

Относительное содержание полиеновых участков с n сопряженными связями $P_n = c_n / c$ легко находится по оптической плотности и мольному коэффициенту поглощения $P_n = D_n / \varepsilon_n \cdot 1 / cd$ (см. [5]). Так как для одного и того же спектра множитель cd постоянный, то, приняв некоторое P_n за единицу (рекомендуется P_3), легко может быть построен график зависимости P_n от n . При этом исчезает и погрешность в нахождении ε_n . Такой график представлен на рисунке для пленок ПВХ.

Выводы

В работах, опубликованных за последнее время, приводятся неправильные данные об отнесении полос максимумов в электронных спектрах поглощения (ЭСП) поливинилхлорида к соответствующим значениям числа сопряженных связей.

Детальное рассмотрение этой задачи (с учетом колебательной структуры длинноволновой полосы ЭСП полиенов) было опубликовано нами ранее. В статье приводится таблица положения первых двух колебательных максимумов в ЭСП полиеновых участков. Предлагается приближенный метод расчета относительного содержания полиеновых участков в цепях макромолекул поливинилового спирта для различных значений числа сопряженных связей.

Ленинградский институт текстильной
и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
13 IV 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. К. С. Минскер, Э. О. Крац, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., A12, 483, 1970.
2. D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
3. W. C. Geddes, Europe Polymer J., 3, 747, 1967.
4. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
5. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроскопии, 7, 94, 1967.
6. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, Н. П. Куликова, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 308, 1968.

THE DISTRIBUTION OF POLYEN SEQUENCES FORMED IN POLYVINYLALCOHOL AND POLYVINYLCHLORIDE MACROMOLECULES

L. V. Smirnov, K. R. Popov
Smirnov, L. V.

The problems of UV-spectra interpretation in the case of polymers with systems of conjugated double bonds are discussed.

УДК 678.743 : 543.42

ОБ ОТНЕСЕНИИ ОТДЕЛЬНЫХ МАКСИМУМОВ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И РАСЧЕТЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЕНОВЫХ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЕЙ

K. С. Минскер, Э. О. Крац

В настоящее время теорию сопряжения для полиенов нельзя считать разработанной [1—4]. Нет удовлетворительного метода точного расчета спектров поглощения длинноцепенных полиенов. Колебательная структура длинноволновой полосы электронных спектров поглощения (ЭСП) удовлетворительно разрешена для полиенов с числом двойных связей в сопряжении n до 10. Для этих полиенов определены длины волн λ_{\max} четырех-пяти максимумов тонкой колебательной структуры и мольные коэффициенты поглощения.

При интерпретации ЭСП частично дегидрохлорированного поливинилхлорида (ПВХ) используют спектроскопические характеристики, полученные для диметил- и дикарбонилполиенов [5, 6], а также для полиенов типа $H(CH=CH)_nH$ [7]. Однако,

безусловно, такой подход является упрощенным и приближенным, поскольку интерпретация спектра частично дегидрохлорированного ПВХ (равно как и частично дегидрированного поливинилового спирта (ПВС)) достаточно сложна из-за образования совокупности полиеновых участков различной длины.

Поэтому утверждать о строгом решении задачи отнесения полос в ЭСП этих полимерных продуктов, по-видимому, не следует. Мы считаем, в согласии с [8], не вполне правильным и правомерным полагать, что каждый максимум поглощения в ЭСП ПВХ (или ПВС), подвергнутых деструкции, соответствует пику индивидуального полиена с наибольшей λ . Возможны случайные совпадения некоторых коротковолновых колебательных пиков, которые могут фактически давать ложные максимумы в сложном спектре. В частности, на расположение индивидуальных максимумов поглощения может оказывать влияние, например, батохромное смещение полос в ЭСП, которое определяется природой растворителя [5, 6, 9] и связано с числом двойных связей, участвующих в сопряжении [3]. Существенное влияние на спектр оказывают заместители [3, 9]; транс-изомеры поглощают при больших длинах волн, чем цис-изомеры [6].

При изучении ЭСП дегидрохлорированного ПВХ на пленочных образцах наблюдали сдвиг максимумов поглощения в сторону больших длин волн по сравнению с ЭСП для растворов ПВХ [10–12].

Однако, несмотря на перечисленные (и, вероятно, другие) трудности, спектроскопические данные дают возможность в первом приближении получать полезные сведения.

По-видимому, сейчас имеет смысл присоединиться к большинству авторов, например [10, 11, 13], и принять следующее отнесение максимумов в спектрах деструктированного ПВХ:

$\lambda, \text{ мкм}$	308	320	340	365	388	412	434	454	470
n	4	5	5	6	7	8	9	10	11

При таком отнесении пиков предположено, что «последние» полиеновые максимумы исчезают, когда их положение сильно приближается к положению «предпоследнего» максимума смежного полиенового звена. Максимум при 320 мкм можно связать с присутствием в спектре ПВХ предпоследнего максимума полиена с $n = 5$, который располагается на значительном расстоянии от последних максимумов полиенов с $n = 4$ и 5 (таблица).

Таким образом, значения n , приведенные в работе [12] и используемые при обсуждении результатов в публикациях других авторов, в том числе и в нашей ранней [14], следует признать на единицу завышенными.

