

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

1976

№ 5

ОБЗОР

УДК 541.64 : 543.422.23 : 539.2

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ДЛЯ АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ

Н. А. Платэ, Л. Б. Строганов

В обзоре рассматривается применение спектроскопии ЯМР при исследовании микроструктуры полимерных цепей. Разбираются различные осложнения, возникающие при таких исследованиях, и способы преодоления этих осложнений. Разъясняются основные идеи применения современных методик ЯМР, связанных со спектроскопией на сверхвысоких частотах (200–300 MHz), спектроскопией ^{13}C и с машинным анализом плохо разрешенных ЯМР-спектров. В качестве иллюстраций рассматриваются идеи и методов приводится фактический материал по протонной и углеродной спектроскопии практически наиболее важных полимерных систем.

Микроструктура макромолекул (общие замечания)

Свойства полимера определяются в основном строением повторяющегося звена цепи, однако идеальные цепи, полученные регулярным повторением в пространстве мономерной единицы, практически не встречаются. В реальных полимерах приходится сталкиваться с самыми разнообразными «дефектами» цепи. Это — аномально присоединенные звенья «голова — голова», «хвост — хвост», включения звеньев второго мономера при сополимеризации, стереохимические «дефекты», возникающие при нарушении пространственной регулярности присоединения, изомеризационные структуры и т. д. Наличие химических дефектов может до неузнаваемости изменить свойства полимера, поэтому чрезвычайно важно располагать методами количественного исследования содержания различных «дефектов» и их распределения вдоль цепи макромолекулы.

Информация о совместном распределении дефектных звеньев разного типа вдоль цепи и является количественным отображением микроструктуры полимерной цепи.

В предлагаемом обзоре мы будем касаться двух практически всегда присутствующих типов «дефектности» сополимерных цепей — включения звеньев второго мономера и стереоизомерии, а также *цис*-, *транс*-изомерии и изомерии типа 1,2 — 1,4- в случае полидиенов.

Экспериментальные подходы к анализу микроструктуры цепи связаны с измерением относительного содержания различных фрагментов цепи некоторой длины. Максимальная длина такого фрагмента на сегодняшний день редко превосходит три-четыре мономерные единицы. Поэтому данные эксперимента непосредственно описывают распределение звеньев только в весьма коротких отрезках цепи. Чтобы проанализировать распределение звеньев вдоль всей цепи макромолекулы, нужно допустить, что процессы, управляющие микроструктурой макромолекул, носят случайный характер и могут быть аппроксимированы подходящими вероятностными моделями, зависящими от небольшого числа параметров. При описании вероятностной модели уравнениями, связывающими между собой относительные количества различных экспериментально наблюдаемых фрагментов цепи, появляется возможность оценить из опытных данных величины соответ-

ствующих параметров и проконтролировать адекватность вероятностной модели.

Для экспериментального определения относительного содержания различных фрагментов цепи проще всего измерить какое-нибудь свойство, обусловленное наличием звеньев А в сополимере, содержащем звенья А и В, которое зависит от окружения данного звена (А или В). Таким образом могут быть интенсивности ИК- и УФ-поглощения на некоторых частотах, величины сигналов ЯМР, различные термодинамические характеристики, температуры плавления, стеклования, наличие характерных химических группировок и т. д. Примеры практического использования всех этих методов можно найти в подробном обзоре Харвуда [1, 2], здесь же мы остановимся на спектроскопии ЯМР, занимающей сейчас доминирующее положение в исследованиях микроструктуры полимерных цепей.

Основные идеи использования спектроскопии ЯМР

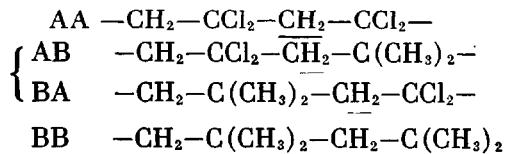
Применение спектроскопии ЯМР основано на сильной зависимости частоты резонанса от химического окружения ядра (чаще всего ^1H , ^{13}C , ^{19}F) и на возможности регистрации спектров в режиме, обеспечивающем пропорциональность площади сигнала числу соответствующих ядер в образце.

Основной технической базой эксперимента в этой области еще недавно были протонные спектрометры высокого разрешения с рабочей частотой 60—100 $M\text{Гц}$, однако центр тяжести работ последних трех-четырех лет приходится на протонные спектрометры с частотой 200—300 $M\text{Гц}$, магниты которых представляют собой сверхпроводящие соленоиды, термостатированные жидким гелием, и на углеродные (^{13}C) приборы, использующие технику импульсного возбуждения и преобразования Фурье (FT-ЯМР). Преимущества, которые дает применение такой техники, будут продемонстрированы ниже.

Сильная зависимость частоты ЯМР от химического окружения приводит к тому, что сдвиг сигналов происходит не только из-за чередования химически различных звеньев, но и в результате чередования конфигураций псевдоасимметрических атомов углерода химически идентичных единиц. Это приводит к расщеплению исходной проблемы анализа микроструктуры цепи сополимера на три проблемы: 1) исследование собственно распределения химически различных звеньев (задача экспериментально наиболее простая, но редко встречающаяся в чистом виде); 2) исследование распределения конфигураций псевдоасимметрических центров химически идентичных звеньев (стереоизомерии); 3) исследование чередования химически различных звеньев с учетом их конфигурационной изомерии (наиболее общая задача).

Анализ распределения звеньев с помощью ПМР (60—100 $M\text{Гц}$)

Основные идеи применения спектроскопии ЯМР к решению первой проблемы удобно проследить на примере сополимеров винилиденхлорида (А) с изобутиленом (В), для которых не возникает сложностей, связанных со стереоизомерией (цепь не содержит псевдоасимметрических атомов углерода) и спин-спиновым взаимодействием. Спектр метиленовых протонов (рис. 1) макромолекул такого сополимера вследствие различного экранирующего влияния атомов хлора состоит из трех групп линий [3], соответствующих трем возможным диадам мономерных звеньев



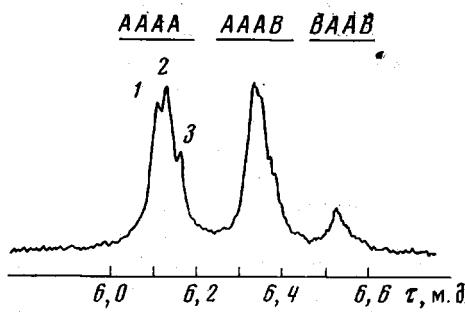
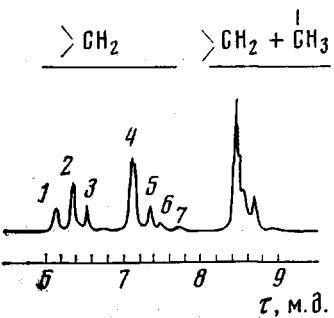


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 3. 60 Мгц ПМР-спектры ПММА, растворитель – о-дихлорбензол, 170° [7]: а – преимущественно изотактический полимер, б – преимущественно синдиотактический полимер

Рис. 4. ЯМР-спектры систем двух сильно связанных спинов при различных отношениях J/δ [8]:

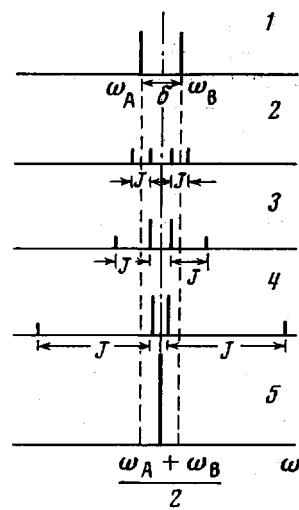
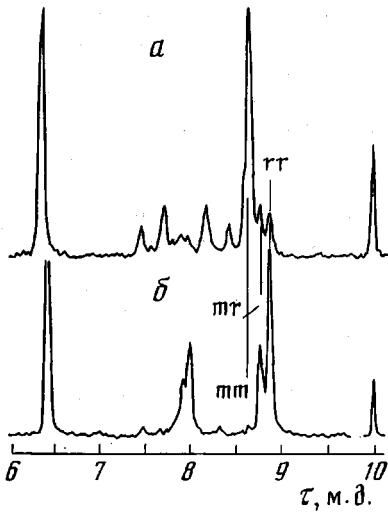


Рис. 3

Рис. 4

ω_A , ω_B – химические сдвиги ядер А и В; J – константа спин-спинового взаимодействия; $\delta = |\omega_A - \omega_B|$ – разность химических сдвигов ядер А и В; $J/\delta = 0$ (1), $\ll 1$ (2), ≈ 1 (3), $\gg 1$ (4), ∞ (5)

Более удаленные звенья вносят меньший вклад в изменение резонансных частот, однако этот вклад еще настолько велик, что сигналы, соответствующие тетрадам мономерных звеньев с одной и той же центральной диадой, не перекрываются друг другом. В результате можно непосредственно измерять концентрации различных тетрад в цепи. Они пропорциональны площадям соответствующих сигналов.

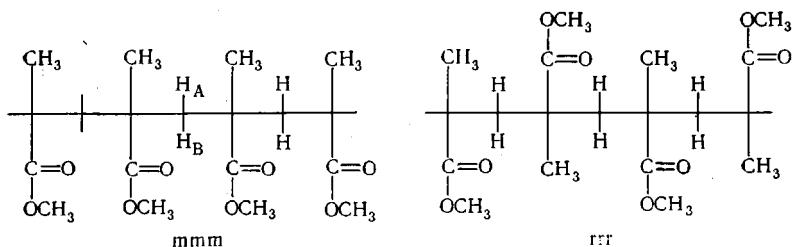
Информация о концентрациях фрагментов цепи определенной длины сопоставляется далее с уравнениями вероятностной модели. В данном случае [4–6] знание концентраций тетрад позволяет прийти к заключению

о неадекватности марковской модели роста 1-го порядка и определить параметры марковской модели 2-го порядка.

Сополимеры винилиденхлорида с изобутиленом являются очень простым объектом исследования. Действительно, вклад в частоту резонанса протонов двух соседних атомов хлора очень велик, тогда как количество различных фрагментов цепи длиной в четыре звена невелико, поскольку учитывать приходится только химически различные тетрады (стереоизомерия отсутствует). Однако даже в этом простейшем случае длина исследуемых фрагментов цепи ограничивается четырьмя мономерными единицами. И хотя в спектрах содержится информация о гексадах (рис. 2), оценить относительные количества гексад измерением площадей компонент тонкой структуры тетрадных сигналов невозможно вследствие очень плохого разрешения отдельных линий.

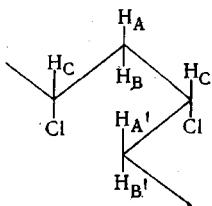
Решить вторую проблему, связанную со стереоизомерией макромолекул, сложнее, поскольку чередование конфигураций псевдоасимметрических атомов углерода в цепи винильного полимера вносит обычно меньший вклад в химический сдвиг, чем чередование химически различных звеньев. Это приводит к меньшему относительному сдвигу сигналов и, следовательно, к худшему разрешению. Так, в хорошо известном случае ПММА [7] (рис. 3) длина надежно определяемого стереоизомерного фрагмента составляет три мономерных единицы (три α -метильных сигнала соответствуют изо-, гетеро- и синдиотактическим стереоизомерным триадам), а сложный мультиплет в области метиленовых протонов несет качественную информацию о тетрадах. Плохое разрешение ограничивает точность анализа концентраций триад, а в метиленовой области без использования специальных методов не позволяет разобраться даже в общей структуре спектра.

