

УДК 541.64:543.422.547.538.141

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА С АЛЛИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

© 1996 г. Т. Г. Тюрина, Т. В. Дмитрук, В. В. Зайцева

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко

Национальной Академии наук Украины
340114 Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

Поступила в редакцию 07.11.95 г.

Методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии изучены двухкомпонентные сополимеры стирола с диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонатом и стирола с диаллилфталатом. Для определения звеньев диэтиленгликоль-бис-аллилкарбоната в сополимере использовали интегральную интенсивность полосы поглощения при 1750 см^{-1} , звеньев диаллилфталата – полосы поглощения при 1730 см^{-1} , а также оптическую плотность полосы поглощения с максимумом при 284 нм. Звенья стирола в сополимере определяли по величине оптической плотности полосы с максимумом при 269 нм. Предложенное совместное применение методов ИК- и УФ-спектроскопии позволяет определять оба компонента, входящих в сополимер, с высокой точностью. Приведены значения коэффициентов поглощения для каждого компонента.

Процесс сополимеризации стирола с рядом аллильных мономеров, например диэтиленгликоль-бис-аллилкарбонатом (ДЭАК) или диаллилфталатом (ДАФ), позволяет получать полифункциональные сополимеры, содержащие двойные связи в боковой цепи, которые являются реакционным центром для дальнейших превращений. Теоретически можно предположить, что такие сополимеры должны содержать небольшое количество звеньев аллильных сомономеров, и в связи с этим, а также с поглощением обоих компонентов в одной и той же области возникают трудности определения их состава. Очевидно поэтому при характеристике реакционной способности сомономеров при сополимеризации стирола с ДАФ предложены [1–4] несколько наборов констант сополимеризации. Данные о сополимеризации стирола с ДЭАК в литературе отсутствуют. Учитывая перспективность применения винильных сополимеров, содержащих звенья ДЭАК или ДАФ, представлялось целесообразным выявить наиболее приемлемые условия анализа указанных сополимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стирол, ДЭАК и ДАФ очищали высоковакуумной перегонкой при 0.27 кПа и температуре 318, 439 и 416 К соответственно. Содержание основного вещества было не ниже 99.87 мас. %. Сополимеризацию проводили в массе при 333 К (система стирол–ДЭАК) и 348 К (стирол–ДАФ) в присутствии 0.01 моля пероксида бензоила на 1 моль смеси мономеров до конверсии ~5–7 мас. %. Сополимеры очищали высаживанием изопропи-

ловым спиртом из ~1%-ного раствора в хлороформе. Процесс растворения–высаживания повторяли дважды.

Коэффициенты поглощения находили по измерениям серий искусственных смесей соответствующих полимеров с содержанием калибруемого компонента в пределах 5–95 мол. %. Из смесей полимеров и полученных сополимеров готовили растворы в хлороформе [5] или ТГФ. Растворители очищали по стандартным методикам.

ИК- и УФ-спектры записывали на спектрофотометрах UR-20 и "Specord UV-VIS" в областях $1900\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ и 240–320 нм соответственно. Для количественного анализа использовали в ИК-области полосу поглощения валентных колебаний сложноэфирного карбонила при 1750 (ДЭАК) и 1730 см^{-1} (ДАФ), а в УФ-области – полосы с максимумом при 269 (стирол) и 284 нм (ДАФ), соответствующие локальному возбуждению фенильного ядра. Вид УФ-спектров исследованных (ко)полимеров показан на рис. 1.

ПМР-спектры сополимеров записывали на приборе "GEMINI-200" при 303 К, используя тетраметилсилан в качестве внутреннего стандарта и дейтерохлороформ как растворитель. Отнесение сигналов для ДЭАК и его гомополимера выполняли в соответствии с данными работы [6]. Состав сополимеров определяли по интегральной интенсивности фенильных протонов в области 7.57–6.14 м. д. и эфирных метиновых протонов ДЭАК, вошедшего в сополимер, при 4.74–3.87 м. д.

