

УДК 678.01:53

АНАЛИЗ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ*С. Г. Энтельс, Э. Ф. Вайнштейн, И. В. Кумпаненко*

Для определения состава сополимеров применяются различные физические методы анализа: ИК-спектроскопия, радиоспектроскопия и др. Методы ИК-спектрофотометрического анализа являются наиболее универсальными, однако их широкое применение сдерживается трудностями расшифровки спектров сополимеров, которая обычно проводится на основе анализа ИК-спектров соответствующих гомополимеров. Поэтому даже для хорошо спектрально изученного сополимера этилена с пропиленом существует несколько различных методов анализа. Некоторые из них были критически рассмотрены в литературе [1–11].

В данной работе предлагается метод отбора тех полос в ИК-спектрах сополимеров, которые могут быть применены для анализа состава.

Все полосы в спектрах сополимеров условно можно разделить на несколько основных групп: 1) обусловленные только колебаниями структурных мономерных единиц, входящих в сополимер; 2) связанные с наличием физического взаимодействия между структурными единицами; 3) зависящие от колебаний концевых групп и т. д. Оптическая плотность полос поглощения может зависеть от ряда факторов. Отбирая в спектре полосы, зависящие только от природы структурных единиц, можно подойти к определению состава сополимера.

Ниже излагается ранее не описанный в литературе способ отбора таких полос, основанный на сопоставлении экспериментальной зависимости между величиной отношения оптических плотностей при двух выбранных частотах и известной концентрацией одного из сомономеров в эталонном образце с теоретической зависимостью, выведенной в предположении об аддитивном вкладе поглощения звена каждого типа в оптическую плотность. Критерием правильности отбора полос для анализа состава является факт количественного совпадения эксперимента с теорией.

Теория метода

Допустим, что в единице объема образца находятся N молекул сополимера со структурными звеньями A , B и C . Тогда в каждую среднюю макромолекулу входят n_A , n_B и n_C мономерных единиц типа A , B и C соответственно.

Число указанных мономерных единиц в средней молекуле равно среднеарифметическому из количества этих мономерных единиц в каждой макромолекуле:

$$n_A = \frac{\sum_i N_i (n_A)_i}{N}, \quad n_B = \frac{\sum_j N_j (n_B)_j}{N}, \quad n_C = \frac{\sum_k N_k (n_C)_k}{N},$$

где N_i , N_j и N_k — количество молекул, в каждую из которых входят $(n_A)_i$, $(n_B)_j$ и $(n_C)_k$ мономерных звеньев соответственно.

Мольные доли X , характеризующие содержание мономеров в сополимере, равны:

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C}; \quad X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B + n_C}; \quad X_C = \frac{n_C}{n_A + n_B + n_C} \quad (1)$$

Оптическая плотность любой полосы D_i , зависящей только от колебаний мономерных единиц, равна:

$$D_i = K_i^A n_A Nl + K_i^B n_B Nl + K_i^C n_C Nl \quad (i = 1, 2, 3), \quad (2)$$

где K_i^A — суммарный молекулярный коэффициент поглощения звена A при частоте v_i . Аналогично определяются K_i^B и K_i^C , l — толщина слоя.

Очевидно, что для однозначного определения X_A , X_B , X_C и исключения Nl из уравнения необходимо знать оптические плотности трех полос или два отношения между ними.

$$D_1 = K_1^A n_A Nl + K_1^B n_B Nl + K_1^C n_C Nl$$

$$D_2 = K_2^A n_A Nl + K_2^B n_B Nl + K_2^C n_C Nl$$

$$D_3 = K_3^A n_A Nl + K_3^B n_B Nl + K_3^C n_C Nl$$

Отсюда

$$\delta_1 = \frac{D_1}{D_3} = \frac{K_1^A n_A Nl + K_1^B n_B Nl + K_1^C n_C Nl}{K_3^A n_A Nl + K_3^B n_B Nl + K_3^C n_C Nl}. \quad (3)$$

Разделив числитель и знаменатель на $(n_A + n_B + n_C) Nl$, получим согласно уравнению (1)

$$\delta_1 = \frac{K_1^A X_A + K_1^B X_B + K_1^C X_C}{K_3^A X_A + K_3^B X_B + K_3^C X_C}$$

