

**ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ЦИАНЭТИЛОВОГО
ЭФИРА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C**

**Максимов В. Л., Удлер Е. Б., Шульгина Э. С.,
Николаев А. Ф.**

Полный цианэтиловый эфир поливинилового спирта отличается от исходного ПВС гребнеобразной структурой макромолекул, обусловленной природой заместителя. Это определяет разницу в поведении и свойствах обоих полимеров. Так, цианэтилирование ПВС способствует некоторому повышению его термостабильности и полной аморфизации. Сведения о свойствах цианэтилового эфира ПВС немногочисленны [1], а данные о строении его макромолекул вообще отсутствуют.

Целью настоящей работы явилось установление строения цианэтилового эфира ПВС методом ЯМР высокого разрешения на ядрах ^{13}C .

Цианэтиловый эфир ПВС получали реакцией ПВС ($M_n=79\,500$) с пятикратным количеством акрилонитрила при температуре его кипения ($77,5^\circ$) в щелочной среде. По данным элементного анализа на содержание азота (N, %: найдено 14,20; вычислено 14,43) продукт реакции является полным эфиrom ПВС; $M_n=175\,900$). Для спектроскопии на ядрах ^{13}C готовили 30%-ные растворы цианэтилового эфира ПВС в пердейтероацетоне и ПВС в тяжелой воде. Спектры регистрировали на спектрометре Varian CFT-20 в режиме Фурье-преобразования при рабочей частоте 20 $\text{Mg}\mu$ и температуре 60° . При регистрации спектров интервал между высокочастотными импульсами составлял 1,023 сек. при длительности импульса 8 $\mu\text{сек}$, спектральная ширина — 4000 Гц. Для увеличения отношения сигнала к шуму применяли накопление спектров. В качестве внутреннего эталона при определении величины химических сдвигов использовали для цианэтилового эфира ПВС — тетраметилсилан, для ПВС — уксусную кислоту. Пердейтероацетон и тяжелая вода служили источниками сигнала стабилизации по дейтерию.

На рисунке приведены спектры ЯМР ^{13}C ПВС и цианэтилового эфира ПВС, полученные в условиях полного подавления спин-спинового взаимодействия с протонами. Шкала химических сдвигов дана относительно тетраметилсилана. При переводе спектра ПВС в шкалу тетраметилсилана использована величина химического сдвига ^{13}C в CO-группе уксусной кислоты относительно тетраметилсилана, приведенная в работе [2].

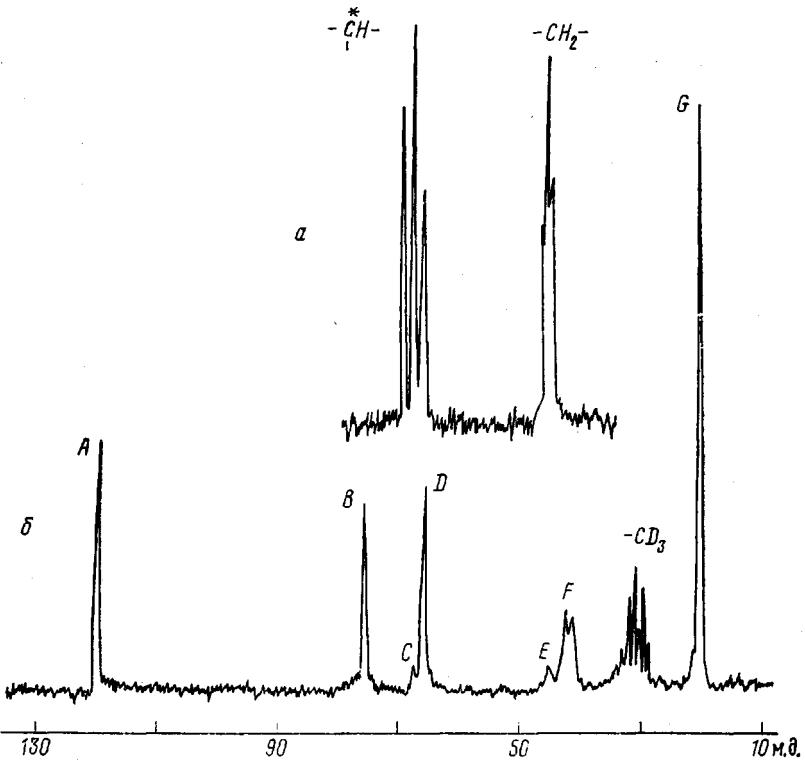
Наблюдаемый спектр ПВС свидетельствует о том, что исходный ПВС, из которого получали исследуемый цианэтиловый эфир ПВС, является атактическим, поскольку спектр его аналогичен спектру атактического ПВС, приведенному в работе [3]. Отнесение линий в спектре цианэтилового эфира ПВС приведено в таблице. При отнесении использованы вели-

Отнесение линий в спектре ЯМР ^{13}C цианэтилового эфира ПВС

Линия	Химический сдвиг, δ м.д.	Группа	Линия	Химический сдвиг, δ м.д.	Группа
A	119,7	$-\text{C}\equiv\text{N}$	E	43,8	$-\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}_2}-$
B	74,5	$-\overset{*}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$			$\text{O}-\text{H}$
C	66,1	$-\overset{*}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$ $\text{O}-\text{H}$	F	41,0 39,9	$-\text{CH}-\overset{*}{\text{CH}_2}-$ $\text{O}-\text{CH}_2-$
D	64,1	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	G	19,6	$-\text{CH}_2-\overset{*}{\text{CH}_2}-\text{C}\equiv\text{N}$

Примечание. Величины химических сдвигов даны по отношению к тетраметилсилану; звездочкой отмечены атомы ^{13}C , дающие линии, отвечающие данной группе.