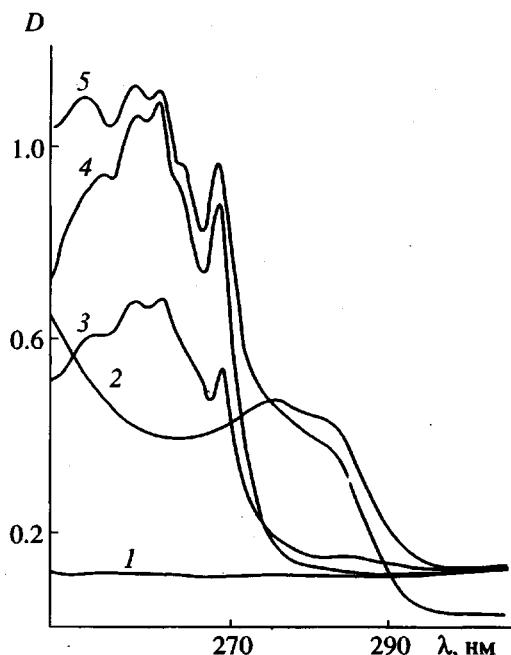


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов (ко)полимеров в хлороформе (1, 2, 4) и ТГФ (3, 5): 1 – ПДЭАК (4.94 г/л), 2 – ПДАФ (0.60 г/л), 3 – сополимер стирола с ДЭАК (0.50 г/л), 4 – полистирол (0.48 г/л), 5 – сополимер стирола с ДАФ (0.44 г/л). Содержание стирола в исходной смеси 50 (4) и 40 мол. % (5).

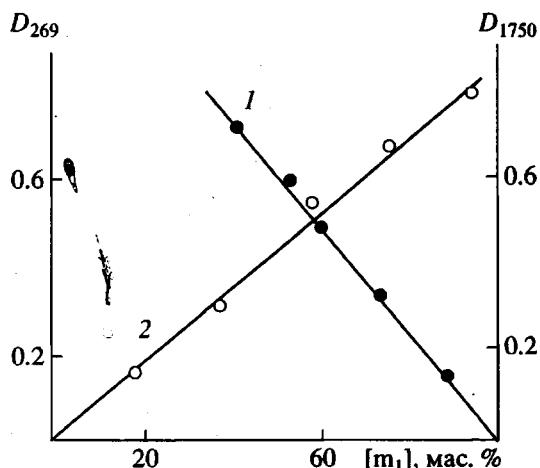


Рис. 2. Градуировочный график зависимости оптической плотности D полос поглощения звеньев ДЭАК (1) при 1750 см^{-1} и стирола (2) при 269 нм от состава сополимера стирола $[m_1]$ с ДЭАК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение ИК-спектров калибровочных смесей гомополимеров и сополимеров показывает, что положение пика полосы $\nu_{C=O}$ практически не зависит от соотношения компонентов, а ееширина для ПДЭАК или ПДАФ совпадает с таковой сополимера с соответствующим содержанием

звеньев аллильного компонента. Это подтверждает правомерность использования полученных калибровочных коэффициентов для анализа сополимеров и служит косвенным свидетельством отсутствия блоков звеньев аллильных мономеров в составе сополимера.

Зависимость оптической плотности исследованных полос поглощения в ИК- и УФ-спектрах от концентрации соответствующих соединений подчиняется закону Ламберта–Бугера–Бера. По результатам калибровочных измерений, обработанных по методу наименьших квадратов, рассчитаны коэффициенты поглощения. При использовании ИК-спектров они составили в хлороформе 794.8 ± 14.17 и 647.0 ± 51.02 моль/л см соответственно для звеньев ДЭАК и ДАФ или 601.3 ± 11.08 моль/л см для ДАФ и ТГФ. В случае применения УФ-спектроскопии полученные при максимуме полосы 269 нм коэффициенты поглощения равны соответственно для звеньев стирола в хлороформе и ТГФ 172.6 ± 3.0 и 176.0 ± 2.7 моль/л см. Поправочные коэффициенты для ДАФ, найденные в ТГФ, составляют 940.0 ± 13.8 и 932.0 ± 13.3 моль/л см при максимуме полос поглощения 269 и 284 нм.

Совместное применение методов ИК- и УФ-спектроскопии для определения состава указанных сополимеров обусловлено перекрыванием соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах. Так, в случае сополимеров стирола с ДЭАК наблюдается 50-кратное превышение коэффициента поглощения звеньев ДЭАК по отношению к звеньям стирола в области 1750 и 1610 см^{-1} . Поэтому одновременное определение обоих компонентов в сополимере невозможно. Кроме того, наличие двойных связей в звеньях аллильного полимера вносит соответствующие погрешности в определение величины интегральной интенсивности слабого поглощения звеньев стирола при 1610 см^{-1} , обусловленного валентными колебаниями двойных связей ароматического кольца. В то же время молекула ДЭАК, в которой отсутствует необходимая для хромофора цепь сопряжения, не имеет в области 240 – 320 нм индивидуальных полос поглощения и в диапазоне исследуемых концентраций УФ-спектр раствора ПДЭАК записывается на уровне фона, а спектр сополимера стирола с ДЭАК соответствует виду спектра полистирола (рис. 1).

