

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

## СОЕДИНЕНИЯ

1979

№ 4

УДК 541.64 : 539.2 : 543.422.23 : 547 (315.2+398)

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ПИПЕРИЛЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ СПЕКТРОСКОПИЕЙ ЯМР $^{13}\text{C}$

*Шапиро Ю. Е., Шкуренко С. И., Швёцов О. К.,  
Хачатуров А. С.*

Для анализа влияния мономерного состава на микроструктуру сополимеров пиперилена с акрилонитрилом, полученных полимеризацией в растворе в ДМСО, использован спектрометр ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  с рабочей частотой 67,88 МГц. Данные по триадному составу сополимеров показали, что характер роста цепи подчиняется статистике Маркова первого порядка. При содержании акрилонитрила в сополимере больше 67 мол. % цепь превращается из синдиоподобной в изоподобную. Увеличение содержания акрилонитрила повышает также вероятность 1,4-транс-присоединения и уменьшает вероятность 3,4-чис- и циклических присоединений пиперилена. В сополимере с 73,8 мол. % акрилонитрила, полученным эмульсионной полимеризацией, циклические структуры отсутствуют.

Спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  является в настоящее время наиболее информативным методом анализа микроструктуры полимеров [1–6]. В работах [4, 7, 8] была показана высокая эффективность данного метода при выяснении характера чередования мономерных звеньев в сополимерах диеновых углеводородов с такими полярными мономерами, как акрилонитрил. Однако применение спектрометров с невысокой рабочей частотой на ядрах  $^{13}\text{C}$  (20–25 МГц) все же не позволяет обнаружить все триадные последовательности в вышеуказанных сополимерах. Это обусловлено быстрым затуханием экранирующего влияния полярного заместителя и малым различием химического сдвига ядер  $^{13}\text{C}$  в разных триадах.

Для выяснения особенностей протекания сополимеризации необходимы данные о полном триадном составе. Поэтому в данной работе для изучения влияния мономерного состава на микроструктуру сополимеров пиперилена с акрилонитрилом, полученных полимеризацией в растворе в ДМСО, использован спектрометр со сверхпроводящим магнитом с высокой рабочей частотой на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Выбор объекта исследования обусловлен тем фактом, что направленная модификация ПАН-волокон, в частности сополимеризация с диенами, позволяет значительно расширить области их применения и улучшить некоторые свойства [9]. Для модификации наиболее целесообразно использовать в качестве диена пиперилен [10].

Сополимеризацию акрилонитрила с пипериленом проводили в ДМСО при концентрации мономеров 20%, инициатор — персульфат калия,  $M \sim 20\,000$ .

Для записи спектров готовили 25%-ные растворы ПАН и сополимеров в ДМСО-д<sub>6</sub>. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Bruker HX270» при рабочей частоте 67,88 МГц в режиме фурье-преобразования без развязки (для ПАН) и при широкополосной шумовой развязке от ядер  $^1\text{H}$  (ширина полосы 2100 Гц). Ширину импульса выбирали оптимальной в диапазоне 13–20 мксек, время задержки между импульсами 10 сек., число прохождений 1000–2000. Стабилизацию проводили на ядрах D ДМСО-д<sub>6</sub>. В качестве внутреннего стандарта использован тетраметилсиликан (TMS). Для получения количественной информации о триадном составе сополимеров, кроме применения увеличенной задержки между импульсами ( $\sim 10T_1$ , где  $T_1$  — время спин-решеточной релаксации ядер  $^{13}\text{C}$ ), в растворы добавляли моногидрат

ацетилацетоната хрома [11]. Добавление парамагнитных центров в раствор способствует также частичному снятию ядерного эффекта Оверхаузера. Для учета остаточного эффекта при расчете интенсивностей сигналов от акрилонитрильных звеньев содержание акрилонитрила в сополимерах измеряли независимо элементным анализом с последующей газовой хроматографией на CHN-анализаторе 185В.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  поликарилонитрила, полученный с шумовым подавлением спин-спинового взаимодействия с протонами (рис. 1, а), содержит по три сигнала  $^{13}\text{CH}$  и  $^{13}\text{CN}$  и синглет  $^{13}\text{CH}_2$ . Для отнесения сигналов в спектре ПАН получен его спектр без спин-спиновой связки от протонов. В этом спектре сигнал от углерода  $^{13}\text{CH}_2$  является триплетом, а от  $^{13}\text{CH}$  — дублетом

