

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 8

УДК 541.64:543.422.23

## УСТАНОВЛЕНИЕ АЛЬТЕРНАНТНОСТИ СОПОЛИМЕРОВ $\alpha$ , $\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ С ДИЕНАМИ МЕТОДОМ ЯМР $^{13}\text{C}$

*Шапиро Ю. Е., Мусабеков Ю. Ю., Ерофеев В. Ю.,  
Миронова Н. М.*

Спектроскопией ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучена микроструктура сополимеров изопрена с алкилвинилкетонами. Доказана склонность этих сополимеров к альтернированию при радикальной сополимеризации. Статистическая обработка полученных данных показала, что характер роста полимерной цепи подчиняется статистике Маркова первого порядка, а средняя длина альтернативного участка зависит от алкильного заместителя в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенном кетоне.

Возросший в последние годы интерес к карбонилсодержащим полимерам [1] обусловлен возможностью создания на их основе материалов, обладающих ценными физико-химическими свойствами, в том числе способностью к химической модификации [2] и фотодеструкции [3]. Ранее [4] нами были определены константы сополимеризации  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов с бутадиеном и изопреном путем изучения кинетики протекания процесса в датчике спектрометра ЯМР 'Н. Анализ микроструктуры сополимеров с применением сдвигающегося реагента и полученные значения констант сополимеризации свидетельствуют о склонности этих сополимеров к образованию цепей с чередующимися мономерными звеньями.

Наиболее информативным методом анализа микроструктуры полимеров, как показано в целом ряде работ [5–9], является спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Изученные ранее сополимеры диенов с акрилонитрилом, полученные радикальной сополимеризацией, обнаружили склонность к образованию блоков. В связи с этим представляет интерес анализ микроструктуры сополимеров диенов с алкилвинилкетонами, склонными к альтернированию.

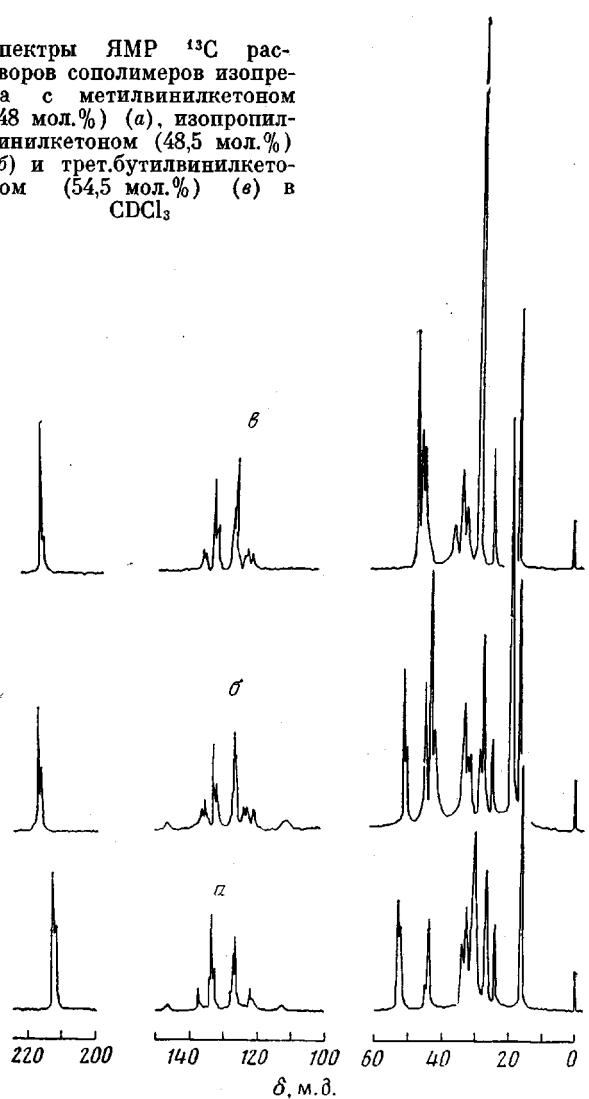
В качестве диена использовали изопрен, алкилвинилкетоны общей формулы  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COR}$ , содержащие в качестве заместителя R метил, изопропил и трет.бутил.

Сополимеризацию алкилвинилкетонов с изопреном проводили в растворе толуола при  $70^\circ$  при соотношении мономеры : растворитель 2 : 1 (моли). В качестве инициатора использовали дважды перекристаллизованный в этаноле динитрил азобisisомасляной кислоты в количестве 5 вес. %. Исходный состав выбирали с учетом определенных ранее констант сополимеризации для получения содержания мономеров в сополимере, близкого к эквимольному [4]. Образцы анализировали на содержание связанного кетона методами ЯМР 'Н- и УФ-спектроскопии.

