

или уменьшающим проявление молекулярно-сетевого эффекта. Также может быть рекомендовано предварительное фракционирование олигогидиена по молекулярной массе на 2–4 фракции с последующим определением распределения по типам функциональности каждой из них.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
10 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Г. Энтелис, В. В. Евреинов, А. И. Кузнецов, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973.
2. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, И. Л. Павлова, О. А. Розинова, Высокомолек. соед., A15, 2728, 1973.
3. В. И. Валуев, И. Б. Цветковский, Р. А. Шляхтер, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, 1976.
4. Г. Н. Петров, Г. Ф. Лисочкин, В. П. Шмагин, О. Н. Шibanova, Авт. свид. 224060, 1967; Бюлл. изобретений, 1968, № 25.
5. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Т. С. Дмитриева, И. Б. Цветковский, Ж. аналит. химии, 30, 1235, 1975.
6. В. И. Валуев, Р. А. Шляхтер, Н. П. Апухтина, Высокомолек. соед., B10, 147, 1968.
7. D. D. Bly, J. Polymer Sci., C21, 13, 1968.
8. И. А. Вахтина, Диссертация, 1973.

УДК 541.64:543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПОГЛОЩЕНИЯ ДЛЯ транс-КОНФОРМАЦИОННЫХ ПОЛОС ПОЛИЭТИЛЕНА

П. М. Пахомов

С помощью ИК-спектров поглощения нормальных парафинов и ПЭ в области частот 680–750 и 1850–1950 см^{-1} определены коэффициенты поглощения (в абсолютных единицах) для аморфной и кристаллической компонент полосы 720 см^{-1} , для полос 730 и 1894 см^{-1} ПЭ, а также уточнена их конформационная структура.

В настоящее время имеется значительное число исследований о поворотной изомерии в полимерах [1–5]. Однако далеко не полностью решен вопрос об абсолютных величинах концентраций различных поворотных изомеров (конформеров). С этой целью были проведены спектроскопические опыты по определению оптических плотностей полос поглощения разных изомеров в ПЭ.

В основе количественного анализа методом ИК-спектроскопии лежит закон Бугера – Ламберта – Бера, связывающий интенсивность поглощения при данной частоте с концентрацией поглощающих осцилляторов c

$$D = Kcd, \quad (1)$$

где $D = \lg (I_0/I)$ – оптическая плотность, а I_0 и I – интенсивности падающего и прошедшего в максимуме полосы поглощения излучения, d – толщина поглощающего слоя вещества, K – коэффициент поглощения осциллятора.

В случае ПЭ поглощающими осцилляторами являются CH_2 -группы, но, зная конформационную структуру поворотных изомеров (сколько и в какой последовательности *гωω* (*G*)- и *транс* (*T*)-изомеров образуют данный конформер), всегда легко перейти от концентрации CH_2 -групп к концентрации конформеров.

Обычно в литературе, например в [6], значения коэффициентов поглощения приводятся в квадратных сантиметрах на грамм, которые позволяют судить лишь об относительном содержании поворотных изомеров. Цель настоящей работы – определение коэффициентов поглощения для частот 720, 730 и 1894 см^{-1} ПЭ в абсолютных единицах ($\text{см}^2/\text{CH}_2$), а также уточнение конформационной структуры этих полос.

В качестве объектов исследования были выбраны ПЭ и нормальные парафины: C_5H_{12} – $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$. Использование нормальных парафинов, молекулярная структура которых хорошо исследована, позволяет легко проследить за изменениями в ИК-спектре с ростом числа CH_2 -групп в молекулярной цепи и оценить концентрацию поглощения осцилляторов. ПЭ рассматривается как предельный парафин с большим числом CH_2 -групп в цепи. Опыты с парафинами и ПЭ проводили при комнатной температуре и температуре жидкого азота в специальном криостате, описанном в работе [7] и помещаемом в кюветную камеру спектрофотометра UR-20. Жидкие парафины заливали в герметичные кюветы с окнами из NaCl с фиксированной толщиной 50–600 $\mu\text{м}$. Запись ИК-спектра проводили на щелевой программе 4.