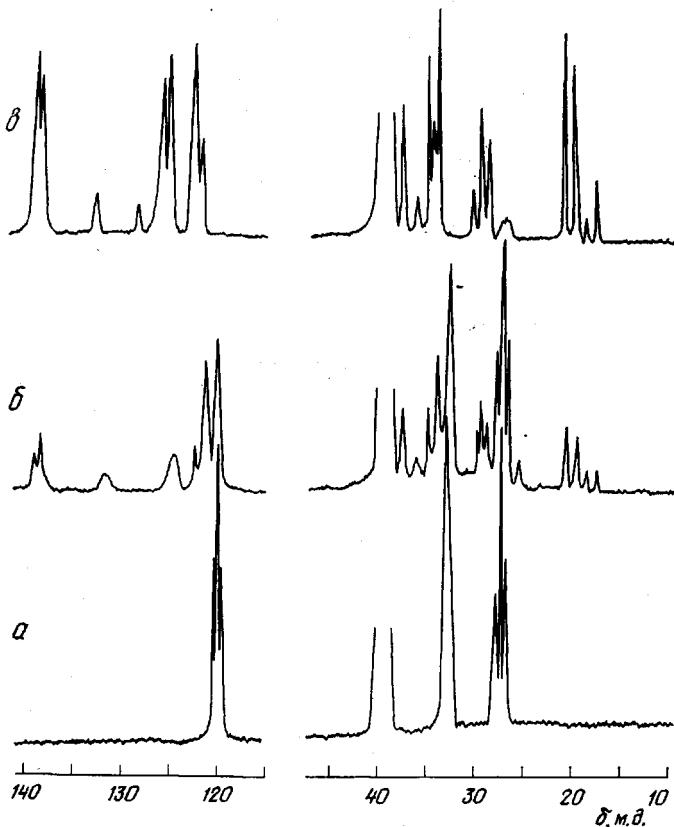


Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов ПАН (а) и сополимеров пиперилена с акрилонитрилом, содержащих 75,6 (б) и 51,5 мол. % акрилонитрила (в) в  $\text{DMSO-d}_6$

трех сигналов за счет спин-спинового взаимодействия с протонами с константой  $J_{\text{CH}}=139$  Гц. Это позволяет заключить, что в спектре ПАН, полученном с развязкой от протонов, два из трех сигналов  $^{13}\text{CH}$  и  $^{13}\text{CN}$ , имеющие одинаковую интенсивность, относятся к мезоконфигурации («голова — хвост») в соответствии с равной вероятностью *цикло*- и *транс*-раскрытия двойной связи при свободнорадикальном росте цепи. Сигнал рацемической конфигурации (табл. 1) представляет собой синглет. Аналогичные результаты получены Иосино по спектрам  $^1\text{H}$  поликарилонитрила [12].

Отнесение сигналов в спектрах сополимеров акрилонитрила с пипериленом, приведенное в табл. 1, сделано на основании результатов, полученных для полипипериленов с различным типом присоединения мономерных звеньев 1,4; 1,2; 3,4 [5—7, 11], а также расчетов химических сдвигов по аддитивной схеме Линдемана и Адамса [13].

На рис. 1 приведены также спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров акрилонитрила с пипериленом при содержании первого 75,6 и 51,5 мол. %. Из спектров

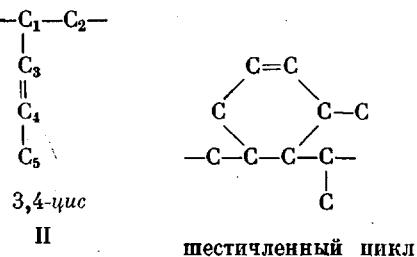
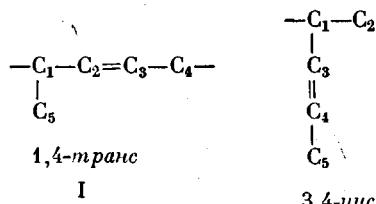
Таблица 1

Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов  
ПАН и сополимеров пиперилена с акрилонитрилом в  $\text{DMSO-d}_6$

