

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) IX

1967

№ 10

УДК 66.095.26:678.744:678-13

## ИЗУЧЕНИЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИВИНИЛАДИПИНАТА С МЕТИЛАКРИЛАТОМ ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*A. M. Шур, M. M. Филимонова, B. F. Филимонов*

В этой работе изучено полярографическое поведение метилакрилата (МА) и дивиниладипината (ДВА) в смеси с целью разработки метода раздельного определения их при совместном присутствии. Полученные результаты анализа позволили проследить скорость вступления в реакцию сополимеризации каждого из мономеров в отдельности и определить их относительные активности.

### Экспериментальная часть

Полярографические измерения проводили при  $20 \pm 0,2^\circ$  на полярографе ПЭ-312 с капилляром, обладающим следующими характеристиками:  $m = 0,802$  мг/сек;  $t = 1,8$  сек. (при  $E = -2,2$  в). Анодом служил насыщенный каломельный электрод или донная ртуть, а растворителем — 80%-ный этанол, очищенный от альдегидов. Объем исследованных растворов равнялся 12 мл; растворенный кислород из этих растворов удаляли продуванием электролитического водорода. Непосредственно перед применением ДВА перегоняли несколько раз в вакууме, а МА ректифицировали на колонке при атмосферном давлении. Константы очищенных мономеров отвечали литературным данным [1, 2].

**Определение дивиниладипината и метилакрилата при совместном присутствии.** Как было установлено ранее, на фоне 0,05 н. гидроокиси тетраэтиламмония ДВА легко гидролизуется до уксусного альдегида [3]. Высота волны его пропорциональна концентрации ДВА в растворе (рис. 1, кривая 1). На этом же фоне МА дает волну с  $E_{\frac{1}{2}} = -1,88$  в (насыщенный каломельный электрод), высота которой постепенно уменьшается (рис. 2) в связи с гидролизом мономера и образованием полярографически неактивных солей акриловой кислоты и метанола [4, 5]; в 0,3 н. гидроокиси тетраэтиламмония эта волна исчезает за 3—5 мин.

На нейтральном фоне 0,05 M [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N]J, когда гидролиз мономеров отсутствует, ДВА не проявляет полярографической активности, а МА дает волну [6, 7], высота которой не изменяется во времени и линейно зависит от концентрации МА в растворе (рис. 1, кривая 2). Различие в полярографическом поведении продуктов гидролиза двух мономеров на нейтральном и щелочном фоне позволило нам разработать метод их раздельного определения в смеси. Контрольные опыты, проведенные на искусственных смесях МА и ДВА, показали, что присутствие одного мономера не мешает определению второго. Результаты анализа, обработанные методом математической статистики [8, 9], приведены в табл. 1, 2.

**Сополимеризация дивиниладипината и метилакрилата.** Сополимеризацию освобожденных от растворенного кислорода мономеров проводили при 60° в ампулах, обогреваемых кипящей водно-актоновой смесью; техника работы не отличалась от ранее описанной [10]. Для получения нулевой точки кривой скорости сополимеризации содержимое одной из ампул каждой серии опытов сразу разбавляли 80%-ным этанолом до 25 мл

Таблица 1

Определение дивиниладипината в присутствии метилакрилата  
(фон — 0,3 н.  $[(C_2H_5)_4N]OH$ )

Взято, ммол/л		Найдено ДВА, ммол/л ( $y_i$ )	Соотношение ДВА : МА, %	$z_i = \frac{y_i}{x_i}$	$z_i - \bar{z}$	$(z_i - \bar{z})^2 \cdot 10^{-4}$
ДВА ( $x_i$ )	МА					
0,190	8,13	0,185	2,3:97,7	0,973	-0,038	14,44
0,123	10,40	0,125	1,2:98,8	1,016	+0,005	0,25
0,338	2,89	0,335	10:90	0,991	-0,020	4,00
0,515	5,55	0,535	8,5:91,5	1,039	+0,028	7,84
0,455	4,88	0,440	8,5:91,5	0,967	-0,044	19,36
0,680	1,45	0,700	31,8:68,2	1,029	+0,018	3,24
0,818	0,73	0,820	52,7:43,7	1,003	-0,008	0,64
0,610	2,17	0,620	21,9:78,2	1,017	+0,006	0,36
0,263	3,55	0,280	7,0:93,0	1,065	+0,054	29,16