Принимая во внимание, что $X_C = 1 - X_A - X_B$ и делая соответствующие преобразования, имеем:

$$\delta_1 = A_1 \frac{1 + B_{11} X_A + B_{12} X_B}{1 + C_{11} X_A + C_{12} X_B}, \quad (4)$$

где

$$A_1 = \frac{K_1^C}{K_3^C}, \quad B_{11} = \frac{K_1^A}{K_1^C} - 1; \quad B_{12} = \frac{K_1^B}{K_1^C} - 1; \quad C_{11} = \frac{K_3^A}{K_3^C} - 1;$$

$$C_{12} = \frac{K_3^B}{K_3^C} - 1 \quad (5)$$

Соответственно

$$\delta_2 = \frac{D_2}{D_3} = A_2 \frac{1 + B_{21} X_A + B_{22} X_B}{1 + C_{21} X_A + C_{22} X_B}, \quad (6)$$

где

$$A_2 = \frac{K_2^C}{K_3^C}, \quad B_{21} = \frac{K_2^A}{K_2^C} - 1; \quad B_{22} = \frac{K_2^B}{K_2^C} - 1; \quad C_{21} = \frac{K_3^A}{K_3^C} - 1;$$

$$C_{22} = \frac{K_3^B}{K_3^C} - 1, \quad (7)$$

или в более общем виде:

$$\delta_i = A_i \frac{1 + B_{ii} X_A + B_{i2} X_B}{1 + C_{ii} X_A + C_{i2} X_B} \quad (i = 1, 2) \quad (8)$$

Функция $\delta_i = \delta_i(X_A, X_B)$, которая может быть представлена в виде

$$\delta_i + C_{i1} X_A \delta_i + C_{i2} X_B \delta_i - A_i - A_i B_{i1} X_A - A_i B_{i2} X_B = 0, \quad (9)$$

в геометрическом смысле является поверхностью второго порядка в трехмерном пространстве.

Для определения вида поверхности находим значения ее инвариантов

[12], определители которых согласно (9) имеют вид:

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{C_{i1}}{2} - \frac{B_{i1}A_i}{2} \\ 0 & 0 & \frac{C_{i2}}{2} - \frac{B_{i2}A_i}{2} \\ \frac{C_{i1}}{2} & \frac{C_{i2}}{2} & 0 \\ \frac{B_{i1}A_i}{2} - \frac{B_{i2}A_i}{2} & \frac{1}{2} & A_i \end{vmatrix} = \frac{A_i^2}{16} (C_{i1}B_{i2} - C_{i2}B_{i1})^2 \quad (10)$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{C_{i1}}{2} \\ 0 & 0 & \frac{C_{i2}}{2} \\ \frac{C_{i1}}{2} & \frac{C_{i2}}{2} & 0 \end{vmatrix} = 0 \quad (11)$$

$$T = -\frac{C_{i1}^2}{4} - \frac{C_{i2}^2}{4} = -\frac{1}{4} (C_{i1}^2 + C_{i2}^2) \quad (12)$$

$$S = 0 \quad (13)$$

Так как в нашем случае $\Delta_2 = 0$; $\Delta_1 > 0$; $T < 0$, то согласно [12] поверхность, описываемая уравнением (8), представляет собой гиперболический параболоид. Этот случай, исходя из полученных значений коэффициентов, наиболее вероятен. Однако возможны другие случаи, когда поверхность принимает иной вид.

Например, при $A_i = 0$, что может быть следствием $K_{v1}c = 0$ (см. уравнения (5) и (10)) или при $C_{i1}B_{i2} - C_{i2}B_{i1} = 0$, т. е. при

$$\frac{K_{v_3}^A - K_{v_3}^C}{K_{v_3}^B - K_{v_3}^C} = \frac{K_{v_1}^A - K_{v_1}^C}{K_{v_1}^B - K_{v_1}^C}$$

инвариант $\Delta_1 = 0$. В нашем случае при $T < 0$ (13) и $\Delta_2 = 0$ (11) это означает, что поверхность, описываемая уравнением (8), является гиперболическим цилиндром.

Из уравнения (9) видно, что положение поверхности в пространстве и ее форма определяются пятью независимыми параметрами A_i , B_{i1} , B_{i2} , C_{i1} и C_{i2} , которые можно найти из экспериментальных данных (δ_1 , δ_2 , X_A , X_B).

