

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА
С N-ВИНИЛСУКЦИНИМИДОМ МЕТОДОМ ПМР**

**Яблонский О. П., Коновалова В. П., Могилевич И. М.,
Бондаренко В. М., Шальнова Л. И., Николаев А. Ф.**

Расширение и углубление исследований полимерных физиологически активных веществ невозможно без знания таких молекулярных характеристик полимера, как ММ, ширина ММР, композиционная однородность. В ряде работ установлено влияние этих факторов на биологические характеристики полимеров [1, 2].

Сополимеры винилацетата (ВА) с N-винилсукцинимидом (ВСИ) различного состава являются исходными продуктами для синтеза ряда водорастворимых физиологически активных полимеров [3]. Ранее было показано [4], что из-за большого различия в константах сополимеризации ($r_{VA}=0,17$, $r_{VSI}=5,6$) только применение метода компенсационной сополимеризации позволяет получить однородные по составу сополимеры с узким ММР.

Цель данной работы — изучение распределения звеньев в сополимерах. Для решения поставленной задачи использовали метод ПМР-спектроскопии, позволяющий получить наиболее полную информацию о распределении звеньев в сополимерах [5].

Таблица 1

Отнесение сигналов ПМР-спектров

Содержание ВСИ, мол. %	Положение максимума сигнала протонов звеньев ВА (δ_A) и ВСИ (δ_C), м. д.					
	δ_A			δ_C		
	α_A	γ_A	β_A	α_C	γ_C	β_C
100,0	—	—	—	3,43	2,33	2,25
93,2	4,38	1,87	—	3,75 3,40	2,60	2,23
81,2	4,88 4,38	1,94	—	3,40	2,54	2,19
67,5	4,63	2,00	—	3,75 3,50	2,45	—
35,2	4,88 4,50	2,00	1,75	4,00 3,75 3,40	2,60	—
19,8	4,88 4,63 4,32	2,00	1,75	4,00 3,75	2,60	—
0	4,88	2,00	1,81	—	—	—

Поли-N-винилсукцинимид (ПВСИ) получали полимеризацией ВСИ по известному методу [6]. ПВА промышленного производства (бисерный) очищали двукратным переосаждением из раствора в хлороформе в петролейный эфир. Сополимеры пяти составов (табл. 1) получали методом компенсационной сополимеризации при непрерывном введении более активного мономера ВСИ. Расчет загружаемых и дозируемых мономеров проводили по методике работы [7] с учетом констант сополимеризации. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа (микрометод Дюма) и ПМР-спектроскопии. Запись ПМР-спектров растворов сополимеров в хлороформе с концентрацией от 3 до 20 вес.% проводили при $50\pm0,5^\circ$ на спектрометре «Tesla

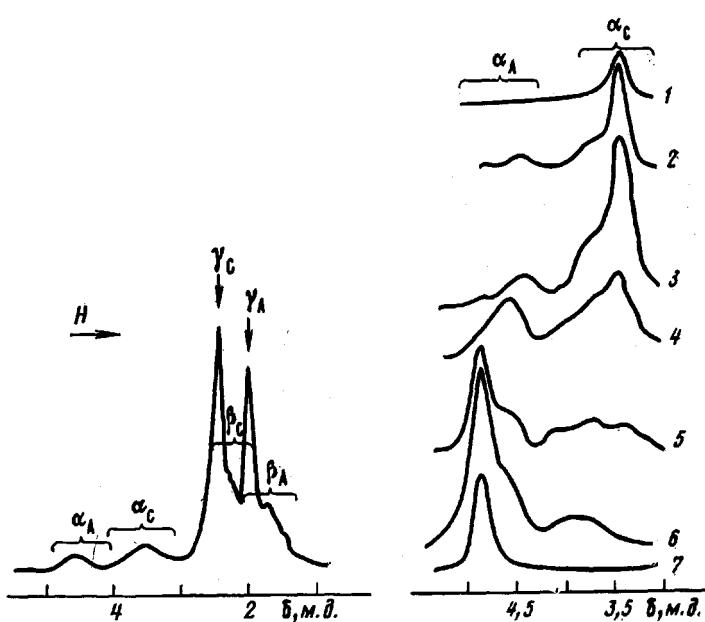


Рис. 1

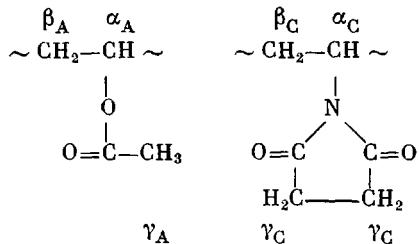
Рис. 2

Рис. 1. Спектр ПМР сополимера с содержанием ВСИ, равным 67,5 мол. %

Рис. 2. Спектры ПМР α -протонов ВА (α_A) и ВСИ (α_C) сополимеров с содержанием ВСИ 100 (1); 93,2 (2); 81,2 (3); 67,5 (4); 35,2 (5); 19,8 (6); 0 мол. % (7)

BS-487-C» на рабочей частоте 80 МГц. При отнесении линий в спектре ПВА использовали работу [8], а в спектре ПВСИ — сведения о модельных соединениях [9].

