

ИССЛЕДОВАНИЕ ОЛИГОДИЕНДИОЛОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Пакуро Н. И., Козлова Н. В., Поляков Д. К.

Показана возможность применения ИК-спектроскопии для количественного определения содержания OH-групп в олигодиендиолах в растворах ТГФ по полосе валентных колебаний OH-группы (3470 см^{-1}). Предложены два варианта метода: для особо тщательно осущенных растворов и для растворов, содержащих следы влаги, с учетом наложения поглощения воды на ИК-спектр олигомера в аналитической области.

Олигодиендиолы, получаемые методом анионной и радикальной полимеризации, весьма перспективны для синтеза полимерных материалов путем спшивания би- или полифункциональными соединениями. Важнейшая характеристика таких олигомеров — содержание в них гидроксильных групп. Однако разработанные к настоящему времени методы определения их содержания в олигомерах трудоемки, требуют больших количеств вещества и не всегда надежны [1, 2]. Применение для анализа метода ИК-спектроскопии позволяет в значительной степени устранить эти недостатки.

Использование для данного анализа области валентных колебаний OH-групп (3000 — 4000 см^{-1}) связано с некоторыми затруднениями. Так, в слабополярных растворителях, таких как CCl_4 , существует целый набор полос, относящихся к различным ассоциатам OH-групп (рис. 1, а). При этом соотношение их интенсивностей зависит от концентрации раствора. Для того чтобы избежать этого, мы использовали более полярный растворитель — ТГФ, который, вступая во взаимодействие с OH-группами олигомера, приводит к появлению в ИК-спектре раствора только одной широкой полосы поглощения 3470 см^{-1} [3—6]. В работе [7] ТГФ был применен в качестве растворителя для определения содержания концевых OH-групп в гомо- и сополимерах окисей этилена и пропилена при высокой степени осушки растворов.

Измерения ИК-спектров образцов в виде их растворов в ТГФ (аналитические концентрации $0,05$ — $0,1 \text{ г}/\text{мл}$) проводили с помощью спектрофотометра фирмы «Перкин — Эльмер» (модель 580) в неразборных кюветах толщиной $0,05 \text{ см}$. Для анализа были использованы образцы олигогидроксилида (ОИД), полученного по методу анионной полимеризации с обрывом цепей окисью пропилена. При этом образуются преимущественно вторичные OH-группы. Массовый процент OH-групп в образцах определяли методом ацетилирования, модифицированным для случая олигомеров [1, 2]. Растворитель ТГФ подвергали осушке гидридом кальция. Анализируемые образцы осушали с помощью вакуумирования.

На рис. 1, б представлены ИК-спектры образцов ОИД, изопропилового и октадецилового спиртов в области 3000 — 4000 см^{-1} . Найдено, что максимум полосы поглощения вторичного спирта имеет частоту 3470 см^{-1} , так же как и максимум этой полосы в анализируемых олигомерах; максимум поглощения OH-групп в ИК-спектрах первичных спиртов находится при 3480 см^{-1} . (Концевые OH-группы полиоксиэтилена поглощают при 3520 см^{-1} [7].)

При наличии влаги в растворе на аналитическую полосу 3470 см^{-1} накладываются дополнительные полосы. На рис. 1, в представлены ИК-спектры одного и того же раствора олигомера различной степени влажности. Раствор 2 получен путем дополнительного увлажнения раствора 1 при выдерживании его в течение нескольких минут вблизи поверхности воды. Здесь же представлен ИК-спектр раствора 2, измеренный относительно раствора 1 (кривая 3), на котором видны две полосы — 3580 и 3510 см^{-1} . Те же две полосы наблюдаются и в ИК-спектре влажного ТГФ, измеренного относительно сухого (кривая 4), причем соотношение интенсивностей сохраняется таким же, что свидетельствует о том, что эти полосы относятся к колебаниям молекул воды, ассоциированных с молекулами растворителя. Полоса поглощения несвязанной гидроксильной группы воды находится при 3760 см^{-1} [8]. Влияние OH-групп олигомера вследствие их малой концентрации не проявляется.

Таким образом, мы должны учитывать возможный вклад поглощения воды в оптическую плотность поглощения OH-групп в максимуме аналитической полосы 3470 см^{-1} (базовые линии проводили по точкам 3200 и 3800 см^{-1}). Как видно из рис. 2, оптическая плотность D в максимуме этой полосы представляет собой сумму оптических плотностей поглощения собственно OH-групп D' и оптической плотности поглощения воды в этой точке h : $D=D'+h$; $h=ka$, где a — оптическая плотность поглощения в максимуме полосы воды 3580 см^{-1} , а k — соотношение оптических плотностей в точках 3470 и 3580 см^{-1} в том же спектре (рис. 2, кривая 1). Полоса воды, растворенной в ТГФ, видна в виде плача в спектре олигомера (рис. 1, в, кривые 1 и 2).