Для построения таких поверхностей целесообразнее использовать метод, изложенный ниже.

Рассмотрим значения функции (8) на границе области ее определения. Эта область ограничена следующими значениями аргументов:

$$0 \leq X_A + X_B \leq 1, \quad 0 \leq X_A \leq 1, \quad 0 \leq X_B \leq 1,$$

что следует из физического смысла X_A и X_B . Линии пересечения поверхности с плоскостями при граничных значениях аргумента ($X_A = 0$, $X_B = 0$, $X_A + X_B = 1$) являются кривыми, определяющими состав соответствующих двойных сополимеров (рис. 1).

Их уравнения

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta_i = \delta_i(X_A, X_B) \\ X_A = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta_i = \delta_i(X_A, X_B) \\ X_B = 0 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta_i = \delta_i(X_A, X_B) \\ X_A + X_B = 1 \end{array} \right.$$

Кривая BC Кривая AC Кривая KB

$$\delta_i = A_i \frac{1 + B_{i2} X_B}{1 + C_{i2} X_B}$$

в плоскости $\{\delta_i X_B\}$ (кривая BC)
или более подробно

$$\delta_i = A_i \frac{1 + B_{i1} X_A}{1 + C_{i1} X_A} \quad (14)$$

в плоскости $\{\delta_i X_A\}$ (кривая AC)

$$\delta_i = Q_{ii} \frac{1 + Q_{i2} X_A}{1 + Q_{i3} X_A} \quad (15)$$

проекция кривой AB на плоскость $\{\delta_i X_A\}$,

$$\text{где } Q_{ii} = A_i \frac{1 + B_{i2}}{1 + C_{i2}}, Q_{i2} = \frac{B_{i1} - B_{i2}}{1 + B_{i2}}, Q_{i3} = \frac{C_{i1} - C_{i2}}{1 + C_{i2}} \quad (i = 1, 2)$$

Последняя кривая может быть представлена в виде зависимости от X_B :

$$\delta_i = R_{ii} \frac{1 + R_{i2} X_B}{1 + R_{i3} X_B} \quad (16)$$

проекция кривой AB на плоскость $\{\delta_i, X_B\}$, где

$$R_{i1} = A_i \frac{1 + B_{i1}}{1 + C_{i1}}, \quad R_{i2} = \frac{B_{i2} - B_{i1}}{1 + B_{i1}}, \quad R_{i3} = \frac{C_{i2} - C_{i1}}{1 + C_{i1}}$$

Параметры, необходимые для построения поверхности, определяются двумя градуировочными кривыми составов двойных сополимеров. Отсюда следует, что третья градуировочная кривая (для анализа состава третьей пары сополимеров) может быть рассчитана из двух других кривых.

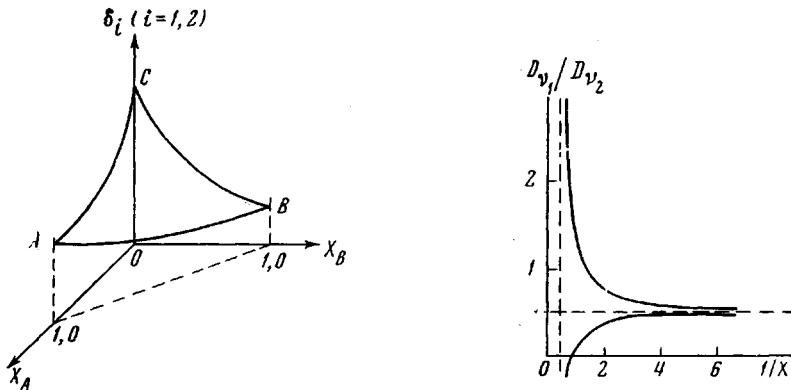


Рис. 1. Поверхность составов, описываемая уравнением (8)

Рис. 2 График функции
 $\delta = A \frac{1 + BX}{1 + CX}$ в интервале $0 < X < 1$

Надо отметить, что «поверхность составов» однозначно определяется пятью точками, три из которых могут соответствовать гомополимерам.

