

УДК 541.64:547(313+39):543.422.23

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА  
С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ МЕТОДОМ ЯМР  $^{13}\text{C}$  И  $^1\text{H}$**

*Ром X., Келлер Ф.*

В работе суммируются результаты ЯМР ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) исследования микроструктуры сополимеров этилена с целым рядом акриловых мономеров (метилметакрилатом, трет.бутилакрилатом, этилакрилатом, *n*-пропилакрилатом,  $\beta$ -хлорэтилакрилатом и глицидилакрилатом). Анализируются вопросы отнесения линий в спектрах, определения состава сополимеров, вычисления параметров, распределения звеньев.

Известно, что ЯМР высокого разрешения является эффективным методом исследования микроструктуры цепных молекул полимеров. Изучение микроструктуры макромолекул методом ЯМР обычно подразумевает решение следующих задач.

1. Интерпретацию спектров (отнесение линий к определенным группам молекулы) [1].
2. Определение состава сополимеров [1].
3. Определение параметров распределения звеньев с помощью ЯМР  $^1\text{H}$  [2–4] и  $^{13}\text{C}$  [5, 6].

Интерпретация спектров является, как правило, сложной задачей. Для ее решения часто приходится синтезировать целый ряд низкомолекулярных модельных соединений и проводить их спектроскопическое исследование. Важным подспорьем в интерпретации углеродных спектров оказывается использование аддитивных соотношений для химических сдвигов [7]. Поэтому к трем перечисленным выше основным задачам следует присоединить еще две: использование низкомолекулярных модельных соединений для интерпретации спектров [8] и определение инкрементов заместителей для аддитивной схемы расчета углеродных химических сдвигов [5, 6].

В данной работе суммируются результаты решения всех этих задач для сополимеров этилена с целым рядом акриловых мономеров: метилметакрилатом (МА), трет.бутилакрилатом (БА), этилакрилатом (ЭА), *n*-пропилакрилатом (ПА),  $\beta$ -хлорэтилакрилатом (ХЭА) и глицидилакрилатом (ГА).

**Использование низкомолекулярных модельных соединений для интерпретации спектров.** При интерпретации спектров полимеров были использованы низкомолекулярные модели с длиной главной цепи до девяти атомов углерода. Низкомолекулярные модельные соединения использовали для получения значений химических сдвигов при моделировании сложных протонных спектров сополимеров [8] и для исследования корреляции между измеренными химическими сдвигами (ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) и электронными плотностями, вычисленными по расширенному методу Хюккеля [9, 10].

На низкомолекулярных моделях также изучали влияние электроотрицательного заместителя на положение сигналов различных протонов главной цепи. При этом было обнаружено отсутствие влияния длины

и структуры заместителей на химические сдвиги метиленовых протонов главной цепи как у самих акриловых мономеров, так и у низкомолекулярных моделей цепи. Этот результат вытекает как из экспериментально определенных химических сдвигов, так и из вычисленных значений электронных плотностей.

Результаты исследования модельных соединений показывают, что ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  взаимно дополняют друг друга, причем ЯМР  $^{13}\text{C}$  более чувствителен к конфигурации молекулы. Для интерпретации полимерных спектров,

Рис. 1. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  (a) и ЯМР  $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$  (б) сополимера этилена с метилакрилатом при 100 МГц

Рис. 2. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимера этилена с глицидилакрилатом

a — взаимодействие  $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$  полностью подавлено; б — взаимодействие  $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$  подавлено частично