Отнесение сигнала	δ, м.д.				ПАН	
	содержание акрилонитрила, мол. %					
	51,5	65,1	75,6	89,5		
II C <sub>5</sub>	17,6	17,7	17,6	17,6		
III CH <sub>3</sub>	18,7	18,7	18,7	18,7		
I C <sub>5</sub>	{ APA PPA	19,8	19,9	19,9		
		20,9	21,0	21,0		
III CH	26,9	26,8	26,9	—		
A CH <sub>m</sub>	28,8	26,8	26,9	26,7	26,9	
A CH <sub>r</sub>	29,6	27,0	27,5	27,3	27,5	
A CH <sub>m</sub>	30,5	28,0	28,0	27,7	28,0	
A CH <sub>2</sub>	34,7	32,4	33,0	32,7	32,8	
I C <sub>1</sub>	{ PPA APA	34,1	34,7	34,7		
		35,1	35,2	35,3		
II C <sub>2</sub>	36,4	36,5	36,6	36,6		
I C <sub>4</sub>	{ APA PPA *	37,9	38,0	38,0		
		—	120,4	119,7	119,7	
CN	{ AAA <sub>m</sub> AAA <sub>r</sub> PAA PAP	—	120,4	120,1	120,0	
		—	120,4	120,1	120,0	
		120,9	121,8	121,2	120,4	
		121,9	122,0	122,1	—	
I C <sub>3</sub>	{ PPA APA	124,6	124,6	124,6		
		125,1	125,1	125,1		
II C <sub>4</sub>	127,8	127,8	127,8	127,8		
II C <sub>3</sub>	131,9	131,8	132,0	132,0		
I C <sub>2</sub>	{ APA PPA	138,0	137,8	137,7	137,7	
		138,4	138,5	138,5	138,5	
III C=C	138,9	138,9	139,0	139,0		

\* Сигнал находился под сигналом растворителя.

видно, что с повышением содержания пиперилена увеличивается интегральная интенсивность сигналов пипериленовых триад и уменьшается интенсивность сигналов триад акрилонитрила. Из приведенных данных следует, что изучаемые сополимеры имеют пипериленовые звенья в трех видах присоединения (I, II и III):



Сигналы от ядер  $^{13}\text{C}$  1,4-транс-пиперилена для всех сополимеров, кроме содержащих 89,5 мол. % акрилонитрила, расщепляются на две компоненты, относящиеся к триадам PPA \* и APA. Блок-триады PPP в 1,4-транс-форме в изученных сополимерах отсутствуют.

Сигналы от звеньев акрилонитрила в спектрах сополимеров разделены на три группы, относящиеся к триадам AAA, PAA и PAP, причем сигналы от триад, содержащих большее количество звеньев акрилонитрила, сме-

\* P – пиперилен, A – акрилонитрил.

щены в сильное поле. Для определения интенсивностей сигналов этих триад удобны сигналы от  $^{13}\text{CN}$ , поскольку сигналы от  $^{13}\text{CH}$  различных триад представляют собой сильно перекрытые триплеты, а от  $^{13}\text{CH}_2$  они перекрыты с сигналами  $\text{C}_1$  в 1,4-присоединении пиперилена (I). С увеличением содержания акрилонитрила в сополимере интенсивность сигналов от блок-триад  $AAA$  возрастает, а от триад чередования  $PAP$  убывает до нуля (для 89,5 мол. % акрилонитрила).

Для определения содержания триад  $PPA$  и  $APA$  в каждом сополимере найдены интегральные интенсивности компонент сигналов от ядер  $\text{C}_1$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_5$  1,4-присоединения пиперилена. Со-впадение суммарных интегральных интенсивностей двух компонент сигналов от этих ядер с точностью  $\pm 2\%$  указывает на одинаковые механизмы релаксации (сохраняется величина динамической поляризации) и ядерный эффект Оверхаузера. Соотношение двух компонент сигналов для различных ядер совпадает с погрешностью  $\pm 3\%$ .

Для определения содержания триад  $AAA$ ,  $PAA$  и  $PAP$  в каждом сополимере найдены интегральные интенсивности компонент сигнала от ядер  $^{13}\text{CN}$  акрилонитрила. Для компенсации изменения интенсивностей за счет ядерного эффекта Оверхаузера при подавлении спин-спинового взаимодействия с ядрами  $^1\text{H}$  интенсивности компонент сигнала  $^{13}\text{CN}$  увеличены пропорционально соотношению [акрилонитрил]/[пиперилен] в сополимере, определенному независимо газовой хроматографией. Этим достигается нормировка сигналов от всех триад, наблюдаемых в спектре. Значения ядерного эффекта Оверхаузера практически не зависят от триадной конфигурации мономерных звеньев [14]. Это позволяет получить количественную информацию о триадном составе изучаемых сополимеров, которая приведена на рис. 2.

Рис. 2. Зависимость триадного состава сополимеров пиперилена с акрилонитрилом от содержания связанного акрилонитрила: 1 –  $AAA$ , 2 –  $PAP$ , 3 –  $PPA$ , 4 –  $APA$ , 5 –  $AAP$

С увеличением концентрации акрилонитрила в сополимере от 51 до 100% содержание триад  $AAA$  монотонно возрастает, а –  $PPA$ ,  $APA$  и  $PAP$  убывает. Зависимость содержания триад  $PAA$  имеет максимум при 67 мол. % акрилонитрила. С увеличением содержания акрилонитрила в сополимерах несколько увеличивается их микроблочность, так как убывает содержание триад  $APA$ .