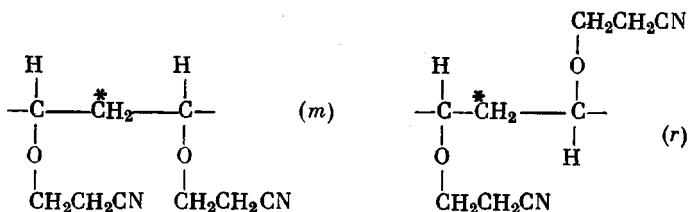
чины химических сдвигов ^{13}C для различных молекулярных групп, приведенные в работе [2]. Кроме того, учитывали характерные спин-спиновые расщепления линий, наблюдаемые в спектре цианэтилового эфира ПВС при отсутствии подавления спин-спинового взаимодействия с протонами, а также положения линий в спектре ПВС. На основании приведенного отнесения можно заключить, что исследуемый цианэтиловый эфир ПВС содержит остаточные OH-группы (линии C и E). Количество этих групп, определенное по отношению интегральной интенсивности линии C к суммарной интенсивности линий B и C, составляет около 10% от общего числа



Спектр ЯМР ^{13}C 30%-ных растворов ПВС в тяжелой воде (a) и цианэтилового эфира ПВС в пердейтероакетоне (b) (б, м.д.)

боковых групп. Отнесение линий C и E к структурам, содержащим остаточные OH-группы, подтверждается тем, что интегральная интенсивность линии E вдвое больше, чем у линии C. Это согласуется с тем, что для участка макромолекулы, содержащего одиночную OH-группу $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ на одну CH₂-группу, дающую вклад в линию C, приходятся две CH₂-группы, дающие вклад в линию E.

Линия F, отвечающая ^{13}C в CH₂-группах основной цепи, представляет собой дублет с компонентами равной интенсивности. Очевидно, расщепление вызвано стереоизомерией, и компоненты дублета могут быть отнесены к CH₂-группам в мезо- (*m*) и рацемических (*r*) диадах



Поскольку интенсивности компонентов дублета и, следовательно, доли тех и других диад в полимерной цепи одинаковы, можно сделать вывод о том, что макромолекулы цианэтилового эфира ПВС имеют атактическое строение. Это согласуется с тем, что исходный ПВС тоже является атактическим.

Таким образом, спектр ЯМР ^{13}C цианэтилового эфира ПВС позволяет определять содержание остаточных гидроксильных групп (или винилспиртовых звеньев) в полимере и стереохимическую конфигурацию звеньев его макромолекул.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
24 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Parol, T. Prot, J. Konwerska Hrabowska, Polimery-Tworzywa Wielkoczasteczkowe, 21, 63, 1976.
2. Г. Леви, Г. Нельсон. Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13, «Мир», 1975.
3. Y. Inoue, R. Chujo, A. Nishioka, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 393, 1973.

УДК 541.64:547(538.141+416)

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ АМИНОВ НА СКОРОСТЬ ИНИЦИРОВАНИЯ ПЕРСУЛЬФАТОМ КАЛИЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Григорян Дж. Д., Акопян Р. М., Бейлерян Н. М.

Изучение кинетики эмульсионной полимеризации стирола в присутствии инициирующих систем персульфат калия (ПК) — триэтаноламин(I), этилдиэтаноламин(II), диэтилэтаноламин(III) и триэтиламин(IV) показало [1], что скорость полимеризации w_n повышается с увеличением числа оксигрупп в молекуле амина, причем с возрастанием начальных концентраций инициатора I наступает запределивание w_n .

По существующим в литературе топохимическим моделям эмульсионной полимеризации причина запределивания w_n объяснена по-разному.

В одной из моделей, предложенной Смитом — Юэртом [2], предполагается, что первичные радикалы R_\cdot образуются в воде и захватываются мицеллами и латексными частицами. Из предложенного ими уравнения не следует, что при $[I]_0 \geq [I]_{\text{пред}}$ w_n становится независимой от $[I]_0$.

Согласно развитому Медведевым представлению о топохимической картине эмульсионной полимеризации, адсорбционные слои эмульгатора играют определяющую роль в кинетике полимеризации. При относительно малых значениях концентраций инициатора и эмульгатора экспериментальные данные согласуются с выведенными им уравнениями общей скорости полимеризации [3]. В дальнейшем [4] Медведев, исходя из предположения о распределении инициатора между водной фазой и слоями эмульгатора, предложил новое уравнение скорости полимеризации объясняющее запределивание w_n с увеличением $[I]$.

Мелконяном на примере эмульсионной полимеризации хлоропрена выдвинуто положение, согласно которому генерация R_\cdot протекает преимущественно в гидратированных зонах слоя эмульгатора с низкой энергией активации, и запределивание w_n при относительно больших концентрациях инициатора I объясняется насыщением слоев эмульгатора молекулами инициатора [5]. Однако предположение о насыщении мицелл и слоев эмульгатора в этих работах экспериментально не подтверждено.

По сей день в литературе нет единого мнения относительно влияния эмульгатора на генерацию первичных радикалов. Так, в работе [6] опре-