

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXXI

1989

№ 9

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

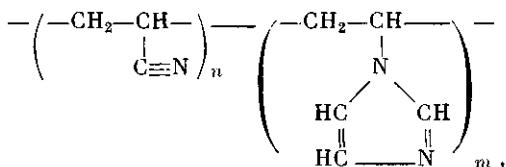
УДК 541.64:543.422.4

А. Н. Бараш, Г. Д. Литовченко, И. Ф. Калянова, М. П. Зверев

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА С ВИНИЛИМИДАЗОЛОМ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Рассмотрен способ определения состава сополимера акрилонитрила с винилимидацолом по полосам валентных колебаний связей $\text{C}\equiv\text{N}$ 2247 cm^{-1} и колебаний пятичленного цикла 667 cm^{-1} в твердых образцах.

Сополимер на основе акрилонитрила (АН) и винилимидацола (ВИМ), имеющий структурную формулу



где n и m – содержание звеньев АН и ВИМ, применяют для получения волокнистых материалов, обладающих хемосорбционными свойствами [1].

Поскольку физико-механические и химические свойства изделий из сополимера АН – ВИМ зависят от его состава, необходимо контролировать содержание звеньев АН и ВИМ в образцах.

ИК-спектроскопический метод определения состава сополимера АН – ВИМ приведен в работе [2]. В этом способе состав сополимера определяют в растворах образцов в ДМФА по поглощению нитрильных групп и используют собственное поглощение растворителя в качестве внутреннего стандарта.

В настоящем сообщении описывается спектроскопический способ определения состава сополимера АН – ВИМ по полосам поглощения, относящимся к колебаниям звеньев АН и ВИМ.

ИК-спектры в области 400–4000 cm^{-1} сополимера АН – ВИМ и гомополимеров ПАН и ПВИМ приведены на рис. 1. Отнесение полос, наблюдаемых в спектрах, приведено согласно [3]. В спектрах ПАН полосы в области 2800–2950 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям СН-связей, полосы с частотой 2247 cm^{-1} – к валентным колебаниям связей $\text{C}\equiv\text{N}$, полосы с частотами 1355 и 1450 cm^{-1} – к деформационным колебаниям СН-связей. В спектре ПВИМ полосы в области 2990–3130 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям СН-связей, полоса с частотой 1520 cm^{-1} – к колебаниям связей $\text{C}=\text{N}$, резкие полосы с частотами 620, 667 и 920 cm^{-1} – к колебаниям имидазольного цикла, ряд полос в области 1000–1430 cm^{-1} – к различным деформационным колебаниям СН-связей и колебаниям цикла. В спектре сополимера АН – ВИМ наряду с другими наблюдаются полосы поглощения 2247 и 667 cm^{-1} , из которых первая имеется в спектре ПАН, а вторая – в спектре ПВИМ. Обе полосы находятся в областях спектра, свободных от наложения полос других колебаний, поэтому они удобны для аналитических целей.

Оптические плотности полос 2247 и 667 cm^{-1} D_{2247} и D_{667} пропорциональны мольным долям звеньев АН и ВИМ в сополимере C_x и $1-C_x$ соответственно: $D_{2247}=K_{2247}C_x d$, $D_{667}=K_{667}(1-C_x)d$, где K_{2247} и K_{667} – удельные коэффициенты поглощения полос 2247 и 667 cm^{-1} , а d – толщина поглощающего слоя. Введя обозначения $\alpha=D_{2247}/D_{667}$; $\beta=K_{2247}/K_{667}$; $\gamma=C_x/(1-C_x)$, из выражений для оптических полос получаем $\alpha=\beta\gamma$.

На рис. 2 приведена зависимость отношения оптических плотностей α от величины отношения содержаний звеньев АН и ВИМ γ в сополимерах известного состава. Эта зависимость носит линейный характер с угловым коэффициентом $\beta=0,510\pm0,004$. Пользуясь графиком рис. 2, по величине отношения α для сополимера неизвестного состава определяют значение γ , по которому вычисляют содержание звеньев АН и ВИМ в сополимере.

По среднему значению β и измеренным величинам D_{2247} и D_{667} для сополимера известного состава возможен расчет концентраций C_x и $1-C_x$. Так как $\alpha=\beta\gamma=0,510\gamma$

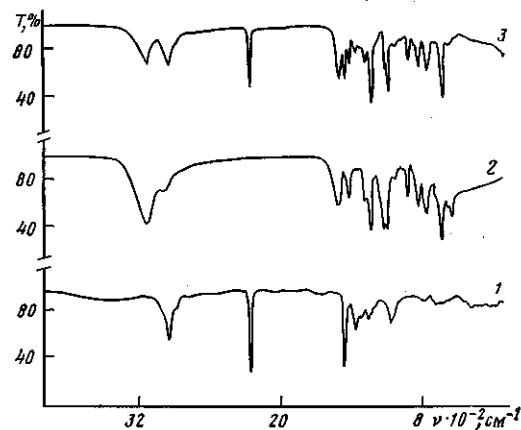


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры ПАН (1), ПВИМ (2) и сополимера АН – ВИМ состава 70,8 : 29,2 мол. % (3)

Рис. 2. Зависимость величины отношения оптических плотностей α полос 2247 и 667 cm^{-1} от величины содержаний звеньев АН и ВИМ γ для сополимеров АН – ВИМ различного состава

$$\text{или } D_{2247}/D_{667} = 0,510 \frac{C_x}{1-C_x}, \quad \text{то} \quad C_x = \frac{\alpha}{0,510 + \alpha} \cdot 100 \text{ мол. \%} \text{ и } 1 - C_x = (100 - C_x) \text{ мол. \%}.$$

При графическом и аналитическом способах определения состава сополимеров образцы могут быть приготовлены в виде пленок толщиной 20–40 мкм, получаемых из 5–10-%-ных растворов сополимера в ДМСО испарением растворителя при 70° или прессованием мелкоизмельченных волокон, а также порошков в таблетки с КВг. При работе с волокнами и порошками концентрация сополимера в КВг составляет ~1 вес. %. Для прессования используют вакуумную пресс-форму.

Спектры образцов записывают в областях 400–700 и 2000–2400 cm^{-1} . Значения I_0 , входящие в выражение оптических плотностей $D = \lg(I_0/I)$ полос 2247 и 667 cm^{-1} , вычисляют в точках 2000 и 550 cm^{-1} соответственно. Максимальная относительная оптическая ошибка определения состава сополимера АН – ВИМ спектроскопическим методом не превышает 3%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаталов Г. В. Мономеры и полимеры с азольными и азолиновыми циклами. Воронеж, 1984. 192 с.
2. Краснова Е. И., Консулов В. Б., Клименко И. Б., Савицкая А. Н., Вольф Л. А. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 4. С. 903.
3. Дехант И., Данц Р., Киммер Б., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. 471 с.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
9.12.88

A. N. Barash, G. D. Litovchenko, N. F. Kalyanova, M. P. Zverev

DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE COPOLYMER OF ACRYLONITRILE WITH VINYLIMIDAZOLE USING IR-SPECTROSCOPY METHOD

Summary

The method of determination of composition of the copolymer of acrylonitrile with vinylimidazole from the bands of valent vibrations of C≡N bonds (2247 cm^{-1}) and vibrations of the five-member cycle (67 cm^{-1}) in solid samples is described.