Рассмотрим подробнее спектры метиленовых протонов ПММА. Неэквивалентные (в смысле их окружения) протоны m тетрады H_A и H_B



находятся в непосредственной близости друг от друга и, вследствие спин-спинового взаимодействия, проявляются в спектре в виде квадруплета АВ [8] (рис. 4), характерного для двух сильно связанных спинов. Частоты отдельных линий квадруплета и их относительные интенсивности полностью определяются тремя параметрами: химическими сдвигами ω_A и ω_B протонов H_A и H_B и константой спин-спинового взаимодействия J . Протоны H_A и H_B симметричной тетрады g эквивалентны, и спектр представляет собой одиничный сигнал. Если рассмотреть все возможные тетрады (mmm , mmg , rgm , rrm , mrg , rrr), то лишь две из них (mmg и rrg) проявляются в спектре в виде синглетов, остальные дают четыре квадруплета с различными относительными интенсивностями и частотами линий, поскольку все H_A и H_B немного «различаются». В итоге спектр метиленовых протонов ПММА оказывается суперпозицией 18 линий (рис. 29). Информация о распределении стереоизомерных тетрад, содержащаяся в спектре, может быть извлечена только с применением специальных методов, позволяющих учитывать мультиплетный характер сигналов, причем определение спектральных параметров (ω_A , ω_B) для различных тетрад является самостоятельной сложной задачей.

Для винильных полимеров с одним боковым заместителем, содержащих в цепи группы $-\text{CH}-$, учет спиновых мультиплетов становится основной трудностью. Так, спектр метиленовых протонов фрагментов цепи ПВХ с неэквивалентными H_A и H_B должен отражать взаимодействие шести неэквивалентных протонов H_A , $\text{H}_{A'}$, H_B , $\text{H}_{B'}$, H_C , $\text{H}_{C'}$.



Спектр такой шестиспиновой системы может содержать до 800 индивидуальных компонент. Еще сложнее случай ПП, где необходимо учесть дополнительно взаимодействие с CH_3 -протонами боковых групп [9].

Таким образом, при исследовании стереоизомерии полимеров приходится сталкиваться с серьезными затруднениями, заключающимися в необходимости разделения суммарного спектра на подспектры, каждый из которых является сложным спектром, содержащим подчас десятки компонент. Вследствие этого количество полимерных объектов, для которых возможен непосредственный анализ стереоизомерии по протонным спектрам, пока очень ограничено [10].

Одновременное изучение чередования химически различных звеньев и стереоизомерии цепи приводит к резкому увеличению числа различающихся между собой фрагментов цепи определенной длины и, следовательно, числа сигналов ЯМР, которые необходимо разрешить в том же самом интервале частот, что и без учета стереоизомерии. Если добавить к этому уже описанные выше затруднения, то легко представить себе сложность задачи.

Наиболее изученными системами являются сополимеры метилметакрилата (M) со стиролом (C) и метилметакрилата с метакриловой кислотой. Грубое отнесение линий ПМР-спектра сополимеров метилметакрилата со стиролом ясно из рис. 5. Детальное отнесение линий стереоизомеров различных триад до сих пор нельзя считать окончательно установленным. По-видимому, ближе всего к реальности отнесение линий, предложенное Ито и Ямашита [11] (рис. 5), хотя и оно не свободно от недостатков [17]. Ясно, что в данном случае выделить и проинтегрировать отдельные компоненты невозможно, поэтому для получения информации о стереоизомерии и чередовании звеньев в сополимерах приходится привлекать модельные соображения. В качестве модели, регулирующей распределение звеньев M и C, выбирают [11–14] цепь Маркова 1-го порядка, при этом кроме марковского 1-го порядка распределения звеньев, постулируют зависимость переходных вероятностей от состава исходной смеси мономеров

$$P_{M/C} = \left(1 + r_M \frac{[M]}{[C]} \right)^{-1}; \quad P_{C/M} = \left(1 + r_C \frac{[C]}{[M]} \right)^{-1} \quad (1)$$

Здесь $[M]$ и $[C]$ — концентрации мономеров в исходной смеси, а r_M и r_C — константы сополимеризации. Для описания стереорегулирования в смешанных триадах (MMC и СMC) используют бернульевскую модель с равными вероятностями о изотактического присоединения звена C к M — концу макрорадикала и M к макрорадикалу, оканчивающемуся звеном C (σ — модель Бови). Модельные соображения используются в нескольких отличающихся друг от друга вариантах (Харвуд [13] и Ито [12]). В обоих случаях модели записывают в виде уравнений, связывающих площади трех

метоксильных сигналов (P_1 , P_2 , P_3) с отношением концентраций мономеров в исходной смеси. Эти уравнения содержат в варианте Харвуда три пары параметров x_i , y_i , характеризующих стереоизомерную структуру сополимеров и два параметра σ и r_m в варианте Ито. В работах [16—18] Платэ, Строганов и др. попытались развить модель, ослабив исходные предположения. Во-первых, авторы отказались от постулирования соотношений

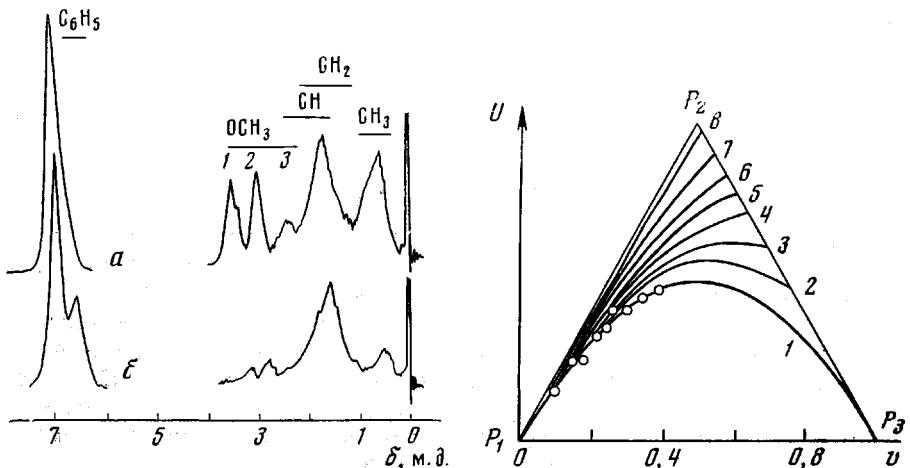


Рис. 5

Рис. 6

Рис. 5. Спектры ПМР радикальных сополимеров метилметакрилата со стиролом, полученных при различном соотношении между мономерами в исходной смеси; растворитель CCl_4 , $60 Me\mu$, 60° :

$$[C]:[M] = 1 (a), 9 (b), 1 - \frac{MM \quad MM}{M \quad M} \quad \frac{M \quad MM}{M \quad M} \quad \frac{M \quad M}{C \quad M} ; 2 - \frac{MMC}{M} \quad \frac{MC \quad CM}{C \quad C} ; \\ 3 - \frac{CMC}{C}$$

Рис. 6. Семейство теоретических зависимостей между площадями OCH_3 -сигналов (P_1 , P_2 , P_3) для модели стереорегулирования с двумя различными вероятностями изотактического присоединения:

σ_1 — присоединение звена стирола к макрорадикалу, оканчивающемуся звеном метилметакрилата; σ_2 — присоединение звена метилметакрилата к макрорадикалу, оканчивающемуся звеном стирола; $\sigma_1\sigma_2/(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2})^2 = 1.0$ (1); 0.9 (2); 0.8 (3); 0.6 (4); 0.4 (5); 0.3 (6); 0.2 (7); 0.1 (8). Точки экспериментальные данные для серии радикальных сополимеров, полученных в бензольном растворе при 60° .

типа (I) и использовали только марковское 1-го порядка распределение триад с центральным звеном М. Во-вторых, были введены в рассмотрение две различные вероятности изотактического присоединения: σ_1 — изотактическое присоединение С к М концу макрорадикала и σ_2 — изотактическое присоединение М к макрорадикалу, оканчивающемуся звеном С. И наконец, этот подход использует только данные ЯМР-спектроскопии и не требует никакой дополнительной информации о константах сополимеризации. Уравнение модели в прямоугольных координатах u и v треугольной диаграммы (P_1 , P_2 , P_3) выглядит следующим образом:

$$u = \sqrt{3} v \left(1 - \frac{4\sigma_1\sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} v \right) \quad (2)$$

На рис. 6 сравниваются экспериментальные данные для радикальных сополимеров с семейством теоретических кривых (уравнение (2)) с разным отношением среднего геометрического σ_1 и σ_2 к их среднему арифметическому. Видно, что данные по радикальной сополимеризации хорошо описываются теоретической кривой с $\sigma_1 = \sigma_2$ (σ — модель Бови).

Для того чтобы располагать всей доступной на сегодняшний день информацией о микроструктуре сополимеров М и С и иметь возможность учитывать возникающие погрешности с помощью статистической обработки экспериментальных данных, Платэ и Строганов реализовали алгоритм комплексной обработки экспериментальных данных по сополимеризации и ЯМР-спектроскопии сополимеров метилметакрилата со стиролом [16, 17] на ЭВМ БЭСМ-6 и БЭСМ-4. Входными данными программы являются величины P_1 , P_2 , P_3 , а также мольные отношения в исходной смеси мономеров ($[M]/[C]$).

Программа рассчитывает тремя различными способами константы сополимеризации r_m и r_c , а также анализирует данные ЯМР-спектроскопии на основе различных модельных соображений (подхода, развивающегося Платэ и Строгановым, метода, предложенного Харвудом, и способа обработки данных Ито). Результатом работы программы являются оценки параметров моделей и их погрешностей.

Описанный метод обработки данных был применен при исследовании распределения звеньев большого числа сополимеров, полученных в разных условиях: 1) радикальных сополимеров, полученных в растворе (CHCl_3 и CCl_4) в широком интервале температур ($-35^\circ - +60^\circ$) [16, 17]; 2) чередующихся сополимеров, полученных радикальной сополимеризацией в присутствии диэтилалюминийхлорида [15] при различных температурах и различных соотношениях между количеством диэтилалюминийхлорида и метилметакрилата; 3) сополимеров, полученных в результате механохимически инициированной сополимеризации [17, 18]. Во всех исследованных случаях σ_1 и σ_2 оказались равными, что вполне оправдывает использование бернуlliевской схемы стереорегулирования с $\sigma_1=\sigma_2=\sigma$ (модель Бови).

При изучении сополимеризационных процессов с неизвестным распределением звеньев М и С особое значение приобретает анализ микроблочности сополимеров, не зависящий от стереоизомерии цепи. Для получения такой информации был проведен детальный анализ формы линии фенильных протонов сополимеров [16, 17]. Поскольку эта работа использует алгоритмы математической обработки плохо разрешенных спектров, ее изложение будет приведено после описания соответствующих алгоритмов.

Применение описанных здесь методик анализа распределения звеньев и стереоизомерии не ограничивается сополимерами метилметакрилата со стиролом. Существует много спектрально подобных систем — сополимеров метилметакрилата и метилакрилата с различными замещенными стиролами и винилпиридинами [12, 19–21], а также систем, которые можно превратить в спектрально подобные с помощью полимераналогичных реакций (сополимеры замещенных стиролов с метакриловой кислотой и ее эфирами [18–20]). Распределение звеньев и стереохимических конфигураций в сополимерах метилметакрилата (М) с метакриловой кислотой (К) детально исследовано Клеспером и Гронским [22–25]. В результате изучения большого числа изящно подобранных модельных соединений, а также «стереохимически чистых» изо- и синдиотактических сополимеров М и К (продуктов частичного гидролиза изо- и синдиотактического ПММА) авторы предложили хорошо обоснованное полное отнесение двадцати различных стереоизомеров триад звеньев М и К к шести компонентам α -метильного протонного спектра, схематически представленное на рис. 7.

