

## ЛИТЕРАТУРА

1. F. Bueche, J. Chem. Phys., 20, 1959, 1952; 25, 599, 1956; 70, 748, 1959; J. Polymer Sci., 45, 267, 1960; J. Appl. Phys., 24, 423, 1953.
2. G. Berry, J. Phys. Chem., 70, 1194, 1966.
3. S. N. Chinai, W. C. Schneider, J. Polymer Sci., A3, 1359, 1965.
4. В. Н. Цвеков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1965, стр. 148.
5. P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1057, 1954.

УДК 678.01.53:678.76

## ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ОЛИГОМЕРОВ ИЗОПРЕНА

*M. T. Брык, A. C. Шевляков, O. B. Крезуб*

Разделение органических соединений методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) получило в последнее время широкое распространение благодаря удобству, простоте, большой скорости анализа и возможности разделения очень малых количеств вещества.

Почти все работы, выполненные с применением метода ТСХ, относятся к разделению сравнительно низкомолекулярных органических соединений и только лишь за последние три года появилось несколько работ, посвященных ТСХ олигомеров капролактама [1], полиоксигликолов [2] и полиэтиленгликолов [3].

Целью нашей работы было определение оптимальных условий разделения олигомеров изопрена методом ТСХ и исследование их молекулярного состава.

Исследованы образцы новых олигомеров изопрена [4] со средним молекулярным весом ( $\bar{M}_n$ ) 1780, полученные на опытной установке методом радикальной олитомеризации изопрена в растворе.

Для разделения олигомеров применяли метод восходящей хроматографии в неакрепленном тонком слое, придерживаясь в основном методики, описанной в [5].

Сорбент — окись алюминия «для хроматографии» — отмывали до нейтральной реакции дистиллированной водой, сушили 4 часа при 120—130°, а затем прокаливали 6 час. при 350—400°. Активность сорбента определяли методом ТСХ стандартных красителей [6].

Сорбент определенной активности наносили слоем 1 мм на стеклянную пластину 18 × 24 см. На расстояний 20 мм от края пластины наносили на стартовую линию 2%-ный раствор олигомера в бензole отдельными каплями при аналитическом разделении и сплошной линией в случае препаративного разделения. Длина пробега растворителя на пластине 170 мм. Олигомер проявляется в парах иода в виде темно-коричневых пятен на светло-желтом фоне.

Наиболее четкое разделение олигомеров изопрена методом ТСХ происходит при использовании окиси алюминия V активности по Брокману [7] (17% H<sub>2</sub>O), а в качестве элюента — смеси бензола с ацетоном в объемном отношении 71,43 : 28,57.

При разделении олигомеров изопрена выявлено, что они являются полидисперсными. На хроматограмме четко проявляются три пятна со значительно отличающимися константами  $R_f$  (рис. 1 и таблица). Как вид-

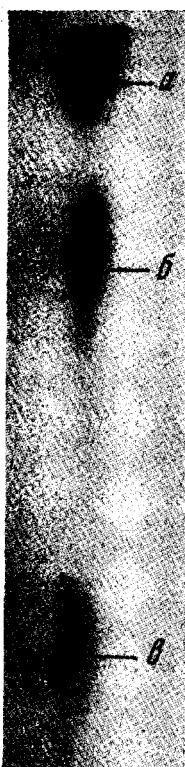


Рис. 1. Хроматограмма олигомера изопрена: а — 1-я; б — 2-я и в — 3-я фракции

но из таблицы, воспроизводимость опытов довольно хорошая. Сравнивая яркость и размер пятен, полученных при разделении олигомера, можно качественно судить об относительной доле каждой фракции в олигомере.

Для определения молекулярного веса фракций и молекулярного состава олигомера изопрена проведено препаративное разделение его в незакрепленном слое.

**Результаты разделения олигомера изопрена ( $M_n = 1780$ )  
методом ТСХ**

Фракция, №	Серия опытов	$R_f$ фракций	Содержание фракций, вес. %	Мол. вес фракций ( $M_n$ )
1	<i>a</i>	0,93	61,6	2100
	<i>b</i>	0,91		
	<i>c</i>	0,94		
	<i>g</i>	0,93		
2	<i>a</i>	0,79	22,0	1800
	<i>b</i>	0,77		
	<i>c</i>	0,80		
	<i>g</i>	0,80		
3	<i>a</i>	0,22	11,7	700
	<i>b</i>	0,23		
	<i>c</i>	0,22		
	<i>g</i>	0,20		

Фракции накапливались при многократном хроматографировании олигомера и объединении одинаковых зон с последующей их экстракцией и удалением растворителя.

Молекулярный вес олигомера и его фракций определяли изотиестическим методом [8] в приборе Зигнера [9]. В качестве эталонного вещества использован дважды перекристаллизованный азобензол. Для определения молекулярного веса исследуемых образцов использовали их 0,2%-ные, а азобензола — 0,1%-ные растворы в тщательно очищенном и сухом бензole. Во избежание деструкции олигомера и с целью сокращения времени, необходимого для определения молекулярного веса каждого образца, растворы перед терmostатированием многократно вакуумировали. Терmostатирование растворов в запаянном приборе Зигнера проводили при  $60 \pm 0,01^\circ$ .