$$\bar{z} = 1,011 \quad \text{сумма} = 79,29$$

Примечание. Выборочная дисперсия метода при данном  $n - S^2 = \sum_{i=1}^n (z_i - \bar{z})^2 / (n - 1) = 9,911 \cdot 10^{-4}$ ; средняя квадратичная ошибка среднего значения  $-S_z = \pm \sqrt{\sum (z_i - \bar{z})^2 / n(n-1)} = \pm 1,05 \cdot 10^{-2}$ ; надежность  $-a = 0,95$ ; зависящий от  $n$  и  $a$  множитель  $t_a = 2,306$ ; относительная погрешность метода  $-E_{\text{отн}} = t_a \cdot S_z \cdot 100 = \pm 2,42\%$ .

Таблица 2

Определение метилакрилата в присутствии дивиниладипината  
(фон — 0,25 М  $[(C_2H_5)_4N]J$ )

Взято, ммол/л		Найдено МА, ммол/л ( $y_i$ )	Соотношение МА : ДВА, %	$z_i = \frac{y_i}{x_i}$	$z_i - \bar{z}$	$(z_i - \bar{z})^2 \cdot 10^{-4}$
МА ( $x_i$ )	ДВА					
0,73	1,45	0,68	33,5:66,5	0,932	-0,074	54,76
1,03	0,72	1,08	41,0:59,0	1,048	+0,042	17,64
0,29	2,81	0,30	9,4:90,6	1,034	+0,028	7,84
0,59	2,12	0,60	21,5:78,5	1,017	+0,011	1,21
1,30	1,68	1,36	43,5:56,5	1,046	+0,040	15,00
0,425	4,12	0,44	9,4:90,6	1,035	+0,029	8,41
1,20	1,17	1,18	50,6:49,4	0,983	-0,023	5,29
0,91	2,49	0,88	26,8:73,2	0,967	-0,039	15,21

$$\bar{z} = 1,006 \quad \text{сумма} = 126,39$$

Примечание.  $S^2 \cdot 10^{-4} = 18,051$ ;  $S_z \cdot 10^{-2} = 1,502$ ;  $a = 0,95$ ;  $t_a = 2,262$ ;  $E_{\text{отн}} = \pm 3,37\%$ .

Таблица 3

## Данные о полноте экстракции мономеров из полимера

Экстракт, №	Дивиниладипинат			Метилакрилат		
	взято	найдено		взято	найдено	
		в аликовотной части экстракта, мл	в 5 мл экстракта, г		в аликовотной части экстракта, мл	в 5 мл экстракта, г
1	0,04	0,41	0,0512	1,5	0,37	0,0012
2	0,50	0,39	0,0039	2,6	0,11	0,0002
3	2,0	0,16	0,0004	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—

в мерной колбе; таким же образом разбавляли жидкие продукты реакции. В тех случаях, когда они были гелеобразными или твердыми, их осторожно измельчали в агатовой ступке и экстрагировали 4 раза 96%-ным этиалом по 5 мл. Каждая экстракция длилась 10 час. Остаток промывали

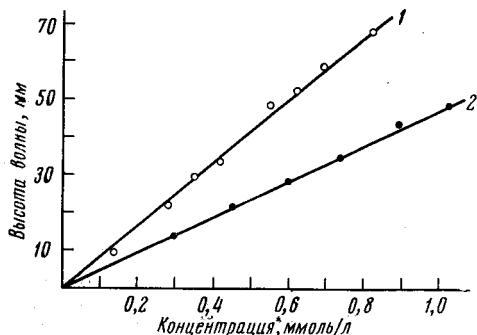


Рис. 1

Рис. 1. Калибровочные кривые для ДВА (1) и МА (2)

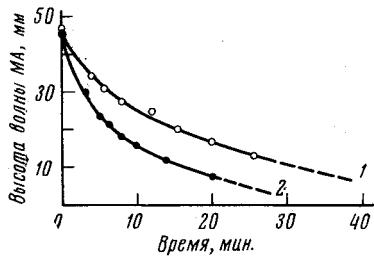


Рис. 2

Рис. 2. Уменьшение высоты волны МА под действием  $[(C_2H_5)_4N]OH$  в 60%-ном этиалом; концентрация МА 1,10 ммоль/л

Раствор  $[(C_2H_5)_4N]OH$ : 1 — 0,06 н., 2 — 0,12 н.