Ценность этого исследования для химии полимеров, как и в случае сополимеров метилметакрилата со стиролом, отнюдь не исчерпывается возможностью анализа микроструктуры частной полимерной системы. Прежде всего, это — модельная система, позволяющая исследовать эффекты, связанные с изменением распределения звеньев и стереоизомерии цепи при сополимеризации и химических превращениях сополимеров. Список модельных систем можно значительно расширить за счет использования спектрально подобных сополимеров, таких, как фенилметакрилат — метил-

метакрилат (Харвуд [26]), бензилметакрилат — метакриловая кислота и дифенилметилметакрилат — метакриловая кислота (Страсилла и Клеспер [27]), а также за счет систем, которые переходят в спектрально подобные в результате полимераналогичных реакций (сополимеры метилме-

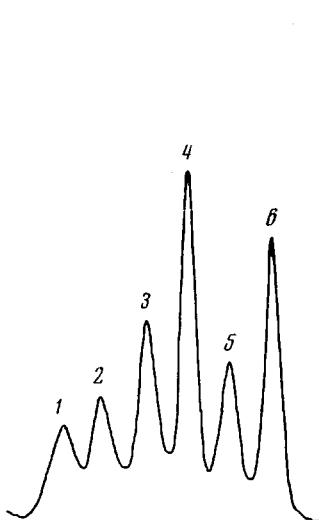


Рис. 7

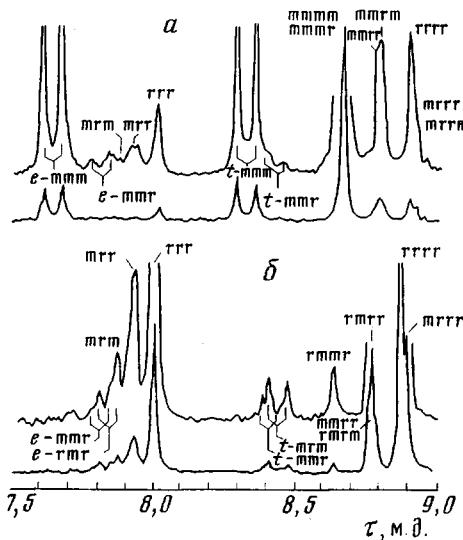


Рис. 8

Рис. 7. Схематическое изображение относения линий метильных протонов сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой; растворитель — пиридин [25]

M — звено метилметакрилата; *K* — звено метакриловой кислоты, символы *m* и *r* указывают на одинаковую *m* или различную *r* конфигурацию псевдоасимметрических атомов углерода соседних звеньев

Сигнал, №	1	2	3	4	5	6
Химический сдвиг, м. д.	1,58	1,46	1,36	1,23	1,14	1,01
Структура	синдио	<i>K_rK_rK</i>	<i>K_rM_rK</i>	<i>K_rK_rM</i>	<i>M_rM_rK</i>	<i>M_rK_rM</i>
триад мономерных звеньев	гетеро	<i>K_mK_rK</i>	<i>M_mK_rK</i> <i>K_mM_rK</i>	<i>M_rK_mK</i> <i>M_mM_rK</i>	<i>M_rM_mK</i> <i>M_mK_rM</i>	<i>M_mM_rM</i>
	изо	<i>K_mK_mK</i>	<i>K_mM_mK</i> <i>M_mK_mK</i>	<i>M_mK_mM</i> <i>M_mM_mK</i>	<i>M_mM_mM</i>	
				$\left(\frac{K_m}{M} - K_m M_r M \right)$		

Рис. 8. 220 Мгц ПМР-спектры растворов ПММА в о-дихлорбензоле [10]; обозначения *e* и *t* относятся к эритро- и трео-протонам:
а — преимущественно изотактический полимер; б — преимущественно синдиотактический полимер

такрилата с этилметакрилатом, изопропилметакрилатом, трет.бутилметакрилатом, бензил- и α -метилбензилметакрилатом, дифенилметакрилатом, α,α -диметилбензилметакрилатом, тритилметакрилатом [28]).

Использование протонной спектроскопии на сверхвысоких частотах

Преимущества работы со сверхвысокими частотами (200—300 Мгц) основаны на том, что химический сдвиг (в единицах частоты) растет пропорционально рабочей частоте спектрометра, тогда как величины констант взаимодействия и параметров, определяющих ширину линии, не связаны

непосредственно с частотой спектрометра. Это обстоятельство обычно приводит к значительному упрощению спектров. На рис. 8 приведены спектры растворов тех же образцов ПММА, что и на рис. 3, но зарегистрированные

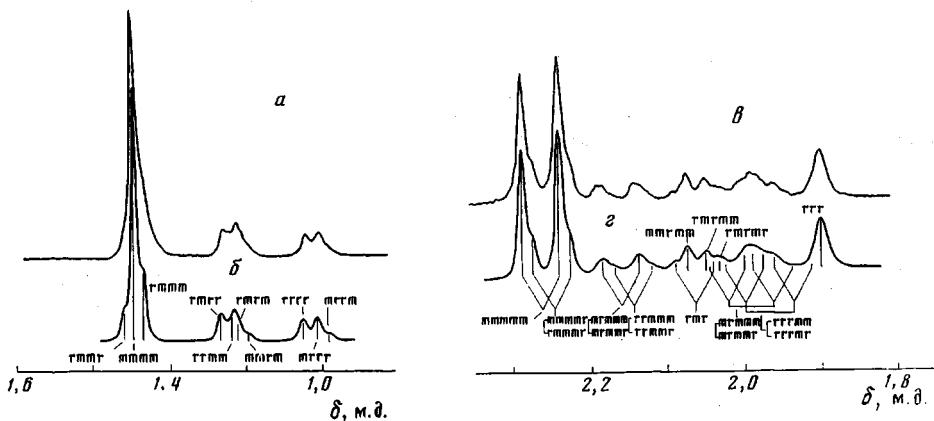


Рис. 9. Спектры α -метильных и эритро-метиленовых протонов ПММА на частоте 300 Мгц; растворитель *o*-дихлорбензол, 120° [29]:
а, в — экспериментально наблюдаемый спектр, α -метильных и эритро-метиленовых протонов,
б, г — модельные спектры, рассчитанные на ЭВМ

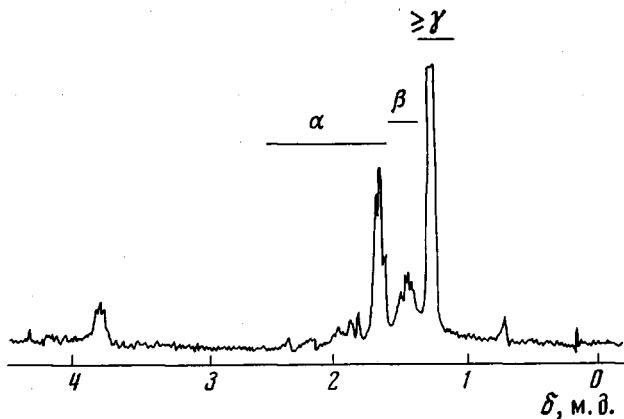


Рис. 10. 220 Мгц ПМР-спектр ПЭ, содержащего 25 вес.% хлора; растворитель — *p*-дихлорбензол, 135° [32]. Области α , β и γ соответствуют метиленовым группам, находящимся рядом с группами $-\text{CHCl}-$, отделенным от групп $-\text{CHCl}-$ одной группой $-\text{CH}_2-$ и удаленным от групп $-\text{CHCl}-$ на два метиленовых звена и больше

на частоте 220 Мгц [10]. Бросается в глаза то, что скрытая на частоте 60 Мгц тетрадная структура метиленовых сигналов оказывается совершенно явной на частоте 220 Мгц.

В области α -метильных протонов сигналы изо-, гетеро- и синдиотактических триад разделяются полностью, что позволяет проводить количественный анализ содержания различных триад простым измерением площадей. Больше того, отчетливо прослеживается искажение линий, связанное с тонкой (пентадной) структурой трех α -метильных сигналов.

Сигналы различных пентад, приводящие к искажению триадных α -метильных сигналов на частоте 220 Мгц, совершенно отчетливо проявляются в спектрах, снятых на частоте 300 Мгц [29] (рис. 9). Измерения на частоте 300 Мгц позволили выявить тонкую гексадную структуру спектра в CH_2 -области и предложить отнесение соответствующих сигналов [29].

Методику применения сверхвысоких частот при анализе распределения звеньев последовательно развивает группа американских ученых во главе с Харвидом. В частности, эта группа сообщила об анализе стереоизомерии полиметилакрилата на уровне тетрад звеньев [30], а также об исследовании распределения звеньев в сополимерах бутадиена с акрилонитрилом [31] на спектрометре с рабочей частотой 300 Мгц.

Спектроскопия на сверхвысоких частотах позволяет решить ряд важных задач, в частности проанализировать распределение звеньев в хлорированных и хлорсульфированных полиолефинах. На рис. 10 приведен

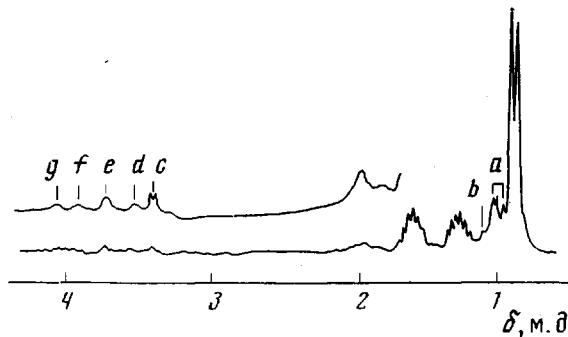
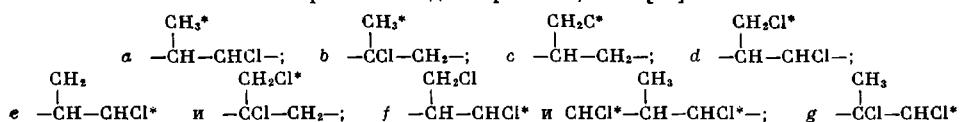


Рис. 11. 220 Мгц ПМР-спектр хлорированного ПП, содержащего 18 вес.% хлора; растворитель – о-дихлорбензол, 120° [34]:



220 Мгц ПМР-спектр ПЭ, содержащего 25% хлора [32]. Спектр CH_2 протонов удается разбить на три полосы, соответствующие α -($\text{CH}_2-\text{CHCl}-$), β -($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$) и $\geqslant\gamma$ -метиленовым протонам (CH_2 и CHCl группы разделены двумя и большим количеством групп CH_2). Определенные по площадям полос относительные количества α , β и $\geqslant\gamma$ протонов удалось связать с параметрами вероятностной модели хлорирования Френсдорфа и Экинера [33].

Опубликован детальный анализ распределения звеньев при хлорировании ПП [34]. Способ анализа распределения звеньев ясен из рис. 11. Данные о распределении звеньев, полученные из площадей сигналов, обработаны затем согласно модели Френсдорфа и Экинера [33]. Найденные таким образом параметры модели использованы для расчета длины блоков разного типа в цепи, которую в свою очередь удалось связать с характеристиками термостабильности и кристалличности продуктов.

Применение спектроскопии ЯМР ^{13}C

Если использование сверхвысоких частот приводит скорее к «количественному улучшению» спектров (рост чувствительности, увеличение точности анализа стереоизомерии и распределения звеньев), то применение ЯМР-спектроскопии на ядре ^{13}C ставит эти исследования на качественно новый уровень. Действительно, многих осложнений протонной спектроскопии просто не существует в методе ЯМР ^{13}C . Естественное содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1%, следовательно, вероятность расположения по соседству двух ядер ^{13}C ничтожно мала и взаимодействием спинов $^{13}\text{C}-^{13}\text{C}$ можно полностью пренебречь. Взаимодействие же спинов углерода с протонами легко подавить с помощью специальной техники (шумовая раз-

вязка) и регистрировать спектры в режиме полной развязки с протонами ($^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$). Спектр, снятый в этом режиме, всегда будет состоять из одиночных сигналов, соответствующих неэквивалентным атомам углерода в цепи. Таким образом, в спектроскопии $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ не существует затруднений, связанных с анализом спиновых мультиплетов. Далее, интервал углеродных химических сдвигов значительно больше, чем протонных, а дипольная ширина линии меньше вследствие меньшего магнитного момента, поэтому углеродные спектры полимеров бывают разрешены лучше протонных.

