \cdot K_{722} / D_{722} \cdot K_{733}, \end{aligned}$$

где D_{772} , D_{733} и D_{722} — оптические плотности полос 772, 733 и 722 см^{-1} соответственно, вычисленные по методу базисной линии; K_{772} , K_{733} и K_{722} — мольные коэффициенты экстинкции, рассчитанные по спектрам жидкых углеводородов (2,3,3-триметилпентан; 2,2-диметилтексан, н.-гептадекан): $K_{772} = 0,40 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мл} \cdot \text{см}^{-1}$; $K_{722} = 0,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мл} \cdot \text{см}^{-1}$; $K_{733} = 0,32 \cdot 10^{-4} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{мл} \cdot \text{см}^{-1}$. Использование отношений оптических плотностей, рассчитанных по спектру одного и того же образца, исключает ошибки, связанные с измерением толщины пленки сополимера. Для разрешения сильно перекрывающихся полос применяли оптический метод компенсации. В качестве компенсирующего вещества был выбран н.-гептадекан. В луч сравнения прибора помещали кювету переменной толщины с н.-гептадеканом; толщину кюветы регулировали таким образом, чтобы поглощение пленки сополимера при 722 см^{-1} было полностью скомпенсировано поглощением н.-гептадекана. Спектр скапировался в области 800—650 см^{-1} . Затем вместо образца в луч прибора помещали кювету с н.-гептадеканом и записывали полосу 722 см^{-1} . На рисунке, кривая Iб, представлен дифференциальный спектр, снятый на приборе ИКС-14 с призмой из хлористого натрия. Условия съемки: спектральная ширина щели $4,7 \text{ см}^{-1}$, скорость прохождения спектра $16 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$. Для учета рассеянного излучения использовали фильтр из фтористого лития. Измерения проводили в расплавленной пленке при 120° для исключения влияния кристалличности на интенсивности полос.

Выводы

Предложен метод определения состава этиленбутиленового сополимера по ИК-спектрам поглощения.

Технологический институт по получению
и переработке низкомолекулярных олефинов
с опытным заводом

Поступила в редакцию
14 IV 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Crespi, M. Grizzzone, Материалы конференции по полимерам, 1960, Берлин; Итал. пат. 611 443, 1960, Chem. Abstr., 15315, 1962; Венгер. пат. 150 580, 1963, РЖ Хим., 8C176II, 1965; Фин. пат. 33 593, 1964, РЖ Хим., 14C197II, 1965.
2. G. Natta, G. Mazzanti, G. Valvasori, G. Pajaro, Chimica e industria, 41, 764, 1959.
3. H. L. McMurry, V. Thornton, Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
4. T. H. A. Veerkamp, A. Veermans, Makromolek. Chem., 50, 147, 1961.
5. G. Bucci, T. Simonazzi, J. Polymer Sci., C2, 203, 1964.

DETERMINATION OF COMPOSITION OF ETHYLENE- α -BUTYLENE COPOLYMER ON IR-SPECTRA *V. L. Khodzhaeva, B. M. Mamedova*

Summary

It has been proposed method of determination of composition of ethylene- α -butylene copolymer on IR-spectra. As analytical bands the ones at 722, 733 and 772 cm^{-1} have been chosen. The compensation method has been applied for resolution. The molar extinction coefficients used for calculations have been determined on spectra of model compounds.