

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА  
С 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНОМ И СМЕСИ ГОМОПОЛИМЕРОВ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

*Литовченко Г. Д., Бараш А. Н.*

Рассмотрены способы определения состава сополимера и смесей поликарбонитрила с поли-2-метил-5-винилпироридином по полосе валентных колебаний связей  $C\equiv N$   $2247 \text{ cm}^{-1}$  и по полосам колебаний связей  $C\equiv N$  и пироридиновых колец  $1605 \text{ cm}^{-1}$  в твердых образцах и растворах диметилсульфоксида. Относительная ошибка определений 3%.

Сополимеры на основе акрилонитрила (АН) с различными мономерами являются предметом многочисленных исследований и находят промышленное применение. Свойства сополимеров, содержащих звенья АН, и смесей ПАН с другими полимерами определяются их составом.

Химический способ определения состава сополимеров и смесей полимеров основан на определении связанныго азота по методу Кельдаля, который в ряде случаев дает большие погрешности и является достаточно трудоемким. Поэтому разработаны спектроскопические методы определения состава сополимеров АН с акриламидом и

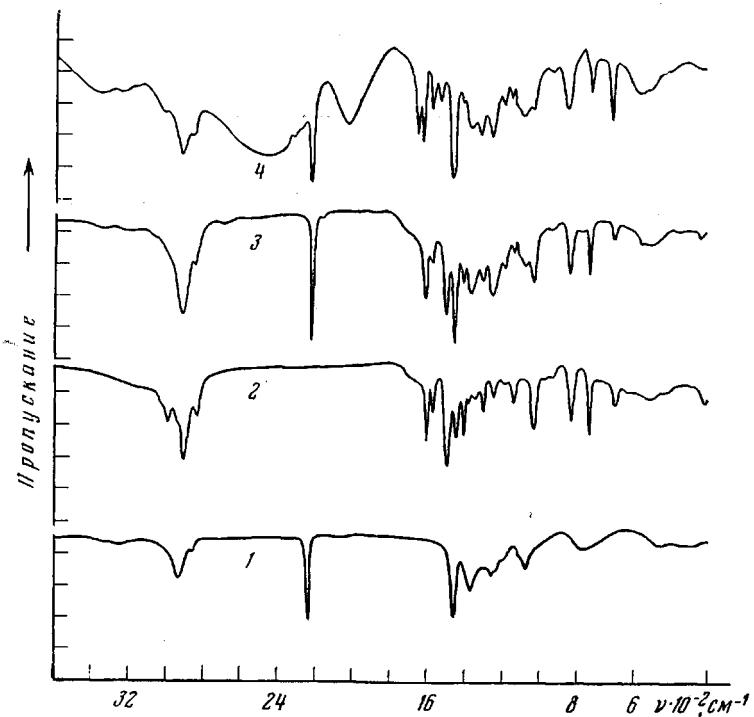


Рис. 1. ИК-спектры ПАН (1), ПМВП (2), сополимера АН — МВП состава 70: 30 вес.% в ОН-форме (3) и в Cl-форме (4)

винилиденхлоридом [1], стиролом [2], дивинилом и 2-метил-5-винилпироридином [3], винилимидазолом [4], а также смесей ПАН с гидратцеллюлозой [5].

В настоящем сообщении описаны спектроскопические способы определения составов сополимера АН с 2-метил-5-винилпироридином (МВП) и смесей ПАН с поли-2-метил-5-винилпироридином (ПМВП). Получаемые на основе сополимера и смесей полимеров волокнистые материалы обладают хемосорбционными свойствами [6].