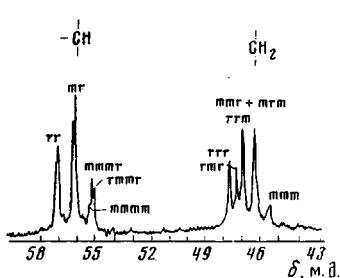


Рис. 12

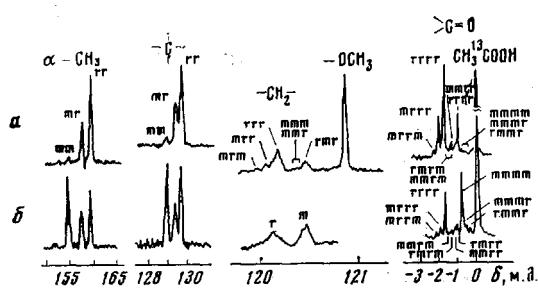


Рис. 13

Рис. 12. $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ ЯМР-спектр ПВХ; растворитель — о-дихлорбензол, 100° [35]

Рис. 13. $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ ЯМР-спектры двух образцов ПММА; растворитель — о-дихлорбензол, 140° , 256 – 512 прохождений [36]:

а — преимущественно синдиотактический полимер, б — полимер стереоблочной структуры

Отсутствие спиновых мультиплетов делает применение ЯМР ^{13}C чрезвычайно эффективным при анализе стереоизомерии гомополимеров. При этом сигналы неэквивалентных метиновых углеродов, как правило, относятся к различным триадам и пентадам мономерных звеньев, а метиленовые углероды соответствуют различным тетрадам.

В качестве иллюстрации на рис. 12 приведен углеродный спектр ПВХ [35], снятый в условиях полного подавления взаимодействия с протонами. Отнесение линий ясно из рисунка. Метод обеспечивает надежный анализ стереоизомерии на уровне триад и тетрад мономерных звеньев и получение полу количественной информации о распределении пентад.

На рис. 13 приведен спектр $^{13}\text{C}-\{\text{H}\}$ раствора ПММА [36]. Отнесение линий стереоизомерных триад, тетрад и пентад ясно из рисунка. На примере ПММА интересно сравнить информативность различных приемов спектроскопии ЯМР. Выше (рис. 3, 8, 9) были разобраны 60 – 300 $\text{Mg}\mu$ ЯМР-спектры ПММА, которые позволяли проводить надежные измерения содержания триад (60 $\text{Mg}\mu$) и тетрад (220 $\text{Mg}\mu$) звеньев, а также оценки содержания пентад (300 $\text{Mg}\mu$). Спектроскопия ^{13}C позволяет увеличить длину надежно определяемых фрагментов до пентад, причем данные, полученные из углеродных и протонных спектров, совпадают в пределах 1–2%.

Спектр поливинилового спирта в D_2O [37] приведен на рис. 14. Доли стереоизомерных триад, определенные по площадям сигналов метиновых углеродов, совпадают в пределах 2% с величинами, полученными из 220 $\text{Mg}\mu$ ЯМР-спектров [37]. Кроме того, спектр метиленовых углеродов в диметилсульфоксида допускает анализ на уровне тетрад, расщепление же сигнала тг-триады в D_2O связано с различием химических сдвигов метиновых углеродов центральных звеньев пентад mmrm, mmrg, rmrm, tmrg.

Особенно наглядно проявляются преимущества углеродной спектроскопии в случае анализа структуры цепи ПП. Сложная мультиплетная структура протонного спектра ПП не позволяет провести надежный анализ сте-

реоизомерии по площадям сигналов даже на сверхвысоких частотах [38]. В спектре же метиленовых углеродов (при подавлении взаимодействия с протонами) удается наблюдать сигналы всех стереоизомерных тетрад [39], а спектр метильных углеродов [40] дает полную картину распределения стереоизомерных пентад (рис. 15).

В случае полидиенов изучение микроструктуры подразумевает измерение содержания 1,2- и 1,4-структур (1,4; 3,4-структур для полизопрена), а также анализ распределения *цис*-, *транс*-изомерных звеньев для структур типа 1,4- и конфигураций псевдоасимметрических атомов углерода для структур типа 1,2-. Протонные спектры полибутадиена (рис. 16) дают воз-

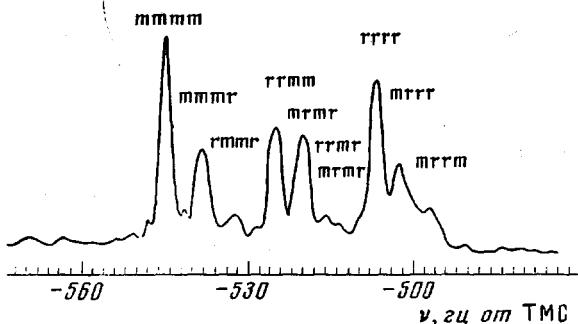
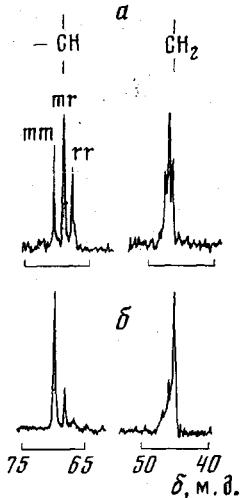


Рис. 14

Рис. 15

Рис. 14. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ ЯМР-спектры двух образцов поливинилового спирта; растворитель – D_2O , 60° , 4000 импульсов [37]:

а – атактический полимер, б – преимущественно изотактический полимер

Рис. 15. ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ FT ЯМР-спектр метильных углеродов ПП; растворитель – смесь 1, 2, 4-трихлорбензола и дейтеробензола, 120° , 10 000 импульсов [40]

можность определить содержание 1,2- и 1,4-звеньев, однако сигналы *цис*- и *транс*-1,4-изомеров практически совпадают [41], и анализ *цис*-, *транс*-изомерии методом ПМР невозможен. Стереоизомерия 1,2-структур проявляется в спектре метиленовых и метиновых протонов (рис. 16). К сожалению, сигналы представляют собой сложные спиновые мультиплеты, и анализ относительных содержаний изо-, гетеро- и синдиотактических триад по форме мультиплетов может быть выполнен только с применением специальных алгоритмов моделирования формы линии спектра на ЭВМ [42].

В случае полизопрена измерение площадей сигналов ПМР (рис. 17) позволяет рассчитать как содержание структур 1,4-; 3,4-, так и доли *цис*-, *транс*-1,4-изомеров [41].

Углеродные спектры в данном случае полностью решают проблему. Сигналы, соответствующие структурам 1,2- и 1,4-, имеют различные химические сдвиги (43) (рис. 18), а тонкая структура сигналов как олефиновых, так и алифатических углеродов обусловлена *цис*-, *транс* изомерией в случае звеньев 1,4-, а для структур 1,2- – различием в химических сдвигах стереоизомерных пентад [44] (рис. 19). Отсутствие в спектре полибутадиена, полученного на бутиллитии, сигналов от расположенных рядом *цис*- и *транс*-1,4-структур, а также отсутствие сигналов, соответствующих блокам 1,2-звеньев, привело Мошеля [43] к стереоблочной модели поли-

мерной цепи. Согласно этой модели, стереоблоки из *цикло*-1,4- и *транс*-1,4-звеньев не граничат непосредственно друг с другом, а оканчиваются всегда звеном типа 1,2-. Таким образом, ^{13}C —{ ^1H } спектр полибутадиена несет исчерпывающую информацию о микроструктуре цепи.

Важная особенность углеродной спектроскопии полидиенов заключается в том, что многие полимеры и сополимеры [45] в блоке дают спектры высокого разрешения. На рис. 20 приведены спектры твердых образцов природного *транс*-полиизопрена и синтетического *цикло*-полиизопрена 1,4- [46]. Шеффер [46] подробно проанализировал эффект Оверхаузера, времена релаксации и ширины линий в таких спектрах, а также продемонстрировал возможности техники вращения образца под специальным так называемым магическим углом [47] для снятия диполь-дипольного уширения линий в спектрах полидиенов в блоке. Регистрация спектров высокого разрешения полимеров в блоке найдет, безусловно, широкое применение при исследовании структурной модификации полимеров, пластификации и при решении других проблем, связанных с изучением тонкой структуры полимера в блоке.

Что касается сополимеров с химически разнородными звеньями, то применение углеродной спектроскопии к исследованию распределения звеньев пока только начинается. Изучены следующие системы: этиленсульфид — пропиленсульфид [48], акрилонитрил — стирол [49], бутадиен — стирол [50] и этилен (Θ) — винилацетат (B) [51, 52]. Рассмотрим в качестве иллюстрации последнюю систему. Спектр карбонильных углеродов сополимеров этилена с винилацетатом (рис. 21), как и в случае ПВА, нечувствителен к стереоизомерии и отражает только чередование звеньев Θ и B. В соответствии с этим сигналы с химическими сдвигами 170,7; 170,5 и 170,3 м. д. относят к триадам ЭВЭ, ВВЭ и ВВВ. Химический сдвиг метиленовых углеродов чувствителен как к стереоизомерии, так и к распределению звеньев. Три группы сигналов (слева направо) относят к триадам ЭВЭ, ВВЭ и ВВВ, компоненты тонкой структуры группы ЭВЭ относят к пентадам ЭЭВЭЭ, ВЭВЭЭ, ВЭВЭВ, а расщепление в группе ВВЭ связывают с чередованием абсолютных конфигураций звеньев B (левый сигнал — мезо ВВ диада, правый — рацемическая).

Приведенных примеров достаточно, чтобы уяснить, сколь значительны успехи ЯМР ^{13}C в анализе микроструктуры макромолекул. При изучении стереоизомерии метод позволяет увеличить длину надежно определяемого фрагмента цепи от диад — триад (протоны) до тетрад — пентад (углерод). Однако в конце концов метод упирается в те же самые общие затруднения, что и ПМР.

Внимательное рассмотрение рис. 1–15 и 18–21 приводит к выводу о том, что длина изучаемых последовательностей и точность анализа в общем ограничиваются плохим разрешением линий.

Так же как и в протонной спектроскопии, чрезвычайно сложным оказывается достаточно обоснованное отнесение линий. В случае углеродных спектров отсутствие спиновых мультиплетов делает задачу отнесения линий еще более сложной. Фактически, не считая метода модельных соединений, есть лишь два пути проверки справедливости пробного отнесения линий: проверка выполнения обязательных «внутрицепных» соотношений [53] и проверка применимости той или иной вероятностной модели [35–40, 52]. Однако оба пути связаны с измерением интегральных интенсивностей отдельных линий и, следовательно, с большими погрешностями, возникающими из-за плохого разрешения, различия в величине эффекта Оверхаузера для разных ядер углерода, различия во временах релаксации и т. д. Это приводит подчас разных авторов к существенно различающимся выводам. Так, в случае отнесения тетрадных сигналов поливинилхлорида авторы работ [35, 54, 55] предложили три различных варианта отнесения линий. То же самое относится и к ПП [39, 40] и многим другим случаям.