При подготовке образцов для анализов сополимеры трижды переосаждали метанолом из раствора в толуоле, сушили в вакууме при  $35$ – $40^\circ$  и хранили под азотом. Для записи спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  готовили 20%-ные (вес. %), а для записи спектров  $^1\text{H}$  – 10%-ные растворы сополимеров в  $\text{CDCl}_3$ .

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре «Varian CFT-20» при рабочей частоте 20  $M\text{Гц}$  в режиме фурье-преобразования при шумовой развязке от ядер  $^1\text{H}$  (полоса развязки 2  $\mu\text{Гц}$ ) и температуре  $35^\circ$ . Ширина импульса 10  $\mu\text{сек}$ , время прослушивания отклика 0,819 сек., время задержки между импульсами 4 сек., число прохождений 25 000. Стабилизацию проводили на ядрах  $D$   $\text{CDCl}_3$ . Образец помещали

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов сополимеров изопрена с метилвинилкетоном (48 мол.%) (а), изопропилвинилкетоном (48,5 мол.%) (б) и трет.бутилвинилкетоном (54,5 мол.%) (в) в  $\text{CDCl}_3$



в ампулу диаметром 10 м.м. В качестве внутреннего стандарта использован тетраметилсиликат (ТМС).

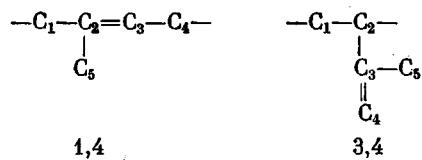
Для получения количественной информации о триадном составе сополимеров: кроме задержки между импульсами ( $\sim 4T_1$ , где  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации ядер  $^{13}\text{C}$ ) в растворы добавляли моногидрат ацетилацетоната хрома [10]. Добавление парамагнитных центров в раствор способствует также частичному снятию ядерного эффекта Оверхаузера. Для учета остаточного эффекта при расчете интенсивностей сигналов от кетонных звеньев содержание кетонов в сополимерах изменили независимо методами ЯМР  $^1\text{H}$ - и УФ-спектроскопии.

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре «Tesla BS487C» при рабочей частоте 80 МГц в непрерывном режиме при температуре 30°. Образец помещали в ампулу диаметром 5 м.м. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан. УФ-спектры записывали в интервале длин волн 260–330 нм на спектрофотометре СФ-4А. В качестве растворителя использовали хлороформ.

На рисунке приведены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  сополимеров изопрена с алкилвинилкетонами.

Отнесение сигналов в спектрах этих сополимеров, приведенное в табл. 1, сделано на основании результатов, полученных для полизопрена с различной конфигурацией присоединения мономерных звеньев *цис*- и *транс*-1,4; 1,2 и 3,4 [11, 12], а также расчетов химических сдвигов по ад-

дитивной схеме Линдемана — Адамса [13]. На рисунке и в табл. 1 использована следующая нумерация атомов углерода изопреновых звеньев:



Из полученных данных следует, что изученные сополимеры имеют изопреновые звенья в конфигурациях *транс*- и *цис*-1,4, а также 3,4. Сигналы от ядер  $^{13}\text{C}$   $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$  изопреновых звеньев групп  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CHCO}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{CO}$  кетонных звеньев расщеплены в спектрах на две компо-

Таблица 1

**Химические сдвиги сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов сополимеров изопрена с алкилвинилкетонами в  $\text{CDCl}_3$  (относительно ТМС)**

Отнесение сигнала	$\delta$ , м. д.		
	заместитель R в кетоне		
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$\text{C}_5\text{-транс}$	15,8	16,0	16,1
$\text{C}_5\text{-цис}$	23,2	23,4	23,4
$\text{CH}_3$	{ ККИ ИКИ	29,1 28,8	17,8 18,1
$\text{C}_4$	{ КИК ИИК	25,7 26,2	26,0 26,6
$\text{C}_1\text{-цис}$	{ КИК ИИК	32,1 32,7	31,3 32,0
$\text{CH}_2$	{ ККИ ИКИ	31,0 31,2	31,6 31,3
$\text{C}_1\text{-транс}$	{ КИК ИИК	42,0 42,7	42,3 42,9
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	{ ККИ ИКИ	— —	39,9 40,6
$\text{CHCO}$	{ ККИ ИКИ	50,2 50,6	47,8 48,2
$\text{CO}$	{ ККИ ИКИ	211,3 211,7	217,6 217,4
$\text{---C---}$		—	44,4
$\text{C}_4, 3,4\text{-}$		113,8	113,0
$\text{C}_3\text{-цис}$		121,8	123,9
$\text{C}_3\text{-транс}$		126,2	126,7
$\text{C}_2\text{-транс}$		132,9	132,8
$\text{C}_2\text{-цис}$		136,5	135,5
$\text{C}_3, 3,4\text{-}$		145,7	146,3
$\text{CO}$	{ ККИ ИКИ	211,3 211,7	217,6 218,3

