

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Брятные сообщения*

Том (B) XXXIX

1987

№ 4

УДК 541.64:543.422.4

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ МИКРО-ЭВМ

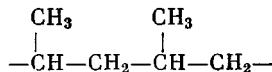
Портнов М. М., Салова С. Ф., Матвеев М. Г.,  
Шеин В. С.

Молекулярная структура СКЭП в значительной степени определяется параметрами, специфичными для этого класса эластомеров. К таким параметрам в первую очередь относится композиционная неоднородность сополимера (т. е. наличие в нем молекул различного состава) и характер чередования звеньев сомономеров в молекулярных цепях. Регулярность строения молекулярных цепей оказывает решающее влияние на способность эластомеров к высокой ориентации и кристаллизации, от которой зависят многие их свойства [1].

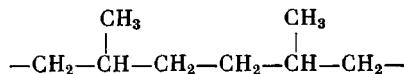
На возможность получения информации о распределении мономерных последовательностей из ИК-спектров впервые было указано в работе [2].

Измерения ИК-спектров образцов в виде пленок проводили с помощью двухлучевого спектрометра «Specord-75J». Для анализа были использованы промышленные каучуки СКЭПТ-40, СКЭПТ-50, СКЭП-240, Дутрал Со 054, имеющие приблизительно одинаковый состав (37–40 мол. % пропилена).

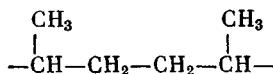
На рис. 1 представлены ИК-спектры СКЭП в области 650–850 см<sup>-1</sup>. Исследования показали, что в рассматриваемой области спектра присутствует сложная полоса поглощения с максимумами при 722, 732, 752, 815 см<sup>-1</sup>. Согласно литературным данным [2, 3], они обусловлены присутствием мономерных звеньев  $(-\text{CH}_2-)_n$  с  $n \geq 5$ , или с  $n=3, 2, 1$  соответственно. При  $(-\text{CH}_2-)_1$  образуются пропиленовые микроблоки, состоящие из звеньев, присоединенных по типу «голова — хвост»



Последовательности  $(-\text{CH}_2-)_2$  могут встречаться в статистических сополимерах

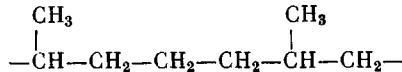


или пропиленовых звеньях, присоединенных по типу «хвост — хвост»

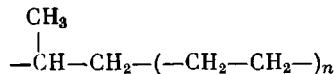


Последовательности  $(-\text{CH}_2-)_3$  могут встречаться в чередующихся сополи-

мерах



$(-\text{CH}_2-)^{n>5}$  — ведут к образованию этиленовых микроблоков за счет ассоциации длинных этиленовых последовательностей строения



В спектре тройных каучуков появляется явно выраженная полоса поглощения с максимумом при  $690 \text{ см}^{-1}$ , обусловленная присутствием третьего мономера.

Количественная оценка полос затруднена из-за их сильного перекрытия. Для разделения полос была разработана программа для микро-ЭВМ «Электроника-60», позволяющая в режиме диалога «человек — ЭВМ», находить площади близкорасположенных частично перекрывающихся ИК-

спектров СКЭП. Программа написана на языке FORTRAN-IV и реализована в операционной системе с разделением функций.

Измеряемый спектр в программе представлен выборками интенсивности  $I_p(x_i)$  при определенной частоте  $x_i$ .

В работе [4] искусственный спектр был представлен в виде распределения Лоренца

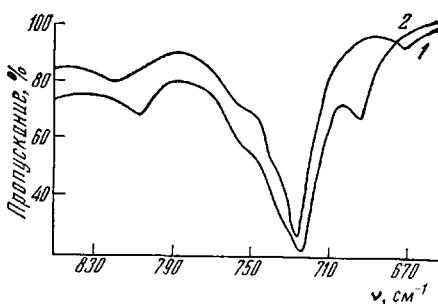


Рис. 1. ИК-спектры двойного (1) и тройного сополимеров (2). 1 — СКЭП-240 и Дутрал Со 054; 2 — СКЭПТ-40 и СКЭПТ-50

$$I_p(x_i) = \sum_{j=1}^N a_j \frac{1}{1 + \left( \frac{x_i - b_j}{c_j} \right)^2}, \quad (1)$$

где  $a_j$  — интенсивность,  $c_j$  — полуширина на полувысоте каждого пика,  $b_j$  — положение пиков,  $N$  — количество пиков.