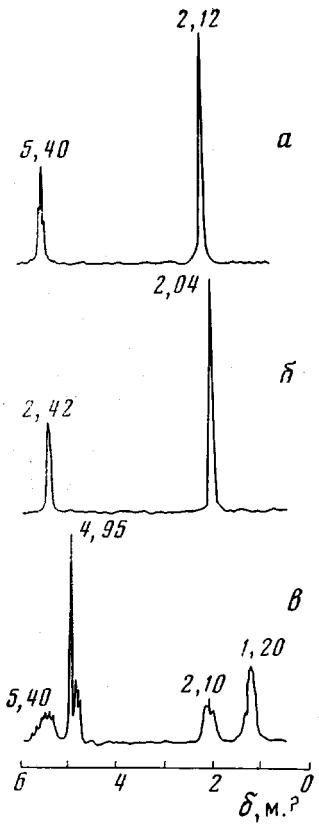


Рис. 16

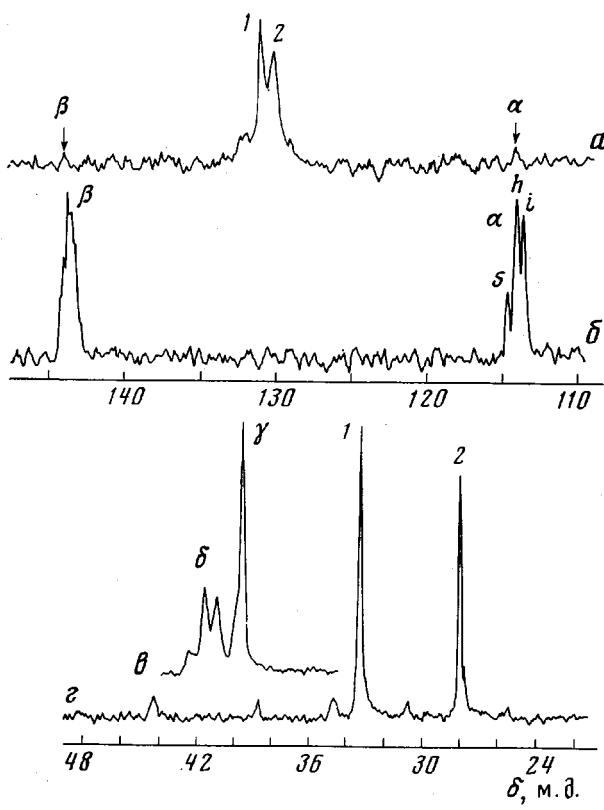


Рис. 18

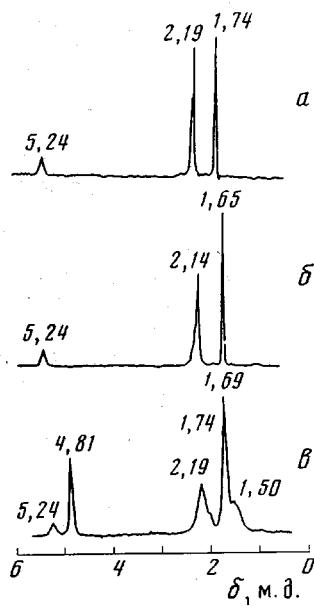


Рис. 17

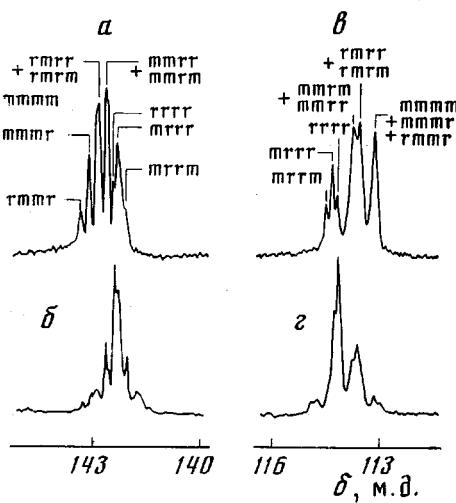
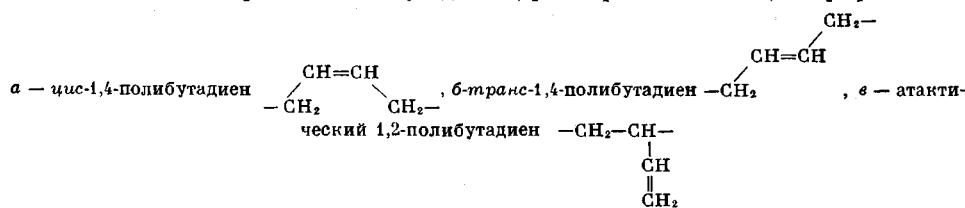


Рис. 19

Рис. 16. Спектры ПМР полибутадиенов; растворитель — CHCl_3 , 50° [41]:



Химические сдвиги различных структурных единиц в цепи полибутадиена (м. д.)

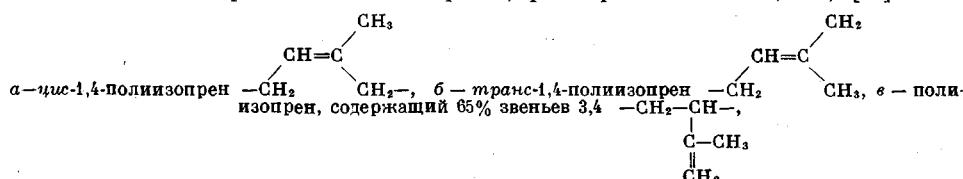
Тип присоединения	1,4-				1,2-		
	=CH ₂ —	—CH ₂ —		=CH—	=CH ₂	>CH—	CH ₂
типа	цис-	транс-					
Химический сдвиг, м. д.	5,40	2,12	2,04	5,04	4,80—5,01	2,10	1,20

Уравнения, связывающие площади сигналов с содержанием 1,2- и 1,4-структур в цепи:

$$\frac{I_{1,20}}{I_{2,10}} = \frac{2(1,2)}{(1,2) + 4 \cdot (1,4)} ; \quad (1,2) + (1,4) = 1;$$

I_δ — интегральная интенсивность сигнала с химическим сдвигом δ . Символы в скобках — концентрации соответствующих структурных единиц.

Рис. 17. Спектры ПМР полизопренов; растворитель — бензол, 60° , [41]:



Химические сдвиги различных структурных единиц в цепи полизопрена

Тип присоединения	1,4-				3,4-				
	=CH—	—CH ₂ —		—CH ₃		=CH ₂	>CH ₂	>CH—	—CH ₃
типа	цис-	транс-	цис-	транс-					
Химический сдвиг, м. д.	5,24	2,19	2,14	1,74	1,65	4,81	1,50	2,21	1,69

Уравнения, связывающие площади сигналов с содержанием различных структур в цепи:

$$\frac{I_{1,74}}{I_{1,65-1,69}} = \frac{(\text{цис-1,4})}{(\text{транс-1,4}) + (3,4)} ; \quad \frac{I_{4,81}}{I_{5,24}} = \frac{2(3,4)}{(\text{цис-1,4}) + (\text{транс-1,4})} \quad (\text{цис-1,4}) + (\text{транс-1,4}) + (3,4) = 1;$$

I_δ — интегральная интенсивность сигнала с химическим сдвигом. Символы в скобках — концентрации соответствующих структурных единиц.

Рис. 18. ^{13}C — ^1H спектры полибутадиенов; 10%-ные растворы в диоксане, частота $25,15 \text{ МГц}$ [43]:

6 — олефиновые и α — алифатические углероды полибутадиена, содержащего 95% 1,2-звеньев, 115 прохождений, α — олефиновые и β — алифатические углероды полибутадиена, содержащего 10,5% 1,2-звеньев, 56,3% транс-1,4- и 33,2% цис-1,4-звеньев, 270 прохождений; i , h , s — сигналы изо-, гетеро- и синдиотактических триад 1,2-звеньев

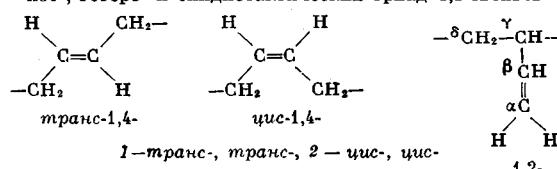


Рис. 19. Спектры ^{13}C — ^1H олефиновых углеродов 1, 2-полибутадиена, полученного на бутиллитии в ТГФ при -40° (*a*, *b*) и преимущественно синдиотактического (*b*, *c*); $^1\text{H}=\text{CH}_2$ (*a*, *b*), $-\text{CH}=\text{CH}_2$ (*b*, *c*) [44]

Однако именно в углеродной ЯМР спектроскопии существуют предпосылки для того, чтобы в будущем преодолеть эту трудность. Дело в том, что теория позволяет с хорошей точностью проводить расчеты углеродных химических сдвигов [56], и, кроме того, предложены различные полуэкспериментальные подходы типа аддитивной схемы Гранта и Поля [57]. В работах [40, 51, 52] при отнесении линий чрезвычайно успешно, на наш взгляд, использованы расчеты химических сдвигов в ПП и сополимерах винилацетата с этиленом по аддитивной схеме. Эти расчеты иллюстрирует таблица, содержащая экспериментальные значения метильных угле-

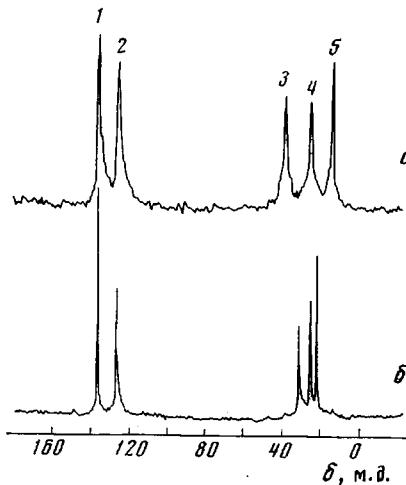


Рис. 20

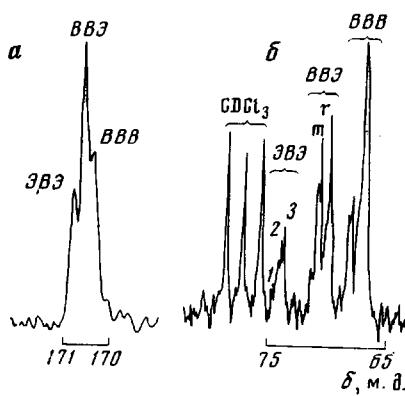


Рис. 21

Рис. 20. ^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ FT ЯМР-спектры твердых полизопренов [46]:
а — природный транс-полизопрен, 512 импульсов; б — синтетический цис-1,4-полизопрен, 128 импульсов

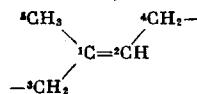


Рис. 21. ^{13}C – $\{^1\text{H}\}$ FT ЯМР-спектры карбонильных и метиленовых углеродов сополимеров этилена с винилацетатом; растворитель – дейтерохлороформ, 8000 импульсов [52]:

а — сополимер содержит 48% винилацетата; б — сополимер содержит 73,5% винилацетата;
1 — ЭЭВЭЭ; 2 — ВЭВЭЭ, 3 — ВЭВЭВ

родных химических сдвигов в ПП и величины, рассчитанные по аддитивной схеме.

Однако существуют и специфические затруднения, возникающие в результате использования ядра ^{13}C . В первую очередь это низкая чувствительность, связанная с малым магнитным моментом и небольшим естественным содержанием ядра ^{13}C . Низкая чувствительность приводит к необходимости располагать приблизительно 20–50-кратным количеством полимера по сравнению с протонной спектроскопией и к очень низкой производительности эксперимента (время регистрации одного спектра может исчисляться десятками часов).

