

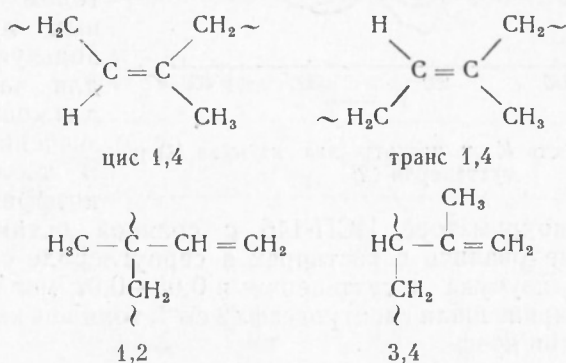
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. ПОКРОВСКИЙ и М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИИЗОПРЕНА ПРИ ПОМОЩИ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ**

(Представлено академиком А. Н. Терениным 25 XII 1953)

Полиизопрен может содержать С = С-связи в положениях цис-1,4, транс-1,4; 1,2 и 3,4:



Природный каучук содержит в основном группы цис 1,4; гуттаперча—транс 1,4. Инфракрасные спектры этих веществ характеризуются интенсивными полосами с максимумом около 840 см^{-1} , отличающимися интенсивностью и контуром (см. рис. 1).

Анализ на указанные группы проводился по точкам пересечения и максимумам этих полос. В качестве эталонов для групп 1,2 и 3,4 были применены, соответственно, гептен-1 (полоса 909 см^{-1}) и 2,3,3-триметилбутен-3 (триптен, полоса 888 см^{-1}) (см. рис. 2). Для учета наложения полос для каждой из них вычислялся теоретический контур по формуле

$$K = \frac{a}{cd [(\nu - \nu_0)^2 + b]}$$

где K — коэффициент поглощения; c — концентрация в моль/л; d — толщина образца в см; ν — частота в см^{-1} ; ν_0 — частота, соответствующая максимуму полосы; a и b — постоянные. Зная K в максимуме и полуширину полосы $\Delta\nu_{1/2}$, имеем:

$$4b = (\Delta\nu_{1/2})^2, \quad a = K_{\text{макс}} b.$$

Вычисленные контуры хорошо совпадали с измеренными. Полосы 840 см^{-1} каучука и гуттаперчи пересекаются у 815 и 853 см^{-1} ; в этих точках коэффициенты поглощения для цис 1,4 и транс 1,4 равны и, следовательно, по ним можно определить суммарное содержание

групп 1,4. Основываясь на различии K_{\max} для цис 1,4 и транс 1,4 и учитывая наложение крыльев полос 888 и 909 см^{-1} , можно определить раздельно содержание цис 1,4 и транс 1,4. В свою очередь, учитывая положение полос 840 см^{-1} и взаимное наложение полос 888 и 909 см^{-1} , можно определить содержание групп 3,4 и 1,2 по значениям K в областях 888 и 909 см^{-1} . По закону Бугера—Ламберта—Бера оптическая плотность при данной частоте ν равна:

$$D = (K_{\text{цис 1,4}} C_{\text{цис 1,4}} + K_{\text{транс 1,4}} C_{\text{транс 1,4}} + K_{3,4} C_{3,4} + K_{1,2} C_{1,2}) d.$$

Решая систему из четырех таких уравнений для частот 815, 839, 888, 909 см^{-1} методом последовательных приближений и пользуясь уравнением для частоты 853 см^{-1} для контроля, получаем значения концентраций. В табл. 1 приводим коэффициенты K , полу-

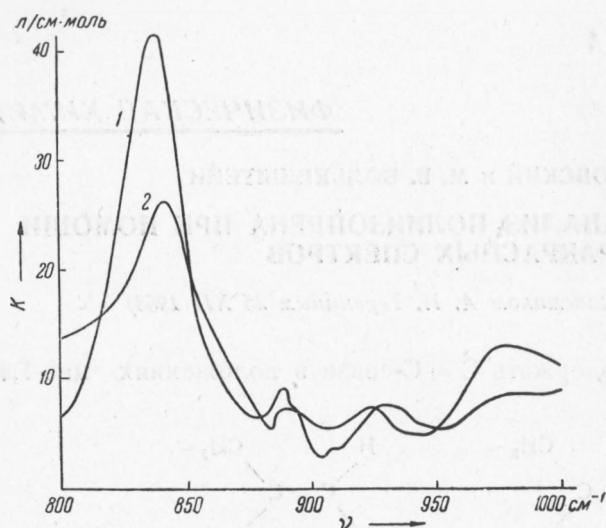


Рис. 1. Зависимость K от частоты для каучука (1) и гуттаперчи (2)