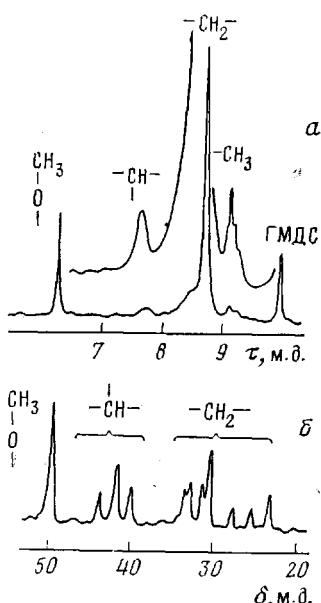


Рис. 1

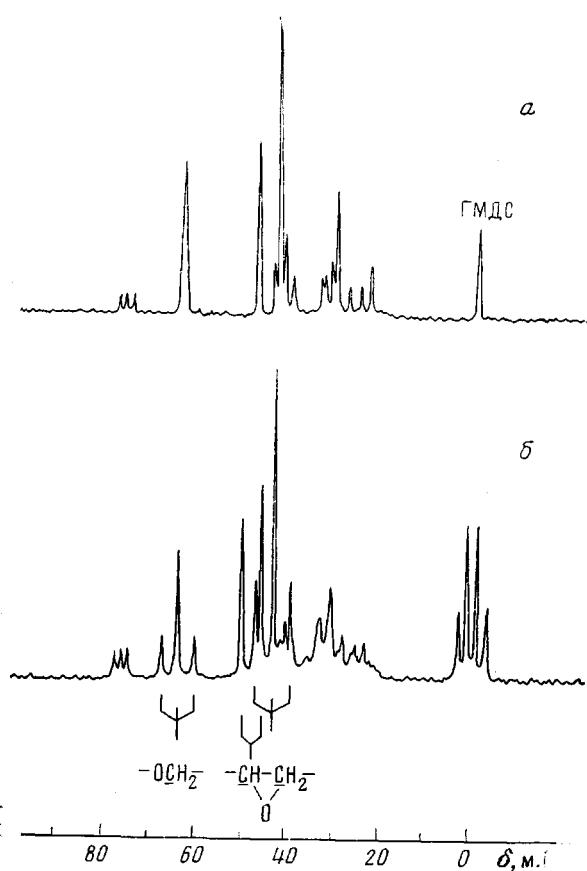


Рис. 2

как правило, было достаточно модельных соединений с длиной цепи в девять углеродных атомов.

**Использование аддитивной схемы для интерпретации спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ .** Инкременты заместителей в аддитивной схеме [11] определяли из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  как низкомолекулярных модельных соединений, так и соответствующих сополимеров и сравнивали между собой. Оказалось, что строение бокового заместителя мало влияет на значения инкрементов в пределах точности измерений ( $\pm 0,2$  м.д.). Поэтому полученные значения инкрементов ( $\bar{S}_0=27,7$  м.д.— основной инкремент, отнесенный к сигналу гексаметилсилоксана с  $\delta$  ( $^{13}\text{C}$ )<sub>гмдс</sub>=0,  $\bar{S}_\alpha=(16,2\pm 0,3)$  м.д.,  $\bar{S}_\beta=(2,9\pm 0,1)$  м.д.,  $\bar{S}_\gamma=(-2,3\pm 0,2)$  м.д.) можно использовать для весьма точного предсказания химических сдвигов углерода главной цепи для любых сополимеров этилена с акриловыми мономерами.

**Интерпретация спектров ЯМР высокого разрешения.** Отнесение линий в спектрах сополимеров этилена с акриловыми мономерами можно рассмотреть на примере сополимеров этилена с метилакрилатом.

Таблица 1

## Отнесение линий в ЯМР-спектрах сополимеров этилена с метилакрилатом

| Группа  | Триада   | Пентада | Химический сдвиг, м.д.                                 |  | Обозначение площади сигнала           |                     | Примечания                                 |
|---|----------|---------|--|--|---------------------------------------|---------------------|--|
|   |          |         | ЯМР <sup>1</sup> H (относительно ТМС)                  | ЯМР <sup>13</sup> C (относительно ГМДС)              | ЯМР <sup>1</sup> H                    | ЯМР <sup>13</sup> C |  |
| $-\text{CH}-$                                   | BBB      | 10 10 1 | 7,7  | 39,7   | $F_{\text{CH}+\text{CH}_2}$           | $F_3(\text{CH})$    | Главная цепь                               |
|   | BBA $\}$ | 10 10 0 | 7,7  | 41,5   |                                       | $F_2(\text{CH})$    |  |
|   | ABB $\}$ | 00 10 1 |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}-$                                   | ABA      | 00 10 0 | 7,7  | 43,6   | $F_{\text{CH}+\text{CH}_2}$           | $F_1(\text{CH})$    | Главная цепь                               |
|   |          |         |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}_2-$                                 | BBB $\}$ | 0 10 10 | 8,3  | 32,8   |                                       | $F_1(\text{CH}_2)$  |  |
|   | ABB $\}$ | 0 10 10 |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}_2-$                                 | BBA $\}$ | 0 10 00 | 8,5  | 30,6   | $F_{\text{CH}+\text{CH}_2}$           | $F_2(\text{CH}_2)$  | Главная цепь                               |
|   | ABA $\}$ | 0 10 00 |  |  |                                       |                     |  |
|   | BAB $\}$ | 0 00 10 |  |  |                                       |                     |  |
|   | AAB $\}$ | 0 00 10 |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}_2-$                                 | BAB      | 10 00 1 | $8,5 \leq \tau_1 < \tau_2$<br>$\tau_1 < \tau_2 < 8,73$ | 23,5   | $F_{\text{CH}+\text{CH}_2}$           | $F_5(\text{CH}_2)$  | Главная цепь                               |
|   | AAB $\}$ | 00 00 1 |  | 25,5   |                                       | $F_4(\text{CH}_2)$  |  |
|   | BAA $\}$ | 10 00 0 |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}_2-$                                 | BAA $\}$ | 0 00 00 | 8,73   | 27,7   | $F_{\text{CH}+\text{CH}_2}$           | $F_3(\text{CH}_2)$  | Главная цепь                               |
|   | AAA $\}$ | 0 00 00 |  |  |                                       |                     |  |
|   | AAA $\}$ | 00 00 0 |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$                |          |         | 6,36   | 49,3( $-\text{CH}_3$ )<br>173( $\text{C}-\text{O}$ ) | $F_{\text{OCH}_3}$                    |                     | Боковая цепь                               |
|   |          |         |  |  |                                       |                     |  |
| $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ |          |         | 9,11   | 14   | $F_{\text{CH}_3(\text{E}, \text{V})}$ |                     | Концевые группы или алкильные разветвления |