Статистическая обработка полученных результатов показала, что характер роста цепи подчиняется статистике Маркова первого порядка, что скорее всего связано с изменением реакционной способности акрилонитрила при образовании его биполярного комплекса с ДМСО [15], однако не исключается и возможность влияния диффузионных факторов [16] вследствие высокой вязкости получаемого прядильного раствора. Условные вероятности присоединения  $P_{AA(PP)/AP(PA)}$ ,  $P_{AP(PA)/AA(PP)}$ ,  $P_{AP(PA)/AP(PA)}$  и  $P_{AA(PP)/AA(PP)}$ , коэффициент устойчивости роста цепи  $\rho$ , средние длины блока  $\bar{n}_{AA(PP)}$  и альтернантного участка  $\bar{n}_{AP(PA)}$  рассчитаны по известным уравнениям [17] и приведены в табл. 2. Анализ полученных данных также свидетельствует об увеличении степени блочности сополимера при повышении содержания акрилонитрила за счет его склонности образовывать блоки в отличие от склонности пиперилена образовывать альтернантные участки с акрилонитрилом. Значения условных вероятностей

Таблица 2

Значения условных вероятностей  $P_{AA(PP)/AP(PA)}$ ,  $P_{AP(PA)/AA(PP)}$ ,  
 $P_{AP(PA)/AP(PA)}$ ,  $P_{AA(PP)/AA(PP)}$ , коэффициента устойчивости  
роста цепи  $\rho$ , средних длин блока  $\bar{n}_{AA(PP)}$  и альтернативного участка  
 $\bar{n}_{AP(PA)}$

Параметр	Концентрация акрилонитрила в сополимере, мол. %			
	51,5	65,1	75,6	89,5
$P_{AA(PP)/AP(PA)}$	1,000	0,680	0,397	0,104
$P_{AP(PA)/AA(PP)}$	0,261	0,429	0,503	0,552
$P_{AP(PA)/AP(PA)}$	0,739	0,571	0,497	0,448
$P_{AA(PP)/AA(PP)}$	0	0,32	0,603	0,896
$\rho$	0,79	0,90	1,11	1,52
$\bar{n}_{AA(PP)}$	1,00	1,47	2,52	9,65
$\bar{n}_{AP(PA)}$	3,83	2,33	1,99	1,81

Таблица 3

Содержание структурных звеньев пиперилена в сополимерах  
с акрилонитрилом

Конфигурация цис-циклического звена	Концентрация акрилонитрила в сополимере, мол. %			
	51,5	65,1	75,6	89,5
1,4-транс-	0,873	0,876	0,888	0,925
3,4-цис-	0,105	0,096	0,064	0
Шестичленный цикл	0,022	0,028	0,048	0,075

$P_{AA(PP)/AP(PA)}$ ,  $P_{AP(PA)/AA(PP)}$ , их сумма и  $\rho$  свидетельствуют о том, что при 51,5 и 65,1 мол. % акрилонитрила полимерные цепи имеют синдиоподобный тип, а при 75,6 и 89,5 мол. % — изоподобный. Переход с синдиоподобного на изоподобный тип цепи, по-видимому, происходит при концентрации акрилонитрила в сополимере 67 мол. %, т. е. в точке максимума зависимости содержания триад  $PA$  от концентрации акрилонитрила.

Таким образом, рост полимерной цепи при сополимеризации диена с полярным мономером в полярном растворителе ДМСО подчиняется статистике Маркова первого порядка с превалированием образования блоков из полярных мономерных звеньев.

Соотношение интегральных интенсивностей сигналов от метильных групп присоединений пиперилена I, II, III позволяет найти содержание 1,4-транс-, 3,4-цис-формы и шестичленных циклов в сополимере. Эти данные, с учетом того что метильный сигнал шестичленного цикла имеет две углеродные единицы интенсивности, приведены в табл. 3. Увеличение содержания акрилонитрила от 51,5 до 89,5 мол. % в сополимере способствует повышению его регулярности по структуре диенового звена, так как количество 3,4-цис-присоединений пиперилена убывает до нуля при 89,5 мол. % акрилонитрила, а 1,4-транс- возрастает до 0,925. Однако при этом в 3,4 раза увеличивается вероятность циклизации звеньев пиперилена. Особенно большие изменения такого рода обнаружены после перехода от синдиоподобного к изоподобному типу цепи при 67 мол. % акрилонитрила. Это согласуется со статистическими данными регулярности роста цепи, приведенными в табл. 2.