На рис. 1 представлены ИК-спектры парафинов при температуре жидкого азота и ПЭ в области 680–750 и 1850–1950 см^{-1} . В случае пентана максимум полосы по-

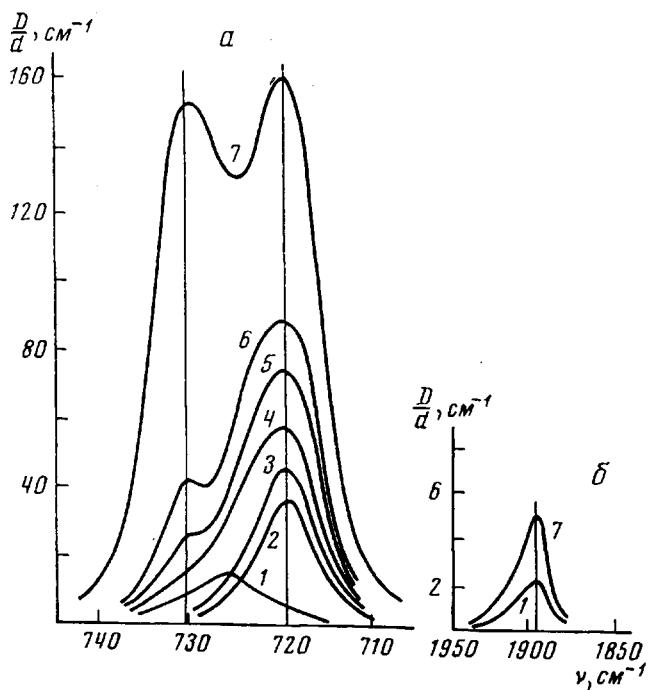


Рис. 1. ИК-спектры нормальных парафинов при температуре жидкого азота и ПЭ в области 680—750 (а) и 1850—1950 см^{-1} (б):

1 — C_5H_{12} ; 2 — C_6H_{14} ; 3 — C_7H_{16} ; 4 — C_8H_{18} ; 5 — $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$; 6 — $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$;
7 — ПЭ

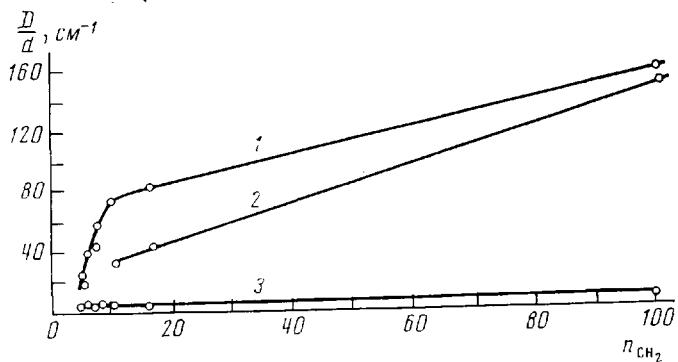


Рис. 2. Поведение оптической плотности для слоя единичной толщины в максимуме полосы поглощения для изучаемых парафинов и ПЭ в зависимости от числа CH_2 -групп в молекулярной цепи для полос 720 (1), 730 (2) и 1894 см^{-1} (3)

глощения, ответственной за маятниковые колебания, соответствует 726 см^{-1} , а уже для гексана — 720 см^{-1} . Такое поведение частоты маятниковых колебаний хорошо согласуется с теорией связанных осцилляторов [8], согласно которой для цепочки параллельных диполей (концы цепочки зафиксированы) с ростом числа CH_2 -групп интенсивность полосы растет, а ее максимум сдвигается в сторону меньших частот, постепенно приближаясь к своему пределу — 720 см^{-1} . Из этих данных, а также опираясь на результаты исследования парафинов Снайдером [9], можно заключить, что полоса 720 см^{-1} , характеризующая *транс*-последовательность как в кристаллической, так и в аморфной областях [10] (для низкомолекулярных парафинов вплоть до $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ в твердом состоянии аморфная фаза отсутствует [11]) появляется с пентаном, т. е. минимальное количество T в молекулярной цепи должно быть равно двум, чтобы возникла полоса 720 см^{-1} .

Полоса 730 см^{-1} , характеризующая транс-цепи только в кристаллите [10], появляется, начиная с декана, т. е. молекулярной цепочки в $7T$.

Полоса 1894 см^{-1} , являющаяся комбинацией ИК-спектров активных полос 720 , 730 и полосы 1168 см^{-1} , активные в спектре комбинационного рассеяния [10], наблюдается во всех парафинах, начиная с C_5H_{12} .

