

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XX

1978

№ 12

УДК 541.64:547.39

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ *n*-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА С ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬДИМЕТАКРИЛАТОМ

Гукасова Е. А., Макарова С. Б., Шабанова Н. В.,
Давтян С. П., Шабадаш А. Н.

Сополимеры, полученные на основе алкилметакрилатов и диметакрилатов этиленгликолов, представляют интерес как материалы для гель-проникающей хроматографии [1]. Однако в литературе нет количественных данных о сополимеризации этих мономеров, что, по-видимому, связано с методическими трудностями анализа состава сополимеров, мономерные звенья которых имеют близкое химическое строение.

В данной работе на примере сополимеризации *n*-бутилметакрилата (БМА) с триэтиленгликольдиметакрилатом (ТГМ) сделана попытка путем сочетания методов ИК-спектроскопии и элементного анализа определить состав полученных сополимеров. Определение содержания звеньев сополимеризующихся метакрилатов в сополимерах методами ИК-спектроскопии и элементного анализа описано в некоторых исследованиях [2, 3].

БМА, ТГМ, бензол, метanol очищали по известным методикам [4, 5]. Инициатор ДАК очищали двукратной перекристаллизацией из этилового спирта. В качестве ингибитора применен бензохинон. Сополимеризацию проводили в запаянных ампулах в среде азота при 50° и концентрации ДАК 0,03 моль/л до конверсии 5%. Выход полимера определяли гравиметрически.

Спектры поглощения записаны на инфракрасном спектрофотометре UR-20 в области 2000–700 см⁻¹. Образцы сополимеров после измельчения в течение 15 мин. в вибромельнице (3 мг сополимера с 500 мг КBr) запрессовывали в таблетки (150 мг смеси на таблетку). Для определения содержания углерода использовали микрометод Прегля, основанный на сжигании 3–5 мг исследуемого вещества.

С целью определения аналитической полосы поглощения были сняты ИК-спектры гомополимеров ТГМ и БМА (рис. 1, а, б). Как видно из рис. 1, а, б, спектры ПТГМ и ПБМА мало отличаются между собой, так как в их цепях имеются в основном одни и те же группы (сложноэфирные, метиленовые, метильные). Наибольшее различие между спектрами наблюдается в области 1000–1100 см⁻¹, где имеются неперекрывающиеся полосы 1070 и 1040 см⁻¹, характерные соответственно для ПБМА и ПТГМ, связанные со скелетными колебаниями полимерных цепей и «привеска» С—O—(CH₂)₃—CH₃. Отнесение этих полос к скелетным колебаниям обусловлено общими теоретическими соображениями [6], расчетами колебаний в олигомерах полиэтиленгликоля [7] и присутствием полосы 1070 см⁻¹ в БМА, характерной для скелетных колебаний «привеска».

Определение состава сополимеров проводили по калибровочной кривой (рис. 2), построенной для эталонных смесей гомополимеров с 70, 60, 50, 40, 20 вес.% ПБМА. Она представляет собой зависимость отношения оптической плотности D_a аналитической полосы 1070 см⁻¹ к оптической плот-

ности полосы сравнения D_{ct} (выбранной за внутренний стандарт) от количества ПБМА. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу поглощения 1740 cm^{-1} , соответствующую валентным колебаниям C=O -групп. Выбор этой полосы был обусловлен одинаковой мольной долей C=O -групп в молекулах ПБМА и ПТГМ, а также достаточной ее интенсивностью и характеристичностью [8].

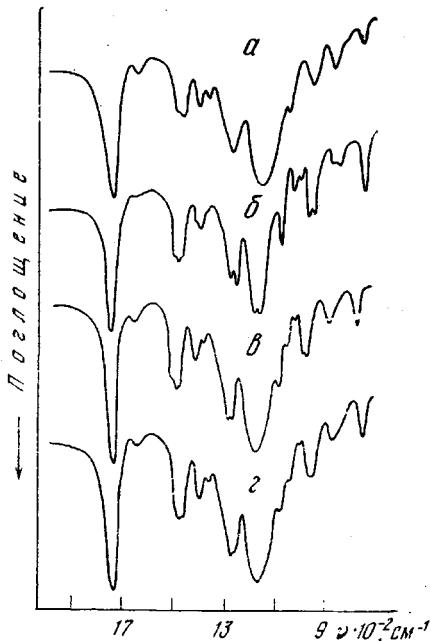


Рис. 1

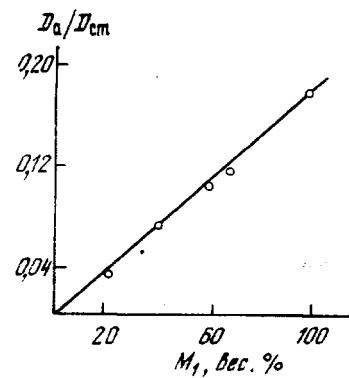


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры гомополимеров ТГМ (a), БМА (b), их механической смеси при мольном соотношении 0,33 : 0,67 (c), сополимера при мольном соотношении в исходной мономерной смеси ТГМ : БМА = 0,25 : 0,75 (c)