Вторая трудность связана с возможными различиями в величине эффекта Оверхаузера для разных ядер углерода. Вследствие этого площади сигналов могут оказаться не пропорциональными количеству соответствующих ядер в образце, что вообще исключает возможность количественных измерений концентраций. Правда, Шеффер и Нетюш [58] показали, что для большого числа практически важных синтетических полимеров в растворе величины эффекта Оверхаузера ядер углерода, входящих в главную цепь и расположенных в боковых группах вблизи главной цепи,

одинаковы. В этом же убеждают многочисленные эксперименты с объектами, для которых возможна оценка распределения звеньев как методом ПМР, так и ЯМР ^{13}C (выше указывалось, например, что результаты углеродной и протонной спектроскопии для ПММА и поливинилового спирта совпадают в пределах 1–2%), а также эксперименты со снятием эффекта Оверхаузера при введении небольших парамагнитных добавок (нитроксидных радикалов [58] или Fe(III) трифторацетилацетоната [40]). Однако возможные различия в величинах эффекта Оверхаузера всегда сле-

**Экспериментально наблюдаемые и рассчитанные
на основании аддитивной схемы значения химических
сдвигов метильных углеродов в различных
стереоизомерных пентадах ПП [40]**

Пентада	Химические сдвиги, δ_{C} от ТМС		Пентада	Химические сдвиги, δ_{C} от ТМС	
	наблю- даемые	расчет- ные		наблю- даемые	расчет- ные
ттттт	-547	-547	ггттг	-518	-520
ттттг	-540	-540	ттгтг	-515	-516
тттгг	-534	-533	ггттг	-509	-508
гтттт	-527	-527	ттттг	-505	-504
ттттт	-522	-523	ттттт	-500	-500

дует иметь в виду при использовании ЯМР ^{13}C в целях количественного анализа.

Подводя итоги рассмотрению достоинств и недостатков углеродной спектроскопии, следует признать, что несмотря на серьезные экспериментальные трудности и трудности интерпретации спектров, ЯМР ^{13}C является очень перспективным направлением исследования распределения звеньев в полимерной цепи, позволяющим получать информацию о микроструктуре, недоступную ни одному другому методу исследования.

Анализ плохо разрешенных спектров на ЭВМ

Существует целый ряд фундаментальных физических причин [59], приводящих к уширению сигналов ЯМР полимеров. Поэтому, хотя и предложены некоторые экспериментальные приемы искусственного сужения линий (уменьшение концентрации раствора, повышение температуры, давление уширяющих взаимодействий с помощью техники двойного резонанса и т. д.), «коренное» решение проблемы, с нашей точки зрения, должно быть связано с извлечением информации непосредственно из плохо разрешенных спектров. В необходимости развития такого подхода убеждает то, что при анализе площадей сигналов большая часть информации, содержащейся в спектральной кривой, просто пропадает, что является непростительной расточительностью для спектроскопии полимеров, по независящим от исследователя причинам, и так не слишком богатой информацией.

Одним из возможных способов «извлечения» информации из плохо разрешенных спектров является моделирование формы линии спектра на ЭВМ, подбор «наилучших» параметров модели, исходя из минимального различия между экспериментальным и модельным спектром, и отождествление параметров такой «наилучшей» модели с параметрами моделируемого плохо разрешенного спектра.

Первые работы, в которых использовался такой подход, связаны с именем Бови [7, 10, 60] и посвящены анализу протонного спектра ПВХ. Спектр метиленовых протонов ПВХ умозрительно можно представить себе как наложение шести подспектров, соответствующих тетрадам тттт, ттгт, гттт, тттт, ггтт, ггтт.

Каждый из подспектров представляет собой сложный мультиплет, поскольку кроме расщепления сигнала, связанного с неэквивалентностью CH_2 -протонов, необходимо учесть взаимодействие спинов $\text{CH}-\text{CH}_2$, поэтому внешние в спектре ПВХ стереоизомерия не проявляется.

Чтобы выявить скрытую спиновой мультиплетностью структуру сигналов, связанную со стереоизомерией, Иошино и Комияма [61] синтезировали α , β -D₂-ПВХ, в котором все протоны, ответственные за мультиплетность сигналов, были заменены дейтерием. Протонный спектр этого полимера (рис. 22) позволяет оценить химические сдвиги всех стереоизомер-

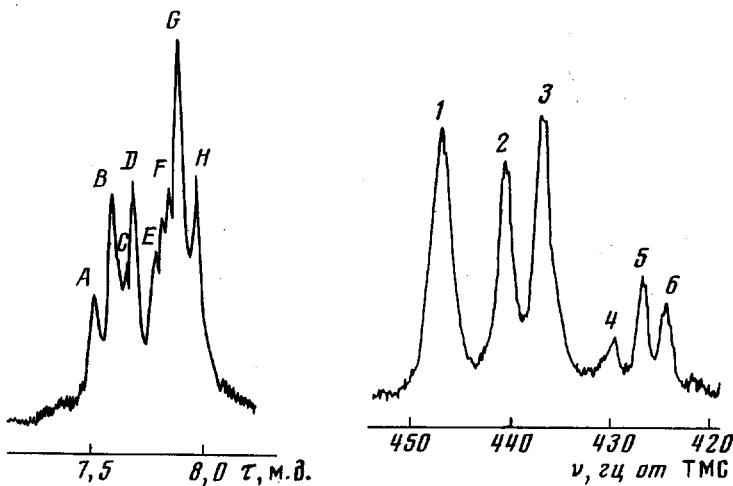


Рис. 22

Рис. 23

Рис. 22. 100 $M_{\text{Гц}}$ ПМР-спектр поли- α -цис- β -D₂-винилхлорида; растворитель — хлороформ

Сигналы А — Н идентифицируются следующим образом: А и Е — гмг; В — ммг+ммм; С — ммм; Д — ммг; Г и Н — мгг; Г — мрм+ггг [61]

Рис. 23. 100 $M_{\text{Гц}}$ $^1\text{H} - \{^2\text{D}\}$ ЯМР-спектр поли- β,β -D₂-винилхлорида; растворитель — C_2HCl_5 [62]:

1 — гггг+гггг+мггг, 2 — ггмм+мггмм, 3 — ггмг+ггггм, 4 — мммм, 5 — гммм, 6 — гммг

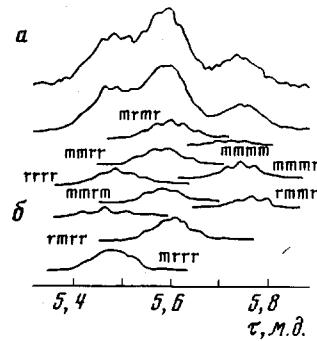
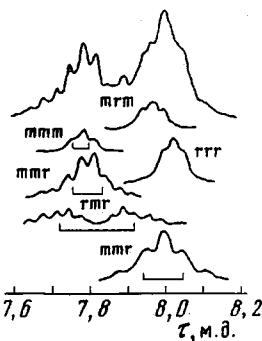
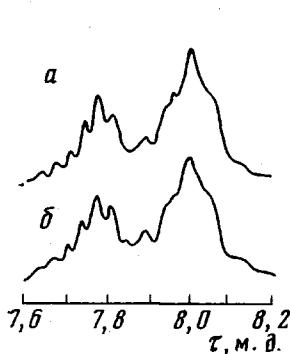
ных тетрад в цепи ПВХ. Для выявления пентадных сдвигов метиновых протонов Кавалли с сотр. [62] проделали аналогичную работу с β , β -D₂-ПВХ, спектр ПМР которого приведен на рис. 23.

Зная большую часть параметров спиновых мультиплетов, соответствующих различным фрагментам цепи (химические сдвиги из экспериментов с дейтерированием, часть констант взаимодействия из опытов с модельными соединениями, относительные вклады мультиплетов из модельных соображений о распределении звеньев), и сделав какие-либо предположения о форме линии (например, лоренцева форма), типе спиновой системы (в данном случае шестиспиновая система АА' ВВ' СС') и численных значениях неизвестных параметров (константы взаимодействия $\text{CH}-\text{CH}_2$, вероятность изотактического присоединения, ширина линии на полувысоте и т. д.), можно рассчитать на ЭВМ модель спектра. Сравнение результата расчета с экспериментом позволяет судить о правильности предположений и численных значениях параметров.

Хэтли и Бови [60] проделали все это с 220 $M_{\text{Гц}}$ ПМР-спектрами ПВХ. На рис. 24—26 приведены экспериментальные и модельные спектры метиленовых и метиновых протонов. Поскольку различные параметры входят в уравнение формы линии по-разному, то и ошибки их определения сильно различаются. Так, ошибка оценки химического сдвига тетрады

ммм велика (~ 5 гц); ошибка определения большинства спектральных параметров порядка 1 гц.

Отвлекаясь от чисто технической стороны вопроса, хочется подчеркнуть в связи с этой работой пользу, которую приносит бережное отношение к информации. Действительно, работа по моделированию спектра вполне себя оправдала. В результате протонные спектры ПВХ, считавшиеся безнадежными в смысле получения данных о стереоизомерии, дали не только информацию о распределении стереоизомерных тетрад и пентад, но и много дополнительной, чисто структурной информации (химические



сдвиги, $\text{CH}-\text{CH}_2$ константы), позволяющей обсуждать конформационное поведение цепей ПВХ в растворе.

Работа Хэтли и Бови была посвящена совершенно конкретной задаче – анализу ПМР спектра ПВХ при очень сильных модельных предположениях. Большинство параметров при этом берется из независимых экспериментов, а сравнительный анализ экспериментального и модельного спектров проводится вручную. Страгановым и Платом была поставлена задача разработать достаточно общую методику анализа на ЭВМ плохо разрешенных спектров, позволяющую определять большое количество неизвестных параметров при минимальном использовании дополнительных предположений [63].

В описываемой методике изучаемый спектр $F^{\text{мод}}(x|\Pi, A)$ представляет собой сумму нескольких плохо разрешенных колоколообразных компонент $f_k(x|\Pi_k)$, причем интересующие исследователя величины входят в уравнение индивидуальной линии как параметры Π_k (рис. 27)

$$F^{\text{мод}}(x|\Pi, A) = \sum_k A_k f_k(x|\Pi_k) \quad (3)$$

Часто компоненты бывают лоренцевой или гауссовой формы, тогда в качестве параметров выбирают положения максимумов, ширины линий на полувысоте и пиковые интенсивности. Если аналитический вид индивидуальной линии известен, можно рассчитать на ЭВМ модель спектральной функции (3) и, выбрав в качестве формального критерия сравнения экспериментального и модельного спектров сумму квадратов отклонений (уравнение (4)) во всех исследованных точках, найти комбинацию пара-

метров Π , A , соответствующую минимуму СКО (наилучшему совпадению модели с экспериментом). Задача таким образом сводится к поиску комбинации параметров модели Π , A ,

$$СКО(\Pi, A) = \sum_i [F_{\text{эксп}}(x_i) - F^{\text{мод}}(x_i | \Pi, A)]^2 \quad (4)$$

которая минимизирует сумму квадратов отклонений.