Расчеты статистического распределения полиеновых участков по их длиам [10, 12, 15–17] также являются весьма приближенными, однако, например, несмотря на несколько отличающиеся методы расчета функции распределения полиенов, используемые Брауном и Таллмейером [12] и Смирновым с сотр. [16, 17], получаются сходные результаты: величина P_n (вероятность образования полиена с длиной n) монотонно убывает с возрастанием n .

УФ-максимумы поглощения сопряженных полиенов типа $\text{H}(\text{CH}=\text{CH})_n\text{H}$ в изооктане [7]

n	$\lambda_{\text{макс}}, \text{ мкм}^*$:				
	O	A	B	C	D
3	...	240(19,2) **	248(30,5)	257(42,7)	268(34,6)
4	...	267	278	290	304
5	279(18,5) **	290(37,1)	303(71,2)	317(115)	334(121)
6	300(15,3) **	313(37,3)	328(73,2)	344(127)	364(138)
7	316(4,5) **	332(9,5)	350(20,0)	368(33,0)	390(36,0)
8	332(15,2) **	349(35,8)	367(72,8)	386(112)	410(108)
10	358 *	376	397	420	447

* Значения $\varepsilon \cdot 10^{-3}$ указаны в скобках.

** Перегиб.

Следует указать, что при работе с ПВХ необходимо иметь в виду некоторые тонкости, которые могут привносить значительные ошибки в интерпретацию ЭСП и связанные с ними расчеты. Например, в тех случаях, когда затруднено удаление выделяющегося при деструкции ПВХ HCl (например при работе с пленками), возможно образование полиен-хлорводородного комплекса [18], который имеет широкую полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 600 \text{ мкм}$ и, следовательно, увеличивает оптическую плотность в данной области. Комплекс разрушается при обработке полимера

аммиаком, при растворении полимера в полярных растворителях и пр. Поэтому, в частности при расчете функции распределения полиенов по ЭСП пленочных образцов, возможно отклонение в сторону большего (по сравнению со спектром раствора полимера) содержания длинноцепных полиенов за счет «ложного» увеличения значения оптической плотности.

Выводы

1. Отнесение отдельных максимумов в ЭСП ПВХ, подвергнутого деструкции, к полиенам определенной длины, а также расчет распределения полиеновых последовательностей является в достаточной степени условным и грубо приближенным.

2. Исследователям, работающим в одной и той же области, для сравнения и со-
поставления результатов целесообразно пользоваться одними и теми же отнесения-
ми λ к n и приближенными расчетами распределения полиеновых последователь-
ностей (естественно, с учетом возможных аномалий).

3. В случае, если действительно представлялось бы необходимым принять вы-
сказанные Смирновым и Поповым замечания и поправки, то, в соответствии с изло-
женным выше, они ни принципиальным, ни существенным образом не влияли бы
на полученные нами в [14], равно как и в работах других авторов результаты и
сделанные из них выводы.

Институт химии
Башкирского филиала
АН СССР

Поступила в редакцию
22 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Dale, Acta chem. scand., 8, 1235, 1957.
2. H. Zabhart, J. chem. Phys., 27, 957, 1957.
3. J. H. Merz, P. A. Straub, E. Heilbronner, Chimia, 19, 302, 1965.
4. M. J. S. Dewar, G. J. Gleicher, J. Amer. Chem. Soc., 87, 692, 1965.
5. P. Nayler, M. C. Whiting, J. Chem. Soc., 1955, 3037.
6. F. Bohlman, H. J. Mannhardt, Chem. Ber., 89, 1307, 1956.
7. F. Sondheimer, D. A. Ben-Efraim, R. Wolovsky, J. Amer. Chem. Soc., 83, 1675, 1961.
8. W. C. Geddes, Rubber Chem. and Technol., 40, 177, 1967.
9. K. Hirayama, J. Amer. Chem. Soc., 77, 379, 1955.
10. W. G. Geddes, Europ. Polymer J., 3, 747, 1967.
11. W. I. Bengough, J. K. Varga, Europ. Polymer J., 2, 61, 1966.
12. D. Braun, M. Thallmaier, Makromolek. Chem., 99, 59, 1966.
13. G. G. Marks, J. Z. Benton, C. M. Thomas, Advances Polymer. Sci. Technol. Sci. Monograph., 26, 204, 1967.
14. К. С. Минскер, Э. О. Кратц, И. К. Пахомова, Высокомолек. соед., А12, 483, 1970.
15. R. F. Boyer, J. Phys. Colloid. Chem., 51, 80, 1947.
16. К. Р. Попов, Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 14, 787, 1963.
17. Л. В. Смирнов, Н. В. Платонова, К. Р. Попов, Ж. прикл. спектроско-
пии, 7, 94, 1967.
18. R. Schlimper, Plaste und Kautschuk, 14, 657, 1967.

ON ATTRIBUTING MAXIMUMS IN ELECTRON ADSORPTION SPECTRA OF DEHYDROCHLORINATED POLYVINYLCHLORIDE AND THE CALCULATION OF POLYENE SEQUENCE DISTRIBUTION

K. S. Minsker, E. O. Krats

Summary

It is now not considered correct to strictly attribute bands λ in electron adsorption spectra of dehydrochlorinated polyvinylchloride to the number of polyene sequences in conjugated bond sections in the macromolecule n , or to the statistical length distribution of polyene sections. However research workers working in the same field found it convenient to compare and correlate results using certain attributed λ to n and approximate calculations of polyene sequence distribution. On the basis of the published work of most authors a more exact attribution of electron adsorption spectra to n is suggested.