

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 10

УДК 541.64:543.422.4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНОГО СОСТАВА В ПОЛИАЛКЕНАМЕРАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

*Иконицкий И. В., Бузина Н. А., Бабицкий Б. Д.,
Кормер В. А.*

Проведено сравнительное изучение ИК-спектров поглощения полипентенамеров и полиоктенамеров с различным содержанием *цис*- и *транс*-звеньев. Разработана методика ИК-спектроскопического определения содержания *цис*- и *транс*-структур в указанных полимерах. В качестве аналитической полосы для определения количества *цис*-структур выбрана полоса 3000 см^{-1} .

Полимеризация циклоолефинов с раскрытием кольца приводит к образованию полиалкенамеров общей формулы $[-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n]_n$ — новому классу эластомеров с технически ценными свойствами. В молекулах полиалкенамеров фрагмент цепи $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ аналогичен по строению элементарному звену цепи, образующейся при полимеризации бутадиена в положение 1,4. При полимеризации циклоолефинов с $n > 2$ элементарное звено цепи отличается от звена полибутадиена лишь числом метиленовых последовательностей. Среди полимеров циклоолефинов наибольшее распространение получили полипентенамеры-1,5 (ППА) и полиоктенамеры-1,8 (ПОА). Практическая важность этих полимеров вызывает необходимость определения их микроструктуры. Известно, что для подобных целей используется метод ИК-спектроскопии [1, 2]. Однако ИК-спектры полимеров на основе циклоолефинов изучены недостаточно. Б связи с этим целью настоящей работы явилась разработка методики определения содержания *цис*- и *транс*-звеньев в молекулах ППА и ПОА на основе более детального исследования их ИК-спектров поглощения.

Образцы полиалкенамеров и полибутадиенов (ПБ) исследовали в пленках, полученных испарением 1%-ных растворов полимеров на пластинках КВг, а также в растворе CCl_4 в жидкостных стандартных ИК-куветах толщиной 0,025 и 0,05 см с окнами NaCl . Измерение ИК-спектров поглощения проводили в области 4000—400 см^{-1} на спектрофотометре Specord-75-IR фирмы «Карл Цейсс» (ГДР) с дифракционными решетками в качестве диспергирующего элемента.

Близость химического строения элементарных звеньев макромолекул изучаемых полиалкенамеров и полибутадиена приводит к заметной аналогии в их ИК-спектрах поглощения (рис. 1, 2 и табл. 1). Как следует из табл. 1, значения частот полос поглощения, соответствующих *цис*- и *транс*-структурам в ИК-спектрах полиалкенамеров и полибутадиенов, совпадают. Однако, несмотря на наблюдаемое сходство ИК-спектров полимеров, более детальное сравнение выявляет некоторые различия (табл. 1, рис. 1, 2), природа возникновения которых требует специального изучения.

Для количественного определения содержания *транс*- и *цис*-структур в полибутадиене обычно используют полосы 967 и 720 см^{-1} соответственно. Между тем только полосу 967 см^{-1} в полной мере можно считать

Таблица 1

Частоты полос поглощения (см^{-1}) полиалкенамеров

Полибутадиен	Полипентенамер	Полиоктенамер	Отнесение [3]
3070	—	—	$\nu(\text{CH})$, $=\text{CH}_2$
3000	3000	3000	$\nu(\text{CH})$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ (<i>цис</i>)
2994	2985	—	
2936	2920	2920	$\nu_{\text{ac}}(\text{CH}_2)$
2910	2850	2850	$\nu_{\text{e}}(\text{CH}_2)$
2844	2840	1650	$\nu(-\text{C}=\text{C}-)$ (<i>цис</i>)
1650	1650	—	$\nu(\text{C}=\text{CH}_2)$
1635	—	1466	
1453	1454	1452	
1448	1452	1452	
1444	1446	1443	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_2)$
1438	—	—	
1432	1434	1433	
1402	1400	1400	$\delta_{\text{пл}}(=\text{CH})$ (<i>цис</i>)
1348	1348	1355	
1333	1344	1347	
1305	1306	1305	$\delta_{\text{a}}(\text{CH}_2)$
1298	—	—	
1263	1276	1282	
1238	1252	1248	$\delta_{\text{kp}}(\text{CH}_2)$, $(-\text{C}-\text{C}-)$
	1223	1230	
1208	1200	1196	
1164	1078	1070	
1051	1066	—	$\delta_{\text{пл},\perp}(\text{CH})$
1010	1020	—	$\delta_{\text{пл},\perp}(\text{CH})$ в $-\text{CH}=\text{CH}_2$
990	—	—	$\delta_{\text{пл},\perp}(\text{CH})$, $-\text{CH}=\text{CH}-$ (<i>транс</i>)
967	967	967	$\delta_{\text{пл},\perp}(\text{CH}_2)$ в $-\text{CH}=\text{CH}_2$
910	—	—	$\delta(\text{CH})$
848	851	850	
838	—	—	
808	—	806	
770	765	720	$\delta_{\text{пл},\perp}(\text{CH})$ в $-\text{CH}=\text{CH}-$ (<i>цис</i>)
738	720	720	
690	680	692	

