

УДК 678.01:53+678.744

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРОЙНОГО СОПОЛИМЕРА
БУТИЛМЕТАКРИЛАТА, ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА
И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина

Целью настоящей работы является исследование молекулярновесового распределения тройного сополимера бутилметакрилата (БМА), глицидилметакрилата (ГМА) и метакриловой кислоты (МАК) путем фракционирования и изучение некоторых свойств полученных фракций.

Экспериментальная часть

Для фракционирования был использован сополимер следующего состава (в мол. %): БМА : ГМА : МАК = 74,10 : 9,65 : 16,25, синтезированный в 30%-ном растворе в циклогексаноне при 80° под действием динитрила азоизомасляной кислоты, как описано в работе [1]. Исследуемый образец подвергали фракционированию методом повторного дробного осаждения водой из 2%-ного раствора в диоксане при 20°. Выделенные гелеобразные фракции промывали смесью диоксана с водой и сушили до постоянного веса в вакуумшикафу. В каждой фракции определяли молекулярный вес, характеристическую вязкость и состав сополимера (по содержанию карбоксильных и глицидных групп).

Молекулярный вес определяли методом светорассеяния в ацетоновом растворе при 20° на нефелометре НФМ-56 под углом 90°. Растворы очищали от пыли через пористые стеклянные фильтры. Молекулярный вес получали графической экстраполяцией концентрационной зависимости (KC / R_{90}) = 1 / M к бесконечному разбавлению, где $K = (2\pi^2 n_0^2 / N\lambda^4) (\Delta n / c)^2$, K — постоянная, $\pi = 3,14$, n_0 — показатель преломления чистого растворителя, N — число Авогадро, $\lambda = 5,461 \cdot 10^{-4}$ мм — длина волн падающего света, c — концентрация раствора (г/100 мл), R_{90} — избыточное рассеяние, $\Delta n / c = 0,148$ — концентрационный градиент показателя преломления, который устанавливали интерферометром ИТР-2.

Вязкость фракций измеряли в вискозиметре Убеллоде при $20 \pm 0,05^\circ$ в ацетоновом растворе. Графической экстраполяцией значений приведенной вязкости (η_{ud} / c) на бесконечное разбавление найдены характеристические вязкости фракций.

Содержание карбоксильных групп определяли титрованием навески сополимера, растворенной в ацетоне, 0,05 н. раствором едкого кали в присутствии фенолфталеина.

Содержание глицидных групп устанавливали по методу Кинга [2] с использованием в качестве растворителя ацетона.

Обсуждение результатов

В табл. 1 и на рис. 1, 2, 3 представлены результаты фракционирования.

Состав фракций, как видно из таблицы, сохраняется постоянным, выход фракций составляет 95,8 %. Зависимость приведенной вязкости (η_{ud} / c) от концентрации (рис. 1) не имеет аномалий, характерной для полиэлектролитов, что объясняется, по-видимому, небольшим содержанием МАК в сополимере и нерастворимостью полиметакриловой кислоты в ацетоне.

На рис. 4 приведены полученные кривые молекулярновесового распределения, характерные для истинных сополимеров. Интегральная кривая построена по данным фракционирования, дифференциальная кривая — методом графического дифференцирования интегральной кривой. Довольно широкий максимум диффе-

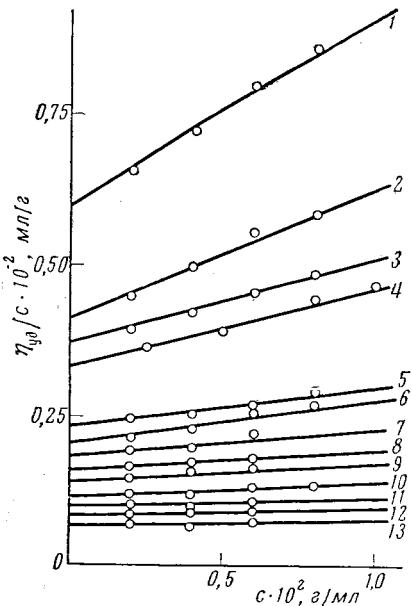


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\eta_{уд}/c$ от концентрации для фракций сополимера БМА, ГМА и МАК.

