

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СО СТИРОЛОМ ПО СПЕКТРАМ ПМР
ИХ РАСТВОРОВ**

**Л. Б. Стrogанов, Н. А. Платэ, В. П. Зубов,
С. Ю. Федорова, Ю. А. Стреленко**

В работе проведен сравнительный анализ существующих подходов к количественному изучению микроструктуры сополимеров метилметакрилата со стиролом по спектрам ПМР их растворов, а также предложена новая методика, основанная на моделировании связи между интегральными интенсивностями сигналов метоксильных протонов. Сделана попытка применить алгоритмы минимизации для расчета параметров микроструктуры этих сополимеров по спектру фенильных протонов.

Исследования по стереохимии роста цепи в условиях полимеризации увенчались в последние годы серьезными успехами. При этом важную роль сыграл метод анализа стереоизомерии полимерной цепи по спектрам ПМР высокого разрешения. Логическим продолжением этих работ должны были бы стать исследования стереорегулирования при совместной полимеризации, однако в случае сополимеров применение ЯМР для анализа стереоизомерии встречается с серьезными трудностями.

Во-первых, расщепление спектральных линий, происходящее как за счет чередования химически различных звеньев, так и за счет различия конфигураций асимметрических атомов углерода, приводит к возникновению плохо разрешенных спектров, составленных из большого числа близких компонентов. Количественный анализ таких спектров традиционным методом (измерением площадей сигналов), как правило, провести не удается.

Во-вторых, даже в тех случаях, когда удается провести количественный анализ спектров, можно строить лишь более или менее правдоподобные предположения об отнесении спектральных линий к различным фрагментам цепи сополимера. Это связано с тем, что на сегодняшний день отсутствуют какие-либо строгие способы обоснования отнесения линий в спектрах сополимеров.

В-третьих, численные значения площадей сигналов зависят одновременно как от микроблочности цепи, так и от ее стереоизомерии. Поэтому выделение информации, относящейся к одному из этих двух типов нарушения регулярности, требует развития специальных методов обработки экспериментальных данных.

Цель данной работы — усовершенствование методов обработки экспериментальных данных, направленное на получение из данных ЯМР-спектроскопии информации о стереоизомерии (процесс стереорегулирования) и о микроблочности цепи (процесс роста) для сополимеров метилметакрилата (М) со стиролом (С) и анализ микроструктуры этих сополимеров, полученных в различных условиях.

ПМР-спектры сополимеров метилметакрилата со стиролом. Отнесение линий в спектрах ясно из рис. 1 и основано на работах Бови [1, 2], Харвуда и Ритчи [3], Ито и Ямашита [4, 5], Дженкинса и Райнера [6]. Расщепление сигнала метоксильных протонов на три полосы 1, 2 и 3 возникает из-за различий химических сдвигов триад с центральным метилметакрилатным звеном [3]. Эти различия связаны как с типом соседей (М или С), так и с их относительной конфигурацией и, следовательно, нормированные интегральные интенсивности трех полос поглощения метоксильных протонов P_1, P_2, P_3 содержат информацию о микроструктуре цепи.

Нормированные интегральные интенсивности P_i [3] получают делением площадей сигналов A_i на общую площадь, соответствующую метоксильным протонам A_{OCH_3} , рассчитанную с использованием данных о составе сополимера

$$A_{\text{OCH}_3} = \frac{3}{8} / 1 - (\text{C})/\Sigma A_i \quad (1)$$

$$(\text{C}) = \frac{8}{5} \cdot \frac{A_\Phi}{\Sigma A_i} \quad (2)$$

$$P_i = A_i / A_{\text{OCH}_3}, \quad (3)$$

здесь ΣA_i — суммарная площадь всех линий спектра, A_Φ — площадь фенильного сигнала, (C) — доля стирола в сополимере, A_3 — площадь, недоступная непосредственному измерению из-за наложения сигнала метиновых протонов, рассчитывается согласно (4)

$$A_3 = A_{\text{OCH}_3} - A_1 - A_2 \quad (4)$$

Методы Харвуда — Ритчи и Ито — Ямашита. В литературе описано два метода обработки экспериментальных данных с целью определения характеристик микроструктуры этих сополимеров. Идея обоих методов заключается в получении зависимости интегральных интенсивностей P_1, P_2, P_3 от состава исходной смеси мономеров

$X = [C]/[M]$. При этом уравнения преобразуются так, что изучаемые параметры входят в них линейно и, следовательно, могут быть легко оценены.

Для расчета интегральных интенсивностей спектральных линий необходимо сделать ряд предположений.

1. Выбрать математическую модель процесса роста цепи, позволяющую рассчитать концентрации триад с центральным метилметакрилатным звеном (МММ, MMC и СМС).

2. Выбрать модель процесса стереорегулирования для расчета концентраций различных стереоизомеров триад МММ, MMC и СМС.

3. Сделать какие-либо предположения об отнесении спектральных линий 1, 2 и 3 различным стереоизомерам триад МММ, MMC и СМС для того, чтобы перейти от концентраций стереоизомеров триад МММ, MMC, СМС к нормированным интегральным интенсивностям ПМР-сигналов.

В качестве модели процесса роста в обоих методах используется цепь Маркова с двумя вероятностями перехода $P_{M/C}$ и $P_{C/M}$ (концевая модель)

$$(МММ) = (M)(1 - P_{M/C})^2; \quad (MMC) = 2(M)P_{M/C}(1 - P_{M/C}) \\ (CMC) = (C)P_{C/M}P_{M/C} = (M)P_{M/C}P_{C/M} = (C)P_{C/M}^2 \quad (5)$$

Здесь (МММ), (MMC) и (CMC) – концентрации соответствующих триад.

Для получения зависимостей P_i от состава смеси мономеров X авторы обеих методик дополнительно постулируют связь вероятностей присоединения $P_{M/C}$ и $P_{C/M}$ с X в таком виде, в каком она справедлива для гомогенного процесса, протекающего по радикальному механизму при низкой конверсии

$$P_{M/C} = \frac{k_{M/C}[C]}{k_{M/C}[C] + k_{M/M}[M]} = \frac{1}{1 + r_M/X}; \quad r_M = \frac{k_{M/M}}{k_{M/C}}, \quad (6) \\ P_{C/M} = \frac{k_{C/M}[M]}{k_{C/M}[M] + k_{C/C}[C]} = \frac{1}{1 + r_C X}; \quad r_C = \frac{k_{C/C}}{k_{C/M}} \\ X = \frac{[C]}{[M]}$$

Харвуд и Ритчи [3] предполагают, кроме того, что сигналы стереоизомеров триад MMC и CMC входят в каждую из полос 1, 2 и 3, а все сигналы стереоизомеров триады МММ принадлежат полосе 1 спектра метоксильных протонов. При таком отнесении линий, не уточняя специальную модель процесса стереорегулирования, можно выразить следующим образом нормированные интегральные интенсивности сигналов 1, 2 и 3:

$$P_1 = y_1(CMC) + z_1(CMM) + (МММ) \\ P_2 = y_2(CMC) + z_2(CMM) \\ P_3 = y_3(CMC) + z_3(CMM) \quad (7)$$