ненты. Эти компоненты относятся соответственно к триадам ИИК, КИК, ККИ и ИКИ, где И — изопрен, К — алкилвинилкетон. Сигналы от блочных триад в спектрах отсутствуют. Сигналы от триад, содержащих большее количество звеньев кетона, смешены в сильное поле. В звеньях изопрена это смещение наблюдается только для ядер  $\text{C}_1$  и  $\text{C}_4$ , непосредственно соединенных с кетонными звеньями. Быстрое затухание различия экранирования ядер в триадах ИИК и КИК и возрастание разности химических сдвигов сигналов от этих триад от 0,5 до 1,3 м.д. при переходе от заместителя  $\text{CH}_3$  к  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  в кетоне указывает на индукционную природу эффекта. Большее экранирование сигналов от триад ККИ, чем от ИКИ, обусловлено взаимным индукционным влиянием кетонных звеньев

в гетеротриаде. При переходе от  $\text{CH}_3$  к  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  разность химических сдвигов сигналов от данных триад для сигналов от  $\text{CO}$  и  $\text{CHCO}$  также возрастает от 0,3 до 0,7 м.д. Для компонент сигнала от групп  $\text{CH}_3$ , кетона эта разность не зависит от  $R$  и составляет 0,3 м.д., т. е. совпадает с разностью химических сдвигов компонент сигнала от  $\text{CO}$  в метилвинилкетоне, в котором имеет место  $\sigma$ ,  $\pi$ -сопряжение, сглаживающее различия в электронном экранировании ядер углерода в группах  $\text{CH}_3$  и  $\text{CO}$ .

Для определения содержания триад ИИК и КИК в каждом сополимере найдены интегральные интенсивности компонент сигналов от ядер  $\text{C}_1$  и

Таблица 2

Триадный состав, значения условных вероятностей присоединения, коэффициента устойчивости роста цепи  $\rho$ , средних длин блока  $\bar{n}_{\text{КК(ИИ)}}$ , альтернативного участка  $\bar{n}_{\text{КИ(ИК)}}$  и изомерный состав изопрена в его сополимерах с алкилвинилкетонами

Параметр	Заместитель R в кетоне		
	$\text{CH}_3$	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$
[K]	0,480	0,485	0,545
ИИИ	0	0	0
КИИ	0,086	0,132	0,020
КИК	0,435	0,385	0,446
ИКИ	0,378	0,330	0,466
ИКК	0,101	0,154	0,070
ККК	0	0	0
$P_{\text{КК(ИИ)/КИ(ИК)}}$	1	1	1
$P_{\text{КИ(ИК)/КК(ИИ)}}$	0,103	0,167	0,047
$P_{\text{КИ(ИК)/КИ(ИК)}}$	0,897	0,833	0,953
$P_{\text{КК(ИИ)/КК(ИИ)}}$	0	0	0
$\rho$	0,907	0,857	0,955
$\bar{n}_{\text{КК(ИИ)}}$	0,82	1,00	1,00
$\bar{n}_{\text{КИ(ИК)}}$	9,64	5,99	21,2
И-транс-1,4	0,695	0,510	0,673
И-цис-1,4	0,244	0,353	0,327
И-3,4	0,062	0,138	0

$\text{C}_4$  изопрена, а для триад ККИ и ИКИ — от групп  $\text{CH}_3$  и  $\text{CO}$  кетонов. Соотношение двух компонент сигналов для разных ядер одного мономерного звена совпадает с погрешностью  $\pm 4\%$ . Для компенсации изменения интенсивностей за счет ядерного эффекта Оверхаузера при подавлении спин-спинового взаимодействия с ядрами  $^1\text{H}$  найденные интенсивности сигналов были скорректированы соответственно определенному независимо содержанию кетонов в сополимерах. Этим достигнута нормировка сигналов от всех триад, наблюдавшихся в спектре. Поскольку значения ядерного эффекта Оверхаузера практически не зависят от вида триадной конфигурации мономерных звеньев [14], представляется возможным получить количественную информацию о триадном составе сополимеров. Данные о триадном составе сополимеров приведены в табл. 2. Из этих данных следует, что сополимеры изопрена с алкилвинилкетонами являются преимущественно чередующимися. Склонность мономерных звеньев к чередованию определяется молекулярной структурой алкилвинилкетона и убывает в ряду трет. бутил-, метил-, изопропильтвинилкетон.

Триадный состав сополимера метилвинилкетона с изопреном хорошо согласуется с составом, рассчитанным теоретически на основании значений констант сополимеризации  $r_1$  и  $r_2$ , а также полученным спектроскопией ЯМР  $^1\text{H}$  со сдвигающим реагентом [4].