Цифры на кривых рис. 1—3 обозначают номера фракций

Рис. 2. Зависимость KC/R_{90} от концентрации для сополимера БМА, ГМА и МАК

ренциальной кривой свидетельствует о сравнительно большой полидисперсности исследуемого образца сополимера БМА, ГМА и МАК.

Средневесовой молекулярный вес и характеристическая вязкость фракций сополимера, рассчитанные по уравнениям:

$$M_{con} = \sum_{i=1}^{i=x} M_i W_i \quad [\eta]_{con} = \sum_{i=1}^{i=x} [\eta]_i W_i$$

и равные соответственно 68138 и 24,65, удовлетворительно совпадают со значениями $M = 66700$ и $[\eta] = 26,00$ нефракционированного образца. Для выражения эмпирической зависимости вязкости от концентрации было использовано уравнение Шульца и Блашке [3]:

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд}/c}{1 + K' \eta_{уд}}, \quad (1)$$

Рис. 3. Зависимость KC/R_{90} от концентрации для сополимера БМА, ГМА и МАК

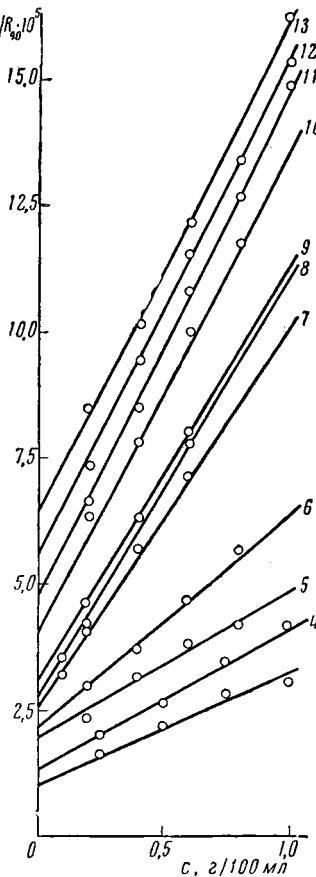
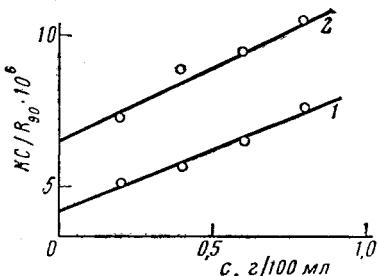


