

УДК 678.01:53+678 .74

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛАТОВ
ПРИ ПОМОЩИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Е. И. Покровский

Для изучения кинетики и механизма полимеризации метилметакрилата (ММА), *n*-бутилметакрилата (*n*-БМА), третичного бутилметакрилата (трет. БМА) и фенилметакрилата (ФМА) была применена инфракрасная спектроскопия.

Спектры поглощения снимали на инфракрасном спектрофотометре Ниппон-Бунко DS-301 в области от 4000 до 400 см^{-1} на призмах NaCl и

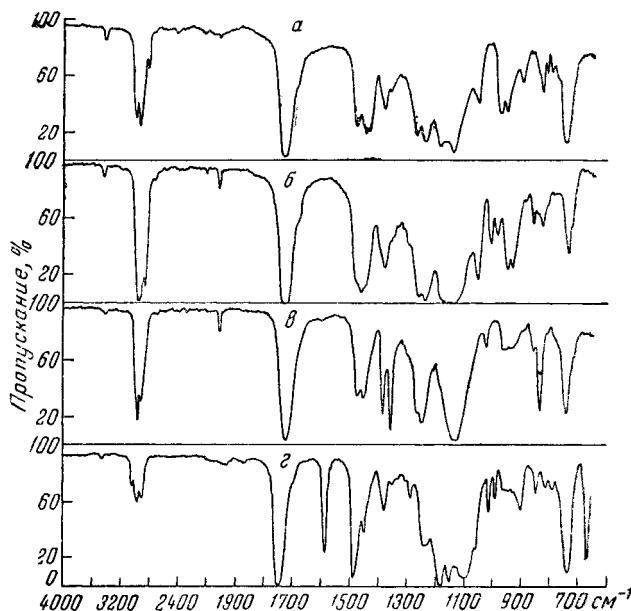


Рис. 1. Спектры поглощения пленок:
а — полиметилметакрилат; б — поли-*n*-бутилметакрилат; в —
поли-трет.бутилметакрилат; г — полифенилметакрилат

KBr. Снимали спектры пленок, а для количественных измерений растворов в CHCl_3 толщина кювет, как правило, была равна 0,0252 см при концентрациях полимеров и сополимеров 0,2—0,3 моль/л⁻¹.

В качестве эталонов были использованы спектры поглощения полимеров MMA, *n*-БМА, трет. БМА и ФМА, синтезированных различными способами. Первоначально были сняты спектры поглощения пленок различной толщины с целью определить наиболее удобные для аналитических целей полосы поглощения (рис. 1). Кроме того, в нашем распоряжении

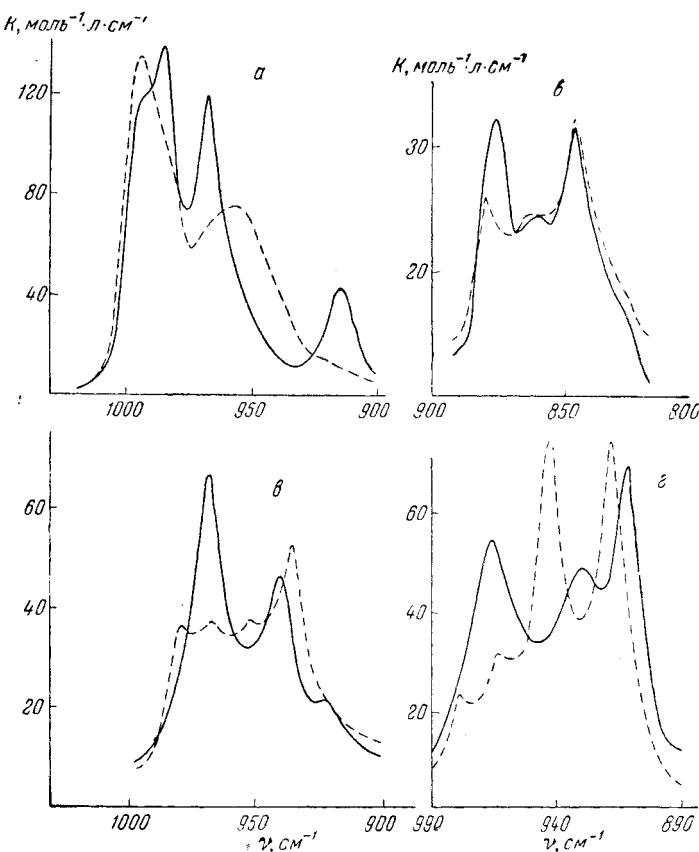


Рис. 2. Коэффициенты поглощения полиметилметакрилата (а), поли-*n*-бутилметакрилата (б); поли-трет.бутилметакрилата (в); полифенилметакрилата (г):
пунктирная кривая — изотактический, сплошная — синдиотактический

были полимеры, имевшие по условиям синтеза в основном синдиотактическое или изотактическое строение [1], а также и атактические образцы.