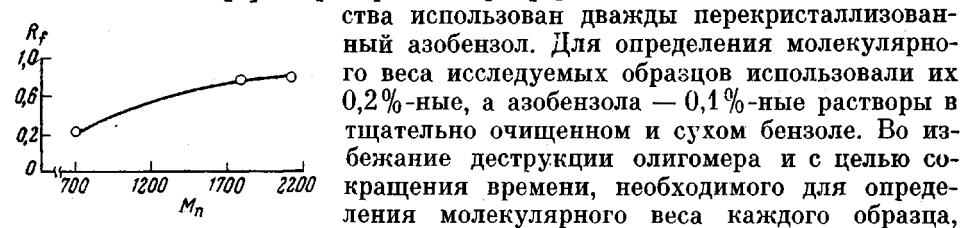


Рис. 2. Зависимость константы  $R_f$  от молекулярного веса фракций олигомера изопрена

Изменение константы  $R_f$  в зависимости от величины молекулярного веса фракций олигомера показывает, что разделение в более высокомолекулярной области ухудшается (рис. 2).

### Выводы

- Найдены оптимальные условия разделения олигомеров изопрена методом тонкослойной хроматографии.
- Показано, что олигомеры изопрена полидисперсы. Определен молекулярный состав олигомера и молекулярный вес его фракций.
- Показана зависимость констант  $R_f$  фракций олигомера от их молекулярного веса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. Kobayashi, J. Chromatogr., 24, 447, 1966.
2. И. А. Вахтина, П. А. Окунев, О. Г. Тараканов, Ж. аналит. химии, 21, 630, 1966.
3. K. Vöger, Z. analyt. Chem., 224, 421, 1967.
4. Авт. свид. СССР, 193715, 1965; Бюлл. изобретений, 1967, № 7.
5. А. А. Ахрем, А. И. Кузнецова, Тонкослойная хроматография, изд-во «Наука», 1964.
6. S. Nejmánek, V. Schwarz, Z. Čekan, Coll. czechošlov. chem. commun., 26, 3170, 1961.
7. H. Brockmann, Angew. Chemia, 59, 199, 1947.
8. С. Д. Рафиков, С. Н. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 245.
9. R. Siegel, Liebig's Ann. Chem., 478, 246, 1930.

УДК 678.744:678.01:53

## КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ПОЛИМЕРОВ

### ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ЭФИРОВ

Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев, Н. И. Шергина,  
З. А. Окладникова

Вопрос о строении продуктов свободнорадикальной полимеризации винилацетилена и его производных является дискуссионным [1]. Спектроскопические методы исследования использовались для решения этой проблемы недостаточно. Мацоян с сотр. [2] описали ИК-спектр полимера диметилвинилэтинилкарбина (ДВК) и обнаружили слабую полосу поглощения в области  $1650 \text{ см}^{-1}$ , которую отнесли к колебаниям двойной связи в цикlopентеновом ядре. Это подтверждало предположение об одновременном участии в полимеризации виниловой и ацетиленовой связей мономера с образованием циклического элементарного звена макромолекулы. Однако, как указывалось в работе [1], циклическому механизму полимеризации противоречат результаты химических превращений полимера ДВК и его метилового и триметилсилилового эфиров.

Это побудило нас провести углубленное исследование колебательных спектров указанных полимеров и продуктов некоторых их превращений (табл. 1).

Запись ИК-спектров производили на спектрофотометре UR-10 в области  $400\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ . Полимеры исследовали в виде пленок и прессованных таблеток ( $5 \text{ мг}$  вещества на  $400 \text{ мг} \text{ KBr}$ ).

Спектры комбинационного рассеяния получены на приборе ИСП-51.

В ИК-спектрах мономеров (рис. 1, а; 2, а; 3, а) интенсивная полоса с частотой  $1609 \text{ см}^{-1}$  подтверждает винилацетиленовую группу [6]. Частоты  $905, 975, 990, 1410, 1840, 3010, 3100 \text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -группы. Однако не обнаруживаются частоты колебаний, характерные для ацетиленовой связи в области  $2100\text{--}2250 \text{ см}^{-1}$ . Возможно, в молекулах мономеров возникает псевдоцентр симметрии, относительно которого колебания  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи становятся симметричными и, следовательно, неактивными в ИК-спектре [7]. Наоборот, в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) появляются две интенсивные полосы  $2200$  (10) и  $2240$  (5)  $\text{см}^{-1}$ , характеризующие ацетиленовую связь, сопряженную с винильной группой.

Появление двух частот можно приписать резонансу Ферми, на что, в частности, указывают Сидельковская с сотр. [8], исследовавшие СКР ДВК.

На рис. 1, а в спектре ДВК размытая малоинтенсивная полоса с частотой  $1650 \text{ см}^{-1}$  интерпретируется как деформационное колебание гидро-