еще 5 мл 26,6%-ного этиалома и промывную жидкость смешивали с остаточными. Как показали контрольные опыты, в этих условиях мономер извлекается полностью даже при очень значительной глубине полимеризации

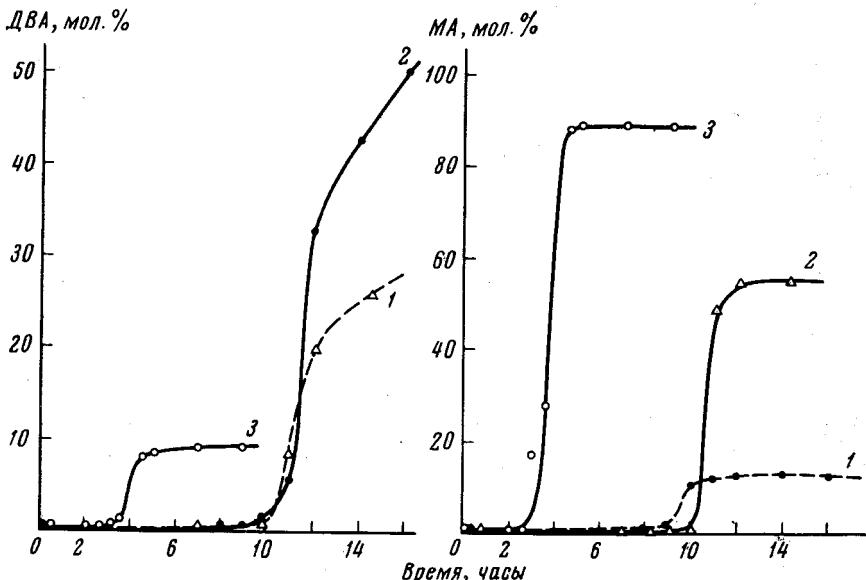


Рис. 3. Зависимость мольной доли ДВА и МА в сополимере от времени при мольных соотношениях мономеров:

1 — 44,4 мол. % ДВА + 56,6 мол. % МА; 2 — 87,4 мол. % ДВА + 12,6 мол. % МА; 3 — 11,6 мол. % ДВА + 88,4 мол. % МА. Концентрация перекиси бензоила во всех случаях — 0,1 мол. %

(табл. 3); уже в третьем экстракте метилакрилат полярографически не обнаруживается, а в четвертом и пятом отсутствуют оба мономера. Перед полярографированием объединенные экстракты разбавляли 80%-ным этиалом до 25 мл.

Аликовитую часть полученных таким образом растворов мономеров прибавляли к 0,050 M  $[(C_2H_5)_4N]J$  в 80%-ном этиаломе и снимали поля-

rogrammu MA. Другую аликовотную часть того же раствора полярографировали на фоне 0,3 н.  $[(C_2H_5)_4N]OH$  в 80%-ном этаноле, снимая полярограмму ацетальдегида, образовавшегося в результате гидролиза DVA. Определение каждого мономера проводили по калибровочным графикам, построенным на тех же фонах, на которых была снята его полярограмма.

Как видно из представленных на рис. 3 кривых расхода DVA и MA, при всех исследованных нами соотношениях мономеров наблюдается резкое самоускорение процесса сополимеризации с момента окончания индукционного периода, что характерно для трехмерной полимеризации [11]. В то время, как при избытке MA быстрый ход реакции наступает через

3 часа, в случае эквимолекулярного соотношения мономеров или избытка DVA индукционный период составляет 9—10 час. Это явление связано по-видимому, с тем, что молекула MA содержит систему сопряженных двойных связей и поэтому реагирует с первичными радикалами, полученными при распаде инициатора, быстрее, чем DVA, у которого такое сопряжение отсутствует [12].

Результаты полярографического анализа мономерной смеси до и после сополимеризации показаны в табл. 4, а на рис. 4 представлена кривая состава сополимера в координатах  $m_2 - M_2^0$  ( $M_1^0$  и  $M_2^0$  — соответствственно начальные концентрации DVA и MA,  $M_1$  и  $M_2$  — концентрации непрореагировавших мономеров,  $m_1$  и  $m_2$  — мольная доля DVA и MA в сополимере). При этом глубина сополимера выше, чем содержание его в исходной мономерной смеси, что отвечает случаю, когда  $r_1 < 1$ , а  $r_2 > 1$ .