На рис. 2 изображено поведение величины поглощения в единичном слое D/d исследуемых парафинов от числа CH_2 -групп в молекулярной цепочке. Из кривой 1 рис. 2 видно, что, начиная с декана, т. е. молекулярной цепочки длиной в $7T$, происходит замедление в росте поглощения полосы 720 см^{-1} . Таким образом, можно считать, что основной вклад в полосу 720 см^{-1} для ПЭ дают цепи протяженностью от $2T$ до $7T$. Полученный результат согласуется с экспериментальными данными Збиндена [8], установившего, что в аморфной области ПЭ или парафина могут находиться Т-цепочки длиной не более, чем в $6T$.

Оптическая плотность полосы 730 см^{-1} , начиная с декана и вплоть до ПЭ, который характеризуется длиной цепочки в $\sim 100T$ (число T , укладывающихся на длине, равной продольному размеру кристаллита в ПЭ) нарастает практически линейно (рис. 2, кривая 2). Как известно [12], появление полосы 730 см^{-1} и одновременно с этим кристаллической компоненты в полосе 720 см^{-1} обусловлено межмолекулярным взаимодействием соседних цепочек в кристаллической ячейке; следовательно, для возникновения двух новых полос необходимо наличие двух взаимодействующих цепочек длиной в $7T$ и более. Следует отметить, что уже в октане полуширина полосы 720 см^{-1} значительно возросла по сравнению с гептаном и гексаном. Это явление можно объяснить тем, что расщепление полосы 720 см^{-1} на самом деле начинается с октана и завершается в декане. Дальнейший же рост числа CH_2 -групп во взаимодействующих цепочких не способствует увеличению расщепления, а лишь ведет к росту оптической плотности как полосы 720 см^{-1} , так и вновь образовавшейся полосы 730 см^{-1} .

Оптическая плотность полосы 1894 см^{-1} , начиная с пентана и до ПЭ, увеличивается очень незначительно (рис. 2, кривая 3). Поскольку 1894 см^{-1} — комбинация полосы 730 см^{-1} , появляющейся с транс-цепочки в $7T$, то для существования полосы 1894 см^{-1} , как меры кристалличности [13], необходима транс-последовательность длиной не менее, чем в $7T$.

Чтобы определить коэффициенты поглощения в абсолютных единицах согласно формуле (1), необходимо знать абсолютные концентрации поглощающих центров в единице объема (в нашем случае число CH_2 -групп в 1 см^3). Как показано в работе [14], все нечетные парафины и ПЭ в том числе имеют орторомбический тип подъячек с параметрами: $a=7,4$; $b=4,9$; $c=2,53 \text{ \AA}$, а четные парафины с C_6H_{14} и до $C_{24}H_{50}$ — триклинический тип подъячек: $a=4,3$; $b=4,45$; $c=2,53 \text{ \AA}$.

Плотность упаковки по орторомбическому и по триклиническому типам подъячек практически одинакова. Параметры ячеек a и b для парафинов в твердом состоянии выбиралась нами равными параметрам их подъячеек, а постоянная ячейки c — равной длине вытянутой транс-цепочки с учетом концевых CH_3 -групп.

Так как парафины при замерзании образуют поликристаллическую структуру, то расчет коэффициентов проводили в двух приближениях: плотной упаковки ячеек и наименее плотной упаковки. Концентрацию CH_2 -групп, а следовательно, и коэффициент поглощения для парафинов находили как среднее арифметическое из плотной и наименее плотной упаковок.

Плотная упаковка. Элементарные ячейки уложены гранями ac друг к другу, причем ребро b параллельно d — вектору наименьшего расстояния между стенками кюветы, вдоль которого распространяется ИК-свет. Легко можно показать, что в этом случае коэффициент на одну CH_2 -группу определяется по формуле

$$K_{\min} = \frac{D}{d} \frac{acb}{N}, \quad (2)$$

где N — число CH_2 -групп в ячейке парафина с параметрами a , b и c ; D — оптическая плотность и d — толщина кюветы.