Здесь y_i и z_i – вклады в площадь сигнала с номером i триад CMC и СММ. Расчет (МММ), (MMC) и (CMC) по уравнениям (5) и (6) с независимо определенными константами сополимеризации и переписывание (7) в спрямляющих координатах $\frac{P_1 - (МММ)}{(CMC)} - \frac{(CMM)}{(CMC)}$; $\frac{P_2}{(CMC)} - \frac{(CMM)}{(CMC)}$; $\frac{P_3}{(CMC)} - \frac{(CMM)}{(CMC)}$ ($i = 2, 3$) дает возможность получить оценки величин y графически

$$\frac{P_1 - (МММ)}{(CMC)} = y_1 + z_1 \frac{(CMM)}{(CMC)} \quad (8a)$$

$$\frac{P_2}{(CMC)} = y_2 + z_2 \frac{(CMM)}{(CMC)} \quad (8b)$$

$$\frac{P_3}{(CMC)} = y_3 + z_3 \frac{(CMM)}{(CMC)} \quad (8b)$$

Рис. 2 дает представление об этом методе обработки экспериментальных данных. Близость нулю z_3 свидетельствует о том, что сигналы триады СММ принадлежат лишь полосам 1 и 2 и не дают вклада в полосу 3 метоксипротонного спектра. Константы y_i , z_i отражают особенности стереохимии изучаемой серии сополимеров. Несомненным достоинством этого подхода является чрезвычайная убедительность и простота предположений об отнесении линий, однако константы y_i , z_i слишком опосредованы связаны с параметрами модели процесса стереорегулирования.

Ито и Ямашита [4] предлагают вариант детального отнесения линий стереоизомеров триад МММ, MMC, СМС, основанный на идеи о сдвиге сигналов в сильное поле при увеличении содержания в триаде смешанных созиотактических диад CM или MC (рис. 1). Вводя бернульевский механизм стереорегулирования в смешанных по-

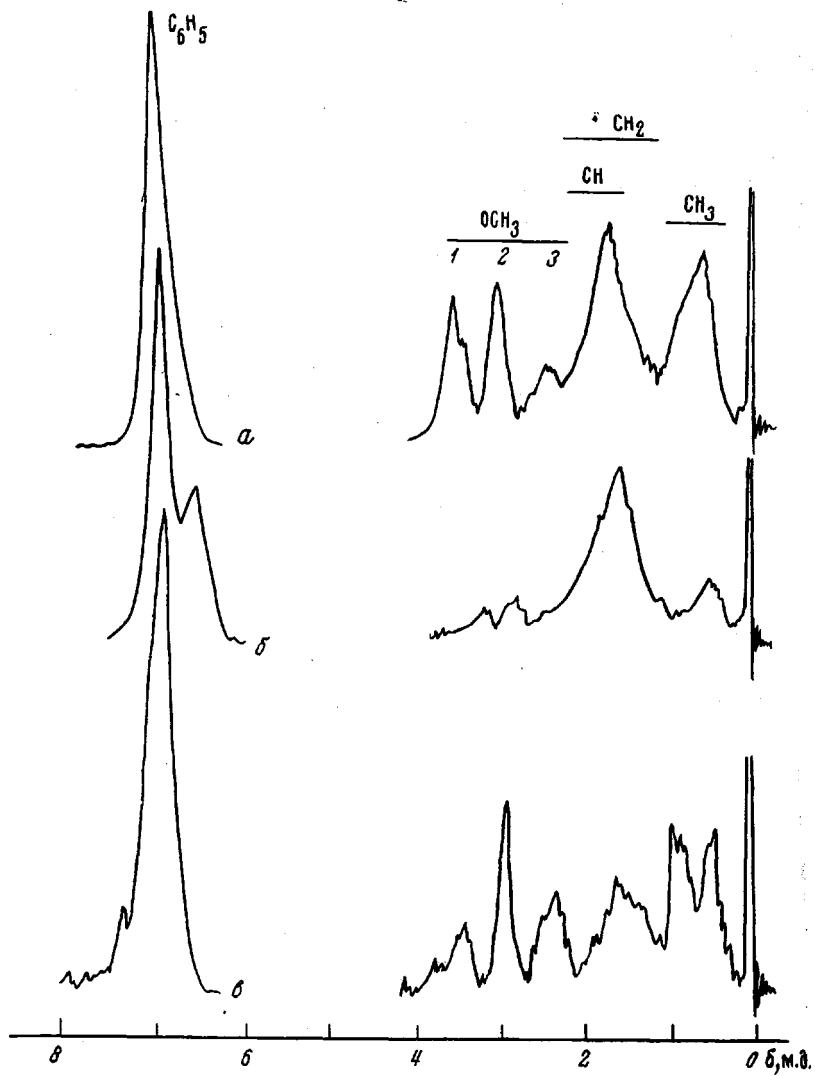


Рис. 1. Спектры ПМР радикальных сополимеров метилметакрилата со стиролом (CCl_4 , 60 MHz , 60°)
 $[\text{C}]/[\text{M}] = 1$ (α) и 9 (β); сополимер получен в присутствии диэтилалюминийхлорида (γ);
 $1 - \frac{\text{MMM}}{\text{MM}} \frac{\text{MM}}{\text{M}} \frac{\text{M}}{\text{M}} \frac{\text{MM}}{\text{C}} \frac{\text{M}}{\text{MC}} \frac{\text{M}}{\text{GC}} ; 2 - \frac{\text{MMC}}{\text{CM}} \frac{\text{CM}}{\text{C}} \frac{\text{MC}}{\text{M}} ; 3 - \frac{\text{CMC}}{\text{C}}$

следовательностях с вероятностью σ соизотактического присоединения M к C и C к M . Ито и Ямашита приходят к выражениям (9) для интегральных интенсивностей P_i :

$$\begin{aligned} P_1 &= (1-\sigma)^2(\text{CMC}) + (1-\sigma)(\text{MMC}) + (\text{MMM}) \\ P_2 &= 2\sigma(1-\sigma)(\text{CMC}) + \sigma(\text{MMC}) \\ P_3 &= \sigma^2(\text{CMC}) \end{aligned} \quad (9)$$

Совместное решение уравнений (5), (6), (9) приводит к выражениям (10), линейным относительно $1/X$. Параметры r_M и σ определяются из наклона и величины отрезка, отсекаемого на оси ординат, соответствующей прямой (рис. 2).

$$4P_1P_3 = P_2^2 \quad (10a)$$

$$(1 - \sqrt{P_1})^{-1} = \frac{1}{\sigma} + \frac{r_M}{\sigma} \frac{1}{X} \quad (10b)$$

$$1 + 2P_1/P_2 = \frac{1}{\sigma} + \frac{r_M}{\sigma} \frac{1}{X} \quad (10c)$$

Подход Ито и Ямашита дает вполне удовлетворительные результаты. Экспериментальные зависимости действительно линейны, а оценки констант сополимеризации близки к величинам, полученным химическими методами. Ито и Ямашита провели большую работу по изучению систем с аналогичными спектрами ПМР, и во всех случаях метод «работал» вполне удовлетворительно [5, 7]. К сожалению, единственным подтверждением правильности отнесения линий является разумность получаемых оценок r_m и σ .