При разработке минимизирующих алгоритмов возникает ряд трудностей [63], связанных, с одной стороны, с возможностью попадания в локальный минимум, с другой — с неразумно большими затратами машинного времени. Эти трудности авторам удалось отчасти преодолеть в

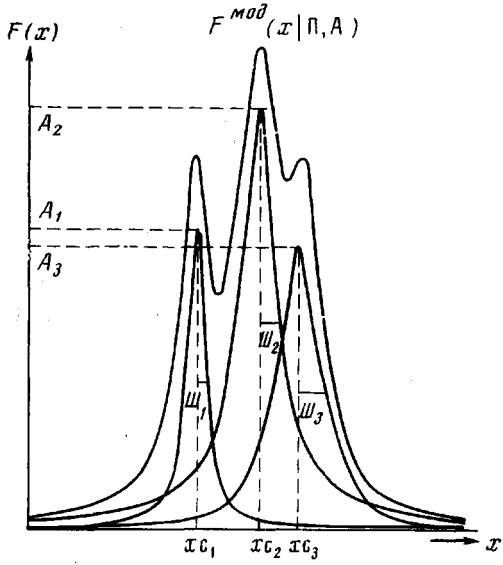


Рис. 27

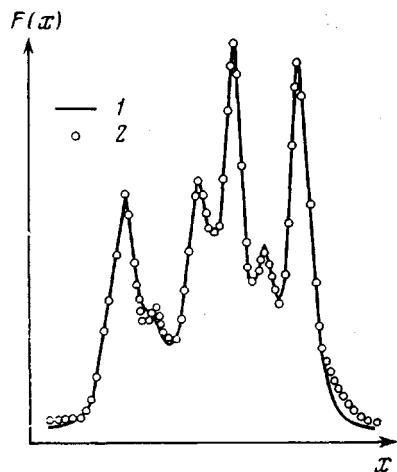


Рис. 28

Рис. 27. Разложение спектральной функции на три компоненты лоренцевой формы:

$$\Pi_k = \{xc_k, w_k\}; f_k(x | \Pi_k) = \left[1 + \left(\frac{x - xc_k}{w_k} \right)^2 \right]^{-1}; A = \{A_1, A_2, A_3\};$$

$$\Pi = \{\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3\} = \{xc_1, w_1, xc_2, w_2, xc_3, w_3\}; F^{\text{мод}}(x | \Pi, A) = \sum_{k=1}^3 A_k f_k(x | \Pi_k)$$

Рис. 28. Экспериментальная (1) и модельная (2) формы линии спектра метильных протонов сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. Шесть пиков слева направо соответствуют триадам ККК, КМК, ММК, МКМ, МММ (М — звено метилметакрилата, К — метакриловой кислоты)

системе программ, предназначеннай для решения широкого круга задач, связанных с анализом плохо разрешенных спектров [17, 63]. Алгоритмы написаны на языке АЛГОЛ-60 для ЭВМ БЭСМ-4 и БЭСМ-6. Система осуществляет минимизацию СКО (уравнение (4)) и позволяет существенно продвинуться в область плохого разрешения и увеличения числа варьируемых параметров при вполне разумных затратах машинного времени. В самых общих чертах система организована следующим образом. Параметры разбиты на две группы: линейные A и нелинейные Π . Программа счета функции СКО (Π) рассчитывает сразу минимальное значение относительно линейных параметров A (уравнение (5)), используя хорошо известную технику линейного метода наименьших квадратов. При этом число варьируемых параметров значительно уменьшается, что дает

большой

$$СКО(\Pi) = \min_A [СКО(\Pi, A)] \quad (5)$$

выигрыш во времени, необходимый для организации «осторожной» тактики поиска. Сам поиск разбит на два этапа: вдали от минимума работает медленный алгоритм «осторожного» покоординатного поиска (ПОИСК-1 [17]), позволяющий обходить локальные минимумы. В окрестности минимума его заменяет быстродействующая методика скорейшего спуска.

Для иллюстрации работы системы рассмотрим, например, ее применение при анализе плохо разрешенного спектра синдиотактического сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой. Модель спектра — сумма шести лоренцевых компонент с произвольными значениями интенсивностей, положений и ширин линий. Поиск наилучших параметров модели (18 параметров) занимает 2—3 мин. на ЭВМ БЭСМ-6, включая время построения графиков экспериментальной и модельной функций. Модельный спектр (рис. 28) практически не отличается от экспериментального. Все необходимые параметры модели, в частности интегральные интенсивности компонент, пропорциональные концентрациям изомерных фрагментов, программа выдает на печать.

Хотя выше и указывалось, что компоненты — колоколообразные линии, выбранная авторами организация системы позволяет использовать любые модели составляющих спектр компонент, в частности учитывать составляющие типа дрейфа нулевой линии [64] и составляющие, являющиеся достаточно сложными суперпозициями любых компонент. Например, компонентами спектра могут быть спиновые мультиплеты. Рис. 29 иллюстрирует моделирование плохо разрешенного спектра CH_2 -протонов ПММА с учетом спиновой мультиплетности сигналов гетеростерических тетрад.

Более чем четырехлетний опыт эксплуатации этой системы показал, что стадией, тормозящей ее широкое использование, является преобразование экспериментальной спектральной функции, заданной графически, в цифровую форму и запись всей необходимой информации на носителе, доступном ЭВМ (перфокарты, перфолента). Бурное развитие информационной техники привело в последние годы к созданию ЯМР-спектрометров, управляемых мини-ЭВМ. В установках такого типа исчезает необходимость преобразования информации (спектр хранится непосредственно в памяти ЭВМ). Математический анализ формы линии естественно поэтому проводить непосредственно на мини-ЭВМ. Специфика мини-ЭВМ, связанная с малой длиной машинного слова, отсутствием достаточного объема свободной памяти и накопительных устройств, малой скоростью арифметических операций с нормализованными числами, делает бесперспективным перенесение на мини-ЭВМ алгоритмов, разработанных для больших машин.

Возникает потребность в программах, приспособленных именно к специфике мини-ЭВМ, позволяющих использовать такие их преимущества, как непосредственный контакт экспериментатора с ЭВМ и отсутствие необходимости предварительной подготовки информации. Учитывая эти соображения, Строганов, Таран и Платэ [65] разработали систему программ для анализа плохо разрешенных спектров, ориентированную на работу со спектрами ЯМР-полимеров, для мини-ЭВМ Nicolette-1080, входящей в комплект ЯМР-спектрометра WH-90 фирмы Brücker-Physik.

Наличие в комплекте ЭВМ программируемого видеоЭкрана — дисплея и телетайпа предоставляет широкие возможности для организации диалога экспериментатора с ЭВМ. Поэтому именно диалоговый принцип положен в основу организации системы. Работа системы в режиме диалога выглядит следующим образом: машина рассчитывает модель спектральной функции и одновременно высвечивает на экране экспериментальный и модельный спектры. Решение об изменении параметров модели машина не принимает. Это решение принимает сам исследователь, анализируя изо-

бражение на экране. О своем решении исследователь сообщает машине с помощью однобуквенных телетайпных команд.

Не имея возможности останавливаться подробно на описании языка и организации системы, приводим для иллюстрации лишь диалог исследователя с ЭВМ по поводу поиска наилучшей модели α -метильной области протонного спектра ПММА (рис. 30), состоящей из трех лоренцевых компонент.

На дисплей выводится исходный экспериментальный спектр. Яркая точка — указатель Q находится на левой границе спектра (a). После ко-

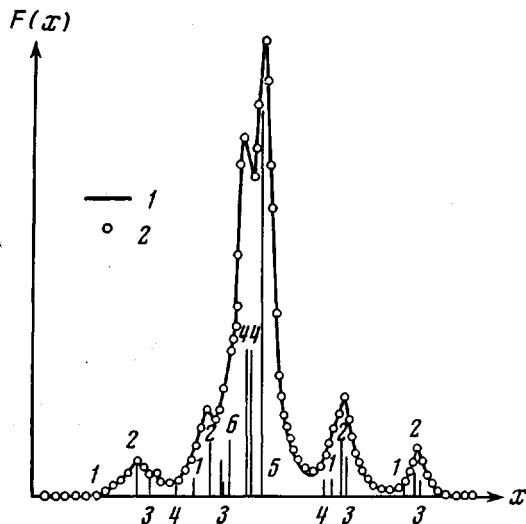


Рис. 29. Рассчитанный на ЭВМ точный аналог спектра CH_2 — протонов ПММА с лоренцевой формой линии (1) и модель спектра, соответствующая окрестности глобального минимума СКО (2). Положения, высоты и номера вертикальных линий соответствуют компонентам спектра с нулевой шириной, принадлежащим различным конфигурациям тетрад мономерных звеньев:

1 — mmm; 2 — gmr; 3 — mmr;
4 — mrg; 5 — mgm; 6 — ggg

манды М (move) указатель Q перемещается вправо по спектральной кривой. Вблизи максимума линии останавливаем движение командой В и шагами (команды В, Н, С, F) устанавливаем указатель точно в максимум линии (b). Команды Y3R и I3R присваивают химическому сдвигу Y и интенсивности I третьей линии значения абсциссы и ординаты указателя Q . После того как таким же образом заданы значения химических сдвигов и интенсивностей второй и первой линий, машина «знает» все, что нужно для расчета модели $F(x|\Pi)$. По команде (:) на дисплей выводятся одновременно изображения экспериментальной и модельной спектральных функций (c). Ясно, что ширина линий модели слишком велика. Начинаем поиск наилучших параметров модели (c) с подбора подходящей ширины третьей линии W3, используя команды М, В, Н. Совершенно аналогично варьируются другие параметры модели, например (d) интенсивность третьей линии I3. После двухкратного варьирования химических сдвигов, интенсивностей и ширин всех трех линий модельный спектр практически совпадает с экспериментальным (e). Остается только с помощью специальных команд напечатать значения параметров модели и, если нужно, вывести на графопостроитель экспериментальную спектральную функцию и ее модель.

Поисковая система для больших машин вместе с диалоговой методикой для мини-ЭВМ представляет собой достаточно гибкий и мощный аппарат для анализа плохо разрешенных спектров ЯМР полимеров.

Следует отметить, что совершенно аналогичные задачи возникают в ИК- и УФ-спектроскопии, рентгенографии, хроматографии, в экспериментах по наблюдению спектров люминесценции, релаксационных спектров и практически во всех областях физической химии. При разработке методик это учитывалось, и обе они, несмотря на конкретную проблемную и машинную ориентацию, спланированы как базовые, и применение их в смежных областях требует минимума переделок.

Проиллюстрируем применение описанных алгоритмов на примере упоминавшейся выше работы Строганова, Платэ и др. [16] по анализу формы линии фенильных протонов сополимеров метилметакрилата (М) со стиролом (С). Как отмечалось выше, при интерпретации спектров сополимеров в терминах распределения стереоизомеров и микроблочности приходится использовать модельные соображения, поэтому большое значение приобретает разработка независимых методов исследования процессов, регулирующих микроблочность и стереоизомерию. С этой точки зрения интересен спектр фенильных протонов достаточно длинных блоков стиро-

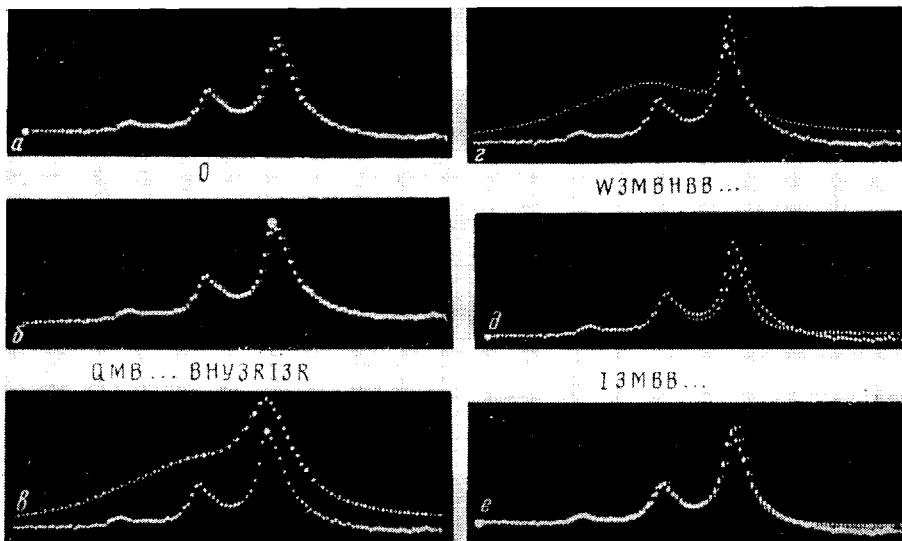


Рис. 30. Команды и изображение на экране, иллюстрирующие работу диалоговой методики анализа плохо разрешенных спектров при изучении ПМР-спектра α -метильных протонов полиметилметакрилата