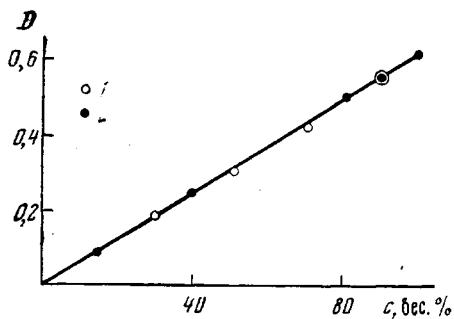


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полосы  $2247 \text{ см}^{-1}$  от содержания АН звеньев в сополимере АН — МВП (1) и ПАН в смеси ПАН — ПМВП (2)

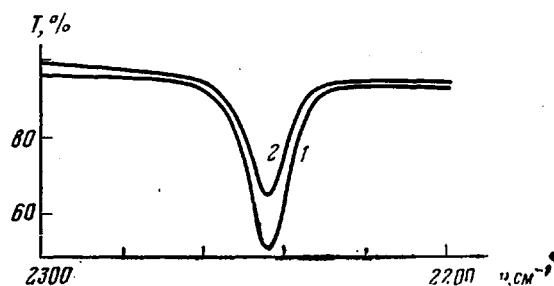


Рис. 3. ИК-спектры в области  $2200$ — $2300 \text{ см}^{-1}$  растворов в ДМСО ПАН (1) и сополимера АН — МВП состава 70 : 30 вес. % (2);  $c=55 \text{ г/л}$ ,  $l=0,0107 \text{ см}$

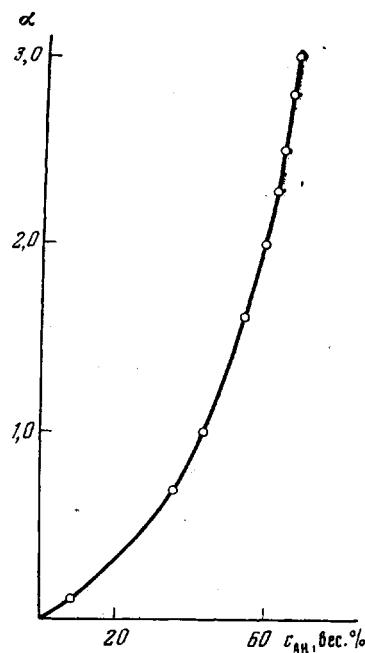


Рис. 4. Изменение величины  $\alpha=D_{2247}/D_{1605}$  от содержания АН звеньев в сополимере АН — МВП

Исследуемый сополимер может находиться в OH- и солевых формах\*, ИК-спектры которых отличаются. Так, в спектре Cl-формы отсутствуют полосы 747 и 1605  $\text{cm}^{-1}$  и появляются новые полосы с частотами 720, 1510, 1560, 1620, 1640, 2050, 2500, 3200—3500  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1, кривые 3, 4). Сравнение спектров OH-формы сополимера, ПАН и ПМВП (рис. 1, кривые 1, 2) показывает, что в спектре сополимера наблюдаются полосы поглощения, имеющиеся в спектрах гомополимеров. Наблюдаемая в спектре сополимера полоса 2247  $\text{cm}^{-1}$  относится к колебаниям связей C≡N, а полосы 747 и 1605  $\text{cm}^{-1}$  — к колебаниям пиридинового кольца [7].