Сделав допущение, что контур аналитической полосы в отсутствие влаги симметричен, величину a можно получить вычитанием из оптической плотности в точке 3580 см^{-1} в спектре олигомера величины оптической плотности в точке 3360 см^{-1} , которая симметрична точке 3580 см^{-1} относительно положения максимума аналитической полосы 3470 см^{-1} . В случае октадецилового спирта нужно вычесть величину оптической плотности в точке 3380 см^{-1} , симметричной относительно положения максимума полосы 3480 см^{-1} .

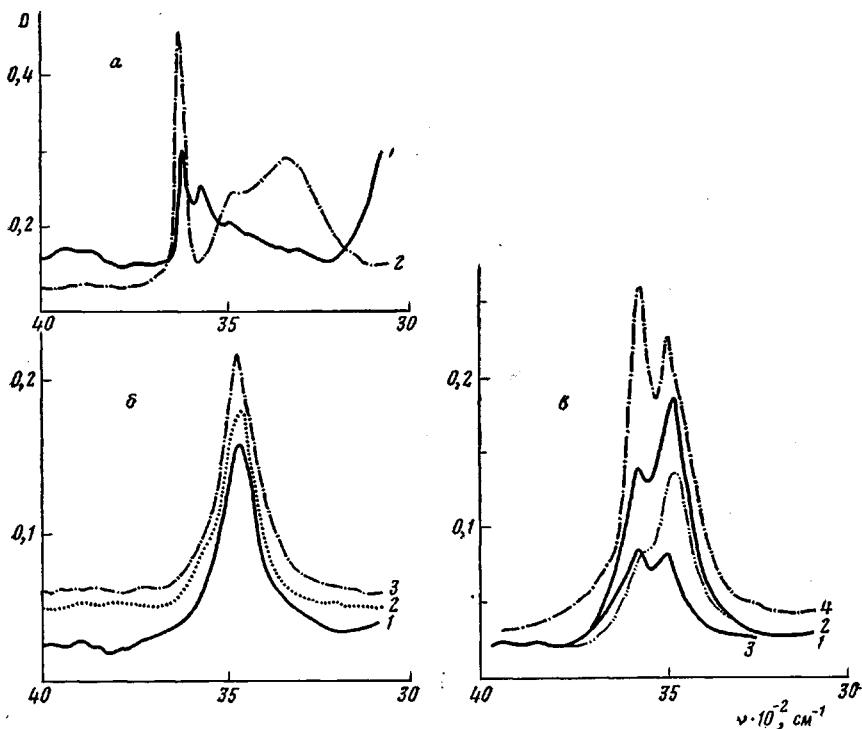


Рис. 1. ИК-спектры поглощения ОН-групп. а: 1 — ОИД (0,1920 г/мл); 2 — октадециловый спирт (0,0410 г/мл), растворитель — CCl_4 ; б: 1 — ОИД (0,0457 г/мл), 2 — изопропиловый спирт (0,0010 г/мл), 3 — октадециловый спирт (0,0050 г/мл), растворитель — ТГФ; в: 1 и 2 — ОИД (0,0248 г/мл, один и тот же раствор в ТГФ при различной степени влажненности); 3, 4 — вода; спектры получены при измерении раствора 2 относительно раствора 1 (3) и при измерении влажного ТГФ относительно сухого (4)

Величина k может быть получена как тангенс угла наклона зависимости D от a , согласно уравнению $D = D' + ka$, из серии прямых (рис. 3), каждая из которых построена для одного и того же образца олигомера, но при различной степени влажности раствора. Влажность растворов изменяли искусственно, выдерживая их вблизи поверхности воды. Среднее значение k , полученное из этих результатов составляет $0,81 \pm 0,03$. Величина k может быть получена также из ИК-спектра воды в растворителе, приведенного на рис. 1, в (кривая 3), но с недостаточной точностью из-за большой крутизны контура поглощения в точке 3470 см^{-1} .