Для определения состава сополимера (X_A, X_B) необходимо решить систему двух уравнений относительно X_A и X_B :

$$\begin{cases} \delta_1 = \delta_1(X_A, X_B) \\ \delta_2 = \delta_2(X_A, X_B) \end{cases}$$

Общий вид решения:

$$X_A = \frac{(C_{22} - C_{12})\delta_1\delta_2 + A_2(C_{12} - B_{22})\delta_1 + (A_1(B_{12} - C_{22})\delta_2 + A_1A_2(B_{22} - B_{12}))}{(C_{12}C_{21} - C_{11}C_{22})\delta_1\delta_2 + A_2(C_{11}B_{22} - C_{12}B_{21})\delta_1 + (A_1(B_{11}C_{22} - B_{12}C_{21})\delta_2 + A_1A_2(B_{12}B_{21} - B_{11}B_{22}))} \quad (17)$$

$$X_B = \frac{(C_{11} - C_{21})\delta_1\delta_2 + A_2(B_{21} - C_{11})\delta_1 + (A_1(C_{21} - B_{11})\delta_2 + A_1A_2(B_{11}B_{21}))}{(C_{12}C_{21} - C_{11}C_{22})\delta_1\delta_2 + A_2(C_{11}B_{22} - C_{12}B_{21})\delta_1 + (A_1(B_{11}C_{22} - B_{12}C_{21})\delta_2 + A_1A_2(B_{12}B_{21} - B_{11}B_{22}))} \quad (18)$$

Анализ состава сополимера с любым числом звеньев ограничен тем, что в реальном спектре сополимера имеется незначительное число полос, зависящих только от соотношения мономерных звеньев, и требует более сложного математического расчета (13).

Как показано выше, линии пересечения поверхности с плоскостями при граничных значениях аргумента ($X_A = 0$, $X_B = 0$, $X_A + X_B = 1$) являются кривыми, определяющими состав соответствующих двойных сополимеров (рис. 1). Форма этих кривых зависит от того, имеется или нет взаимное перекрывание спектральных полос. Рассмотрим три наиболее типичных случая в порядке их усложнения.

Случай I. Наложение полос, соответствующих колебаниям звеньев A и B , отсутствует. Тогда в любой спектральной области оптическая плотность будет равна сумме оптических плотностей основной полосы A и перекрывающихся с нею полос этого же звена. Для спектра поглощения A :

$$D_i = \sum_{j=1}^n K_{ij}^A n_A Nl = K_i^A n_A Nl, \quad (19)$$

где $K_i^A = \sum_{j=1}^n K_{ij}^A$ (20) — суммарный молекулярный коэффициент поглощения звена. То же будет справедливо для спектра поглощения B . Тогда для двух частот ν_1 и ν_2 , соответствующих поглощению A и B , запишем:

$$D_1 = K_1^A n_A Nl \text{ и } D_2 = K_2^B n_B Nl.$$

Отсюда отношение оптических плотностей D_1 и D_2 пропорционально отношению мольных долей A и B . Это приводит к уравнению:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1}{K_2} \frac{1}{X_B} - \frac{K_1}{K_2} \quad (21)$$

Случай I практически реализуется очень редко.

Случай II. Одна из полос (B) не перекрывается полосами A . Полоса A перекрывается полосами B . В этом случае оптические плотности для частот ν_1 и ν_2 равны

$$D_1 = K_1^A n_A Nl + K_1^B n_B Nl, \quad D_2 = K_2^B n_B Nl.$$

Отношение оптических плотностей полос линейно связано с обратной мольной долей мономера

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{K_1^A}{K_2^B} \frac{1}{X_B} + \frac{K_1^B - K_1^A}{K_2^B} \quad (22)$$

При $K_1^B = K_1^A$ прямая проходит через начало координат.

Случай III. Полосы поглощения звеньев A и B взаимно перекрываются, т. е.

$$D_1 = K_1^A n_A Nl + K_1^B n_B Nl \text{ и } D_2 = K_2^A n_A Nl + K_2^B n_B Nl$$

Разделив D_1 на D_2 , мы приходим к формулам типа (14, 15):

$$\delta = A \frac{1 + BX}{1 + CX}, \quad (23)$$

полученным как частный случай при анализе тройных систем.

Формула (23) представляет собой уравнение равносторонней гиперболы, расположение которой относительно осей координат зависит от знака и абсолютной величины параметров A , B и C . На рис. 2 представлены возможные типы зависимостей δ от X в области значений $\delta > 0$, $0 < X < 1$.