аналитической [1, 2]. Поэтому в случае когда непредельность в 1,4-полибутадиене близка к теоретической, предпочитают пользоваться лишь полосой 967 см^{-1} , а содержание *цис*-структур определять по разности. Для повышения точности анализа желательно располагать независимым способом определения *цис*-структур. В случае ППА для этих целей в работе [4] использовали полосу 1400 см^{-1} ввиду отсутствия 1,2-звеньев. Однако она не совсем удобна как аналитическая, так как находится на спаде интенсивной полосы 1434 см^{-1} (рис. 1) и имеет малый коэффициент поглощения.

Проведенное нами изучение ИК-спектров ППА и ПОА в области валентных колебаний С—Н показало, что весьма чувствительной к содержанию *цис*-звеньев в полимерной цепи является полоса 3000 см^{-1} (рис. 1, 2). В связи с этим была исследована возможность использования этой полосы в качестве аналитической. Следует отметить, что хотя за наличие *цис*-1,4-структур в ИК-спектре полибутадиена также отвечает полоса 3000 см^{-1} , однако присутствие 1,2-звеньев в полимере не позволяет использовать ее как аналитическую из-за наложения валентных колебаний С—Н в группах $\text{HC}=\text{CH}_2$.

Мы определили коэффициенты поглощения полос 3000 и 967 см^{-1} . Последнюю использовали в качестве аналитической для определения *транс*-структур.

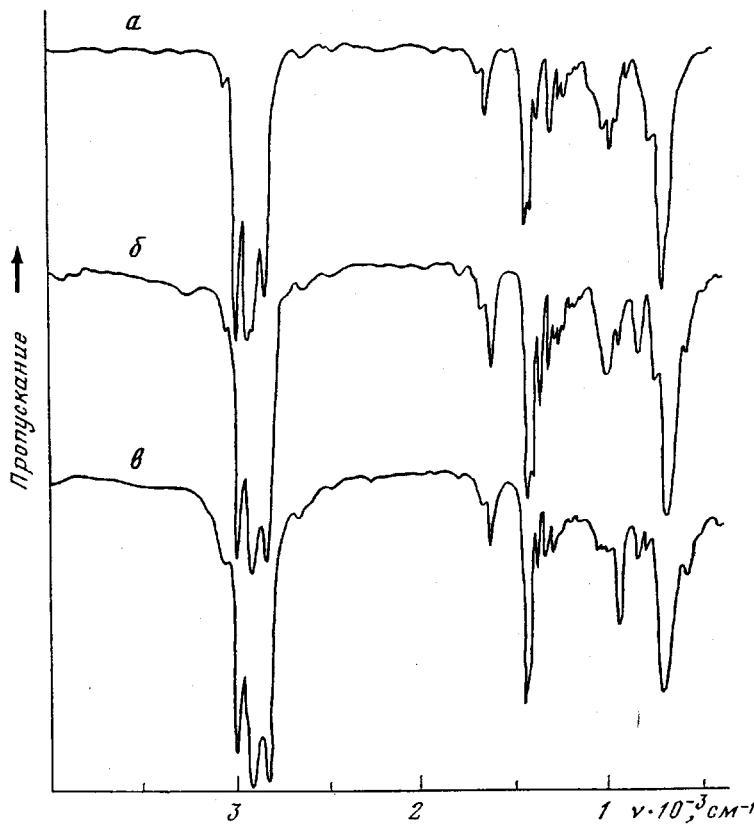


Рис. 1. ИК-спектры пленок цис-полиалкенамеров:
 α — цис-полибутадиен (98% цис-1,4); β — цис-ППА (94% цис-структуры);
 γ — цис-ПОА (83% цис-структур)

Определение коэффициентов поглощения выбранных полос проводили с использованием большого числа образцов полиалкенамеров с различной микроструктурой по методу, предложенному в работе [4]. Наряду с определением коэффициентов поглощения полос 967 и 3000 см^{-1} для сравнения параллельно вычисляли коэффициент поглощения полосы 1400 см^{-1} . Полученные при этом значения мольных коэффициентов поглощения K ($\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) представлены ниже.