Обозначим  $z_{ij} = x_i - b_j$ , тогда формула (1) примет вид

$$I_p \left( \sum_{j=1}^N z_{ij} \right) = \sum_{j=1}^N a_j \frac{c_j^2}{c_j^2 + z_{ij}^2} \quad (2)$$

Величину, которую необходимо минимизировать для нахождения параметров  $a_j$  и  $c_j$ , можно представить как

$$S = \sum_{i=1}^n \left[ I_p \left( \sum_{j=1}^N z_{ij} \right) - \left( \sum_{j=1}^N a_j \frac{c_j^2}{c_j^2 + z_{ij}^2} \right) \right]^2, \quad (3)$$

где  $n$  — число точек спектра.

Так как уравнение (2) является нелинейным относительно параметров  $a_j$  и  $c_j$ , систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial S}{\partial a_j} = 0 \\ \frac{\partial S}{\partial c_j} = 0, \quad j = 1, \dots, N \end{cases} \quad (4)$$

решить точно невозможно.

Будем исходить из того, что начальные значения  $a_j^0$  и  $c_j^0$  известны и

надо найти поправки  $\Delta a_j^0$  и  $\Delta c_j^0$  к параметрам т. е.

$$\begin{cases} a_j = a_j^0 + \Delta a_j \\ c_j = c_j^0 + \Delta c_j \end{cases} \quad (5)$$

Следовательно, надо найти такие  $\Delta a_j$  и  $\Delta c_j$ , которые минимизировали бы функционал

$$S = \sum_{i=1}^n \left\{ I_\Phi \left( \sum_{j=1}^N z_{ij} \right) - \left[ \sum_{j=1}^N (a_j + \Delta a_j) \frac{(c_j + \Delta c_j)^2}{z_{ij}^2 + (c_j + \Delta c_j)^2} \right] \right\}^2 \quad (6)$$

Для минимизации  $S$  использовали итерационный метод наименьших квадратов [5].

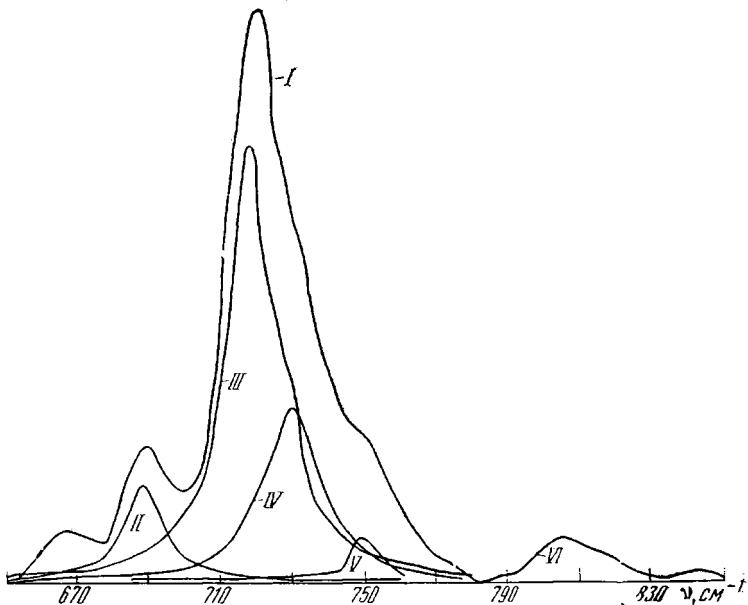


Рис. 2. Разделение контура полосы поглощения (I) на составляющие с максимумами 690 (II), 722 (III), 732 (IV), 752 (V) и 815  $\text{cm}^{-1}$  (VI)

После определения параметров  $a_j$  и  $c_j$ , вычисляли площади пиков и их сумму. Эти сумму сравнивали с площадью неразделенных пиков. Если относительная ошибка  $< 5\%$ , счет прекращается. В противном случае параметры  $a_j$  и  $c_j$  принимали за  $a_j^0$  и  $c_j^0$ , и счет продолжается до тех пор, пока ошибка не станет  $< 5\%$ .