На рис. 1 приведены ЯМР-спектры этих сополимеров. Подробное отнесение линий представлено в табл. 1. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  при 100 МГц (рис. 1, а) хорошо разделены сигналы, соответствующие группам  $\text{CH}_3-\text{O}$ ,  $\text{CH}-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_3$ . Сигнал  $\text{CH}_3$  при  $\tau=9,12$  м.д. приписывается концевым группам и алкильным разветвлениям, возникающим в процессе синтеза. Хорошее разрешение линий, относящихся к различным группам, позволяет легко проводить измерение валового состава, а левое плечо ( $\tau=-8,5$  м.д.) сигнала  $-\text{CH}_2-$  при  $\tau=8,72$  м.д. может быть использовано для оценки распределения звеньев [2]. К сожалению, большое количество ал-

Таблица 2

Произведения констант сополимеризации, полученные традиционным методом и методом ЯМР-спектроскопии ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ) \*

| Система                           | Химический анализ | ЯМР $^1\text{H}$ | ЯМР $^{13}\text{C}$ |
|-----------------------------------|-------------------|------------------|---------------------|
| Этилен – метилакрилат             | 0,45 [12, 13]     | 1,67±0,80        | 0,43±0,10           |
| Этилен – $\beta$ -хлорэтилакрилат | 0,41±0,04         | 0,42±0,17        | 0,45±0,13           |
| Этилен – глицидилакрилат          | 0,47±0,05         | 0,45±0,10        | 0,39±0,09           |

\* Объяснение отклонений см. в тексте.

кильных разветвлений существенно искажает результаты измерений [2, 5] (табл. 2).

Характеристики распределения звеньев легко получаются при анализе спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$  (рис. 1, б). Для этого можно использовать триадную структуру сигнала метиновых углеродов или пентадную структуру сигнала метиленовых углеродов (табл. 1). Для более сложных акриловых мономеров (таких как БА, ЭА, ГА, ХЭА, ПА) ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет оценить распределение звеньев по одной из двух указанных областей спектра. Это иллюстрируется на примере сополимеров этилена с глицидилакрилатом (рис. 2, а). В углеродном спектре отчетливо различаются пять характерных сигналов метиленовых углеродов (табл. 1), в то время как на триадные сигналы метиновых углеродов накладываются сигналы метиленовых углеродов глицидиловой группы. Отнесение сигналов боковых заместителей проводили с помощью техники «off-resonance decoupling» (рис. 2, б) [6].

**Определение состава сополимеров.** Для определения состава сополимеров использовали интегральные интенсивности (площади) различных сигналов. Подробное обсуждение связанных с этим проблем содержат работы [2, 4, 14]. Мы продемонстрируем расчет состава из спектров ЯМР  $^1\text{H}$  на примере сополимеров этилена с метилакрилатом. Аналогичным образом можно провести анализ состава для сополимеров этилена со всеми перечисленными акриловыми мономерами.