Общим недостатком обоих методов является введение ряда не всегда корректных предположений (5), (6) о процессе роста цепи. При исследовании радикальных сополимеров выполнение соотношений (5), (6) не вызывает сомнений. Однако для химии большой интерес представляют процессы, протекающие в присутствии различных модификаторов, подчас в гетерогенных условиях.

Ясно, что в этих случаях постулирование соотношений (6) может привести к совершенно неверным результатам. Кроме того, наличие в уравнениях, связывающих P_i с параметрами процесса стереорегулирования, величин r_m , r_c , (C) , определяемых с низкой точностью, значительно снижает точность оценки этих параметров.

Методика авторов. Предлагаемый нами подход к интерпретации экспериментальных данных позволяет отказаться от постулирования соотношений (6) и исключить из конечных уравнений, по крайней мере, часть переменных, характеризующих процесс роста. Моделированию в этом случае подвергается связь между величинами P_1 , P_2 , P_3 , а математическая модель процесса роста (5) используется для получения соотношений между величинами (МММ), (MMC), (CMC). Пусть, как и в работе Ито и Ямашита, процесс роста описывается цепью Маркова с двумя вероятностями перехода, а механизм стереорегулирования в смешанных последовательностях — процессом Бернулли с параметром σ . Не делая дополнительных предположений о зависимости $P_{M/C}$ от состава смеси мономеров, из (5), (9) получаем

$$P_1 = (1 - \sigma P_{M/C})^2 = (1 - t)^2 \quad (11)$$

$$P_2 = 2\sigma P_{M/C}(1 - \sigma P_{M/C}) = 2t(1 - t)$$

$$P_3 = (\sigma P_{M/C})^2 = t^2$$

Исключение $t = P_{M/C}$ дает (12).

$$P_2 = 2\sqrt{P_3}(1 - \sqrt{P_3}); \quad P_2 = 2\sqrt{P_1}(1 - \sqrt{P_1}) \quad (12)$$

При сравнении (12) с экспериментом возникает ряд неудобств, связанных с тем, что, кроме уравнений (12), существует молчаливо подразумеваемая связь (13), вытекающая из условий нормировки (3), (4).

$$P_1 + P_2 + P_3 = 1 \quad (13)$$

Ясно, что интересующие нас точки лежат в плоскости (13), а уравнение связи между P_1 , P_2 , P_3 удобно записать в прямоугольных координатах u и v на плоскости (13) (рис. 3). Уравнения перехода от P_1 , P_2 , P_3 к u и v получаются из простого геометрического рассмотрения

$$u = \sqrt{3}v/2P_2; \quad v = 1/2(P_2 + 2P_3) = 1/2(1 + P_3 - P_1) \quad (14)$$

Замена переменных в (11) согласно (14) дает

$$u = \sqrt{3}t(1-t); \quad v = t; \quad u = \sqrt{3}v(1-v) \quad (15)$$

Таким образом, сделанным выше предположениям в прямоугольных координатах u и v треугольной диаграммы P_1 , P_2 , P_3 соответствует парабола (15) (рис. 4).

Характерной чертой предлагаемой методики является то, что она пригодна для любых сополимеров, триадный состав которых описывается уравнениями (5), где $P_{M/C}$ — произвольный параметр. Поэтому использование такого подхода делает разумным попытки анализа более сложных моделей стереорегулирования. В частности, мы получили уравнения связи между P_1 , P_2 , P_3 в координатах u и v для простейшей марковской модели стереорегулирования и отнесения линий Ито и Ямашита.

Пусть, как и прежде, рост цепи описывается цепью Маркова с двумя вероятностями перехода $P_{M/C} = P$ и $P_{C/M}$ (5), пусть, кроме того, вероятности фиксации различных конфигураций при образовании смешанных диад МС и СМ зависят лишь от того, каким звеном оканчивается растиущий макрорадикал М или С. Введем две независимые вероятности соизотактического присоединения: σ_1 — присоединение стирола к цепи, оканчивающейся звеном метилметакрилата, и σ_2 — метилметакрилата к цепи, оканчивающейся звеном стирола. Соответствующие вероятности соследиотактического присоединения будут $(1 - \sigma_1)$ и $(1 - \sigma_2)$. Кроме того, введем обозначения δ_u и δ_v для вероятностей изо- и синдиотактического присоединения звена метилметакрилата к макрорадикалу, оканчивающемуся метилметакрилатным звеном. В этих обозначениях вероятности найти в готовой цепи различные конфигурации триад MMC и CMC, относящиеся к сигналам 1, 2 и 3, описываются выражениями (16)

$$\begin{aligned}
 (MMM) &= (M)(1-P)^2; \left(\frac{MM}{C}\right) + \left(\frac{C}{M-M}\right) = (M)P(1-P)(1-\sigma_1)(\delta_u + \delta_c) = \\
 &= (M)P(1-P)(1-\sigma_1); \left(\frac{M}{C-C}\right) = (M)P^2(1-\sigma_2)(1-\sigma_1) \\
 \left(\frac{CM}{C-M}\right) + \left(\frac{MM}{C}\right) &= (M)P(1-P)(1-\sigma_2)(\delta_u + \delta_c) = (M)P(1-P)(1-\sigma_2)
 \end{aligned}$$

Сигнал 1

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{MMC}{M}\right) + \left(\frac{MC}{M}\right) &= (M)P(1-P)\sigma_1(\delta_u + \delta_c) = (M)P(1-P)\sigma_1 \quad (16) \\
 \left(\frac{CM}{M}\right) + \left(\frac{CMM}{M}\right) &= (M)P(1-P)\sigma_2(\delta_u + \delta_c) = (M)P(1-P)\sigma_2 \\
 \left(\frac{CM}{C}\right) &= (M)P^2\sigma_2(1-\sigma_1); \left(\frac{MC}{C}\right) = (M)P^2(1-\sigma_2)\sigma_1
 \end{aligned}$$

Сигнал 2

$$(CMC) = (M)P^2\sigma_1\sigma_2$$

Сигнал 3

Суммируя отдельные составляющие сигналов 1, 2 и 3 и нормируя полученные выражения на долю метилметакрилата в сополимере (M), после алгебраических преобразований получаем (17)

$$\begin{aligned}
 P_1 &= P^2\sigma_1\sigma_2 - P(\sigma_1 + \sigma_2) + 1 \\
 P_2 &= -2P^2\sigma_1\sigma_2 + P(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (17) \\
 P_3 &= P^2\sigma_1\sigma_2
 \end{aligned}$$

Переходя описанным выше способом к координатам u и v , получаем (18а) и (18б).

$$u = \sqrt{3}/2[-2P^2\sigma_1\sigma_2 + P(\sigma_1 + \sigma_2)]; \quad v = (\sigma_1 + \sigma_2)P/2 \quad (18a)$$

$$u = \sqrt{3}v[1 - 4\sigma_1\sigma_2v/(\sigma_1 + \sigma_2)^2] \quad (18b)$$

На треугольной диаграмме уравнению (18б) соответствует семейство парабол (рис. 5), а параметр $\frac{4\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2}$, представляющий собой квадрат отношения геометрического σ_1 и σ_2 к их среднему арифметическому, легко может быть найден из экспериментальных данных одним из вариантов метода наименьших квадратов.

