

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гурылева, Б. Я. Тейтельбаум, Изв. АН СССР, серия химич., 1971, 61.
2. Hirashi Sato, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2335, 1966.
3. W. H. Stokmayer, L. D. Moore, Jr., M. Fixman, J. Polymer Sci., 16, 517, 1955.
4. А. Д. Литманович, В. Я. Штерн, А. В. Топчев, Нефтехимия, 3, 247, 1963.
5. В. В. Стражов, А. Р. Соколов, И. А. Жаркова, О. С. Новожилова, А. П. Кафенгауз, Химия и технология полиуретанов, т. II, Владимир, 1972, стр. 214.
6. Р. Н. Мокеева, Я. А. Царфин, В. Д. Харченкова, Пласт. массы, 1972, № 9, 70.

УДК 541.64:543.422

СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ *транс*- И *цис*-ЗВЕНЬЕВ В ПОЛИПЕНТЕНАМЕРЕ

А. П. Коробко, В. С. Турков, В. М. Чередниченко

Изложен метод определения мольных коэффициентов экстинкции по-
лос поглощения 967 см^{-1} (*транс*-звенья) и 1404 см^{-1} (*цис*-звенья) в поли-
пентенамере. Мольный коэффициент экстинкции полосы 967 см^{-1} опреде-
лен в CS_2 и CCl_4 . Обсуждена возможность использования CCl_4 для количе-
ственного определения *транс*-звеньев в полипентенамере.

Возможность количественного определения по ИК-спектрам *транс*- и *цис*-
звеньев в полиалкенамерах – новом классе синтетических гибкоцепных полиме-
ров – рассмотрена в [1].

В настоящей работе описан метод количественного определения *транс*- и *цис*-
звеньев в полипентенамере (ППМ) из растворов в CCl_4 . Анализ проводили с по-
мощью мольных коэффициентов экстинкции полос, связанных с колебаниями
транс- и *цис*-звеньев; приведен новый метод их определения. Мольный коэффициент
экстинкции полосы *транс*-звеньев измерен также в сероуглероде.

Для измерений мы синтезировали с помощью известных катализитических си-
стем [2–4] образцы с различным преимущественным содержанием *транс*- и *цис*-
звеньев. Характеристики образцов приведены в табл. 1.

Характеристики образцов ППМ

Таблица 1

Образец, №	Преимущест- венное со- держание звеньев	Литера- тура	Суммарное содержание ненасыщенных звеньев, %			$[\eta]$, $\text{дл}/\text{г},$ (25°, толуол)
			хими- ческий анализ	ЯМР	среднее значение	
1	<i>Транс</i> -	[2]	98,2	—	98,2	5,45
2	»	[2]	99,0	96,0	97,5	2,52
3	<i>Транс</i> - <i>цис</i>	[3]	97,7	—	97,7	6,10
4	»	[3]	98,0	98,4	98,2	6,40
5	<i>Цис</i> -	[4]	—	95,0	95,0	3,10
6	»	[4]	97,4	—	97,4	1,10
7	<i>Транс</i> -	[2]	99,0	97,0	98,0	3,90

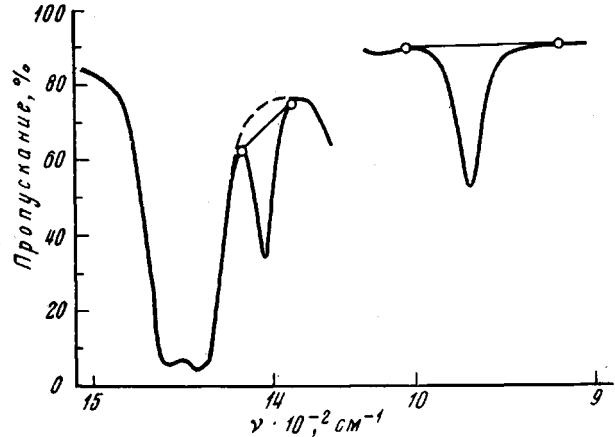
Суммарное количество ненасыщенных звеньев определяли химическим методом [5] и методом ЯМР [1], при этом обнаружили удовлетворительную сходимость ре-
зультатов. Образцы не содержали остатков катализаторов (золы).