Рис. 2



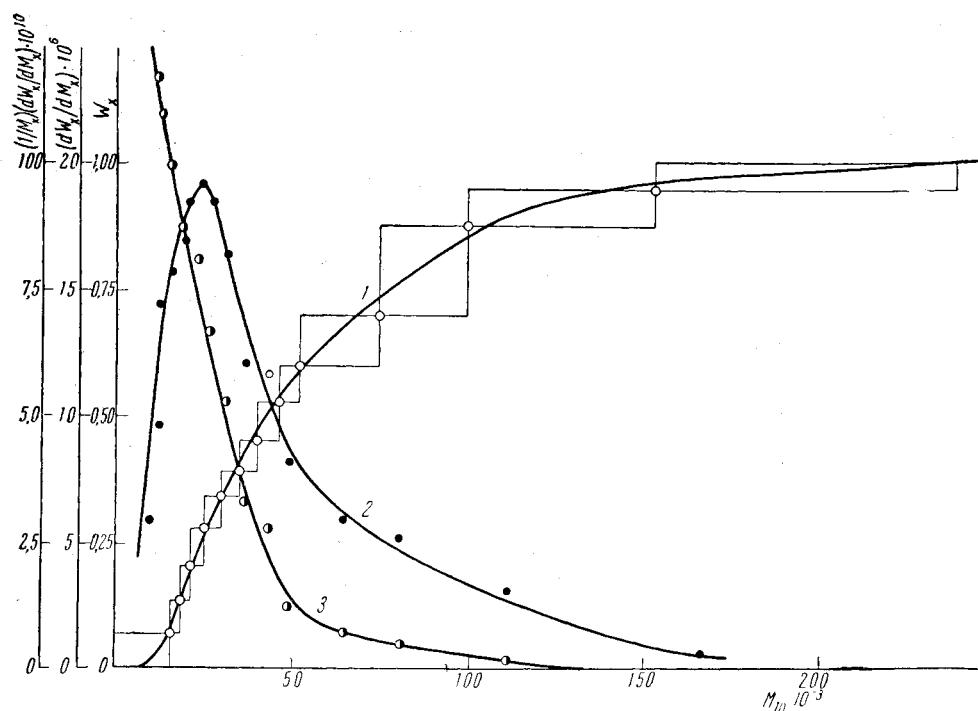


Рис. 4. Кривые распределения по молекулярным весам сополимера БМА, ГМА и МАК:
1 — интегральное распределение по весу, 2 — дифференциальное распределение по весу,
3 — распределение по числу

где K' — константа, не зависящая от молекулярного веса полимера и отражающая гидродинамическое взаимодействие между макромолекулами в растворе.

В табл. 2 приведены рассчитанные по уравнению (1) значения K' для фракций исследуемого сополимера и некоторых нефракционированных образцов.

Величина K' для линейных гибких макромолекул в хорошем растворителе обычно колебается в пределах 0,3—0,4. Среднее значение K' для сополимера БМА, ГМА и МАК равно 0,95, что указывает, очевидно на

Таблица 1
Результаты фракционирования сополимера БМА, ГМА и МАК

Фракция, №	Вес фракции, г	Весовая доля фракции, W_i	Кумулятивный вес фракции, W_x	Молекулярный вес (методом светорассеяния) M_c	Характеристическая вязкость $[\eta]$, $\text{мл}/\text{г}$	Распределение по весу $dW_x/dM_x \cdot 10^6$	Распределение по числу $1/dW_x \cdot dM_x \cdot 10^6$	Содержание карбоксильных групп, мэкОН/г	Содержание глицинидных групп, %
1	0,4185	0,0546	1,0000	240000	60,0	0,58	0,0242	68,00	4,20
2	0,5217	0,0681	0,9454	154000	41,5	3,02	0,1960	67,80	4,10
3	1,3842	0,1806	0,8773	100000	37,5	5,19	0,5190	67,85	4,00
4	0,7507	0,0980	0,6967	75000	33,5	5,84	0,7800	67,80	3,90
5	0,5508	0,0719	0,5987	52500	23,5	8,12	1,5300	67,70	4,00
6	0,5716	0,0746	0,5268	46600	20,5	11,68	2,7900	67,80	3,95
7	0,4906	0,0640	0,4522	40000	18,5	12,08	3,2800	67,75	3,80
8	0,3523	0,0460	0,3882	36400	16,0	16,55	5,2600	67,85	3,90
9	0,4624	0,0603	0,3422	32800	14,0	18,20	6,7000	67,90	4,00
10	0,5811	0,0758	0,2819	25000	11,5	19,22	8,1500	67,70	3,80
11	0,5406	0,0705	0,2061	21000	10,0	17,00	8,6700	67,60	4,05
12	0,4947	0,0645	0,1356	18200	8,5	15,75	10,0000	67,80	3,95
13	0,5448	0,0711	0,0711	15600	7,0	14,52	11,0000	67,90	4,00

наличие некоторой сшивки между макромолекулами за счет образования водородных карбоксил-карбоксильных связей в ацетоновом растворе.

Подобное завышенное значение K' наблюдалось и для растворов полиг- γ -бензил-L-глутаматов [4], причем в зависимости от растворителя величина K' изменялась в пределах от 10 до 0,3. В плохих растворителях,

Таблица 2

Характеристическая вязкость сополимеров БМА, ГМА и МАК

Фракция или сополимер, №	Характеристическая вязкость, $[\eta] \cdot 10^{-2}$, мл/г	K' (расчитана по уравнению (1))
1	60,0	0,73
2	41,5	0,96
3	37,5	0,75
4	33,5	0,93
5	23,5	0,94
6	20,5	1,14
7	18,5	1,01
8	16,0	1,03
9	14,0	0,98
10	11,5	1,09
11	10,0	0,73
12	8,5	1,04
13	7,0	0,99
Нефракционированные сополимеры		
7	26,0	1,08
8	30,0	0,93
9	20,5	0,90
11	29,6	0,86
12	15,2	1,24
13	19,6	0,80
14	21,0	0,97
16	25,0	0,85
Среднее 0,95		