В силу этих обстоятельств мы предлагаем определять содержание стирола в указанном сополимере по УФ-спектру его раствора, приготовленного обычно восьми-десятикратным разбавлением раствора, применяемого для измерений методом ИК-спектроскопии. Полученные таким образом результаты представлены на рис. 2 в виде зависимости оптической плотности при 1750 см^{-1} и 269 нм от состава сополимера. Следовательно, содержание обоих компонентов в сополимере

Результаты определения состава сополимеров стирола (m_1) с ДЭАК (m_2) методами УФ-, ИК- и ПМР-спектроскопии

[ДЭАК], мол. %	Состав сополимера (мол. %) по данным спектроскопии					
	УФ		ИК		ПМР	
	[m_1]	[m_2]	[m_1]	[m_2]	[m_1]	[m_2]
20	90.1	9.1	89.5	10.5	89.9	10.1
30	87.7	12.3	86.8	13.2	87.6	12.4
40	83.8	16.2	83.0	17.0	86.7	13.3
50	74.6	25.4	80.0	20.0	74.6	25.4
60	68.4	31.6	70.4	29.6	—	—
70	58.3	41.7	58.5	41.9	59.9	40.1
80	42.5	57.5	45.4	54.6	—	—

стирола с ДЭАК определяется при использовании найденных коэффициентов поглощения или непосредственно по прямым рис. 2. Правомерность предложенного подхода экспериментального определения состава показана на примере изучения ряда сополимеров (таблица), полученных при различном соотношении стирола и ДЭАК в исходной смеси мономеров.

Сопоставление данных определения состава сополимеров стирола с ДЭАК тремя независимыми методами (ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии) показывает их хорошее соответствие, что свидетельствует о приемлемой погрешности спектральных измерений.

При анализе сополимеров стирола с ДАФ методом ИК-спектроскопии возникают такие же проблемы, как указано выше. Поэтому для определения их состава мы предлагаем метод УФ-спектроскопии. В УФ-спектрах этого сополимера имеются свободные от наложения полосы поглощения с максимумом при 275 и 284 нм, характерные для ПДАФ (рис. 1). Поскольку оба гомополимера поглощают при 269 нм, хотя и с различной

интенсивностью (коэффициент экстинции при λ_{269} равен 176 и 940 моль/л см соответственно для полистирола и ПДАФ), для определения их в сополимере поступают следующим образом. Первоначально проводят измерения количества звеньев ДАФ в сополимере по величине оптической плотности D при 284 нм или методом ИК-спектроскопии при 1730 cm^{-1} . Затем рассчитывают содержание звеньев стирола в сополимере по оптической плотности полосы поглощения с максимумом при 269 нм, внося поправку на поглощение в этой области звеньев ДАФ. Сопоставить результаты ИК- и УФ-спектроскопии можно на примере сополимера стирола с ДАФ, полученном при эквимольном соотношении мономеров в исходной смеси.

Метод	ИК	УФ	Расчет
Звенья стирола, мол. %	94.9	94.5	93.7
Звенья ДАФ, мол. %	5.1	5.5	6.3

Таким образом, в результате предложенного совместного применения ИК- и УФ-спектроскопии удачно решается проблема определения обоих компонентов, входящих в состав сополимеров стирола с такими аллильными мономерами, как ДАФ и ДЭАК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matsumoto A., Oiwa M. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Soc. 1967. V. 70. № 3. P. 360.
2. Matsumoto A., Ceda C., Harada Z., Oiwa M. // J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Soc. 1967. V. 70. № 6. P. 1007.
3. Greenley R.Z. // J. Macromol. Sci., Chem. 1980. V. 14. № 4. P. 427.
4. Bledzki A. // Angew. Macromol. Chem. 1981. B. 96. S. 141.
5. Зайцев Ю.С., Зайцева В.В., Андреев А.П., Потомская Т.В. // Пласт. массы. 1976. № 10. С. 53.
6. Бойко Н.Н. Дис. ... канд. хим. наук. Донецк: Ин-т физико-органической и углехимии АН УССР, 1991.

Spectroscopic Methods for Studying the Composition of Styrene Copolymers with Allylic Monomers

T. G. Tyurina, T. V. Dmitruk, and V. V. Zaitseva

Institute of Physicoorganic and Coal Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
ul. R. Lyuksemburg 70, Donetsk, 340114 Ukraine

Abstract—UV, IR, and ^1H NMR spectroscopies were used to study binary copolymers of styrene with diethyleneglycol-*bis*-allyl carbonate and diallyl phthalate. The contents of the units of diethyleneglycol-*bis*-allyl carbonate and diallyl phthalate in the copolymer were determined from integrated intensity of the absorption band at 1750 cm^{-1} , integrated intensity of the absorption band at 1730 cm^{-1} and the intensity of the absorption band at 284 nm, respectively. The content of styrene in the copolymer was assessed from the absorbance for the absorption band at 269 nm. The proposed combination of IR and UV spectroscopies permits the high-precision determination of both components of the copolymer. The molar absorption coefficients for all components are reported.