ИК-спектры записывали в области 900–1100 и 1300–1600 см^{-1} на спектрофото-
метре UR-10 с призмой из NaCl на четвертой щелевой программме. Аналитическими
полосами служили 967 (*транс*-звенья) и 1404 см^{-1} (*цис*-звенья). Следует отметить,
что максимум полосы *транс*-звеньев в CCl_4 сдвигается в область более высоких ча-
стот примерно на 2 см^{-1} . В работе использовали разборные кюветы с окошками из
 NaCl [6] толщиной 0,01 и 0,05 см для *транс*-полосы (в случае растворов в CCl_4 пре-
имущественно 0,01 см) и 0,05 и 0,2 см для *цис*-полосы. Концентрация растворов со-
ставляла 0,15–0,75 моль/л. Поглощение растворителей компенсировали известным
способом. Качество компенсации во всех случаях проверяли.

Базовую линию полосы *транс*-звеньев проводили между частотами 920 и
 1005 см^{-1} , как показано на рисунке. Для полосы *цис*-структур возможно проведение

базовой линии двумя способами. В первом варианте учитывали поглощение между частотами 1390 и 1415 см^{-1} (сплошная прямая на рисунке). Во втором варианте учитывали поглощение в максимуме, отсчитывая от пунктирной базовой линии [1].

Для расчета мольных коэффициентов экстинкции полос *транс*- и *цис*-звеньев исключали долю насыщенных звеньев из начальной концентрации растворов. Измененные оптические плотности аналитических полос D_t и D_{π} делили на суммарную



ИК-спектр ППМ (образец 4) в растворе в CCl_4 начальной концентрации 0,35 моль/л. Для записи полосы *цис*-звеньев 1404 см^{-1} использовали кювету толщиной 0,203 см, для полосы *транс*-звеньев 967 см^{-1} — 0,013 см

концентрацию ненасыщенных звеньев $c_t + c_{\pi}$ (моль/л) и толщину поглощающего слоя d (см). Полученные таким путем значения величин $K_t = \frac{D_t}{(c_t + c_{\pi})d}$ и

$K_{\pi} = \frac{D_{\pi}}{(c_t + c_{\pi})d}$ приведены в табл. 2. Там же приведена средняя арифметическая

ошибка измерения, полученная на основе результатов повторных измерений.

Таблица 2

Значения K_t и K_{π} образцов ППМ в растворах в CS_2 и CCl_4 при двух вариантах проведения базовой линии полосы *цис*-звеньев

Образец, №	Значения K_t и K_{π} , моль⁻¹·л·см⁻¹			
	K_t (CS_2)	K_t (CCl_4)	K_{π_1} (CCl_4), первый вариант	K_{π_2} (CCl_4), второй вариант
1	$121,0 \pm 3,0$	—	$1,10 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,04$
2	—	$100,4 \pm 2,0$	$1,30 \pm 0,02$	$1,60 \pm 0,01$
3	$92,7 \pm 2,5$	$77,0 \pm 1,1$	$2,60 \pm 0,02$	$3,03 \pm 0,06$
4	$64,0 \pm 2,0$	$55,0 \pm 1,2$	$4,20 \pm 0,10$	$4,80 \pm 0,10$
5	$48,7 \pm 1,5$	$36,1 \pm 0,7$	$5,70 \pm 0,06$	$6,30 \pm 0,10$
6	$16,4 \pm 0,5$	$12,1 \pm 0,2$	$7,26 \pm 0,05$	$7,95 \pm 0,10$

Данные табл. 2 позволяют написать четыре линейных уравнения типа $K_t = B_0 + B_1 K_{\pi}$, значения постоянных B_0 и B_1 в которых можно определить методом наименьших квадратов [7, 8]. Вычисления дают следующие уравнения прямых, проходящих наиболее близко к экспериментальным точкам:

$$K_t(\text{CS}_2) = 138,86 - 16,85 K_{\pi_1}(\text{CCl}_4)$$

$$K_t(\text{CS}_2) = 141,50 - 15,52 K_{\pi_1}(\text{CCl}_4)$$

$$K_t(\text{CCl}_4) = 117,03 - 14,46 K_{\pi_1}(\text{CCl}_4)$$

$$K_t(\text{CCl}_4) = 120,57 - 13,61 K_{\pi_2}(\text{CCl}_4).$$

Очевидно, что при линейной экстраполяции величин K_t на нулевые значения K_{Π} можно получить соответствующие искомые мольные коэффициенты экстинкции полосы транс-звеньев ϵ_t , а при $K_t=0$ — мольные коэффициенты экстинкции полосы цис-звеньев ϵ_{Π} (табл. 3).