Полимер	Полипрено- намер	Полиокто- намер
$K_{967}^{\text{транс}}$	115	103
$K_{1400}^{\text{цис}}$	10,3	9,4
$K_{3000}^{\text{цис}}$	65	63

Проведенный сравнительный анализ микроструктуры ППА и ПОА с раздельным использованием коэффициентов поглощения полос 1400 и 3000 см^{-1} для ряда образцов (табл. 2) позволяет заключить, что обе полосы равнозначны как аналитические. Однако, по нашему мнению, следует отдать предпочтение полосе 3000 см^{-1} , поскольку она имеет существенно больший коэффициент поглощения, что позволяет более точно определять микроструктуру образцов, особенно при малом содержании цис-звеньев. Кроме того, использование полосы 3000 см^{-1} упрощает методику проведе-

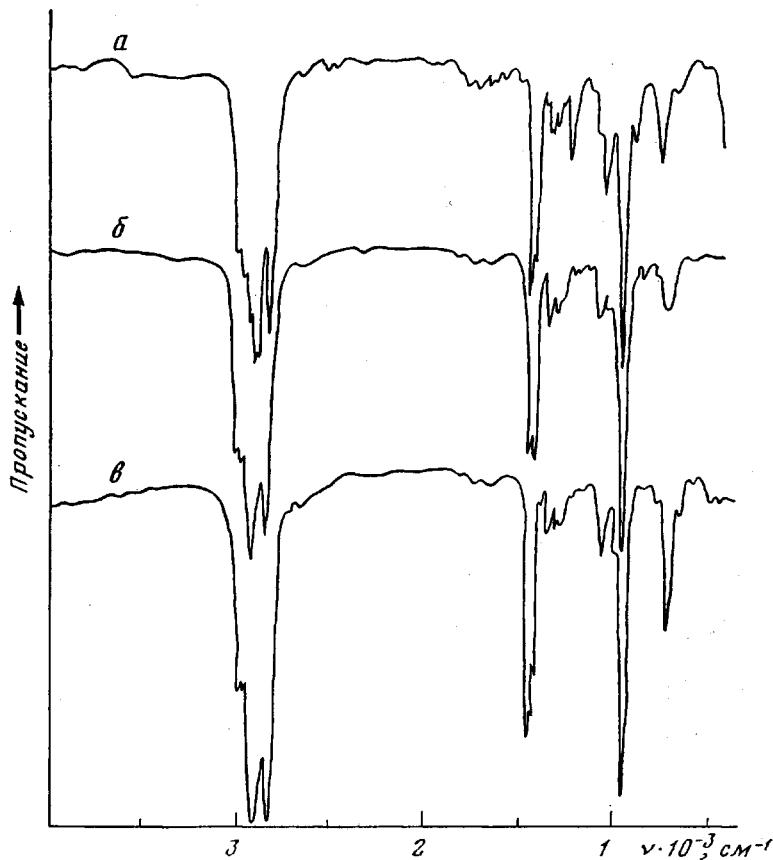


Рис. 2. ИК-спектры пленок транс-полиалкенамеров:

α — транс-полибутадиен (90% транс-1,4); *β* — транс-ППА (93% транс-структур); *γ* — транс-ПОА (92% транс-структур)

ния анализа, так как при этом можно пользоваться кюветой одной толщины как для определения *цис*-, так и *транс*-структур.

Совокупность результатов, полученных с применением полосы 3000 cm^{-1} для определения содержания *цис*-звеньев полиалкенамира в широком диапазоне структур, позволила перейти к методу внутреннего стан-

Таблица 2

Содержание *цис*-, *транс*-структур в ППА и ПОА, вычисленное с использованием коэффициентов поглощения $K_{3000}^{\text{цис}}$ и $K_{1400}^{\text{цис}}$

образец, №	Полипентенамеры			Полиоктенамеры					
	[η] (циклогексан, 25°), дл/г	содержание, %		образец, №	[η] (циклогексан, 25°), дл/г	содержание, %			
		транс-	цис-*			транс-	цис-*	цис-**	
1	1,45	95	11	9	7	0,90	24	76	75
2	1,58	82	12	14	8	1,60	30	68	68
3	2,75	89	10	10	9	1,75	44	50	52
4	6,66	90	11	12	10	1,40	24	76	76
5	2,84	89	9	9	11	1,76	33	67	68
6	2,80	90	9	9	12	1,78	80	19	17

* Вариант расчета с использованием $K_{3000}^{\text{цис}}$.

