

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 12

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 541.64:543.422

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ *транс*- И *цис*-ЗВЕНЬЕВ В ПОЛИОКТЕНИЛЕНЕ ПО ИК-СПЕКТРАМ

Коробко А. И., Свешникова С. Н., Курковская Л. Н.,
Гвоздева Е. А., Чередниченко В. М.

Изложен метод определения мольных коэффициентов экстинкции полос поглощения 967 см^{-1} (*транс*-звенья) и 1404 см^{-1} (*цис*-звенья) в полиоктенилене. Приведены значения мольных коэффициентов экстинкции для пленок и растворов в CCl_4 и CS_2 .

Из синтезированных к настоящему времени полиалкениленов* некоторые представляют значительный практический интерес. К их числу относятся *транс*- и *цис*-полипентенилен и *цис*-полиоктенilen (ПО) [2].

Одной из важнейших характеристик полиалкениленов является микроструктура макромолекул. Анализ микроструктуры полипентенилена и полиоктенилена в растворах рассмотрен в работах [3, 4]. В то же время представляет несомненный интерес возможность проведения анализа в конденсированном состоянии. Подобные задачи возникают, например, при исследовании изомеризации в процессе сплавления, когда полимер утрачивает способность растворяться и т. д.

В связи с этим основной целью настоящей работы явилось описание метода определения мольных коэффициентов экстинкции полос *транс*- и *цис*-звеньев для их количественного определения в пленках ПО.

Для измерений были синтезированы с помощью известных катализитических систем [5–8] образцы с различным преимущественным содержанием *транс*- и *цис*-звеньев. Характеристики образцов приведены в табл. 1.

Характеристическая вязкость свидетельствует о достаточно высокой молекулярной массе образцов. Суммарное количество ненасыщенных звеньев определяли методом ЯМР [3] на спектрометре высокого разрешения JNM-PS-100 (100 MHz). Полимеры не содержали остатков катализатора (золы). Образцы 1–5 и 12, использованные для из-

мерений в пленках, с преимущественным содержанием *цис*-звеньев (более 50%) в изотропном состоянии рентгенографически аморфны. Действительно, в соответствии с работами [8, 9] их температуры плавления должны лежать ниже комнатной температуры. Об аморфности свидетельствует также плотность образцов, измеренная пикнометрически.

Пленки полимеров для съемки ИК-спектров получали медленным испарением (~0,25 $\text{мл}/\text{час}$) толуола из 2%-ного раствора, нанесенного на плоскопараллельные окошки NaCl . Такой режим позволяет получать пленки с гладкой поверхностью. Равнотолщинность пленок проверяли, снимая спектры в нескольких положениях

* Полиалкениленами [1] или полиалкенамерами называют полимеры, образующиеся в результате реакции полимеризации циклоолефинов с раскрытием цикла.

Таблица 1

Характеристика образцов ПО

Образец, №	Преимущественное содержание звеньев	Способ получения	Суммарное содержание ненасыщенных звеньев, %	$[\eta]$ (толуол, 25°), дЛ/г	Плотность (25°), г/см³
1	Цис-транс-	[5]	99,0	2,06	0,878
2	Цис-	[5]	90,3	3,02	0,874
3	»	[6]	95,0	3,72	0,874
4	»	[6]	94,1	3,11	0,875
5	»	[6]	96,0	2,95	0,875
6	Транс-	[5]	96,2	4,51	—
7	»	[7]	94,7	4,12	—
8	Транс-цис-	[5]	98,0	4,35	—
9	»	[8]	92,8	3,83	—
10	Цис-транс-	[5]	95,0	0,92	—
11	Цис-	[8]	94,0	2,14	—
12	»	[5]	92,1	1,23	0,876

Таблица 2

Значения k_t и k_{Π} (л/моль·см) пленок ПО для двух вариантов проведения базовой линии полосы цис-звеньев

Образец, №	k_t	$k_{\Pi_1}^*$	$k_{\Pi_2}^*$	Образец, №	k_t	$k_{\Pi_1}^*$	$k_{\Pi_2}^*$
1	40,0±0,4	3,56±0,04	4,04±0,05	4	26,0±1,1	4,83±0,10	5,45±0,08
2	37,8±1,2	3,76±0,10	4,30±0,10	5	20,1±1,0	5,34±0,05	6,03±0,10
3	30,1±0,6	4,47±0,05	5,05±0,06				

* k_{Π_1} — первый вариант, k_{Π_2} — второй.

окошка с пленкой относительно оси пучка. Для исключения краевых эффектов утолщения пленок при испарении растворителя им придавали форму прямоугольника.

ИК-спектры записывали в области 900–1100 и 1300–1500 см^{-1} на спектрофотометре UR-20 с призмой из NaCl на четвертой щелевой программе относительно идентичных окошек NaCl. Аналитическими полосами служили 967 см^{-1} (транс-звено) и 1404 см^{-1} (цис-звено). Пример записи приведен на рисунке. Цифры 1 и 2 относятся к двум вариантам проведения базовой линии к полосе цис-звеньев.

Для расчета в соответствии с работой [4] величин $k_t = D_t/c_0\varphi d$ и $k_{\Pi} = D_{\Pi}/c_0\varphi d$ (D_t и D_{Π} — оптические плотности полос транс- и цис-звеньев, c_0 — суммарное содержание ненасыщенных и насыщенных связей, φ — доля ненасыщенных звеньев (при этом $c_0\varphi = c_t + c_{\Pi}$)) необходимо знать толщину пленки d .