Алгоритм СОПОЛ 2. Выше уже отмечалось, что экспериментальная точность определения площадей сигналов, а следовательно, точность оценки параметров микроструктуры – низка. С целью повышения точности оценки этих параметров, а также для количественного учета возникающих погрешностей нами был разработан алгоритм СОПОЛ 2.

Центральным блоком программы является процедура СМІ, проводящая наилучшую (в смысле наименьших квадратов) плоскость через серию точек в трехмерном пространстве. Процедура рассчитывает также дисперсии параметров плоскости и суммарную квадратичную невязку, используемую в качестве корреляционного параметра.

Внешний блок программы построен следующим образом.

1. Вводится необходимая информация об исследуемой серии сополимеров: площади фенильных сигналов, суммарные площади всех сигналов спектра, площади метоксильных сигналов 1, 2 и 3 доли стирола в исходной смеси мономеров. Для точного вычисления площадей отдельных сигналов используется алгоритм СИМПСОН [8], проводящий численное интегрирование функции формы линии методом Симпсона с автоматическим уменьшением шага до получения заданной точности. Спектры ПМР для этой программы представляются в виде последовательности ординат с постоянным шагом по оси абсцисс. Значения функции в точках, получаемых при дроблении шага, вычисляются линейной интерполяцией.

2. Согласно (1) – (4) рассчитываются составы сополимеров и нормированные интегральные интенсивности метоксильных сигналов P_1, P_2, P_3 .

3. По уравнению (13) осуществляется переход от P_1, P_2, P_3 к прямоугольным координатам u и v треугольной диаграммы P_1, P_2, P_3 .

4. Процедура СМІ применяется к уравнениям Ито и Ямашита (10б), (10в) для расчета оценок r_m , σ и их дисперсий.

5. Далее следует блок расчета констант сополимеризации. Константы рассчитываются двумя вариантами метода Файнемана – Росса [9, 10], а также по симметричному уравнению, предложенному в [10]. Результатом работы блока являются три пары констант r_m, r_c , их дисперсии Δr_m и Δr_c и корреляционные параметры.

6. Следующий блок программы осуществляет обработку данных по способу Харвуда и Ритчи. Для каждой из трех прямых (8) рассчитываются оценки коэффициентов y_i, z_i и их дисперсии. Так как численные значения y_i, z_i зависят от константы

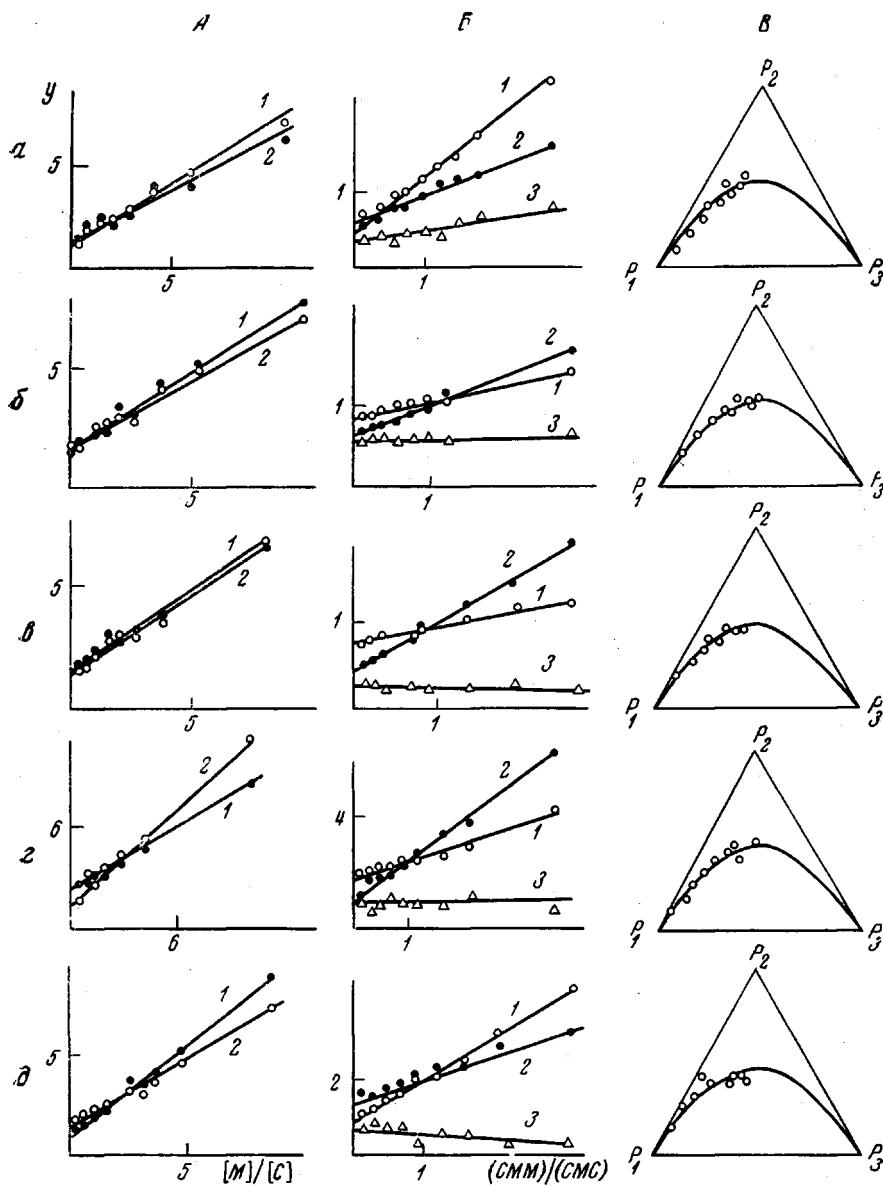


Рис. 2. Анализ микроструктуры свободно-радикальных сополимеров ($\alpha-\delta$) и сополимеров, полученных в присутствии КО ($e-u$)

А — способ Ито, Ямашита (уравнение (10)): $y = (1 - \sqrt{P_1})^{-1}$ (1) и $1 + 2P_1/P_2$ (2); **Б** — способ Харвуда, Ритчи (уравнение (8)):

$$P_1 = \frac{(MM)}{(CMC)}$$

В — способ авторов (уравнение (15)). Растворитель CHCl_3 , ($\alpha - e$) и CCl_4 , ($e - \delta$) температура 65 (a), 10 (b), -35 (e), 55 (e), 0 (δ), 15 ($e - \delta$) и 20° (u), $[\text{KO}]/[\text{M}] = 0,55$ (e), 0,25 (ec), 0,1 (δ) и 0,55 (u)

сополимеризации gm , то весь этот блок работает трижды, беря последовательно gm , рассчитанные различными способами.