Так как по закону Бугера — Ламберта — Бера оптическая плотность $D = \Sigma kcd$ (где $D = \ln I_0 / I$), то нами были определены коэффициенты поглощения k для ряда сильных полос поглощения, а также k для тех же частот в других полимерах [2], что позволило учесть «перекрытие» полос поглощения (см. табл. 1).

Таблица 1

**Коэффициенты поглощения (k) полиметакрилатов
для некоторых полос поглощения ($\lambda \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)**

$\nu, \text{см}^{-1}$	Полиметил- метакрилат	Полифенил- метакрилат	Поли-трет.бу- тилметакри- лат	Поли- <i>n</i> .бутил- метакрилат
685	0	311	298	0
850	31	9	240	24
945	59	69	44	87
965	56	16	33	104
995	101	0	0	20
1020	7,7	44	8,5	50
1065	31	108	27	131
1270	228	51	239	198
1368	48	24	500	56
1435	206	39	57	46
1592	19	236	5,2	0

При сопоставлении спектров поглощения образцов, в которых преобладала синдио- или изотактическая структура, выяснилось, что между ними имеются заметные различия. Наибольшие различия наблюдались в области 800—1000 см^{-1} .

В спектре изотактического полиметилметакрилата (рис. 2, а) в этой области наблюдаются полосы поглощения у 994 и 957 см^{-1} , причем обе они двойные, с выступами у 982 и 964 см^{-1} , а в спектре синдиотактического полиметилметакрилата полосы поглощения находятся у 986, 968 и 915 см^{-1} . Полоса поглощения 986 см^{-1} двойная, с большим выступом у 994 см^{-1} . В спектрах поглощения поли-*n*-бутилметакрилата для образцов с преобладанием изотактического и синдиотактического строения наблюдаются наименьшие различия (рис. 2, б). В изотактических образцах наблюдается средняя полоса поглощения у 881 см^{-1} , а в синдиотактических образцах — более сильная полоса поглощения у 877 см^{-1} ; кроме того, имеются различия у 800 см^{-1} , количественная оценка которых была затруднена поглощением растворителя в этой области спектра. В изотактическом полигидробутилметакрилате имеются полосы поглощения у 982, 970, 955 и 939 см^{-1} , а в синдиотактическом — у 972, 943 и 924 см^{-1} (рис. 2, в). В изотактическом полифенилметакрилате наблюдаются полосы поглощения у 980, 965, 945 и 921 см^{-1} , а в синдиотактическом — у 968, 932 и 914 см^{-1} (рис. 2, г).

Наибольший интерес представляет тот факт, что интегральное поглощение в области спектра с наибольшими различиями для синдио- и изотактических полимеров оказывается приблизительно постоянным для каждого полимера и не зависит от его стереорегулярности.

Для количественного определения состава сополимеров были выбраны полосы поглощения, не чувствительные к стереорегулярности. При анализе сополимеров использовали следующие полосы поглощения: для определения MMA — 1270 см^{-1} (1435 см^{-1} в сополимерах с *n*-БМА); *n*-БМА — 1020 см^{-1} ; трет.БМА — 1368 см^{-1} ; ФМА — 1592 см^{-1} .

Для точного определения состава учитывалось поглощение другого сополимера при этой частоте. Были использованы следующие системы уравнений при анализе сополимеров:

$$\begin{aligned} \text{MMA} + n\text{-BMA}: & D^{1435} = (206 C_{\text{MMA}} + 46 C_{n\text{-BMA}})d \\ & D^{1020} = (7,7 C_{\text{MMA}} + 50 C_{n\text{-BMA}})d \\ \text{MMA} + \text{трет. BMA}: & D^{1270} = (228 C_{\text{MMA}} + 239 C_{\text{трет. BMA}})d \\ & D^{1368} = (48 C_{\text{MMA}} + 500 C_{\text{трет. BMA}})d \\ \text{MMA} + \text{ФМА}: & D^{1270} = (228 C_{\text{MMA}} + 51 C_{\text{ФМА}})d \\ & D^{1592} = (19 C_{\text{MMA}} + 236 C_{\text{ФМА}})d \\ n\text{-BMA} + \text{трет. BMA}: & D^{1020} = (50 C_{n\text{-BMA}} + 8,5 C_{\text{трет. BMA}})d \\ & D^{1368} = (56 C_{n\text{-BMA}} + 500 C_{\text{трет. BMA}})d \\ n\text{-BMA} + \text{ФМА}: & D^{1020} = (50 C_{n\text{-BMA}} + 44 C_{\text{трет. BMA}})d \\ & D^{1592} = (236 C_{\text{трет. BMA}})d \\ \text{трет. BMA} + \text{ФМА}: & D^{1368} = (500 C_{\text{трет. BMA}} + 24 C_{\text{ФМА}})d \\ & D^{1592} = (5,2 C_{\text{трет. BMA}} + 236 C_{\text{ФМА}})d \end{aligned}$$

С целью проверки выполнения закона Ламберта-Бера были сняты эталонные смеси чистых полимеров. Результаты анализа представлены в табл. 2.