Нами были построены зависимости оптических плотностей D' от концентрации ОН-групп в растворе (рис. 4) по октадециловому и изопропиловому спиртам в аналитической точке 3470 см^{-1} , которые использовали как калибровочные для определения содержания суммарного количества ОН-групп в анализируемых олигомерах. Кроме того, приведена аналогичная калибровочная прямая по максимуму полосы поглощения ОН-групп в октадециловом спирте (3480 см^{-1}) для случая олигомеров, содержащих только концевые ОН-группы. Полученные нами коэффициенты поглощения K составляют для всех трех случаев 137, 136 и 147 л/моль·см соответственно. Относительная величина средней квадратичной ошибки при определении K по точкам, приведенным на рис. 4, выраженная в процентах к средней величине, называемая коэффициентом вариации, составляет 0,9%.

Выполнимость закона ЛамBERTA — Бера была проверена на пяти имевшихся в нашем распоряжении образцах ОИД (рис. 5). Определение концентрации ОН-групп в анализируемом растворе соли проводили по градуировочному графику для изопропилового спирта или по формуле

$$c_{\text{ОН}} = \frac{D - ka}{Kd} = \frac{D - 0,81a}{136d} \quad \text{моль/л}, \quad (1)$$

где d — толщина кюветы, см.

Содержание ОН-групп в олигомере в весовых процентах определяли по формуле

$$g = \frac{c_{\text{ОН}} \cdot 17 \cdot 100\%}{c_0 \cdot 1000}, \quad (2)$$

где c_0 — концентрация олигомера в растворе, г/мл.

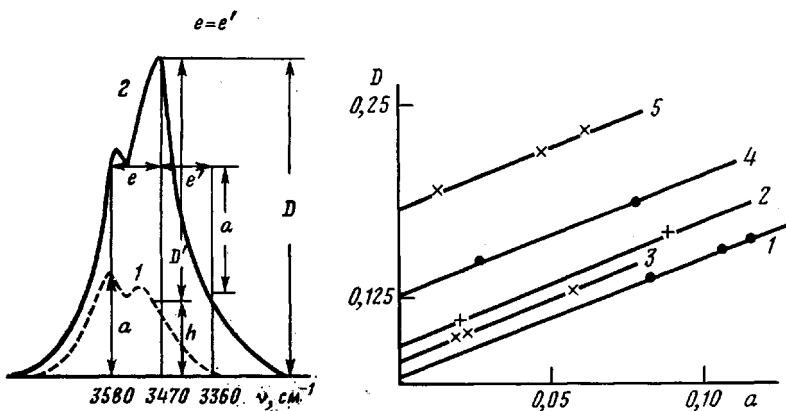


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Схема, демонстрирующая способ учета наложения поглощения воды (1) на ИК-спектр поглощения ОН-группы ОИД (2)

Рис. 3. Зависимость оптической плотности D поглощения ОН-групп разных образцов ОИД от величины a (см. рис. 2). Концентрация, г/мл: 1 – 0,0274, 2 – 0,0312, 3 – 0,0304, 4 – 0,0491 и 5 – 0,0600

Полученные образцы могли содержать некоторое количество первичных ОН-групп. При расчете содержания ОН-групп этот факт не учитывался, поскольку, как было показано выше, коэффициенты поглощения ОН-групп первичных и вторичных спиртов при аналитической частоте 3470 cm^{-1} очень близки.

Коэффициент вариации при расчете содержания ОН-групп в пяти образцах ОИД по формулам (1) и (2) по всем точкам, приведенным на рис. 5, с учетом ошибки определения коэффициента поглощения составляет 3,4%. При определении по одной точке эта величина удваивается.

В таблице приведены сравнительные данные для содержания ОН-групп в анализируемых образцах, полученные химическим методом и методом ИК-спектроскопии по приведенному выше способу (вариант 1). Как видно из таблицы, расходимость результатов, полученных разными методами, в среднем составляет 5%.

Применяя особые способы осушки образцов (навеску отбирали в стеклянные ампулы и вакуумировали их; ТГФ быстро добавляли в ампулы и помещали в эксикатор, заполненный прокаленным CaCl_2), можно свести к минимуму влияние влаги. В этих случаях аналитическая полоса получается практически симметричной (рис. 1, б), и тогда с некоторым приближением можно считать, что $D=D'$. В таблице приведены данные, полученные по такому методу (вариант 2). Расходимость результатов с данными химического анализа в таком случае достигает 8%.