Программа написана на языке АЛГОЛ 60 для трансляторов ТА-1М (БЭСМ-4) и БЭСМ-АЛГОЛ (БЭСМ-6). Время обработки программой серии из 10 сополимеров — порядка 5 мин. на машине БЭСМ-4.

Получаемая с помощью описанной программы информация является на сегодняшний день «информацией максимум» для экспериментов по измерению площадей сигналов в спектрах ПМР этих сополимеров. Кроме решения основной задачи — анализа микроструктуры серии сополимеров, — исследователь получает богатый материал для сравнения и анализа различных методов обработки экспериментальных данных в этой области. Последнее соображение важно в связи с тем, что справедли-

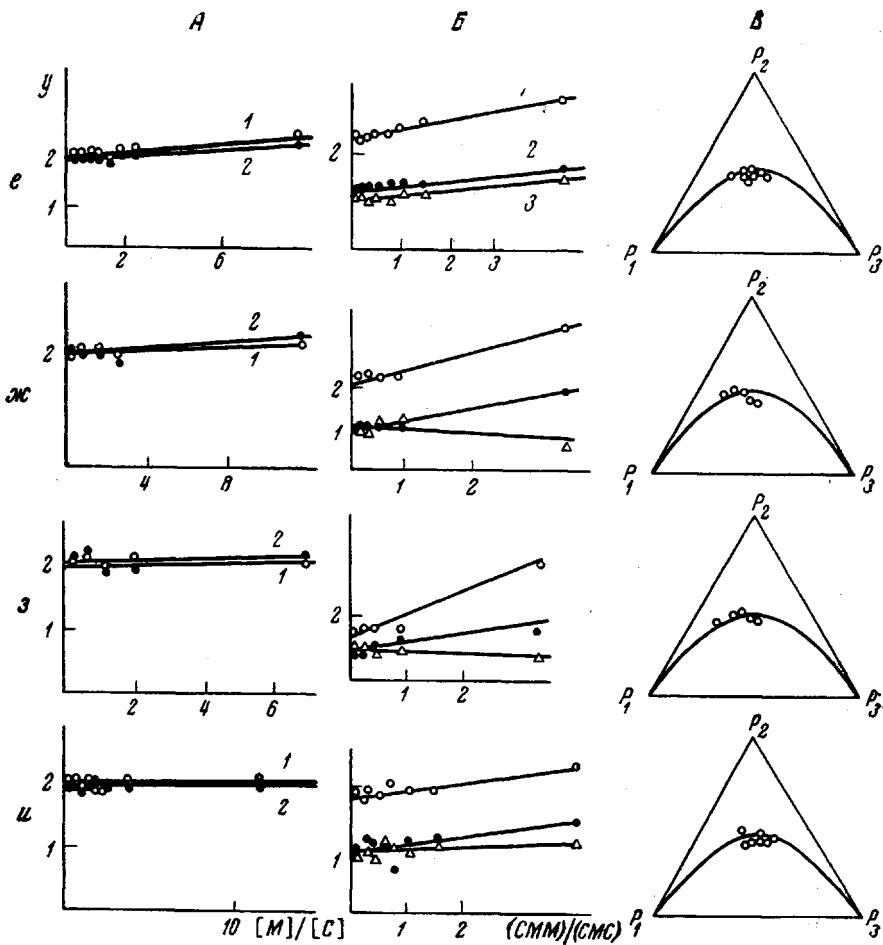


Рис. 2 (e—u)

вость исходных предположений, лежащих в основе различных методов (особенно это касается отнесения линий), пока нельзя считать окончательно установленной.

В следующих параграфах описанный здесь алгоритм применяется для анализа микроструктуры сополимеров, полученных в различных условиях.

Микроструктура свободно-радикальных сополимеров. Для изучения микроструктуры синтезировали пять серий сополимеров. Составы смеси мономеров $[C]/[M]$ варьировали от 0,1 до 0,9 через 0,1. Полимеризацию вели в 50%-ных растворах смеси мономеров в четыреххлористом углероде и хлороформе при $-35 - +65^\circ$. В области повышенных температур полимеризацию инициировали термическим разложением ДАК (0,01–0,03 моль/л). При низких температурах реакцию инициировали УФ-излучением, а ДАК использовали как фотосенсибилизатор. После окончания реакции смеси выделяли в метанол, и осадок сополимера дважды переосаждали метанолом из хлороформа. Для регистрации спектров ПМР готовили 6–8%-ные растворы сополимеров в четыреххлористом углероде с добавлением внутреннего эталона – октаметилциклотрасилоксана. Измерения проводили на спектрометре C-60-HL (фирмы Jeol).

Типичные спектры ПМР сополимеров представлены на рис. 1. Расчет параметров микроструктуры проводили на ЭВМ по программе СОПОЛ 2. Основные параметры микроструктуры этих сополимеров приведены в табл. 1, а зависимости, соответствующие трем сравниваемым подходам (Харвуда, Ритчи; Ито, Ямашита; Строганова, Плато), – на рис. 2.

В расчетной методике Харвуда, Ритчи параметр процесса роста r_m входит в величины (СМС), (СММ), (МММ), поэтому можно ожидать, что характеристики процесса стереорегулирования y_i , z_i будут зависеть от метода расчета r_m . Эта зависимость оказывается весьма слабой. Представление о ней можно получить, сравнивая данные табл. 2.