Для проверки описанного метода на практике нами был выполнен анализ составов двойных сополимеров тетрагидрофурана (ТГФ) и оксила пропиленена (ОП) и тройных сополимеров ТГФ — ОП — этиленгликоль (ЭГ). Сополимеры ТГФ — ОП являются удобным примером для иллюстрации возможностей предлагаемого метода анализа, так как их спектры практически в литературе не рассмотрены.

Синтез сополимеров ТГФ — ОП в присутствии трехфтористого бора исследован в ряде работ [14, 15]. Анализ таких сополимеров с высоким содержанием ОП описан в работе [16], поэтому наше внимание было обращено главным образом на анализ продуктов с малым содержанием ОП.

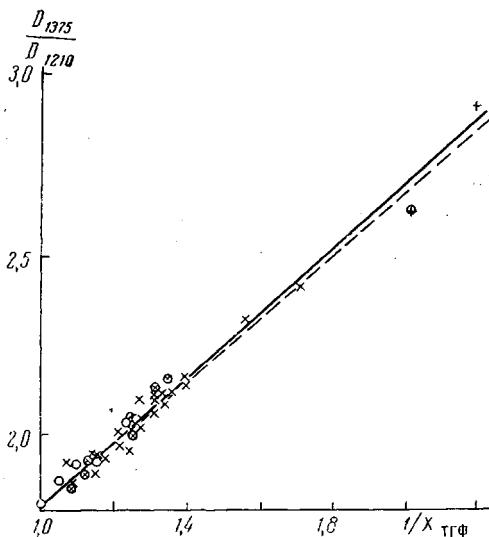


Рис. 3. Зависимость отношения оптических плотностей D_{1375}/D_{1210} от обратной мольной доли ТГФ

ных условиях в присутствии трехфтористого бора взято 42 образца сополимеров с содержанием ОП от 0 до 30% и 5 смесей гомополимеров ТГФ и ОП.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре марки UR-10 в интервале частот 700—2000 cm^{-1} . Полимеры, в зависимости от консистенции образца, наносили тонким слоем на окошко из КВг или зажимали между двумя окошками. Состав эталонных образцов, использовавшихся для градуировки, определялся по материальному балансу при их синтезе.

Анализ состава двойных сополимеров ТГФ — ОП. Для анализа состава сополимера ТГФ — ОП были выбраны полосы с частотами $\nu_1 = 1210 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_2 = 1375 \text{ cm}^{-1}$. С использованием метода наименьших квадратов были получены значения параметров в формуле (23) для $D_{1210}/D_{1375} = f(1/X_{\text{TGF}})$

$$A = 6,65 \cdot 10^{-4}, \quad B = 1,67 \cdot 10^3, \quad C = -1$$

Так как в нашем случае $|B| \gg 1/X$, то уравнение (23) может быть представлено в более удобном виде:

$$\frac{D_{\nu_2}}{D_{\nu_1}} = -\frac{1}{AB} \frac{1}{X_{\text{TGF}}} + \frac{C}{AB}$$

Из рис. 3 видно, что зависимость D_{1375}/D_{1210} от $1/X_{\text{TGF}}$ действительно

представляет собой прямую. Параметры прямой были определены по методу наименьших квадратов. Ее уравнение:

$$D_{1375} / D_{1210} = 0,9 + 0,902 / X_{\text{ТГФ}}$$

или

$$X_{\text{ТГФ}} = 0,902 \frac{1}{D_{1375}/D_{1210} - 0,9}$$

Следует указать, что для отбора полос желательно использовать не только эталонные образцы сополимеров, но и смеси гомополимеров. В некоторых случаях может возникнуть необходимость снятия температурной зависимости данной кривой для подтверждения отсутствия влияния малой блочности на коэффициенты поглощения полос.

Нужно особо отметить склонность образцов сополимера к окислению при хранении. При этом происходят искажения в спектре сополимера, приводящие к тому, что использование полос $\nu_1 = 1210 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_2 = 1375 \text{ см}^{-1}$ для анализа состава делается невозможным. Особенно характерно появление полосы колебания группы $>\text{C=O}$ при $\nu \sim 1740 \text{ см}^{-1}$, отсутствующей в свежеприготовленном сополимере.