Расчет относительных активностей мономеров проводили по интегральному уравнению сополимеризации [13] с учетом количества двойных связей в мономерах (для DVA оно равно 2, а для MA — 1). Значения относительных активностей радикалов DVA и MA по отношению к одной двойной связи любого мономера, определенные графически, равны соответственно:  $r_1' = 0,05 \pm 0,05$  и  $r_2' = 8,0 \pm 2,0$ .

Таблица 4

Сополимеризация дивиниладипината с метилакрилатом при 60° в присутствии 0,1 мол. % перекиси бензоила

Состав исходной смеси				Состав мономерной смеси после реакции				Состав сополимера, мол. %	
м.моль в 25 мл		мол. %		м.моль в 25 мл		мол. %			
$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1^0$	$M_2^0$	$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$	$m_1$	$m_2$
0,960	0,1125	89,5	10,5	0,910	0,0655	84,8	6,1	51,3	48,7
1,211	0,174	87,5	12,5	1,135	0,024	81,9	1,73	33,6	66,4
0,656	0,828	44,2	55,8	0,530	0,101	35,7	6,8	13,4	86,6
0,258	1,974	11,6	88,4	0,252	1,596	11,3	71,5	1,5	98,5

Относительные активности радикалов к молекулам DVA и MA равны соответственно:  $r_1 = 0,1 \pm 0,1$  и  $r_2 = 4,0 \pm 1,0$ . Значения  $r_1'$  и  $r_2'$ , найденные таким путем, практически совпадают с литературными данными [14] для системы винилацетат — MA ( $0,1 \pm 0,1$  и  $9,25 \pm 2,5$ ). Такое совпадение объясняется, по всей вероятности, тем, что каждая из винильных групп в DVA, вследствие относительно большого расстояния между ними, ведет себя как изолированная.

## Выводы

1. Разработан метод раздельного определения метилакрилата и дивиниладипината при их совместном присутствии, основанный на различном полярографическом поведении продуктов гидролиза этих мономеров.

2. Определены относительные активности дивиниладипината и метилакрилата при их трехмерной сополимеризации; изучена скорость вступления в реакцию каждого мономера.

Кишиневский государственный  
университет

Поступила в редакцию  
31 X 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов, Ж. прикл. химии, 30, 816, 1957.
2. П. Вацулек, Химия мономеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 661.
3. А. М. Шур, Ю. С. Ляликов, М. М. Филимонова, Ж. общ. химии, 36, 406, 1966.
4. R. Brdička, K. Wiesner, Collect. chechoslov. chem. Commun., 12, 138, 212, 1947.
5. В. Д. Безуглый, В. Н. Дмитриева, Ж. прикл. химии, 30, 744, 1957.
6. М. И. Боброва, А. Н. Матвеева, Ж. общ. химии, 24, 1741, 1954.
7. В. Д. Безуглый, Т. А. Алексеева, Укр. химич. ж., 31, 393, 1965.
8. Н. П. Комаръ, Ж. аналит. химии, 7, 325, 1952.
9. В. И. Романовский, Основные задачи теории ошибок, Гостехиздат, 1947.
10. А. М. Шур, Б. Ф. Филимонов, М. М. Филимонова, Высокомолек. соед., 3, 1661, 1961.
11. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Химич. пром-сть, 1962, № 12, 12.
12. Х. С. Багдасарьян, Успехи химии и технол. полимеров, 1957, вып. 2, стр. 62.
13. Г. С. Колесников, Высокомолек. соед., 6, 559, 1964.
14. F. Lewis, C. Walling, W. Cumming, E. Briggs, F. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1519, 1948.

## STUDY OF COPOLYMERIZATION OF DIVINYLDIPATE WITH METHYLACRYLATE BY MEANS OF POLAROGRAPHIC TECHNIQUE

A. M. Shur, M. M. Filimonova, B. F. Filimonov

### Summary

The developed polarographic method of separate determination of divinyladipate and methylacrylate in their mixture has been used for studying copolymerization of the monomers.