На основе полученных данных был проанализирован ряд образцов сополимеров, синтезированных в различных условиях. Для части образцов результаты анализа были сопоставлены со взятыми навесками (см. табл. 3).

Как видно из таблицы, совпадение между взятыми навесками и найденным по инфракрасным спектрам поглощения количеством сополимера достаточно хорошее. Это свидетельствует наравне с анализом эталонных

Таблица 2

Состав эталонных смесей полимеров

Полимеры	Исходный состав		Найдено	
	моль/л	%	моль/л	%
ПММА + П- <i>n</i> -БМА	0,219+0,054	80+20	0,204+0,051	80+20
	0,168+0,109	61+39	0,160+0,106	60+40
ПММА + ПФМА	0,108+0,224	33+67	0,109+0,223	33+67
	0,231+0,047	83+17	0,201+0,043	82+18
ПММА+П-трет. БМА	0,153+0,094	62+38	0,148+0,094	61+39
	0,075+0,146	34+66	0,070+0,144	33+67
П- <i>n</i> -БМА + + П-трет.БМА	0,214+0,103	67+33	0,204+0,105	66+34
	0,152+0,107	59+41	0,153+0,109	58+42
П- <i>n</i> -БМА + ПФМА	0,078+0,188	29+71	0,076+0,172	30+70
	0,206+0,065	76+24	0,207+0,064	76+24
П- <i>n</i> -БМА + ПФМА	0,124+0,136	47+53	0,117+0,136	46+54
	0,057+0,165	26+74	0,052+0,165	24+76
П-трет.БМА+ ПФМА	0,267+0,084	76+24	0,270+0,083	76+24
	0,080+0,085	49+51	0,081+0,084	49+51
П-трет.БМА+ ПФМА	0,053+0,140	28+72	0,054+0,139	28+72
	0,165+0,058	74+26	0,161+0,064	72+28
	0,106+0,095	53+47	0,108+0,102	52+48
	0,051+0,140	27+73	0,055+0,144	28+72

Приложение. Первые цифры относятся к первому полимеру, вторые — ко второму.

Таблица 3

Количественные характеристики состава сополимеров

Сополи- мер, №	Исходные мономеры	Состав, %	Вес образца, г	
			навеска	найдено
1	<i>n</i> -БМА + ММА	44+56	0,095	0,100
2	То же	38+62	0,101	0,101
3	<i>n</i> -БМА + трет.БМА	21+79	0,107	0,112
4	То же	18+82	0,116	0,116
5	» »	13+87	0,117	0,119
6	<i>n</i> -БМА + ФМА	73+27	0,022	0,024
7	ММА + ФМА	33+67	0,024	0,024
8	ММА + трет.БМА	92+8	0,101	0,105
9	То же	91+9	0,098	0,098
10	ФМА + трет.БМА	67+33	—	—

смесей о хорошей точности разработанного анализа. Сополимеры были получены Азимовым на LiBr в растворе в толуоле при -50° . Глубина полимеризации составляла от 10 до 50% при концентрации исходных мономеров 50 : 50%.

Выводы

1. Разработана методика количественного определения состава сополимеров метилметакрилата с *n*-бутилметакрилатом, метилметакрилата с трет.бутилметакрилатом, метилметакрилата с фенилметакрилатом, *n*-бутилметакрилата с трет.бутилметакрилатом, *n*-бутилметакрилата с фенилметакрилатом и трет.бутилметакрилата с фенилметакрилатом по инфракрасным спектрам поглощения. Определено строение ряда сополимеров.

2. Найдены различия в спектрах полиметакрилатов с преобладанием изотактической или синдиотактической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Коротков, С. П. Миценгендлер, В. Н. Красулина, Л. А. Волкова, Высокомолек. соед., 1, 1319, 1959.
 2. Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 1, 738, 1959.
-

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF METHACRYLATE COPOLYMERS WITH THE AID OF INFRARED SPECTROSCOPY

E. I. Pokrovskii

Summary

A method has been developed for determining the composition of methyl methacrylate-*n*-butylmethacrylate, methyl methacrylate phenylmethacrylate, *n*-butyl methacrylate-tert.butylmethacrylate, *n*-butyl methacrylate—phenylmethacrylate and tert.butyl methacrylate—phenylmethacrylate copolymers with the aid of IR spectroscopy. The following absorption bands were used for the analysis: 1270 cm^{-1} to determine methyl methacrylate (1435 cm^{-1} in copolymers with *n*-butyl methacrylate.), 1020 cm^{-1} for *n*-butyl methacrylate, 1368 cm^{-1} for tert.butyl methacrylate and 1592 cm^{-1} for phenylmethacrylate. Good coincidence has been obtained between values calculated from the IR spectra and the weighed samples. In the IR spectra of solutions of the pure polymers with predominant syndiotactic and isotactic structures the greatest difference was observed in the region of 800—1000 cm^{-1} . All spectra were obtained in chloroform solution with cell width. 0.0252 cm. and concentrations 0.2—0.3 mole/liter.