Из таблицы видно, что полученные методом ИК-спектроскопии величины содержания ОН-групп несколько занижены по сравнению со значениями, полученными химическим методом. Известно, что коэффициенты поглощения ОН-групп спиртов различаются между собой в пределах нескольких процентов в зависимости от длины и природы углеводородного радикала [3]. По-видимому, использованные в работе ОИД также отличаются по интенсивности поглощения ОН-групп как от низкомолекулярных спиртов, так и от олигомеров другого строения. Нами была проведена:

Содержание ОН-групп в олигоизопрендиолах, определенное методами ацетилирования и ИК-спектроскопии (Растворы в ТГФ, $v=3470 \text{ cm}^{-1}$)

Образец, №	Содержание ОН-групп, вес. %		$\frac{(g'-g) \cdot 100}{g'}, \%^*$	\bar{M}_n^{**}
	химический анализ (g')	ИК-спектроскопия (g) *		
1	0,755	0,698	7,5	3100
2	0,756	0,721/0,741	4,6/2,0	3250
3	0,743	0,720/0,690	3,1/7,1	3580
4	0,981	0,927/0,960	5,5/8,2	2900
5	0,931	0,885/0,865	4,9/7,1	2620

* В числителе — данные, полученные с учетом содержания влаги по вышеприведенной схеме, в знаменателе — для максимально осущенных растворов, когда $D=D'$.

** Определены методом измерения тепловых эффектов конденсации на приборе фирмы «Хитачи» (модель 115).

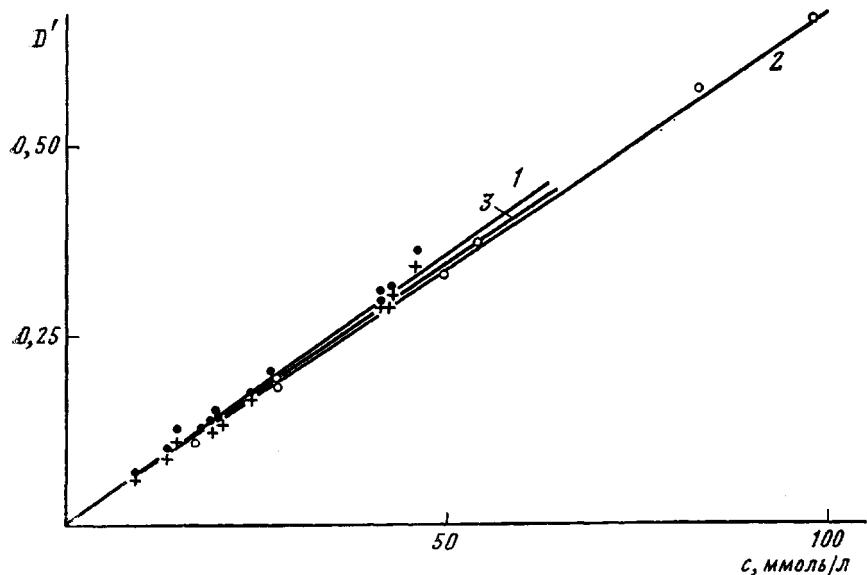


Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы поглощения OH-групп октадецилового (1) и изопропилового (2) спиртов в точках максимумов (3480 и 3470 см^{-1}), а также октадецилового спирта (3) при аналитической частоте 3470 см^{-1} от их концентраций в растворе ТГФ

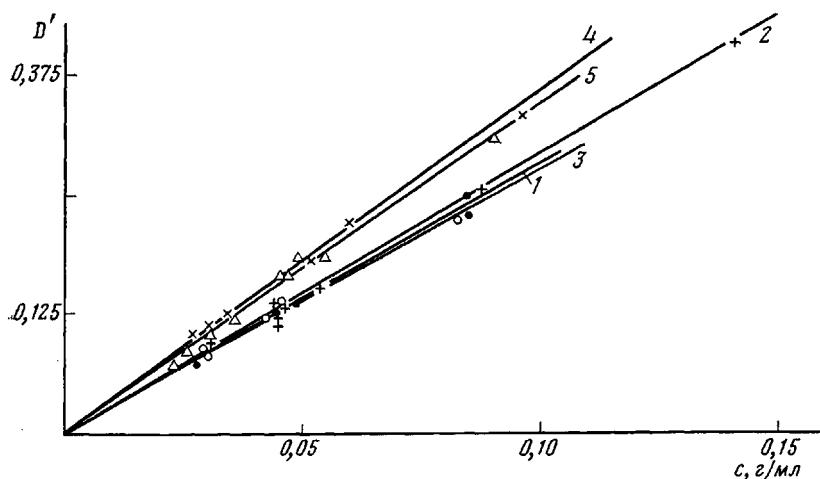


Рис. 5. Зависимость оптической плотности OH-групп ОИД при 3470 см^{-1} от его концентрации для пяти различных образцов

калибровка по низкомолекулярным спиртам для доказательства принципиальной правильности применяемого подхода, однако более точные результаты анализа могут быть получены в каждом конкретном случае при проведении калибровки по анализируемому олигомеру.