Введем следующие обозначения:  $F_{\text{OCH}_3}$  — площадь сигналов метоксильных протонов  $-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$  при  $\tau=6,36$  м.д. (рис. 1 и табл. 1);



$F_{\text{CH}_3+\text{CH}_2}$  — суммарная площадь сигналов метиновых и метиленовых протонов ( $\text{CH}_3$ - и  $\text{CH}_2$ -сигналы рассматривали вместе, так как при больших содержаниях акрилового мономера они перекрывались и их нельзя было однозначно разделить);  $F_{\text{CH}_3(\text{E}, \text{V})}$  — площадь метильных сигналов, относящихся к концевым группам Е или к алкильным разветвлениям V.

Содержание соответствующей мономерной единицы (или Е-, V-группы) в мольных процентах рассчитывали по следующим уравнениям:

$$A_m = \frac{3(F_{\text{CH}_2} - F_{\text{OCH}_3})}{N} \cdot 100$$

$$B_m = \frac{4F_{\text{OCH}_3}}{N} \cdot 100$$

$$C_m = \frac{4F_{\text{CH}_3(\text{E}, \text{V})}}{N} \cdot 100,$$
(1)

где  $A_m$ ,  $B_m$  и  $C_m$  — содержание этилена, метилакрилата и метильных групп Е, В соответственно;

$$N = 3F_{\text{CH}_2} + F_{\text{OCH}_3} + 4F_{\text{CH}_3(\text{E}, \text{V})}$$
(2)

Для пересчета мольных процентов в весовые необходимо учесть различия в мольных массах групп ( $m_A=28$ ,  $m_B=86$  и  $m_c=15$ ). Например, для расчета весового процента этилена  $A_g$  получается следующее уравнение:

$$A_g = \frac{A_m m_A}{A_m m_A + B_m m_B + C_m m_c} \cdot 100$$
(3)

Аналогично рассчитывают состав сополимеров по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Подробности такого расчета изложены в работе [6].

**Определение параметров распределения звеньев.** Если обозначить площади трех сигналов метиновых углеродов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в порядке нарастания напряженности магнитного поля  $F_1(\text{CH})$ ,  $F_2(\text{CH})$ ,  $F_3(\text{CH})$ , а пяти сигналов метиленовых углеродов  $F_1(\text{CH}_2) - F_5(\text{CH}_2)$  соответственно, то можно рассчитать среднечисловые длины блоков звеньев  $\bar{l}_A$  (этиленовые блоки) и  $\bar{l}_B$  (блоки акрилата) по следующим соотношениям:

$$\bar{l}_A = \frac{F_2(\text{CH}_2)}{F_2(\text{CH}_2) - F_4(\text{CH}_2)}$$

$$\bar{l}_B = \frac{2F_1(\text{CH}_2) + F_2(\text{CH}_2)}{F_2(\text{CH}_2)}$$
(4)

Из метиловой части получается, например:

$$\bar{l}_B = \frac{\sum_{i=1}^3 F_i(\text{CH})}{F_1(\text{CH}) + 0,5F_2(\text{CH})}$$
(5)

Для решения вопроса о том, как распределены вдоль цепи мономерные единицы — случайно или с тенденцией к чередованию (блочно) — по уравнению (6) рассчитывали произведение констант сополимеризации

$$r_A r_B = (\bar{l}_A - 1)(\bar{l}_B - 1)$$
(6)

При случайному распределении мономерных единиц в макромолекулярной цепи  $r_A r_B = 1$ . Тенденция к образованию блоков приводит к  $r_A r_B > 1$ , а к чередованию звеньев — к  $r_A r_B < 1$ .

**Результаты количественного анализа и дискуссия.** Данные о составе сополимеров, полученные методом ЯМР, хорошо совпадают для всех исследованных сополимерных систем с данными химического элементного анализа. Представляет интерес сравнение точности определения состава методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$  между собой и с результатами химического анализа. Такое сравнение проводили для сополимеров этилена с хлорэтилакрилатом (образцы  $F_1 - F_4$ ) и этилена с глицидилакрилатом (образцы  $F_5 - F_7$ ) [6]. Оказалось, что точность определения состава методом ЯМР  $^1\text{H}$  примерно соответствует точности химического анализа (табл. 3). Точность определения состава методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  оказывается немного ниже. Учиты-

вая, что применение ЯМР  $^1\text{H}$  значительно дешевле, чем ЯМР  $^{13}\text{C}$ , предпочтение при определении состава нужно отдать первому методу. Параметры распределения звеньев, наоборот, проще получить из спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  из-за лучшего разрешения отдельных сигналов. Точность анализа при этом также повышается. Результаты анализа распределения звеньев для нескольких сополимерных систем объединены в табл. 2. Произведение констант сополимеризации, определенное спектроскопически, имеет по сравнению с вычисленным из химических данных [4, 3] несколько большую