Обзорный спектр сополимеров приведен на рис. 1; на рис. 2 — спектры α -протонов сополимеров; обозначения сигналов показаны ниже, а их отнесение представлено в табл. 1.



Из приведенных на рис. 2 спектров видно, что форма и положение максимумов сигналов α -протонов изменяются в зависимости от состава сополимера. Так, с увеличением содержания ВА от 17 до 100 мол. % максимумы сигналов α -протонов сдвигаются в слабое поле у звеньев ВА на 0,5 м.д., а у звеньев ВСИ на 0,6 м.д. Зависимость положения сигналов α -протонов цепи и протонов боковых групп от состава сополимеров выражена гораздо слабее (табл. 1). С увеличением содержания ВА сигналы β -протонов и протонов метильных групп звеньев ВА сдвигаются в слабое поле на 0,075—0,125 м.д., а сигналы β -протонов и протонов метиленовых групп на 0,050—0,175 м.д. Можно предположить, что наблюдаемые смещения связаны с различным окружением мономерных звеньев ВА и ВСИ в сополимерах.

Если рассмотреть лишь соседние с данным звеном ВСИ или ВА мономерные звенья и не учитывать тактичность участка цепи, то возможны следующие триады с центральным звеном ВСИ или ВА:

ВСИ — ВСИ — ВСИ

ВА — ВА — ВА

ВА – ВСИ – ВА	ВСИ – ВА – ВСИ
ВА – ВСИ – ВСИ	ВСИ – ВА – ВА
ВСИ – ВСИ – ВА	ВА – ВА – ВСИ

Если оценивать электрофильность α -углеродного атома только с позиции индуктивного влияния соседнего звена, то при увеличении числа соседних звеньев ВА электрофильность этого углеродного атома будет увеличиваться и, следовательно, сигнал α -протона будет смещаться в

Таблица 2

**Положение максимума сигнала α -протона центрального звена (δ)
в триадах различного состава**

Протонсодержащая группа централь- ного звена	Триада	Значения δ , м. д.	
		из ПМР-спектра	расчет на ЭВМ
	CCC	3,43	3,44
	ACC	3,75	3,76
	ACA	4,00	3,98
	CAC	4,32	4,34
	AAC	4,63	3,76
	AAA	4,88	3,98

более слабое поле. В соответствии с таким предположением в табл. 2 сделаны отнесения сигналов α -протонов центрального звена для всех триад. При этом положения «слева» и «справа» от центрального звена эквивалентны, и, следовательно, происходит вырождение последних двух триад в каждом столбце в одну.

Так как сигналы α -протонов различных триад перекрываются, то для нахождения максимумов сигналов α -протонов центрального звена в триадах и расчета доли каждой триады необходимо было разделить экспериментальные суммарные сигналы α -протонов на составляющие их сигналы отдельных триад. Для этого были сделаны предположения о соответствии формы сигнала форме функции распределения Лоренца, а также о высоте, ширине и положении сигнала каждой триады. Исходя из этого, при расчете на ЭВМ были получены данные о положении максимумов сигналов α -протонов центральных звеньев в триадах, контуры сигналов этих протонов, суммарные контуры сигналов α -протонов звеньев ВА и ВСИ и их площади. Наблюдали удовлетворительное совпадение положения рассчитанных максимумов (табл. 2) и контуров (рис. 3) с положением, формой и площадью сигналов α -протонов звеньев ВА и ВСИ в спектре сополимеров.

С использованием данных ПМР-спектров был рассчитан состав сополимеров по формуле

$$k_i = \frac{I_i}{\sum_{i=1}^n I_i} \cdot 100\%,$$

$$\sum_{i=1}^n I_i$$

где k_i – содержание i -го мономера в сополимере, мол.%; I_i – суммарная площадь сигнала α -протона i -го мономерного звена.

При этом были получены следующие данные по содержанию ВСИ в сополимерах (мол.%).

Элементный анализ	16,3	31,2	58,8	78,9	92,1
ПМР-спектроскопия	19,8	35,2	67,5	81,2	93,2

Наблюдаемые расхождения в результатах определения состава по данным ПМР-спектров и элементного анализа могут быть обусловлены погрешностями обоих методов.