Следует отметить, что при применении расчетной модели Ито, Ямашита, наши результаты приводят, как правило, к несовпадению зависимостей $(1 - \sqrt{P_1})^{-1} - X^{-1}$ и

Таблица 1

**Характеристики микроструктуры радикальных сополимеров
метилметакрилата со стиролом**

Условия синтеза		r_c	Δr_c	r_m	Δr_m	σ
растворитель	$T, ^\circ C$					
CHCl ₃	-35	0,40	0,02	0,31	0,02	0,40±0,01
CHCl ₃	10	0,45	0,01	0,31	0,01	0,40±0,01
CHCl ₃	65	0,65	0,03	0,56	0,02	0,45±0,02
CCl ₄	0	0,46	0,03	0,38	0,03	0,40±0,01
CCl ₄	55	0,52	0,03	0,43	0,03	0,42±0,01

Таблица 2

Параметры y_i , z_i Харвуда, Ритчи для радикальных сополимеров, полученных в различных условиях, в зависимости от метода расчета константы сополимеризации r_m

Условия синтеза		Метод расчета r_m^*	r_m	y_1	y_2	y_3	z_1	z_2	z_3
растворитель	$T, ^\circ C$								
CHCl ₃	-35	1	0,33	0,30	0,50	0,20	0,70	0,33	0
		2	0,32	0,30	0,48	0,22	0,59	0,93	0
		3	0,31	0,30	0,49	0,22	0,60	0,42	0
CHCl ₃	10	1	0,29	0,32	0,49	0,19	0,57	0,42	0
		2	0,31	0,32	0,48	0,19	0,53	0,45	0
		3	0,31	0,48	0,19	0,54	0,54	0,44	0
CHCl ₃	65	1	0,59	0,46	0,40	0,14	0,27	0,60	0,13
		2	0,48	0,28	0,47	0,15	0,39	0,50	0,11
		3	0,50	0,39	0,46	0,14	0,38	0,51	0,11
CCl ₄	0	1	0,42	0,28	0,44	0,19	0,65	0,50	0
		2	0,41	0,28	0,44	0,19	0,66	0,49	0
		3	0,38	0,28	0,46	0,18	0,68	0,46	0
CCl ₄	55	1	0,39	0,24	0,46	0,18	0,71	0,43	0
		2	0,42	0,23	0,44	0,19	0,68	0,47	0
		3	0,43	0,23	0,44	0,20	0,67	0,47	0

* 1 и 2 — два варианта метода Файнемана — Росса, 3 — по симметричному уравнению [10].

$\left(1 + \frac{2P_1}{P_2}\right) - X^{-1}$, а следовательно, к различию соответствующих оценок σ (рис. 2, табл. 3).

Анализ с применением треугольных диаграмм показывает, что бернуlliевская модель стереорегулирования в смешанных триадах выполняется достаточно точно (рис. 2). В этом случае уравнения (7), (9) позволяют установить простую связь между параметрами y_i , z_i Харвуда, Ритчи и вероятностью соизотактического присоединения σ Ито, Ямашита (19). Величины σ , определенные из y_i , z_i согласно

$$y_1 = (1 - \sigma)^2; \quad y_2 = 2\sigma(1 - \sigma); \quad y_3 = \sigma^2; \quad z_1 = (1 - \sigma); \quad z_2 = \sigma, \quad (19)$$

приведены в табл. 3. Видно, что соответствие между двумя подходами оставляет желать лучшего, особенно в части, касающейся величин, связанных с отнесением линий триады ММС. Этот факт нуждается, по-видимому, в специальном исследовании.

Микроструктура радикальных сополимеров, полученных в присутствии диэтилалюминийхлорида. Известно [11], что введение в смесь метилметакрилата со стиролом диэтилалюминийхлорида позволяет регулировать процесс роста цепи сополимера и получить чередующиеся сополимеры. Представлялось интересным подробнее изучить эту сополимеризационную систему, в частности выяснить, влияет ли введение комплексообразователя на стереоизомерию цепи и как меняются параметры процессов

Таблица 3

Значения σ , определенные различными вариантами метода Ито, Ямашита и соответствующие им величины, рассчитанные по уравнению (19) из параметров \bar{y}_i , \bar{z}_i Харвуда, Ритчи для радикальных сополимеров, полученных в различных условиях

Метод оценки σ	Растворитель CHCl_3			Растворитель CCl_4	
	-35°	10°	65°	0°	55°
$(1 - \sqrt{P_1})^{-1} = \frac{1}{\sigma} + \frac{r_m}{\sigma} \frac{1}{X}$	0,447	0,435	0,445	0,46	0,51
$1 + \frac{2P_1}{P_2} = \frac{1}{\sigma} + \frac{r_m}{\sigma} \frac{1}{X}$	0,433	0,434	0,445	0,405	0,42
$y_1 = (1 - \sigma)^2$	0,5	0,429	0,27	0,5	0,34
$y_2 = 2\sigma(1 - \sigma)$	0,45	0,393	0,32	0,33	0,52
$y_3 = \sigma^2$	0,44	0,442	0,37	0,43	0,44
$z_1 = 1 - \sigma$	0,16	0,464	0,29	0,67	0,37
$z_2 = \sigma$	0,85	0,446	0,86	0,24	0,32

Таблица 4

Константы сополимеризации метилметакрилата со стиролом в присутствии диэтилалюминийхлорида

T, °C	[KO]/[M]	r_c	Δr_c	r_m	Δr_m
15	0,1	0,04	0,01	0,11	0,01
	0,25	0,005	0,005	0,006	0,006
	0,55	-0,01	0,008	0,04	0,007
-20	0,55	-0,01	0,01	0,03	0,008

роста и стереорегулирования при изменении температуры процесса и количества введенного комплексообразователя.

Сополимеры получали в присутствии диэтилалюминийхлорида при -20 и 15° . Мономеры очищали обычным способом. Реакцию инициировали УФ-облучением и доводили до 3%-ной конверсии. В остальном методика приготовления образцов и обработка экспериментальных данных не отличается от изложенной в предыдущем параграфе.

На рис. 1, а приведен спектр ПМР такого сополимера. Как и в [11], фенильный сигнал симметричен, что свидетельствует о значительном сокращении средней длины блоков стирола по сравнению со свободно-радикальными сополимерами.

Значения констант сополимеризации (табл. 4) убывают с повышением содержания комплексообразователя [КО] в реакционной смеси и с понижением температуры. Начиная с $[KO]/[M] = 0,25$, r_m и r_c равны нулю в пределах погрешности эксперимента, что позволяет считать полученные сополимеры чередующимися. Рассмотрение треугольных диаграмм и зависимостей, соответствующих подходу Ито и Ямашита (рис. 2), демонстрирует удовлетворительное соответствие процесса стереорегулирования модели Бернулли. Величина σ несколько выше, чем для свободно-радикальных сополимеров и не зависит (в пределах ошибки опыта) ни от $[KO]/[M]$, ни от температуры процесса.

Чередующиеся сополимеры являются хорошей моделью для проверки отнесения линий в спектре, так как не содержат триад, отличных от СМС. Метоксильная часть спектра (рис. 6) полностью совпадает с тем, чего следует ожидать на основании отнесения линий Ито, Ямашита.

Рассмотрение α -метильной части спектра (рис. 6, б) раствора чередующегося сополимера в *o*-дихлорбензоле при 170° ставит под сомнение предложенное Харвудом [3] отнесение линий α -метильных протонов. Харвуд приписывает сигналы всех конфигураций триад СМС компоненте метильного дублета, лежащей в сильном поле. Поскольку чередующийся сополимер не содержит триад, отличных от СМС, и его спектр в α -метильной области содержит три сигнала, перекрывающих весь интервал α -метильных химических сдвигов, то корреляция с данными расчета блочности из констант сополимеризации [3] скорее всего случайна.