ченные на монохроматоре ИСП-146 с соляной оптикой. Эталонные вещества исследовались в растворах в сероуглероде с концентрацией 0,8 мол/л для каучука и гуттаперчи и 0,05—0,07 мол/л для гептена-1 и триптена. Ширина щели спектрографа 2 см^{-1} , толщина кюветы 0,0411 см. При определении коэффициентов учитывалось собственное поглощение CS_2 , рассеяние света и непрерывный фон, создаваемый спектрографом, с точностью до 1%.

Нами был проанализирован ряд образцов полиизопрена, приготовленных различными способами. Результаты анализа некоторых из них приведены в табл. 2.

Все образцы исследовались в растворах в CS_2 с концентрациями порядка 0,05 г/мл (0,5—0,7 мол/л). С целью проверки выполнимости закона Бугера—Ламберта—Бера отдельные образцы анализировались при различных концентрациях, вплоть до 1 мол/л. Относительная погрешность в определении при анализе одного и того же образца в растворах разной концентрации не превышала в худшем случае 0,3%. То обстоятельство, что наблюдаемая сумма ока-

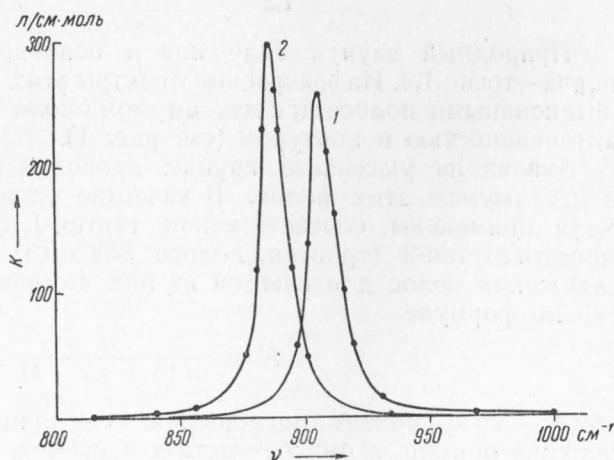


Рис. 2. Зависимость K от частоты для гептена-1 (1) и 2,3,3-триметил-3-бутена (2)

зывалась выше 100%, объясняется, во-первых, испарением CS_2 во время анализа и, во-вторых, тем, что мы принимали содержание цис 1,4 в каучуке и транс 1,4 в гуттаперче за 100%. В действительности оно составляет 96—98%. При расчете мы приводили суммарное содержание к 100%, умножая полученные значения на соответствующий коэффициент.

Таблица 1

Коэффициенты поглощения

Тип присоединения	Частота, cm^{-1}				
	815	839	853	888	909
Цис 1,4	15,78	41,31	20,63	11,76	6,08
Транс 1,4	15,78	23,73	20,63	8,62	6,12
1,2	1,23	2,80	3,42	24,59	257,4
3,4	1,75	3,82	7,27	292,3	22,32

Аналогичная методика был предложена недавно Ричардсоном и Сейчером⁽¹⁾. Однако их работа отличается от нашей большой сложностью определения коэффициентов. Авторы без видимых оснований

Таблица 2

Состав образцов (в %)

№ образцов	Цис-1,4	Транс-1,4	Транс-1,2	Транс-3,4	Сумма	
					выч.	найд.
1	46,7	30,2	0,2	22,9	100,0	106,3
2	21,0	68,2	5,9	4,9	100,0	101,3
3	65,0	28,4	0,0	6,6	100,0	100,8
4	14,0	76,3	4,9	4,8	100,0	103,5
5	52,7	40,7	0,0	6,6	100,0	108,8

вводят поправки на положения максимумов полос 840 см^{-1} и пользуются интегральными интенсивностями. При этом наблюдаемое суммарное содержание в работе (1) колеблется в пределах от 89 до 140%. Наша работа показывает, что более точные результаты могут быть получены при помощи дифференциальных интенсивностей полос.

Выражаем глубокую благодарность В. Н. Никитину за помощь в работе и проф. Р. Я. Левиной за любезное предоставление образца триптена.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
6 XII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. S. Richardson, A. Sacher, J. Polymer Sci., 10, № 4, 353 (1953).