В качестве примера можно привести результат анализа образца 7 (табл. 1) в растворе в CCl_4 . Используя коэффициенты $\epsilon_t=117$ и $\epsilon_{\Pi}=8,1$, нашли $c_t=83,7$ и $c_{\Pi}=-14,0\%$. Суммарное содержание непредельности составляет 97,7%, что хорошо согласуется со значениями, полученными методом ЯМР и химическим путем.

Таблица 3

Мольные коэффициенты экстинкции полос транс-
и цис-звеньев ППМ

Вариант базовой линии цис-полосы	Значения K_t и K_{Π} , моль ⁻¹ ·л·см ⁻¹			
	растворы в CS_2 и CCl_4		растворы в CCl_4	
	ϵ_t (CS_2)	ϵ_{Π} (CCl_4)	ϵ_t (CCl_4)	ϵ_{Π} (CCl_4)
1	139	8,2	117	8,1
2	142	9,1	121	8,9

Результаты показывают, что для проведения полного анализа образцов ППМ можно пользоваться только растворами в CCl_4 . Хотя известно, что в области 1000 cm^{-1} CCl_4 имеет поглощение, однако пропускание составляет не менее 35% при толщинах поглощающего слоя вплоть до 0,04 см. При этих условиях не происходит искажения контура полосы исследуемого вещества [9]. Указанное обстоятельство несколько ограничивает область применения изложенного метода анализа. Однако практика показывает, что ППМ, имеющие предельные числа вязкости в тюльке при 25° до 6–7 дж/г при содержании в них более 8–10% транс-связей, могут быть надежно проанализированы из растворов в CCl_4 . Другими словами, метод применим для анализа большинства ППМ, используемых в практических целях, что весьма существенно, если учесть меньшую токсичность и летучесть CCl_4 по сравнению с сероуглеродом.

Оценка средней квадратичной ошибки эксперимента в случае, когда обе величины (K_t и K_{Π}) измеряются с некоторой неточностью, представляет собой довольно сложную задачу [10]. В связи с этим мы проводили оценку погрешностей метода, используя значения средней арифметической ошибки, путем вычисления полосы, ограниченной двумя предельными прямыми. При этом оказалось, что ошибка экстраполяционного значения ϵ_t составляет $\pm 2,5$ единицы (CCl_4) и $\pm 4,5$ (в сероуглероде), а $\epsilon_{\Pi} \pm (0,1-0,15)$ единицы. Это дает ошибку определения транс-связей в ППМ $\sim 2,5\%$ (из CCl_4) и $\sim 3\%$ (из сероуглерода), а цис-звеньев — $\sim 2\%$. Справедливость этих оценок подтверждается расчетом средней квадратичной ошибки значения ϵ_t и коэффициента парной корреляции между ϵ_t и ϵ_{Π} в предположении, что ошибкой измерения K_{Π} можно пренебречь (табл. 4).

Учет ошибки измерения K_{Π} должен привести согласно [10] к некоторому увеличению средней квадратичной ошибки значения ϵ_t .

В заключение авторы выражают благодарность Л. Н. Курковской и Н. Н. Шапелько за помощь в проведении измерений методом ЯМР.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Tossi, F. Ciampelli, G. Dall'Asta, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 529, 1973.
2. G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, Angew. Chemie, 76, 765, 1964.
3. R. J. Minchak, H. Tucker, Polymer Preprints, 13, 885, 1972.
4. G. Dall'Asta, G. Motroni, Angew. Makromolek. Chem., 16/17, 51, 1971.
5. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairs, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948.