Рис. 2. Зависимость отношения оптической плотности аналитической полосы (1070 cm^{-1}) к оптической плотности полосы сравнения (1740 cm^{-1}) от количества БМА (M_1) в эталонных смесях

Оптические плотности анализируемых полос находили по методу базисной линии [9], проведенной для полосы 1070 cm^{-1} у длины волн 1055 , 1090 cm^{-1} и для полосы 1740 cm^{-1} у длины волн 1675 , 1860 cm^{-1} .

Результаты анализа сополимеров по спектрам поглощения представлены в табл. 1.

Таблица 1

Состав сополимеров БМА и ТГМ по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа

Состав исходной смеси (мол. доли)		Глубина полимеризации, %	D_a / D_{ct}	Содержание углерода, %	Состав сополимера при данной глубине полимеризации (мол. доли)			
M_1^*	M_2^*				M_1^*	M_2^*	M_1^{**}	M_2^{**}
0,887	0,113	3,2	0,08	62,5	0,65	0,35	0,60	0,40
0,831	0,169	4,2	0,07	62,1	0,58	0,42	0,56	0,44
0,748	0,252	3,3	0,05	61	0,47	0,53	0,42	0,59
0,669	0,331	5,5	0,04	60,7	0,38	0,62	0,38	0,62
0,566	0,434	5,2	0,03	59,9	0,31	0,69	0,25	0,75

* По данным ИК-спектроскопии.

** По данным элементного анализа.

Таблица 2

Функция распределения f блоков M_1 и M_2 в сополимерах

Состав исходной смеси (мол. доли)		f_{M_1}					f_{M_2}				
		значение n в f_n									
M_1^0	M_2^0	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
0,89	0,11	0,27	0,2	0,14	0,1	0,08	0,875	0,11	0,01	0	0
0,83	0,17	0,37	0,23	0,15	0,09	0,06	0,82	0,15	0,03	0	0
0,75	0,25	0,44	0,24	0,13	0,07	0,03	0,73	0,20	0,05	0,02	0
0,67	0,33	0,59	0,24	0,10	0,04	0,02	0,65	0,23	0,08	0,03	0,01
0,57	0,43	0,69	0,22	0,07	0,02	0	0,54	0,25	0,11	0,05	0,02

Состав сополимеров, найденный двумя методами, хорошо совпадает (табл. 1), а некоторые различия в составе связаны с точностью используемых методов исследования.

Значения r_1 и r_2 , определенные методом пересекающихся прямых и Файнмана-Росса [10], по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа удовлетворительно согласуются, средние значения r_1 , r_2 соответственно равны $0,35 \pm 0,05$; $1,1 \pm 0,1$. Полученные значения r_1 и r_2 свидетельствуют о преимущественном взаимодействии радикалов БМА с «чужим» мономером, в то время как радикал ТГМ практически с одинаковой активностью реагирует с обоими мономерами. На основе определенных значений констант сополимеризации рассчитано распределение блоков БМА и ТГМ в сополимерах, полученных с различным исходным составом мономерной смеси (табл. 2).

Исходя из определенных значений r_1 и r_2 , используя уравнение Алфреда-Прайса, были рассчитаны параметры Q_2 и e_2 , соответственно равные 1,59 и 1,2. Величины Q_1 и e_1 для БМА принимали равными $Q_1=0,72$, $e_1=-0,23$ [11].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что комплексное использование двух методов исследования дает возможность корректно определить количественные характеристики сополимеризации близких по химической структуре мономеров.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
химических реактивов
и особо чистых химических веществ
Отделение Института химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
14 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, А. И. Кузнецов, С. П. Дастан, Высокомолек. соед., A18, 2747, 1976.
2. Е. И. Покровский, Высокомолек. соед., 6, 642, 1964.
3. J. K. Haken, Austral. J. Appl. Sci., 15, 243, 1964.
4. С. Б. Макарова, Е. А. Гукасова, Е. В. Егоров, С. П. Дастан, Высокомолек. соед., B19, 726, 1977.
5. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 54.
6. Р. Збинден, Инфракрасная спектроскопия высокополимеров, «Мир», 1966, стр. 210.
7. О. В. Зубкова, А. Н. Шабадаш, Ж. прикл. спектроскопии, 14, 874, 1971.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 256.
9. И. Кесслер, Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе, «Мир», 1964, стр. 136.
10. Т. Х. Алфрей, Дж. Бордер, Г. Марк, Сополимеризация, Изд-во иностр. лит., 1953.
11. L. J. Young, J. Polymer Sci., 54, 411, 1961.