Необходимым условием сходимости итерационного процесса является правильный выбор начальных приближений  $a_j^0$  и  $c_j^0$ . Если начальные приближения выбраны удачно и выполняются достаточные условия сходимости [5], итерационный процесс сходится. Так, в нашем случае при погрешности начальных приближений, не превышающей 20%, процесс сходится за две — три итерации.

Начальные значения параметров выбирали из следующих соображений. Вблизи точки  $b_j$  для  $j$ -го пика считалось, что влияние остальных пиков незначительно, и выбирались две точки

$$(x_i, I_\Phi(x_i)) \text{ и } (x_{i+1}, I_\Phi(x+1)).$$

Из условия

$$\begin{aligned} I_{\Phi}(x_i) &> I_{\Phi}(x_{i+1}), \quad z_{i+1,j}^2 > z_{ij}^2 \\ I_{\Phi}(x_{i+1}) &> I_{\Phi}(x_i), \quad z_{ij}^2 > z_{i+1,j}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

находим начальные приближения

$$\begin{aligned} c_j^0 &= \left( \frac{I_{\Phi}(x_{i+1}) z_{i+1,j}^2 - I_{\Phi}(x_i) z_{ij}^2}{I_{\Phi}(x_i) - I_{\Phi}(x_{i+1})} \right)^{1/2} \\ a_j^0 &= \frac{I_{\Phi}(x_{i+1}) [(c_j^0)^2 + (z_{i+1,j})^2]}{(c_j^0)^2} \end{aligned} \quad (8)$$

На рис. 2 представлены спектральные кривые в анализируемой области до и после разделения на составляющие компоненты путем математической обработки. В таблице приведены расчетные данные по содержанию мономерных звеньев в исследованных каучуках.

**Содержание мономерных звеньев в СКЭП, определенное методом ИК-спектроскопии с применением микро-ЭВМ**

Количество мономерных звеньев $n$ в $(-\text{CH}_2-)_n$	Содержание мономерных звеньев (%) в				Дутрал Со 054
	СКЭПТ-40	СКЭПТ-50	СКЭП-240		
1	7,39; 8,00; 5,95; 8,88	5,75; 5,53; 6,75; 6,41	8,39	6,90	
2	7,90; 7,88; 12,84; 10,25	10,57; 10,72; 8,02; 9,35	11,80	15,55	
3	28,68; 18,40; 30,52; 26,02	27,17; 23,13; 14,75; 13,91	17,81	27,20	
≥5	45,78; 51,75; 38,32; 44,90	46,57; 51,94; 58,38; 55,41	62,00	52,45	
Третий мономер	10,25; 13,97; 12,37; 9,95	9,94; 8,68; 12,10; 14,32	—	—	

*Примечание.* Приведены данные для четырех образцов.

Таким образом, использование микро-ЭВМ «Электроника-60» создает предпосылки для применения метода ИК-спектроскопии для определения микроструктуры СКЭП, причем низкая стоимость и доступность микро-ЭВМ позволяет использовать предлагаемый метод для контроля за качеством каучуков в процессе их производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Креспи Дж., Вальвассори А., Флизи У. // Стереорегулярные каучуки/Под ред. Солтмена У. М., 1981. Т. 1. С. 408.
2. Natta G., Mazzanti G., Valvassori A., Sartori G., Fiumani D. // J. Polymer Sci. 1961. V. 51. № 156. P. 411.
3. Bucci G., Simonazzi T. // J. Polymer Sci. C. 1964. № 7. P. 203.
4. Drushel H. V., Elerbe I. S., Cox R. C., Lane L. H. // Analyt. Chem. 1968. № 2. P. 370.
5. Джонсон К. Численные методы в химии. М., 1983. С. 285.

Воронежский технологический  
институт

Поступила в редакцию  
17.III.1986