Анализ состава тройных сополимеров ТГФ — ОП — ЭГ. Анализ состава тройного сополимера является практически очень сложной задачей вследствие трудностей, возникающих при интерпретации спектра сополимера. Предлагаемый метод позволяет и в этом случае произвести отбор полос для анализа без предварительного отнесения линий.

В случае тройных сополимеров также исследовались образцы с малым содержанием ОП. Содержание ЭГ в сополимере составляло от 0 до 10%. Были взяты полосы в спектрах гомополимеров полиоксипропилена (ПОП) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) с максимальной интенсивностью. Полосами, удовлетворяющими требования работы [1], оказались: $\nu_1 = 1210$, $\nu_2 = 1248$ и $\nu_3 = 1375 \text{ см}^{-1}$. Были построены две поверхности:

$$\delta_1 = \frac{D_{1210}}{D_{1375}} = \delta_1(X_A, X_B), \quad \delta_2 = \frac{D_{1248}}{D_{1375}} = \delta_2(X_A, X_B),$$

где $X_A = X_{\text{ТГФ}}$ — мольная доля ТГФ и $X_B = X_{\text{ОП}}$ — мольная доля ОП. Поверхности были построены по методу огибающих кривых, описанному выше.

Кривые, полученные по методу наименьших квадратов, имели следующие уравнения:

$$\delta_1 = 0,731 \frac{1 + 3,343 X_{\text{ТГФ}}}{1 + 4,715 X_{\text{ТГФ}}} \text{ — кривая для системы ТГФ + ЭГ;}$$

$$\delta_1 = 0,731 \frac{1 - X_{\text{ОП}}}{1 + 1,782 X_{\text{ОП}}} \text{ — кривая для системы ОП + ЭГ;}$$

$$\delta_1 = 6,65 \cdot 10^{-4} \frac{1 + 1,67 \cdot 10^3 X_{\text{ТГФ}}}{1 + X_{\text{ТГФ}}} \text{ — кривая для системы ОП + ТГФ;}$$

$$\delta_2 = 3,09 \frac{1 - 0,272 X_{\text{ТГФ}}}{1 + 3,181 X_{\text{ТГФ}}} \text{ — кривая для системы ТГФ + ЭГ;}$$

$$\delta_2 = 3,09 \frac{1 - 0,318 X_{\text{ОП}}}{1 + 5,69 X_{\text{ОП}}} \text{ — кривая для системы ОП + ЭГ;}$$

$$\delta_2 = 0,538 \frac{1 - 0,063 X_{\text{ОП}}}{1 + 0,6 X_{\text{ОП}}} \text{ — кривая для системы ОП + ТГФ.}$$

Отсюда уравнения поверхностей и их параметры

$$\delta_1 = 0,731 \frac{1 + 3,343 X_{\text{ТГФ}} - X_{\text{ОП}}}{1 + 4,715 X_{\text{ТГФ}} + 1,782 X_{\text{ОП}}} \quad (24)$$

$$A_1 = 0,731; B_{11} = 3,343; C_{11} = 4,715; B_{12} = -1; C_{12} = 1,782$$

$$\delta_2 = 3,09 \frac{1 - 0,272X_{\text{TГФ}} - 0,318X_{\text{ОП}}}{1 + 3,181X_{\text{TГФ}} + 5,68X_{\text{ОП}}} \quad (25)$$

$$A_2 = 3,09; B_{21} = -0,272; B_{22} = -0,318; C_{21} = 3,181; C_{22} = 5,68$$

Для проверки правильности расчетов было приготовлено 25 тройных смесей гомополимеров известного состава. Рассчитанные по формулам (24) и (25) величины δ_1 и δ_2 были сопоставлены с найденными экспериментально. Во всех случаях ошибка не превышала 2–5% от определяемой величины.