Анализ формы линий фенильных протонов. Выше уже упоминалось о весьма ограниченных возможностях количественного анализа плохо разрешенных спектров тра-

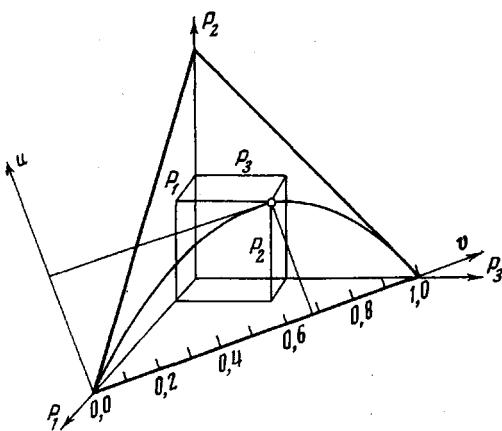


Рис. 3

Рис. 3. Схема перехода от нормированных площадей сигналов метоксильных протонов P_1 , P_2 , P_3 к прямоугольным координатам u и v треугольной диаграммы

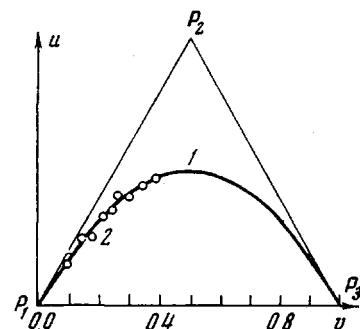


Рис. 4

Рис. 4. Модельная (1) и экспериментально наблюдаемая (2) зависимости между интегральными интенсивностями компонент метоксильного сигнала в координатах u и v . Сополимеры получены по радикальному механизму в бензольном растворе при 60°

Рис. 5. Зависимость между интегральными интенсивностями компонент метоксильного сигнала P_1 , P_2 , P_3 для марковской модели стереорегулирования:

$$\frac{4\sigma_1\sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} = 1,0 (1); 0,9 (2); 0,8 (3); 0,6 (4); \\ 0,4 (5); 0,3 (6); 0,2 (7); 0,1 (8)$$

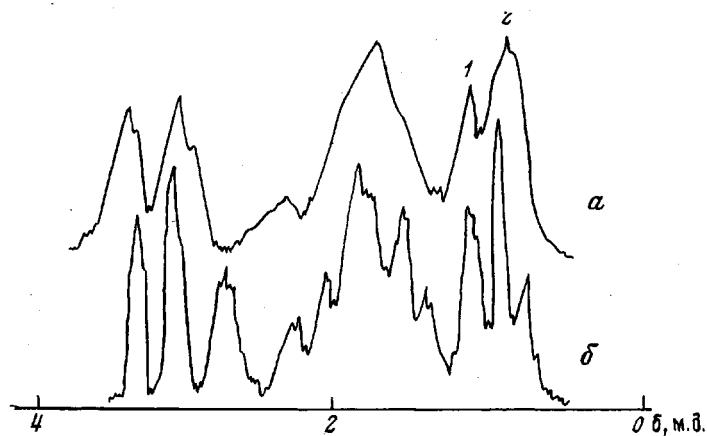
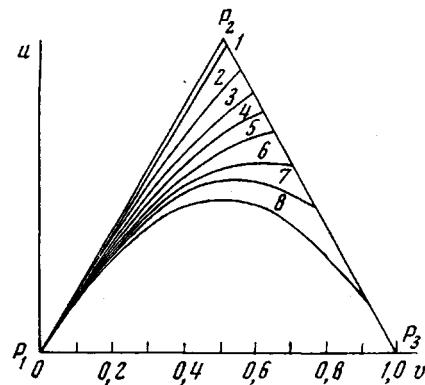


Рис. 6. Спектры ПМР сополимеров метилметакрилата со стиролом (α -дихлорбензол, 170°):

α — случайное распределение блоков по длинам, β — длина блоков различна 1 (чередующийся сополимер); получены радикальной сополимеризацией в присутствии КО

циональным методом. Рассмотрим рис. 1. Интуитивно ясно, что численные значения площадей сигналов 1, 2 и 3 составляют ничтожную долю информации, содержащейся в форме линии спектра. Для того чтобы связать микроструктуру сополимеров непосредственно с формой линии спектра, нужно построить модель, связывающую функции формы линий с микроструктурой сополимера, и найти параметры этой модели, наилучшим образом соответствующие форме линии, полученной экспериментально. Для решения широкого круга таких задач мы разработали специальную систему алгоритмов [12]. Не останавливаясь на подробном описании системы, рассмотрим ее применение для анализа формы линии фенильных протонов сополимеров в терминах микроструктуры цепи.

Основной модели является особенность формы линии фенильных протонов достаточно длинных блоков стирола. Начиная с некоторой длины блока l_{kp} , орто-протоны фенильных ядер оказываются аномально разэкранированными, а сигнал таких ядер представляет собой дублет с соотношением интенсивностей 3:2 [2, 13], причем стереохимия цепи, если и влияет на эту особенность спектра, то не нарушая отмеченной качественной закономерности. Химический сдвиг обоих сигналов (отсчитанный от октаметилциклогексасилана) уменьшается по мере увеличения средней длины блоков стирола в сополимере от значения, соответствующего одиночным звеньям стирола (синглет, наблюдаемый при малом содержании стирола), до значения, характеризующего чистый полистирол. Это изменение химического сдвига можно объяснить тем, что наблюдаемая форма является огибающей большого числа неразрешенных компонент, соответствующих блокам разной длины. Сама форма огибающей будет зависеть от многих факторов: формы индивидуальной линии, зависимости химического сдвига компонент от длины стирольных блоков, функции распределения блоков по длиnam и т. д.

Анализ формы линии полистирола и сополимеров, содержащих много стирола и дающих хорошо разрешенный дублет, приводит к выводу о том, что огибающую спектра орто-протонов, а также мета- и пара-протонов, разумно считать функцией Гаусса $A \exp \left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\delta^2} \right]$. Если распространить это предположение на сополимеры любого состава, то модельный спектр будет описываться уравнением

$$F(\omega) = A_1 e^{-\frac{(\omega-\omega_1)^2}{2\delta_1^2}} + A_2 e^{-\frac{(\omega-\omega_2)^2}{2\delta_2^2}} \quad (20)$$

Шесть параметров модели, найденных на ЭВМ с помощью упомянутой выше поисковой системы [12], соответствовали минимуму суммы квадратов разностей экспериментальной и модельной (20) функций формы линии. Такой расчет, проведенный для трех серий радикальных сополимеров (рис. 7), показывает, что модель (20) во всех случаях достаточно хорошо описывает экспериментальную форму линии фенильных протонов.