ком, отсекаемым ею на оси абсцисс. $K = 5,25 \cdot 10^{-3}$; таким образом, эмпирическая зависимость $[\eta]$ от M имеет вид:

$$[\eta] = 5,25 \cdot 10^{-3} M^{0,76} \quad (3)$$

(для молекулярных весов в пределах от $1,5 \cdot 10^4$ до $2,4 \cdot 10^5$).

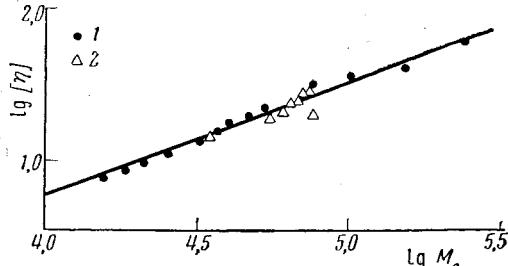


Рис. 5. Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_c$ сополимеров БМА, ГМА и МАК: 1 — фракции сополимера, 2 — нефракционированные сополимеры

По уравнению (3) были рассчитаны молекулярные веса некоторых нефракционированных сополимеров, синтезированных в различных усло-

Таблица 3

Молекулярные веса сополимеров БМА, ГМА и МАК

Сополимер, №	$[\eta] \cdot 10^{-2}$ мл/г	M_c (методом светорассеяния)	M_η (расчитан по уравнению (3))
7	26,0	66700	72700
9	20,5	58900	53200
10	15,6	35700	37100
12	15,2	35000	35900
13	19,6	55500	50200
15	21,0	60600	54900
16	25,0	64500	69100

виях (см. табл. 3). Для сравнения в таблице приводятся значения молекулярных весов, полученные методом светорассеяния. Расхождение не превышает 10%, что позволяет использовать уравнение (3) для определения молекулярных весов сополимеров БМА, ГМА и МАК с хорошей степенью приближения.

Выводы

- Проведено фракционирование сополимера БМА, ГМА и МАК и построены кривые молекулярновесового распределения.
- По уравнению Шульца и Блашке определена зависимость $[\eta]$ от концентрации и рассчитана константа $K' = 0,95$, позволяющая определять $[\eta]$ при одной концентрации сополимера в растворе в ацетоне.
- Установлена эмпирическая зависимость $[\eta]$ от молекулярного веса, выражаящаяся уравнением: $[\eta] = 5,25 \cdot 10^{-3} M^{0,76}$.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
24 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

- М. Ф. Сорокин, М. М. Бабкина, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева, вып. 48, 1965.
- G. King, Nature, 164, 706, 1949.
- G. V. Schulz, F. Blaschke, J. Prakt. Chem., 158, 130, 1941.
- P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holzer, J. Amer. Chem. Soc., 78, 947, 1956.
- O. J. Walker, C. A. Winkler, Canad. J. Res., B28, 298, 1950.
- H. Mark, Der Feste Körper, Leipzig, 1938.
- R. Houwink, J. prakt. Chem., 157, 15, 1940.

FRACTIONATION OF TRIPLE BUTYLMETHACRYLATE-GLYCIDYL METHACRYLATE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER

M. F. Sorokin, M. M. Babkina

Summary

Fractionation of the triple copolymer of butylmethacrylate (BMA), glycidylmethacrylate and methacrylic acid was carried out by step precipitation technique and the molecular weight distribution curves were drawn. The dependence of $[\eta]$ on concentration was determined according to Schulz — Blaschke equation and K' constant equal to 0.95 was computed that permitted to calculate $[\eta]$ at one concentration of polymer in acetone solution. The empirical relation between $[\eta]$ and molecular weight is given by the equation $[\eta] = 5.25 \cdot 10^{-3} M^{0.76}$.