

НОВЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 678.01:53:678.742-13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СВЯЗАННОГО α -АМИЛЕНА
В СОПОЛИМЕРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

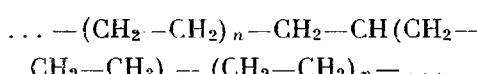
Т. З. Эфендиева, Д. А. Коптев

Насыщенные эластомеры, получаемые на базе этилена и α -олефинов, являются, как известно, весьма перспективными каучуками, благодаря доступности сырья и сравнительно хорошим физико-механическим свойствам.

В настоящее время изучением сополимеризации этилена с пропиленом, α -бутиленом и другими α -олефинами занимается большое число исследователей [1—6]. В литературе имеются данные относительно определения состава этилен-пропиленовых сополимеров методом ИК-спектроскопии [7], однако, для анализа этилен-амиленовых сополимеров в отечественной и зарубежной литературе никаких данных нет.

В публикуемой статье приводится методика определения состава этилен-амиленовых сополимеров по их ИК-спектрам поглощения.

Описываемый метод основан на измерении оптических плотностей аналитических полос в ИК-спектре сополимера. По данным ИК-анализа, в цепи этилен-амиленового сополимера амильные группы $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)-$ отстоят друг от друга на значительном расстоянии, большим чем $(\text{CH}_2)_3$ (нет полосы 733 cm^{-1} , см. рис. 1). Схематически такой полимер изображается следующим образом:



где $n > 1$.

Связанный α -амилен проявляется в структуре в виде пропильных ответвлений (полоса 739 cm^{-1}), причем блоки $(\text{CH}_2)_2$ могут принадлежать только данному ответвлению и в основной цепи не встречаются (нет полосы 745 cm^{-1}).

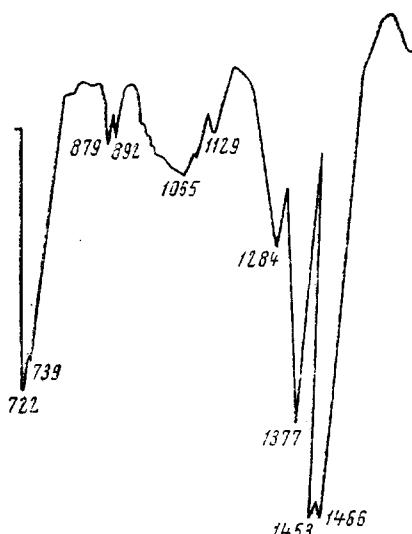


Рис. 1. Инфракрасный спектр этилен-амиленового сополимера

Таким образом, интенсивность полосы 739 см^{-1} характеризует общее число пропильтных ответвлений и, следовательно, α -амильных групп [9—11].

Отношение оптических плотностей полос, принадлежащих пропильтным группам (739 см^{-1}) и метильным блокам (722 см^{-1}), является мерой относительного содержания пропильтных ветвей. Величина этого отношения зависит от относительного содержания α -амилена в сополимере, поэтому оно и выбрано нами в качестве основы для проведения калибровки.

Калибровку проводили по искусственно приготовленным эталонным образцам сополимера с содержанием связанного α -амилена 10—30 мол. %.

Повышение содержания α -амилена в сополимерах непелесообразно, так как ведет к ухудшению физико-механических свойств вулканизатов на их основе. Образцы для калибровки и анализа готовили в виде пленки методом прессования из расплава.

Сополимеры, содержащие различные количества α -амилена, сканировали на спектрофотометре ИКС-14 в области $900—650 \text{ см}^{-1}$. Оптические плотности измеряли методом базисной линии. Для разрешения сильно перекрывающихся полос при 739 и 722 см^{-1} использовали оптический метод компенсации. В качестве компенсирующего вещества применяли n -гептадекан.

В луч образца помещали пленку сополимера, в луч сравнения — кювету переменной толщины с 50%-ным раствором n -гептадекана в циклогексане (циклогексан в области $700—800 \text{ см}^{-1}$ оптически прозрачен). Толщину кюветы регулировали таким образом, чтобы поглощение пленки сополимера при 722 см^{-1} было бы полностью скомпенсировано поглощением n -гептадекана.