Таблица 3

Результаты определения состава сополимеров химическим методом и ЯМР-анализом ( $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ )

| Образец   | Элементный анализ, мол. % |           | ЯМР $^1\text{H}$ , мол. % |           | ЯМР $^{13}\text{C}$ , мол. % |         |
|---|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|------------------------------|---------|
|   | $A_M$                     | $B_M$     | $A_M$                     | $B_M$     | $A_M$                        | $B_M$   |
| Сополимеры этилена с $\beta$ -хлорэтилакрилатом |                           |           |                           |           |                              |         |
| $F_3$   | 18,0                      | 82,0      | 19,0                      | 81,0      | 20                           | 80      |
| $F_4$   | 27,0                      | 73,0      | 27,0                      | 73,0      | 28                           | 72      |
| $F_1$   | 40,0                      | 60,0      | 39,5                      | 60,5      | 47 *                         | 53 *    |
| $F_2$   | 57,0                      | 43,0      | 56,0                      | 44,0      | 58                           | 42      |
| Сополимеры этилена с глицидилакрилатом          |                           |           |                           |           |                              |         |
| $F_7$   | 42,0                      | 58,0      | 42,5                      | 57,5      | 40                           | 60      |
| $F_6$   | 51,0                      | 49,0      | 51,0                      | 49,0      | 48                           | 52      |
| $F_5$   | 64,0                      | 36,0      | 63,5                      | 36,5      | 60                           | 40      |
| Средние погрешности                             |                           |           |                           |           |                              |         |
|   | $\pm 0,7$                 | $\pm 0,7$ | $\pm 0,5$                 | $\pm 0,5$ | $\pm 2$                      | $\pm 2$ |

\* Отклонение в этом случае объясняется, по-видимому, присутствием примесей.

ошибку. Следует учесть, что произведение констант сополимеризации, полностью характеризующее распределение звеньев в случае «концевой» модели, можно получить спектроскопически по одному образцу, тогда как традиционный способ предполагает синтез серии сополимеров при разных составах мономерной смеси.

В целом изучение сополимеров этилена с акриловыми мономерами приводит к следующим выводам: а) распределение звеньев в цепи характеризуется незначительной тенденцией к чередованию по сравнению со случаем распределением; б) строение бокового заместителя акрилового мономера не влияет в пределах точности измерений на произведение констант сополимеризации, т. е. на распределение звеньев в цепи; в) для полного анализа микроструктуры (определение состава и оценки размеров распределения звеньев) необходимо использовать комбинацию обоих спектроскопических методов ЯМР  $^1\text{H}$  и ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Карл-Маркс-Университет,  
ГДР

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Keller, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 15, 800, 1968.
2. F. Keller, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 19, 566, 1972.
3. F. Keller, G. Findeisen, M. Rätzsch, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 22, 722, 1975.
4. F. Keller, G. Findeisen, M. Rätzsch, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 22, 479, 1975.
5. F. Keller, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 22, 956, 1975.
6. F. Keller, C. Fuhrmann, H. Roth, Plaste und Kautschuk, 24, 626, 1977.
7. H. Primas, R. Ernst, R. Arndt, International Meeting of Molecular Spectroscopy, Bologna, 1959.
8. H. Roth, Plaste und Kautschuk, 20, 670, 1973.

9. *H. Roth*, Plaste und Kautschuk, 23, 180, 1976.
  10. *H. Roth*, Plaste und Kautschuk, 20, 121, 1973.
  11. *F. Keller*, Plaste und Kautschuk, 23, 731, 1976.
  12. *M. Rätzsch*, Plaste und Kautschuk, 19, 566, 1972.
  13. *H. Lange*, Dissertation, Leuna-Merseburg, 1970.
  14. *F. Keller*, Plaste und Kautschuk, 18, 657, 1971.
- 

## THE INVESTIGATION OF ETHYLENE COPOLYMERS WITH ACRYLIC MONOMERS USING NMR $^{13}\text{C}$ AND $^1\text{H}$ METHOD

*Rot Kh., Keller F.*

### S u m m a r y

The results of microstructure study of ethylene copolymers with a whole number of acrylic monomers (methylmethacrylate, tret-butylacrylate, *n*-propylacrylate,  $\beta$ -chlorethylacrylate and glycidoacrylate) have been sumed up in this paper using the NMR ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ) method. The following problems are also analysed: correlation of lines in spectra; determination of copolymers composition, calculation of parameters; distribution of units.

---