ла, представляющий собой дублет (аналогичный спектру полистирола) вследствие аномального разэкранования *ортого*-протонов [66, 67]. В случае изолированных звеньев стирола спектр представляет собой симметричный сигнал. Для установления количественной связи между параметрами микроблочности сополимеров и формой линии фенильных протонов спектр моделировали суммой двух Гауссовых компонент [16, 17]. Сигнал в слабом поле связывали с резонансом всех фенильных

$$F(x) = A_1 \exp\left(-\frac{(x-x_1)^2}{2\delta_1^2}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{(x-x_2)^2}{2\delta_2^2}\right) \quad (6)$$

протонов изолированных звеньев стирола и *мета*- и *пара*-протонов блоков стирола длиной в два звена и больше. Сигнал в сильном поле относили к *ортого*-протонам блоков стирола длиной в два звена и больше. Кроме того, считали, что такая модель верна независимо от стереоизомерии цепи. Применение описанных выше алгоритмов позволяет найти параметры компонент дублета (рис. 31). Интегральные интенсивности компонент $\left(\frac{A_1\delta_1}{A_1\delta_1+A_2\delta_2} \text{ и } \frac{A_2\delta_2}{A_1\delta_1+A_2\delta_2}\right)$ легко связать с долей триад МСМ в сополимере, являющейся важной характеристикой микроблочности цепи.

$$(MCM) = (A_1\delta_1 - \frac{3}{2}A_2\delta_2) / (A_1\delta_1 + A_2\delta_2) \quad (7)$$

Отдавая себе отчет в грубости предлагаемой модели, авторы провели независимую оценку полученных результатов. В широком интервале температур ($\sim 100^\circ$), обеспечивающем различную стереоизомерию продуктов, синтезировали три серии радикальных сополимеров. Статистика роста цепи в этом случае хорошо изучена и позволяет легко рассчитать величины (МСМ), используя данные о константах сополимеризации. Сопоставление этих величин с найденными из формы линии фенильных протонов (уравнение (7)) приведено на рис. 32. Видно, что результаты двух совершенно независимых подходов совпадают вполне удовлетворительно и отсутствуют какие-либо избирательные отклонения, связанные с разной тем-

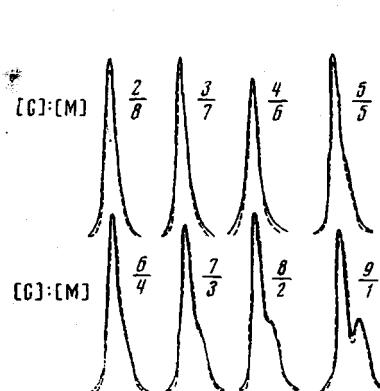


Рис. 31

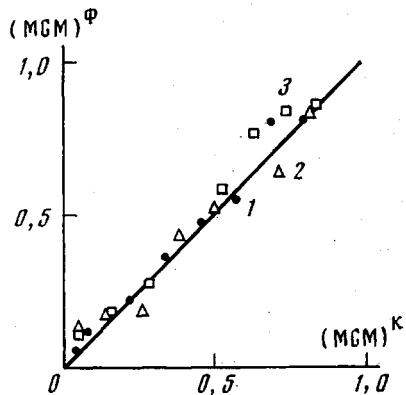


Рис. 32

Рис. 31. Экспериментальные (сплошные) и модельные (штриховые линии) спектры фенильных протонов сополимеров метилметакрилата со стиролом, полученных свободно-радикальной сополимеризацией в хлороформе при 65° .

Рис. 32. Зависимость концентрации триады МСМ, найденной при моделировании формы линии фенильных протонов $(MCM)^\Phi$, от $(MCM)^K$, рассчитанной из констант сополимеризации. Сополимеры получены в CHCl_3 при 65 (1), 10 (2) и -35° (3).

пературой полимеризации (стереоизомерией). Таким образом, предложенная методика действительно позволяет исследовать микробличность цепи независимо от стереоизомерии сополимеров.

Заканчивая на этом рассмотрение методов анализа микроструктуры полимерных цепей, основанных на спектроскопии ЯМР, следует отметить, что чрезвычайно высокой сложности задач эта область физической химии полимеров противопоставляет мощный арсенал разнообразных методических приемов исследования, которые непрерывно совершенствуются. Наиболее перспективными новыми направлениями являются углеродная спектроскопия и машинные расчеты химических сдвигов в различных фрагментах цепи, а также извлечение информации из формы линии плохо разрешенных спектров с помощью ЭВМ. Наиболее же важный итог всего изложенного выше заключается в том, что существующий методический арсенал позволяет уже сейчас проводить надежные исследования микроструктуры цепей значительного числа практически важных макромолекул.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
21 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Харвуд, Химия и технол. полимеров, 1966, 3.
2. H. J. Harwood, Angew. Chemie, 77, 1124, 1965.
3. K. H. Hellwege, U. Johnsen, K. Kolbe, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 214, 45, 1966.
4. T. Fischer, J. B. Kinsinger, C. W. Wilson, J. Polymer Sci., B4, 379, 1966.
5. T. Fischer, J. B. Kinsinger, C. W. Wilson, J. Polymer Sci., B5, 285, 1967.
6. Л. Б. Строганов, Сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968.

7. Ф. А. Бови, Успехи химии, 38, 2220, 1969.
8. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1968.
9. S. Ohnishi, K. Nukada, J. Polymer Sci., B3, 179, 1965.
10. F. A. Bovey, High Resolution NMR of Macromolecules, N. Y., 1972.
11. K. Ito, Y. Yamashita, J. Polymer Sci., B3, 625, 1965.
12. K. Ito, S. Iwase, K. Umehara, J. Macromolec. Sci., A1, 891, 1967.
13. H. J. Harwood, W. Ritchey, J. Polymer Sci., B3, 419, 1965.
14. H. J. Harwood, A. Shah, R. Bokrath, W. Ritchey, Appl. Polymer Symp., 8, 227, 1969.
15. M. Hirooka, M. Yabuuchi, J. Polymer Sci., 6, A-1, 1381, 1968.
16. Л. Б. Строганов, Н. А. Платэ, В. П. Зубов, С. Ю. Федорова, Ю. А. Стреленко, Высокомолек. соед., A16, 2616, 1974.
17. Л. Б. Строганов, Диссертация, 1972.
18. Н. А. Платэ, Л. Б. Строганов, Л. Д. Ужинова, В. Б. Голубев, П. М. Недорезова, Высокомолек. соед., A14, 440, 1972.
19. R. G. Bauer, H. J. Harwood, W. M. Ritchey, Polymer Preprints, 7, 973, 1966.
20. F. A. Bloin, R. C. Chang, M. N. Quinn, H. J. Harwood, Polymer Preprints, 14, 25, 1973.
21. R. C. Chang, H. J. Harwood, Polymer Preprints, 14, 31, 1973.
22. E. K. Klesper, A. Johnsen, W. Gronski, F. W. Wehrli, Makromolek. Chem., 176, 1071, 1975.
23. E. K. Klesper, J. Polymer Sci., B6, 313, 1968.
24. E. K. Klesper, J. Polymer Sci., B6, 663, 1968.
25. E. K. Klesper, W. Gronsky, J. Polymer Sci., B7, 727, 1969.
26. H. J. Harwood, T. Suzuki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 526, 1975.
27. D. Strasilla, E. Klesper, Makromolek. Chem., 175, 535, 1974.
28. H. Yuki, Y. Okamoto, K. Ohta, K. Hatada, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 1161, 1975.
29. T. Suzuki, H. J. Harwood, Polymer Preprints, 16, 638, 1975.
30. T. Suzuki, E. R. Santee, Jr., H. J. Harwood, J. Polymer Sci., B12, 635, 1974.
31. G. A. Lindsau, E. R. Santee, Jr., H. J. Harwood, Appl. Polymer Symp., 25, 41, 1974.
32. E. G. Brame, J. Polymer Sci., 9, A-1, 2051, 1971.
33. H. K. Frensdorf, O. Ekiner, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1157, 1967.
34. K. Mitani, T. Agata, M. Iwasaki, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 12, 1653, 1974.
35. C. J. Carmean, Macromolecules, 6, 725, 1973.
36. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, Polymer J., 2, 535, 1971.
37. T. K. Wu, D. W. Overall, Macromolecules, 6, 582, 1973.
38. F. Heatley, R. Salovey, F. A. Bovey, Macromolecules, 2, 619, 1969.
39. Y. Inoue, A. Nishioka, R. Chujo, Makromolek. Chem., 152, 15, 1972.
40. J. C. Randall, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 703, 1974.
41. Y. Tanaka, Y. Takeuchi, M. Kobayashi, M. Tadokoro, J. Polymer Sci., 9, A-2, 43, 1971.
42. J. Zymanas, E. R. Santee, Jr., H. J. Harwood, Macromolecules, 6, 129, 1973.
43. V. D. Mochel, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1009, 1972.
44. K. F. Elgert, G. Quack, B. Stutz, Makromolek. Chem., 175, 1955, 1974.
45. A. C. Conti, Polymer, 15, 539, 1974.
46. J. Schaefer, Macromolecules, 5, 427, 1972.
47. J. Schaefer, S. H. Chin, S. I. Weissman, Macromolecules, 5, 798, 1972.
48. C. Corino, Europ. Polymer J., 10, 525, 1974.
49. E. O. Stejskal, J. Schaefer, Macromolecules, 7, 14, 1974.
50. F. Conti, M. Delfini, A. L. Segre, Polymer, 15, 539, 1974.
51. M. Delfini, A. L. Segre, F. Conti, Macromolecules, 6, 456, 1973.
52. T. K. Wu, D. W. Overall, G. S. Reddy, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 901, 1974.
53. H. L. Frisch, C. L. Mallows, F. A. Bovey, J. Chem. Phys., 45, 1564, 1966.
54. Y. Inoue, Y. Ando, A. Nishioka, Polymer J., 3, 246, 1971.
55. Q. T. Pham, J. L. Millan, E. L. Madruga, Makromolek. Chem. 175, 945, 1974.
56. G. J. Martin, M. L. Martin, S. Odiot, Organic Magnetic Resonance, 7, 2, 1975.
57. D. M. Grant, E. G. Paul, J. Amer. Chem. Soc., 86, 2984, 1964.
58. J. Schaefer, D. F. S. Natusch, Macromolecules, 5, 416, 1972.
59. A. L. Segre, Macromolecules, 1, 93, 1968.
60. F. Heatley, F. A. Bovey, Macromolecules, 2, 241, 1969.
61. T. Yoschino, J. Komiyama, J. Polymer Sci., B3, 311, 1965.
62. L. Cavalli, G. C. Borsini, G. Carrava, G. Confalonieri, J. Polymer Sci., 8, A-1, 801, 1970.
63. Л. Б. Строганов, Ю. А. Таран, Н. А. Платэ, Т. Зейферт, Высокомолек. соед., A16, 2147, 1974.
64. J. Pitha, R. N. Jones, Canad. J. Chem., 44, 3031, 1966.
65. Л. Б. Строганов, Ю. А. Таран, Н. А. Платэ, Ж. физ. химии, 49, 2696, 1975.
66. Н. М. Сергеев, Ж. структ. химии, 7, 356, 1966.
67. V. D. Mochel, Macromolecules, 2, 537, 1966.