В табл. 2 приведены также данные по изомерному составу изопрена в изученных сополимерах. Изопрен в сополимерах с алкилвинилкетонами

находится преимущественно в 1-4-транс-форме, содержание которой в 2–2,5 раза превышает количество 1,4-цик-формы. Содержание 3,4-присоединения незначительно и равно нулю в сополимере с трет.бутилвинилкетоном. Следует заметить, что количество 3,4-присоединения возрастает в том же ряду, в котором падает альтернантность сополимера.

Статистическая обработка результатов показала, что характер роста цепи подчиняется статистике Маркова первого порядка, т. е. конечное звено в цепи при соополимеризации влияет на выбор последующего присоединяющегося звена.

Условные вероятности присоединения:  $P_{KK(KK)/KK(KK)}$ ,  $P_{KK(KK)/KI(KI)}$ ,  $P_{KI(KI)/KK(KK)}$ , коэффициент устойчивости роста цепи  $\rho$ , средние длины блока  $\bar{n}_{KK(KK)}$  и альтернантного участка  $\bar{n}_{KI(KI)}$ , рассчитаны по известным уравнениям [9] и приведены в табл. 2. Анализ полученных данных свидетельствует о том, что средняя длина альтернантного участка цепи возрастает с 6 для сополимера с изопропилвинилкетоном до 12 и 21 для сополимеров с метилвинилкетоном и трет.бутилвинилкетоном соответственно в расчете на одну диаду КК или ИИ. Сравнение содержания гетеротриад ИКК и КИИ указывает на преобладание диад из полярных мономерных звеньев. Наибольшее значение средней длины альтернантного участка цепи, обнаруженное у сополимера изопрена с трет.бутилвинилкетоном, можно объяснить стерическими препятствиями гомополимеризации кетона.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о склонности кетонных мономерных звеньев к альтернированию при соополимеризации с диенами, причем средняя длина альтернантного участка зависит от вида алкильного заместителя в  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенном кетоне.

Ярославский политехнический институт

Поступила в редакцию  
10 VII 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Otsu, H. Tanaka, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 13, 2605, 1975.
2. А. М. Езрилев, И. Г. Хазанович, Каучук и резина, 1973, № 8, 7.
3. E. Dan, J. E. Guillet, Macromolecules, 6, 230, 1973.
4. В. Ю. Ерофеев, Н. М. Миронова, Ю. Ю. Мусабеков, Ю. Е. Шапиро, Б. Ф. Уставщиков, Высокомолек. соед., Б20, 63, 1978.
5. K.-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, Makromolek. Chem., 176, 759, 1975.
6. J. Tanaka, H. Sato, T. Seimiga, Polymer J., 7, 264, 1975.
7. Ю. Е. Шапиро, О. К. Швецов, Б. Ф. Уставщиков, Высокомолек. соед., Б18, 736, 1976.
8. O. K. Svecov, N. M. Mironova, Ju. E. Sapiro, N. P. Petuchov, V. Ju. Erofeev, A. A. Eršov, N. P. Dozorova, T. D. Sivaeva, B. F. Ustavščikov, Faserforsch. und Textiltechn., 28, 217, 1977.
9. Ю. Е. Шапиро, С. И. Шкуренко, О. К. Швецов, А. С. Хачатуров, Высокомолек. соед., А21, 803, 1979.
10. А. А. Панасенко, В. Н. Одиноков, Ю. Б. Монаков, Л. М. Халилов, А. С. Безгина, Высокомолек. соед., Б19, 656, 1977.
11. А. С. Хачатуров, Э. Р. Долинская, Е. Л. Абраменко, Высокомолек. соед., Б19, 518, 1977.
12. G. Gatti, A. Carbonaro, Makromolek. Chem., 175, 1627, 1974.
13. L. P. Lindeman, J. O. Adams, Analyt. Chem., 43, 1245, 1971.
14. Г. Леви, Г. Нельсон, Руководство по ЯМР  $^{13}\text{C}$ , «Мир», 1975, стр. 196.

#### THE ARRANGEMENT OF THE ALTERNATION OF COPOLYMERS OF $\alpha$ , $\beta$ -UNSATURATED KETONS WITH DIENES BY NMR $^{13}\text{C}$ SPECTROSCOPY

Shapiro Yu. E., Musabekov Yu. Yu., Erofeev V. Yu.,  
Mironova N. M.

#### Summary

The microstructure of isoprene copolymers with alkylvinylketons is studied by NMR  $^{13}\text{C}$  spectroscopy. The tendency of these copolymers to alternation at radical polymerization is proved. The statistical treatment of the data obtained has shown that the character of polymeric chain propagation submits to the Markov statistics of the first order, and the average length of alternated section depends on conformation of alkyl substituent in  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated keton.