На основе численных значений параметров в уравнениях (24) и (25) получены формулы для расчета мольных долей ТГФ и ОП в сополимере из известных оптических плотностей δ_1 и δ_2 :

$$X_{\text{TГФ}} = \frac{3,908\delta_1\delta_2 + 6,489\delta_1 - 4,89\delta_2 + 1,54}{-21,160\delta_1\delta_2 - 3,133\delta_1 + 16,23\delta_2 + 3,016};$$

$$X_{\text{ОП}} = \frac{15,34\delta_1\delta_2 - 15,41\delta_1 - 0,118\delta_2 + 8,166}{-21,160\delta_1\delta_2 - 3,133\delta_1 + 16,23\delta_2 + 3,016}$$

Хотя по условию $X_{\text{TГФ}} + X_{\text{ОП}} \leq 1$, иногда при малом содержании ЭГ в сополимере, сравнимом с ошибкой эксперимента, сумма экспериментально определенных $X_{\text{TГФ}}$ и $X_{\text{ОП}}$ получалась больше единицы, однако ни в одном из опытов эта ошибка не превышала 4% от суммы мольных долей. В этих случаях состав рассчитывали по формуле для двойных сополимеров ТГФ и ОП.

$$X_{\text{TГФ}} = \frac{0,902}{D_{1375}/D_{1210} - 0,9}$$

Одним из подтверждений правильности расчетов и полученных формул служит теоретически найденная зависимость отношения оптических плотностей D_{1375}/D_{1210} от обратной мольной доли ТГФ для бинарного сополимера ТГФ – ОП. Рассчитанная зависимость $D_{1375}/D_{1210} = 0,8761/X_{\text{TГФ}} + 0,924$ с большой точностью совпадает с найденной экспериментально.

На рис. 3, где представлены графические обе зависимости, видно, что ошибка в определении состава по теоретической кривой не превышает 1–3% во всей области анализа.

Из вышеизложенного следует, что можно рассчитать кривую для состава неизвестного сополимера $A - B$, если известны градуировочные кривые для сополимера $A - C$ и $B - C$. Отсутствие совпадения в расчетной и экспериментальной кривых указывает на вклад в данные полосы или одну из них колебаний, зависящих от химического строения или физического взаимодействия.

Кроме того, поверхность составов позволяет корректировать анализ составов двойных сополимеров и тем самым повысить его точность.

Выводы

- Предложен метод отбора ИК-полос, удобных для анализа состава двойных и тройных сополимеров.
- Метод применен к определению составов двойных сополимеров на основе окиси пропилена (ОП), тетрагидрофурана (ТГФ) и тройных сополимеров на основе ОП, ТГФ и диэтиленгликоля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Киссин, Диссертация, 1965.
2. G. Natta, G. Mazzanti, A. Valvassori, Chim. Ind., **39**, 733, 1957.
3. H. Drushel, Analyt. Chem., **35**, 28, 1963.
4. T. Gösse, Makromolek. Chem., **42**, 1, 1960.
5. P. Wei, Analyt. Chem., **33**, 215, 1961.
6. P. Corish, Analyt. Chem., **33**, 1798, 1961.
7. V. Folt, J. Shipman, J. Polymer Sci., **61**, 517, 1962.
8. P. Ciampelli, G. Bucci, T. Simmonazzi, Chim. Ind., **44**, 489, 1962.
9. L. Lomonte, J. Polymer Sci., **B1**, 645, 1963.
10. F. Carol, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2654, 1961.
11. P. Corish, M. Tunnicliffe, J. Polymer Sci., **7**, 187, 1964.
12. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендейев, Справочник по математике, изд-во «Наука», 1953.
13. Л. Н. Дроздов-Тихомиров, Оптика и спектроскопия, **17**, 683, 1964.
14. О. К. Манагадзе, С. П. Захаров, Д. П. Изюмов, Т. П. Усатова, Пласт. массы, 1968, № 7, 32.
15. В. И. Кузяев, Г. Н. Комратов, Г. В. Коровина, Г. Н. Миронцева, С. Г. Энтелис, Высокомолек. соед., **A11**, 443, 1969.
16. Е. Г. Покровский, Материалы XV Всесоюзного совещания по спектроскопии, Изд-во АН СССР, 1965.

ANALYSIS OF COPOLYMER COMPOSITION BY MEANS OF INFRARED SPECTROFOTOMETRY

S. G. Entelis, E. F. Vainshtein, I. V. Kumpansenko

Summary

Technique for selection of the bonds in the infrared spectra convenient for the analysis of co- and terpolymers without interpretation of the bands has been proposed. The technique has been applied to tetrahydrofuran-propylene oxide (THF-PO) copolymers (the bands at 1210 and 1375 cm^{-1}) and THF, PO and diethyleneglycole terpolymers (the bands at 1210 , 1248 and 1375 cm^{-1}).