Таким образом, мы предлагаем два варианта методики определения OH-групп в олигодиенолах – для особо тщательно осущеных растворов и для растворов, содержащих следы влаги. Однако, как показывает опыт, наиболее точные результаты могут быть получены в случае сочетания обоих вариантов, т. е. в случае как можно более сухих растворов, но с учетом присутствия воды по вышеупомянутой схеме. Метод позволяет проводить анализ с небольшими затратами времени и вещества с достаточной для практических целей точностью.

ЛИТЕРАТУРА

- Царева Т. Б., Узбякова А. Х. Синтез и свойства жидких углеводородных каучуков и эластомеров на их основе. М.: ЦНИИЭФТЕХИМ, 1979, с. 69.
- Черонис Н. Д., Ма Т. С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973, с. 459.
- Barrow G. M. J. Phys. Chem., 1955, v. 59, № 11, p. 1129.
- Атоян Е. Г., Багурин С. М., Лодыгина В. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 1, с. 7.

5. Гафурова М. П., Лодыгина В. П., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурина С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 4, с. 858.
6. Атовмян Е. Г., Лодыгина В. П., Федотова Т. Н. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 8, с. 1649.
7. Чуканов Н. В., Кумпаненко И. В., Казанский К. С., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 8, с. 1793.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963, с. 138.

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

Поступила в редакцию
7.VII.1984

STUDY OF OLIGODIENE DIOLS BY IR-SPECTROSCOPY METHOD

Pakuro N. I., Kozlova N. V., Polyakov D. K.

Summary

The possibility of application of IR-spectroscopy for quantitative determination of OH groups in oligodiene diols in THF solutions from the absorption band of valent vibrations of the OH group (3470 cm^{-1}) is shown. Two variants of the method are proposed: for especially elaborately dried solutions and solutions containing the traces of moisture taking into account the absorption of water resulting in the change of IR-spectrum of the oligomer in the analytical region.

УДК 541.64:543.422.4

УЧЕТ НЕИДЕАЛЬНОСТИ КОНТАКТА МЕЖДУ ОБРАЗЦОМ И ОТРАЖАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ В КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ МНОГОКРАТНОГО НАРУШЕННОГО ПОЛНОГО ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Жбанков Р. Г., Третинников О. Н.

Развит метод учета неидеальности контакта между образцом и отражательным элементом, позволяющий определять истинные значения относительных интенсивностей полос в спектрах МНПВО твердых полимерных образцов. Метод основан на нормировке пиков интенсивностей полос на $(\lambda - C)$, где λ — соответствующая данной полосе длина волны, C — специальный параметр, зависящий как от качества контакта между элементом НПВО и образцом, так и от длины волны сравниваемых полос поглощения. Получены уравнения для определения параметра C . Приведены примеры, иллюстрирующие возможности метода.

ИК-спектроскопия МНПВО [1] находит все более широкое применение для анализа структуры и свойств поверхностных слоев полимеров [2–4]. Однако при количественном анализе спектров МНПВО твердых полимерных образцов из-за неидеальности контакта между отражательным элементом и образцом приходится ограничиваться оценкой относительных интенсивностей соседних полос. Пиковые интенсивности полос нормируются при этом на соответствующую длину волны λ [1]. Для определения истинных значений относительных интенсивностей далеко отстоящих полос спектра МНПВО в работе [1] рекомендуется проводить нормировку на $(\lambda - C)$, где C — параметр, зависящий, по мнению авторов, только от качества контакта между образцом и элементом МНПВО.

В настоящей работе изучена возможность применения метода нормировки пиковых интенсивностей полос поглощения на $(\lambda - C)$ для количественного анализа ИК-спектров МНПВО полимеров.

Исследования проводили на промышленном ПММА, очищенном переосаждением водой из растворов в ацетоне, блочном атактическом ПС и синдиотактическом ПВХ марки С-72,5. Пленки полимеров отливали на стекле из 0,5–2%-ных растворов в бензоле (ПММА), толуоле (ПС) и дихлорэтане (ПВХ). Остаточный растворитель удаляли сушкой пленок при 80° в течение 10 ч. От подложки пленки отмывали дистilledированной водой и сушили над силикагелем 5 сут. Толщину пленок измеряли с помощью вертикального длинометра ИЗВ-21.

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре UR-20. Использовали серийную приставку МНПВО к этому прибору и отражательный элемент из кристалла KRS-5