** То же с использованием $K_{1400}^{\text{цис}}$.

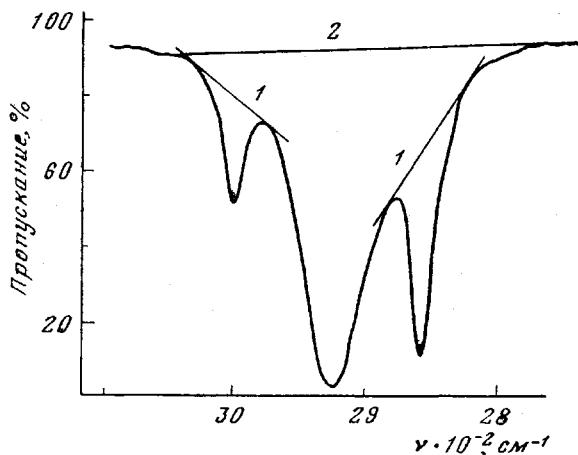


Рис. 3. Два способа проведения базовой линии в области $3100-2700 \text{ см}^{-1}$ к полосам 3000 и 2850 см^{-1}

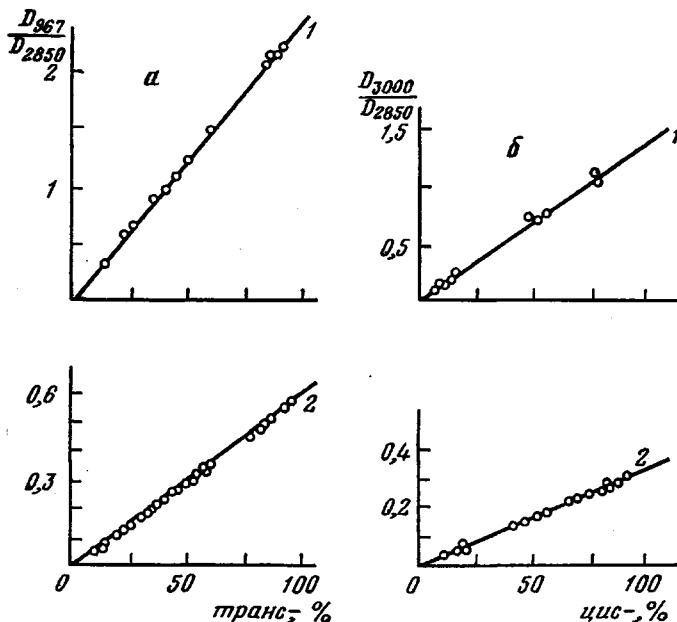


Рис. 4. Зависимость относительных оптических плотностей D_{967}/D_{2850} и D_{3000}/D_{2850} аналитических полос от содержания транс- (a) и цис-структур в полиалкенамерах (б): 1 – ППА, 2 – ПОА

дара. Преимущества этого метода связаны как с отсутствием необходимости трудоемкого определения весовой концентрации растворов полимеров, так и с сокращением времени на проведение анализа.

С этой целью измеряли относительные оптические плотности полос 3000 и 967 см^{-1} . В качестве полосы внутреннего стандарта использовали полосу 2850 см^{-1} , правомерность выбора которой проверена специальными [5]. Так как полосы 3000 и 2850 см^{-1} не являются изолированными, важным моментом в анализе становится правильный выбор базовой линии. Проведенные исследования убедили в преимуществе варианта 1 (рис. 3).

На рис. 4 представлены графические зависимости относительных оптических плотностей полос 3000 и 967 см^{-1} от содержания цис- и транс-

структур в молекулах полиалкенамера. Из графиков следует, что относительные оптические плотности аналитических полос линейно связаны с количеством *cis-trans*-структур в изученных полимерах.

Используя графические зависимости, анализ изомерного состава полиалкенамеров можно свести к нахождению значений концентраций *cis-trans*-структур по соответствующим величинам оптических плотностей, полученным экспериментально.

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

Поступила в редакцию
2 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Австрийская, К. В. Нельсон, Каучук и резина, 1968, № 9, 8.
2. C. Tosi, F. Ciampelli, G. Dallasta, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 529, 1973.
3. Сб. Колебательные спектры и молекулярные процессы в каучуках, «Химия», 1965.
4. А. П. Коробко, В. С. Туров, В. М. Чередниченко, Высокомолек. соед., A17, 195, 1975.
5. A. Janie, Polymer Tw. Wielck., 10, 97, 1965.

DETERMINATION OF ISOMERIC COMPOSITION IN POLYALKENEMERS BY INFRARED SPECTROSCOPY METHOD

Ikonitzkii I.V., Buzina N.A., Babitzkii B.D., Kormer V.A.

Summary

Infrared absorption spectra of polypentenameres and polyoctenamers with different content of *cis*- and *trans*-units were comparatively studied. The method of IR-spectroscopic determination of *cis*- and *trans*-structures in these polymers is worked up. As the analytical band for *cis*-structures determination the 3000 cm⁻¹ band was chosen.