Полоса в спектре сополимера при 739 см^{-1} , полученная после компенсации полосы при 722 см^{-1} , изображена на рис. 2, б.

После записи компенсационного спектра в луч образца помещали ту же кювету с раствором n -гептадекана (без изменения ее толщины) и сканировали полосу 722 см^{-1} . Вычисленные таким образом отношения оптических плотностей D_{739} / D_{722} подставляли в формулу

$$c = 35\Delta + 1,6, \quad (1)$$

где $\Delta = D_{739} / D_{722}$ — относительная оптическая плотность.

Формула (1) была получена в результате обработки данных калибровочной таблицы по методу наименьших квадратов.

Калибровочная таблица

$c_{\text{изв.}}, \%$	$c_{\text{найд.}}, \%$	$\Delta c = c_{\text{найд.}} - c_{\text{изв.}}$	$\epsilon = \frac{c}{c_{\text{изв.}} + \Delta c}, \%$
14,8	14,9	+0,1	0,6
21,1	19,4	-1,6	7
24,3	24	-0,3	1,2
27	28,2	+1,2	4,6

$$\sigma_{cp} = 3,3\%$$

Оптические плотности измеряли методом базисной линии, которая проводится от начала поглощения полос. Рассеянный свет учитывался кривой на LiF.

Точность анализа $\leqslant 10\%$ (относительно), что лежит в пределах точности приготовления концентраций эталонных образцов.

Необходимым условием применения описанного метода к анализу этилен α -амиленовых сополимеров является отсутствие кристалличности в анализируемых образцах. Наличие ее в нашем случае имело место при содержании α -амилена менее 10 мол. %. При этом оптическая плотность полосы при 722 cm^{-1} искажается, что резко сказывается на точности анализа.

Данные, касающиеся получения и свойств этилен-амиленового сополимера, опубликованы в работе [8].

Выводы

1. Найдено, что связанный α -амилен проявляется в структуре в виде пропильных ответвлений (полоса 739 cm^{-1}). Таким образом, интенсивность полосы 739 cm^{-1} характеризует общее число пропильных ответвлений и, следовательно α -амильных групп.

2. Мерой относительного содержания пропильных ветвей является отношение оптических плотностей полос, принадлежащих пропильным группам (739 cm^{-1}) и метильным блокам (722 cm^{-1}).

Всесоюзный научно-исследовательский
технологический институт
по переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию
24 XII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, G. Sartori, J. Polymer Sci., 51, 471, 1961.
2. G. Natta, G. Crespi, Rubber Age, 87, 459, 1960.
3. Пат. США 3000866, 1961.
4. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, С. М. Кязимов, Докл. АН СССР, 164, 826, 1965.
5. Англ. пат. 865733, 1960.
6. Итальян. пат. 614049, 1959.
7. W. Smith, R. Stoffer, R. Hannan, J. Polymer Sci., 61, 39, 1962.
8. Н. М. Сейдов, М. А. Далин, Д. А. Коптев, Докл. АН СССР, 170, 396, 1966.
9. M. Harvey, A. Ketley, J. Appl. Polymer Sci., 5, 247, 1961.
10. Mc. Marry, V. Thornton, J. Analyt. Chem., 24, 318, 1952.
11. А. В. Иогансен, Заводск. лаб., 25, 302, 1959.

DETERMINATION OF BOUND α -AMYLENE IN COPOLYMERS BY INFRARED SPECTROSCOPY

T. Z. Efendieva, D. A. Koptev

Summary

Express-determination of α -amylene in ethylene- α -amylene copolymers can be carried out by means of infrared spectroscopy. The characteristic band of α -amyl group is 739 cm^{-1} band attributed to propyl branches. The measure of α -amyl groups content is determined by ratio of optical densities at 739 cm^{-1} and 722 cm^{-1} (methylene blocks). For resolution of the strongly overlapping band optical compensation method is used with *n*-heptadecane as compensating agent.