Следует отметить, что все сигналы от ядер  $^{13}\text{C}$  присоединений II и III синглетны, следовательно, звенья пиперилена в этих конфигурациях не присоединены к звеньям акрилонитрила.

Сополимер, полученный эмульсионной сополимеризацией при 30° и содержащий 73,8 мол.% акрилонитрила, отличается более регулярным строением, чем полученный в ДМСО с 75,6 мол.% акрилонитрила. Так, в нем содержится меньше блоков *LA**A*, что связано с отсутствием влияния растворителя, меньше 3,4-присоединений и полностью отсутствуют циклические структуры, что можно объяснить малой вероятностью протекания циклизации при значительно более низкой температуре эмульсионного процесса. На основании этих данных можно сделать вывод, что модифицированные ПАН-волокна, полученные методом эмульсионной полимеризации, представляют, по-видимому, больший технический интерес, чем волокна, синтезированные радикальной сополимеризацией в полярном растворителе.

Таким образом, использование спектрометров со сверхпроводящим магнитом на ядрах  $^{13}\text{C}$  позволяет получить исчерпывающую информацию о составе сополимеров, особенностях реакции сополимеризации и предварительно оценить свойства сополимеров.

Ярославский политехнический институт  
Всесоюзный научно-исследовательский  
институт  
синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию:  
10 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, Makromolek. Chem., **176**, 759, 1975.
2. B. Sandner, F. Keller, H. Roth, Faserforsch. und Textiltechn., **26**, 278, 1975.
3. Y. Tanaka, H. Sato, T. Seimiya, Polymer, J., **7**, 264, 1975.
4. O. K. Svecov, N. M. Mironova, Yu. E. Sapiro, N. P. Petuchov, V. Yu. Erofeev, A. A. Eršov, N. P. Dوزorova, T. D. Sivaeva, B. F. Ustavščikov, Faserforsch. und Textiltechn., **28**, 247, 1977.
5. A. C. Хачатуров, Э. Р. Долинская, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., **B19**, 518, 1977.
6. A. C. Хачатуров, Высокомолек. соед., **B19**, 515, 1977.
7. G. Gatti, A. Carbonaro, Makromolek. Chem., **175**, 1627, 1974.
8. Ю. Е. Шапиро, О. К. Швецов, Б. Ф. Усташчиков, Высокомолек. соед., **B18**, 736, 1976.
9. Выонг-Конг Ли, М. П. Пенькова, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Ф. И. Ядреев, Химич. волокна, 1973, № 4, 20.
10. С. И. Шкуренко, Г. А. Габриелян, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., **B18**, 540, 1976.
11. А. А. Панасенко, В. Н. Одиноков, Ю. Б. Монаков, Л. М. Халилов, А. С. Беггина, Высокомолек. соед., **B19**, 656, 1977.
12. T. Yoshino, H. Kenjo, K. Kuno, J. Polymer Sci., **B5**, 703, 1967.
13. L. R. Lindeman, J. O. Adams, Analyt. Chem., **43**, 1245, 1971.
14. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ЯМР  $^{13}\text{C}$ , «Мир», 1975, стр. 196.
15. Л. Гаммет, Основы физической и органической химии, «Мир», 1972, стр. 331.
16. Г. Н. Гладышев, В. А. Попов, Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения, «Наука», 1974, стр. 45, 56, 98.
17. Ф. А. Бови, ЯМР высокого разрешения макромолекул, «Химия», 1977, стр. 164.

#### DETERMINATION OF THE MICROSTRUCTURE OF COPOLYMERS OF PIPERYLENE WITH ACRYLONITRILE BY THE NMR $^{13}\text{C}$ METHOD

Shapiro Yu. E., Shkurenko S. I., Shvetsov O. K.,  
Khachaturov A. S.

#### Summary

To analyze the effect of monomeric composition on a microstructure of copolymers of piperylene with acrylonitrile obtained by the polymerization in a solution in dimethyl sulfoxide, a NMR spectrometer on nuclei of  $^{13}\text{C}$  with the operation frequency of 67.88 MHz is used. The data on a triad composition of copolymers show that the character of chain propagation obeys to the Markov statistics of the I'th order. At more than 67 molar % content of acrylonitrile in the copolymer, the chain is transformed from sindiolike into isolike. The increase of acrylonitrile content also increases a possibility of 1,4-*trans*-addition and decreases a possibility of 3,4-*cis*- and cyclic additions of piperylene. In copolymer with 73.8 molar % of acrylonitrile obtained by emulsion polymerization, cyclic structures are absent.