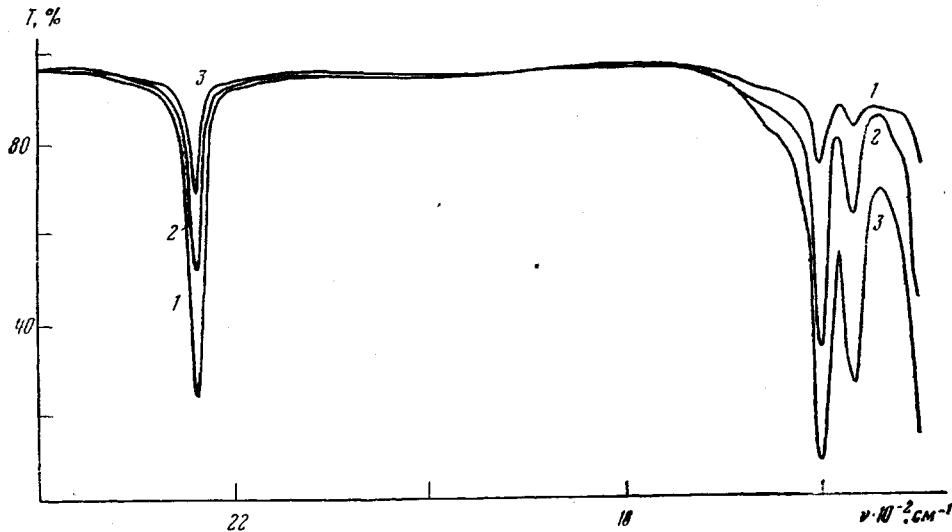


Рис. 5. ИК-спектры в области 1500—2400  $\text{cm}^{-1}$  сополимера АН — МВП составов 70 : 30 (1), 50 : 50 (2) и 8,5 : 91,5 вес.% (3)

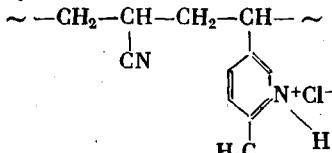
**Определение состава по полосе валентных колебаний связей C≡N.** В спектрах сополимера и смесей полимеров наблюдается резкая одиночная полоса валентного колебания связей C≡N с частотой 2247  $\text{cm}^{-1}$ . Эта полоса удобна для аналитических целей, так как положение ее в различных сополимерах на основе АН не меняется, а область спектра 2200—2400  $\text{cm}^{-1}$  свободна от наложения полос, относящихся к другим колебаниям. По интенсивности полосы 2247  $\text{cm}^{-1}$  определяют составы в образцах порошков, волокон и тканей (прессование веществ с KBr) и растворах.

На рис. 2 приведена зависимость величины оптической плотности  $D$  полосы 2247  $\text{cm}^{-1}$  от состава сополимера. На эту прямую хорошо укладываются точки, относящиеся к механической смеси гомополимеров. Градуировочные кривые строили по эталонным образцам известного состава.

Расчет состава твердых образцов можно проводить по удельному коэффициенту погашения полосы 2247  $\text{cm}^{-1}$  ПАН:  $k=D/cl$ , где  $c$  — концентрация,  $l$  — эффективная толщина слоя. Применяя технику прессования ПАН с KBr в весовом соотношении 6 : 600 ( $c=1$  вес.%) и используя пресс-форму, входящую в комплект спектрофотометра UR-20, получают таблетки диаметром 2 см и площадью  $s=3,14 \text{ cm}^2$ . По формуле  $l=m/\rho s$ , где  $m$  — вес в г,  $\rho=2,75 \text{ g/cm}^3$  — плотность KBr, находят  $l=0,0695 \text{ см}$ . При спектральной ширине щели прибора в аналитическом участке спектра 3  $\text{cm}^{-1}$  величина  $D=0,620$  (соответствует верхней точке рис. 2) и  $k=(8,9\pm 0,3) \text{ 1/вес. \% · см}$ . Содержание АН звеньев в сополимере или ПАН в смеси будет  $c_x=k_x/k$ , где  $k_x$  — удельный коэффициент погашения полосы 2247  $\text{cm}^{-1}$  сополимера или смеси полимеров неизвестных составов.

Определение состава сополимеров и смесей полимеров в растворах проводят по градуировочной кривой и по удельному коэффициенту погашения полосы 2247  $\text{cm}^{-1}$  ПАН в растворе. В наших опытах растворителем служит ДМСО. Величина  $k=$

\* Название «OH-форма» сополимера является условным, поскольку образцы высушивали до постоянного веса; Cl-форму сополимера



переводили в OH-форму обработкой 0,1 н. раствором щелочи при комнатной температуре.

$=(0,550 \pm 0,002) 1/(\varepsilon/l \cdot cm)$ . При этом анализе применяется дифференциальный способ записи спектров растворов ПАН, сополимера АН — МВП, смеси ПАН — ПМВП в ДМСО относительно чистого ДМСО (рис. 3). При использовании в качестве растворителя ДМСО, диметилформамида и диметилацетамида измерения проводят при толщинах поглащающего слоя 0,01 см и концентрациях полимера в растворе 1—10 вес. %.