6. Н. В. Козлова, Ф. Ф. Сухов, В. П. Базов, Заводск. лаб., 31, 968, 1965.
7. К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, ГИТЛ, 1950.
8. Н. Дрейпер, Г. Смит, Прикладной регрессионный анализ, «Статистика», 1973.
9. К. Наканиси, Инфракрасные спектры и строение органических соединений, «Мир», 1965
10. В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, «Наука», 1971.

УДК 541.64:539.3

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ ПОЛИМЕРОВ

А. И. Брагинский, Ю. В. Зеленев

Рассмотрены теоретические основы расчета характеристик ползучести полимеров с помощью интегродифференциального уравнения Вольтерра второго рода. Описано устройство установки и методика проведения на ней измерений деформации образцов во времени. Приведены полученные кривые ползучести при разных напряжениях для различных полимерных композиций.

Получившая широкое распространение теория наследственности Больцмана – Вольтерра и некоторые позднейшие исследования [1] позволили определить динамические характеристики полимерных материалов по кривой нагружения – зависимости относительной деформации ε от времени t при постоянной нагрузке P с момента нагружения. Поведение вязкоупругого материала в данном случае описывается интегродифференциальным уравнением Вольтерра второго рода, где в качестве ядра уравнения принимается детально табулированная функция $R(t) = Al^{-\beta t} t^{\alpha-1}$ (l – длина образца). Параметры функции памяти A , α , β и упругая постоянная E определяются по методике, рассмотренной в [1], из квазистатического эксперимента на описанной ниже установке. Решение подобной задачи для прогиба W балки длиной l дается рядом

$$W(x, t) = \frac{f_0 g_0 l^3}{6EI} \left(\frac{3x^2}{l^2} - \frac{x^3}{l^3} \right) \sin(pt + \gamma_0) + \sum_{j=1}^{\infty} a_j \varphi_j(x) \sin(pt + \gamma_j),$$

где собственная частота f_0 выражается соотношением

$$f_0 = \sqrt{\frac{1}{[\Gamma_c(p) - 1]^2 + \Gamma_s^2(p)}}; \quad \gamma_0 = \arctg \frac{\Gamma_s(p)}{\Gamma_c(p) - 1};$$

$$a_j = \frac{b_j}{\sqrt{\{\lambda_j^2 [1 - \Gamma_c(p)] - p^2\}^2 + \lambda_j^4 \Gamma_s^2(p)}}; \quad \gamma_j = \gamma_0 - \arctg \frac{\lambda_j^2 \Gamma_s(p)}{\lambda_j^2 [1 - \Gamma_c(p)] - p^2}.$$

Здесь p – частота вынужденных колебаний, a – амплитуда колебаний, λ_i – собственные числа краевой задачи и γ – коэффициент динамичности, g_0 – амплитудное значение нагрузки $Q = g_0 \sin \omega t$ (ω – круговая частота), приложенной нормально к нейтральной линии и к главной оси инерции сечения стержня, I – момент инерции сечения, Γ_s и Γ_c – соответственно синус и косинус Фурье – образы, относящиеся к слабосингулярным ядрам, x – координата точек нейтральной линии, $\varphi_j(x)$ – собственные функции упругой задачи, являющиеся линейными функциями тригонометрических и гиперболических синусов и косинусов.

Предлагаемая установка (рис. 1) позволяет определять относительное удлинение в зависимости от времени при постоянной нагрузке.

Измерения относительного удлинения полимерного образца на данной установке проводятся при помощи тензосопротивления 8, приклеиваемого к образцу. Термо-компенсационное тензосопротивление приклеивается на контрольный образец, помещаемый в непосредственной близости от испытуемого образца. Полимерный образец 3 зажат в специальном приспособлении 2. Другой конец при помощи эксцентриковой системы 7 нагружается массой 4. За несколько секунд до нагружения включается измерительный канал установки, состоящий из измерительного тензосопротивления 2, термо-компенсационного тензосопротивления, тензоусилителя «Топаз-2» 9 и светолучевого магнитоэлектрического осциллографа Н-117 10.

Работа измерительного канала заключается в следующем. При нагружении образца в нем возникают напряжения σ , которые воспринимаются измерительным тензодатчиком. В другое плечо измерительного моста включается термо-компенсационный датчик. Сигнал, снятый с измерительного моста и пропорциональный деформа-