Наименее плотная упаковка. В данном случае элементарные ячейки укладываются вершинами друг к другу, причем d параллельно l , где l — расстояние между самыми удаленными вершинами ячейки: $l=\sqrt{a^2+b^2+c^2}$. Коэффициент поглощения на одну CH_2 -группу в данном случае, с учетом всевозможных поворотов каждой элементарной ячейки вокруг диагонали l , будет определяться по формуле

$$K_{\max} = \frac{D}{d} \frac{\pi a^2(b^2+c^2)}{Nl} \quad (3)$$

И, наконец, абсолютные коэффициенты поглощения исследуемых парафинов, получаемые как среднее арифметическое из плотной и наименее плотной упаковок, находили из формулы

$$K = \frac{K_{\min} + K_{\max}}{2} = \frac{D}{2dN} \left[acb + \frac{\pi a^2(b^2+c^2)}{l} \right] \quad (4)$$

Из данных по рассчитанным коэффициентам поглощения для парафинов легко можно обнаружить, что основные изменения коэффициента для полосы 720 см^{-1} происходят в узком диапазоне: с C_5H_{12} до $C_{10}H_{22}$, т. е. от 2 Т в цепочке до 7 Т (рис. 3). Кроме того, начиная с декана, значительный вклад в поглощение полосы 720 см^{-1} приходится уже на ее кристаллическую компоненту. Таким образом, считая, что в случае ПЭ основной вклад в аморфную компоненту полосы 720 см^{-1} дают последовательности с 2 Т до 7 Т и определяя коэффициенты поглощения для нее по формуле

$$K_{\text{ПЭ } 720} = \frac{K_{C_5H_{12}} + K_{C_{10}H_{22}}}{2}, \quad (5)$$

где $K_{C_5H_{12}}$ и $K_{C_{10}H_{22}}$ – коэффициенты поглощения пентана и декана для полосы 720 см^{-1} , находим

$$K_{\text{ПЭ } 720 \text{ аморф}} = (2,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-21} \frac{\text{см}^2}{\text{СН}_2} \quad (6)$$

Принимая во внимание, что коэффициенты поглощения для полосы 730 см^{-1} и кристаллической компоненты полосы 720 см^{-1} равны [10], и сравнивая тангенсы углов наклона прямых на рис. 2 (кривые 1 и 2), получаем

$$K_{\text{ПЭ } 730} = K_{\text{ПЭ } 720 \text{ крист}} = (10,0 \pm 2,0) \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{СН}_2 \quad (7)$$

Проведя аналогичные рассуждения, что и в случае полосы 720 см^{-1} , и учитя то, что поглощение этой полосы, начиная от пентана и до ПЭ, изменяется слабо, с использованием формул (2), (4), либо, как и в случае полосы 730 см^{-1} , сравнивая тангенсы углов наклона прямых на рис. 2 (кривые 1 и 3), получаем для полосы 1894 см^{-1}

$$K_{\text{ПЭ } 1894} = (0,15 \pm 0,03) \cdot 10^{-21} \text{ см}^2/\text{СН}_2 \quad (8)$$

В заключение считаю своим приятным долгом выразить благодарность И. И. Новаку и В. Е. Корсукову за обсуждение экспериментальных результатов.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН ССР

Поступила в редакцию
10 II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, Ж. техн. физики, 25, 2486, 1955.
2. И. И. Новак, Ж. техн. физики, 24, 19, 1954.
3. И. И. Новак, В. И. Веттергрель, С. П. Петрова, Высокомолек. соед., Б9, 403, 1967.
4. У. Г. Гафуров, И. И. Новак, Механика полимеров, 1973, 584.
5. W. Glenz, A. Peterlin, J. Polymer Sci. 9, A-2, 1191, 1971.
6. J. Okada, L. Mandelkern, J. Polymer Sci. 5, A-2, 239, 1967.
7. И. И. Новак, Е. С. Соловьев, Оптика и спектроскопия, 2, 62, 1957.
8. Р. Эбенден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966.
9. R. G. Snyder, J. Chem. Phys., 47, 1316, 1967.
10. B. E. Read, R. S. Stein, Macromolecules, 2, 116, 1968.
11. Г. П. Андреанова, Физико-химия полиолефинов, «Химия», 1974.
12. R. Stein, J. Chem. Phys. 23, 734, 1955.
13. В. А. Сучков, И. И. Новак, Высокомолек. соед. А11, 2763, 1969.
14. А. И. Китайгородский, Молекулярные кристаллы, «Наука», 1971.

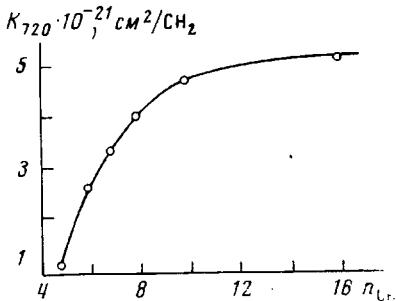


Рис. 3. Поведение коэффициента поглощения для полосы 720 см^{-1} в зависимости от числа СН_2 -групп в молекулярной цепочке парафинов