**Определение состава по полосам поглощения компонентов.** В ИК-спектрах сополимера и смесей полимеров оптические плотности полос 2247 и  $1605 \text{ cm}^{-1}$  пропорциональны содержанию звеньев АН и ПАН  $c_x$  и содержанию звеньев МВП и ПМВП  $1 - c_x$  соответственно. Отношение  $\alpha = D_{2247}/D_{1605}$  нелинейно зависит от состава (рис. 4). Величина  $\alpha$  выражается через удельные коэффициенты погашения полос 2247 и  $1605 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k_{2247}$ ,  $k_{1605}$  и содержания компонентов  $c_x$ ,  $1 - c_x$ :  $\alpha = (k_{2247}/k_{1605})(c_x/1 - c_x)$ . Среднее значение  $k_{2247}/k_{1605}$ , определенное для сополимера и смесей полимеров известных составов, равно  $1,31 \pm 0,06$ . Следовательно, составы находят по измеренным величинам оптических плотностей полос 2247 и  $1605 \text{ cm}^{-1}$

$$\frac{c_x}{1 - c_x} = \frac{\alpha}{1,31}, \quad c_x = \frac{\alpha}{1,31 + \alpha} \cdot 100 \text{ вес. \%},$$

$$1 - c_x = (100 - c_x) \text{ вес. \%}$$

В этом варианте образцы готовят в виде пленок толщиной 20—40 мкм, получаемых из 5%-ных растворов сополимера или смеси полимеров в ДМСО испарением растворителя при  $70^\circ$ , или в виде таблеток с КВг. В последнем случае для удаления влаги используют пресс-форму с вакуумированием. Спектры записывают в области  $1500$ — $2400 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 5). Значения  $I_0$ , входящие в выражения оптических плотностей  $D = \lg I_0/I$  полос 2247 и  $1605 \text{ cm}^{-1}$ , измеряют в точке  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Рассмотренный прием более универсален, так как позволяет работать с твердыми образцами и растворами полимеров.

Максимальная относительная ошибка определения состава этими способами 3%. Описанные спектроскопические методы могут быть применены для определения составов сополимеров АН с 4-винилпиридином, АН с акриловой кислотой и других сополимеров на основе АН, а также смесей ПАН с различными полимерами.

Научно-производственное  
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию  
18 V 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Перепелчикова, Э. Г. Померанцева, Л. А. Царева, Г. В. Андреева, Э. О. Крац, Пласт. массы, 1972, № 8, 71.
2. Г. П. Фраткина, В. кн. Методы исследования ударопрочных полистиролов, «Химия», 1975, стр. 53.
3. Н. А. Исаакова, В. С. Фихтенгольц, В. М. Красикова, Методы исследования состава эластомеров, «Химия», 1974, стр. 25.
4. Е. И. Краснова, В. Б. Консулов, И. Б. Клименко, А. Н. Савицкая, Л. А. Вольф, Ж. прикл. химии, 49, 903, 1976.
5. Т. А. Белусова, Г. Д. Литовченко, Н. В. Михайлов, Химич. волокна, 1971, № 5, 43.
6. М. П. Зверев, Химич. волокна, 1975, № 5, 3.
7. Г. Д. Литовченко, А. Н. Бараш, М. П. Зверев, Н. Ф. Калянова, Ж. прикл. спектроскопии, 29, 68, 1978.

#### DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE COPOLYMER OF ACRYLONITRILE WITH 2-METHYL-5-VINYLPYRIDINE AND HOMOPOLYMERS MIXTURES BY IR-SPECTROSCOPY

*Litovchenko G. D., Barash A. N.*

#### Summary

The methods of the composition determination for the copolymer and mixtures of polyacrylonitrile with 2-methyl-5-vinylpyridine have been discussed basing on the valent vibrations band of C≡N bonds ( $2247 \text{ cm}^{-1}$ ) and C≡N bonds and pyridine rings ( $1605 \text{ cm}^{-1}$ ) in solid samples and dimethylsulfoxide solutions. The relative error of the determinations was equal to 3%.