Толщину пленки можно определить из соотношения $d = m/(\rho S)$, измерив массу пленки m на аналитических весах, площадь пленки S — измерительным микроскопом МИР-12 (цена деления 1 $\mu\text{мм}$) и плотность полимера ρ — пикнометрически с точностью $\pm 0,001 \text{ г/см}^3$. Ошибка измерения толщины в этом случае не превышает 0,5%, что значительно меньше ошибки измерения оптических плотностей анализируемых полос. Соотношение $c_0d = m/(MS)$, где M — молекулярная масса повторяющегося звена полимера, позволяет избежать необходимости измерения плотности образцов. При использовании микронализитических весов ошибка измерения величины $m/(MS)$ меньше 0,1%.

Значения величин k_t и k_{Π} приведены в табл. 2 вместе со средней арифметической ошибкой измерения, полученной на основе результатов обработки не менее четырех спектров.

Аналитическими выражениями прямых в системе координат $k_t - k_{\Pi}$, проходящих наиболее близко к экспериментальным точкам, являются: $k_t = 79,61 - 11,11 k_{\Pi}$; $k_t = 80,81 - 10,05 k_{\Pi}$. Численные значения коэффициентов найдены методом наименьших квадратов [10, 11]. Очевидно, что экстраполяционные значения величин k_t при $k_{\Pi}=0$ и k_{Π} при $k_t=0$ равны соответственно искомым мольным коэффициентам экстинкции полос транс-звеньев ε_t и цис-звеньев ε_{Π} .

Значение $\varepsilon_t = 80 \text{ л/моль·см}$, $\varepsilon_{\Pi} = 7,2$ (первый вариант проведения базовой линии) и 8,0 л/моль·см (второй вариант), при этом величина ε_t получена усреднением двух значений.

В качестве примера можно привести результат анализа образца 12 (табл. 1) в пленке. Используя коэффициенты $\varepsilon_t=80$ и $\varepsilon_c=7,2 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$, нашли $c_t=24,8\%$ и $c_c=68,1\%$, т. е. $c_{\Phi}=92,9\%$, что хорошо согласуется со значением, полученным методом ЯМР.

Следует отметить, что хотя определение мольных коэффициентов проводили на пленках растворимого полиоктенилена, они могут быть использованы при анализе сеччатых образцов в отсутствие растворителей.

По методике, изложенной в работе [4], были измерены также мольные коэффициенты экстинкции полос 967 см^{-1} (*транс*-звенья) и 1404 см^{-1} (*цис*-звенья) для анализа микроструктуры цепей полиоктениленов в растворах CCl_4 и CS_2 . Для этих измерений были использованы образцы 6–12 (табл. 1). Результаты приведены ниже.

Мольные коэффициенты экстинкции	$\varepsilon_t(\text{CS}_2)$	$\varepsilon_t(\text{CCl}_4)$	$\varepsilon_c(\text{CCl}_4)$ (первый вариант)	$\varepsilon_c(\text{CCl}_4)$ (второй вариант)
Значения мольных коэффициентов экстинкции, $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$	119	103	8,6	9,7

Оценку погрешностей метода мы проводили, как в работе [4]. При этом оказалось, что ошибка экстраполяционного значения ε_t не превышает ± 2 для пленок и растворов в CCl_4 и ± 3 для растворов в CS_2 , а ошибка измерения ε_c не превосходит $\pm 0,1$. Это приводит к ошибке измерения содержания *транс*-звеньев $2\text{--}2,5\%$, а *цис*-звеньев около 2% . Средняя квадратичная ошибка измерения ε_t в предположении, что ошибкой измерения k_{Φ} можно пренебречь, составляет 0,16 и 0,17, а коэффициенты корреляции имеют значения $-0,95$ и $-0,93$, соответственно, для первого и второго вариантов базовой линии для полосы 1404 см^{-1} .

В заключение следует отметить, что проведенное измерение мольных коэффициентов экстинкции показывает их существенную зависимость от среды, в которой находится макромолекула полиоктенилена. Это указывает на необходимость правильного выбора коэффициентов при анализе микроструктуры и исследованиях свойств полиоктениленов.

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

Поступила в редакцию
10 II 1978

Литература

1. *Polymer Letters*, 11, 389, 1973.
2. К. Л. Маковецкий, Химия и технология высокомолекулярных соединений, Итоги науки и техники, ВИНИТИ, 9, 129, 1977.
3. C. Tossi, F. Ciampelli, G. Dall'Asta, *J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed.*, 11, 529, 1973.
4. А. П. Коробко, В. С. Туров, В. М. Чередниченко. Высокомолек. соед., A17, 195, 1975.
5. G. Pampus, G. Lehnert, D. Maertens, *Polymer Preprints*, 18, 880, 1972.
6. Б. А. Ходжемиров, В. А. Мойса, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., B18, 397, 1976.
7. H. Höcker, F. R. Jones, *Makromolek. Chem.*, 161, 251, 1972.
8. N. Calderon, M. Morris, *J. Polymer Sci.*, 5, A-2, 1283, 1967.
9. G. Gianotti, A. Capizzi, *Europ. Polymer J.*, 6, 743, 1970.
10. К. П. Яковлев, Математическая обработка результатов измерений, ГИТГЛ, 1950.
11. Н. Дрейпер, Г. Смит, Прикладной регрессивный анализ, «Статистика», 1973.

THE CONTENT OF *trans*-AND *cis*-UNITS IN POLYOCTENYLENE AS DETERMINED USING THE IR-SPECTRA

Korobko A. P., Sveshnikova S. N., Kurkovskaya L. N., Gvozdeva E. A., Cherednichenko V. M.

Summary

A method is set forth to determine the molar coefficients of extinction of the 967 cm^{-1} (*trans*-units) and 1404 cm^{-1} (*cis*-units) absorption stripes in polyoctenylene. The values of the extinction molar coefficients are given for films and solutions in CCl_4 and CS_2 .