Переход от параметров модели (20) к нормированным интегральным интенсивностям компонент дублета осуществляется согласно

$$I_1 = \frac{A_1 \delta_1}{A_1 \delta_1 + A_2 \delta_2}; \quad I_2 = \frac{A_2 \delta_2}{A_1 \delta_1 + A_2 \delta_2} \quad (21)$$

Далее из констант сополимеризации, рассчитанных по программе СОПОЛ 2, были получены интегральные интенсивности компонент фенильного дублета в предположении, что длина блока стирола l_{kp} , начиная с которой проявляется дублетный характер сигнала, равна 1, 2, 3, 4 (Бови [2] приводит цифру 8—10, Мощель [14] 2—3). Полученные из формы линии фенильных протонов значения интегральных интенсивностей лучше всего совпадают с рассчитанными из констант сополимеризации, если предположить, что $l_{kp}=2$. Иначе говоря, появление рядом хотя бы двух стирольных звеньев приводит, по-видимому, к аномальному разэкранированию орто-протонов фенильных ядер.

В таком случае легко рассчитать долю одиночных звеньев стирола (триада МСМ), используя интегральные интенсивности I_1 и I_2 компонент дублета.

$$(MCM) = I_1 - \frac{3}{2} I_2 \quad (22)$$

С другой стороны, расчет (МСМ) по уравнениям марковской модели роста (5), (6) позволяет сравнить между собой два совершенно независимых экспериментальных подхода. Оказывается, что (МСМ), рассчитанные согласно (21) из параметров фенильного дублета (МСМ)^Ф, близки к значениям, полученным из констант сополимеризации по уравнениям марковской модели первого порядка (МСМ)^К (рис. 8).

Согласие между величинами (МСМ), рассчитанными независимыми способами, является еще одним подтверждением правильности исходных предположений модели. Следует подчеркнуть, что сравнение производится для трех серий сополимеров, полученных при различных температурах —35—+65°, что обеспечивает различную стереоизомерию цепей.

Таким образом, расчет (МСМ) из спектра фенильных протонов дает возможность анализировать параметры процесса роста способом, независимым от стереоизомерии цепей.

Таким образом, все разработанные на сегодняшний день методы анализа микроструктуры сополимеров метилметакрилата со стиролом реализованы нами в алгоритме СОПОЛ 2, позволяющем проводить анализ микроструктуры сополимеров со статистической обработкой экспериментальных данных и расчетом возникающих погрешностей.

Предложен новый метод анализа интегральных интенсивностей компонент метоксильного сигнала, направленный на изучение особенностей статистики стереорегулирования в смешанных триадах. В рамках предложенного метода рассмотрена марковская модель стереорегулирования с двумя различными вероятностями соизтактического присоединения.

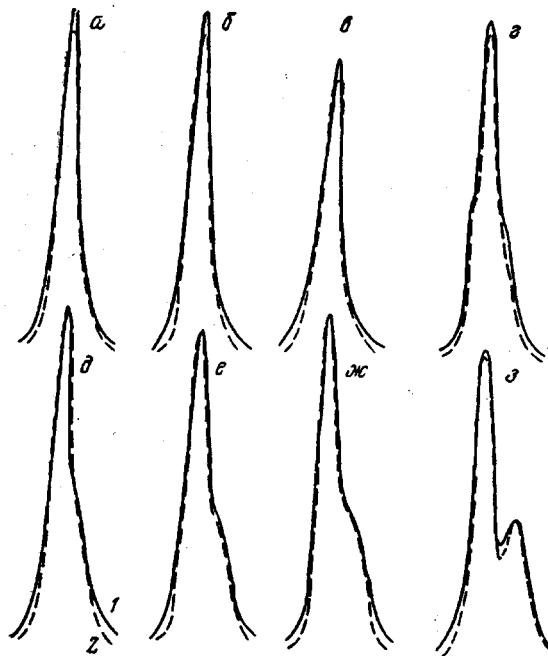


Рис. 7

Рис. 7. Экспериментальные (1) и модельные (2) спектры фенильных протонов сополимеров, полученных свободнорадикальной сополимеризацией в хлороформе при 65°

$[C]/[M] = 2/8$ (a), $3/7$ (б), $4/6$ (в),
 $5/5$ (г), $6/4$ (д), $7/3$ (е), $8/2$ (ж) и
 $9/1$ (з)

Рис. 8. Зависимость $(MCM)^{\Phi}$ от $(MCM)^K$:

1 — $(MCM)^{\Phi} = (MCM)^K$,
1 — сополимеры, полученные в $CHCl_3$, 65°; 2 — в $CHCl_3$, 10°; 3 — в $CHCl_3$, -35°

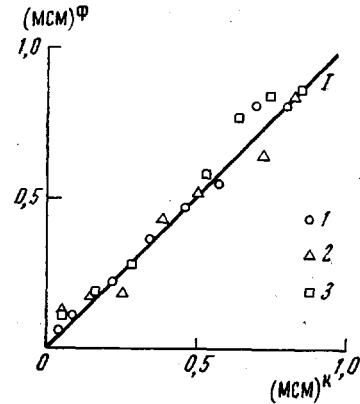


Рис. 8

Развивающийся методический подход иллюстрируется анализом микроструктуры радикальных сополимеров метилметакрилата со стиролом, полученных при различных условиях (температура, растворитель, комплексообразователь). Предложен метод расчета параметров микроблокности сополимеров из формы линии фенильных протонов, независимый от характеристик стереоизомерии цепи.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
20 II 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Bovey, J. Polymer Sci., 62, 197, 1962.
2. Ф. А. Бови, Г. В. Тиерс, Химиц и технол. полимеров, 1964, № 9, 3.
3. H. Harwood, S. Ritchey, J. Polymer Sci., B3, 419, 1965.
4. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., B3, 625, 1965.
5. K. Ito, S. Iwase, K. Umebara, Y. Yamashita, J. Macromolec. Sci., A15, 891, 1967
6. A. Jenkins, M. Rayner, Europ. Polymer J., 8, 221, 1972.
7. K. Ito, Y. Yamashita, Kogyo Kagaku Zasshi, 38, 1469, 1965.
8. М. И. Агеев, Л. С. Кривонос, Ю. И. Марков, Алгоритмы, вып. 4, алг. № 103а, ВЦ АН СССР, 1967.
9. M. Fineman, S. D. Ross, J. Polymer Sci., 5, 269, 1950.
10. А. И. Еариелев, Э. Л. Брохина, Е. С. Рокин, Высокомолек. соед., A10, 1670, 1968.
11. M. Hirooka, M. Yamashita, J. Polymer Sci., 6, A-2, 1381, 1968.
12. Л. В. Строганов, Ю. А. Таран, Н. А. Платэ, Т. Зейферг, Высокомолек. соед., A16, 2147, 1974.
13. Н. М. Сергеев, Ж. структ. химии, 7, 356, 1966.
14. V. D. Mochel, Macromolecules, 2, 537, 1969.