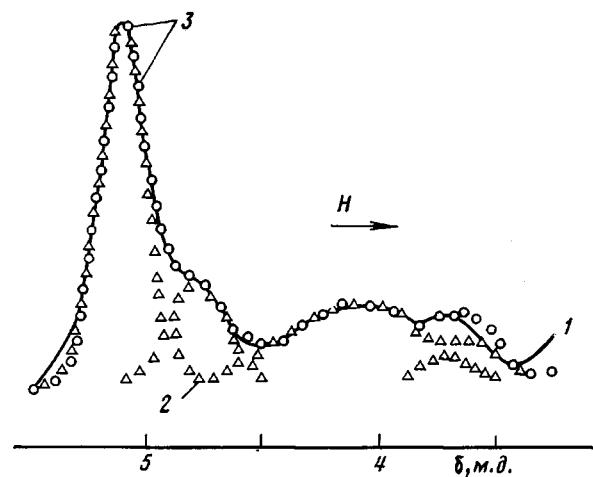


Рис. 3. Спектры ПМР α -протонов сополимера, содержащего 35,2 мол.% ВСИ: 1 — экспериментальный, 2 — α -протоны различных триад, 3 — суммарный контур сигналов α -протонов, полученный на ЭВМ

Содержание каждой из шести триад в сополимере можно рассчитать по формуле

$$k_i = \frac{I_i}{\sum_{j=1}^6 I_j} \cdot 100\%,$$

где k_i — содержание каждой из шести триад, мол.%; I_i — площадь сигнала α -протона центрального звена каждой из шести триад.

Результаты такого расчета приведены в табл. 3. На рис. 4 представлена зависимость содержания триад с различным окружением централь-

Таблица 3

Содержание триад в сополимерах

Центральное звено	Триада	Содержание ВСИ, мол.%				
		19,8	35,2	67,5	81,2	93,2
содержание триад, мол. %						
ВСИ	CCC	—	6,2	—	9,8	38,0
	ACC	5,0	28,2	27,7	66,5	55,2
	ACA	14,8	6,8	39,8	4,9	—
ВА	CAC	—	—	—	0,4	6,8
	AAC	—	14,2	26,2	6,6	—
	AAA	80,2	50,6	6,3	11,8	—

ного звена от состава сополимеров. Видно, что для звеньев ВСИ характерна тенденция к чередованию, а для ВА — блочное присоединение в процессе компенсационной сополимеризации. В сополимере эквимольного состава больше половины триад с центральным звеном ВА приходится на гомотриады AAA, тогда как гомотриады CCC составляют менее десятой части триад с центральным звеном ВСИ. Подобное распределение звеньев в сополимерах, полученных из мономеров с таким большим различием

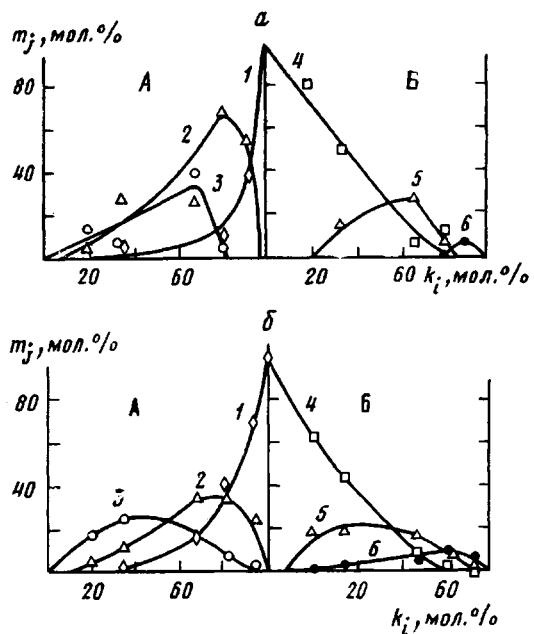


Рис. 4. Найденное по данным ПМР-спектроскопии (а) и рассчитанное по константам сополимеризации (б) содержание триад CCC (1), ACC и CCA (2), ACA (3), AAA (4), САА и ACC (5), САС (6) (m_j , мол. %) с центральным звеном ВСИ (А) и ВА (Б) в зависимости от состава сополимера (k_i , мол. % ВСИ)

в константах сополимеризации, является результатом компенсационного метода синтеза.

Принимая во внимание, что процесс сополимеризации имеет статистический характер, по константам сополимеризации можно рассчитать содержание различных триад в сополимере [5], полагая, что состав реакционной смеси мало меняется при компенсационной сополимеризации. Сопоставление расчетных зависимостей и экспериментально определенного содержания триад (рис. 4) позволяет сделать вывод об удовлетворительном выполнении сделанных предположений.

Таким образом, использование компенсационного метода позволяет планировать синтез сополимеров ВА с ВСИ заданного состава с известным распределением звеньев или решать обратную задачу — по требующемуся распределению звеньев планировать синтез сополимеров определенного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ануфриева Е. В., Сорокин А. Я., Кузнецова В. А. В кн.: Тез. докл. IV Всес. научн. симп. Синтетические полимеры медицинского назначения. Дзержинск: НИИ химии и технологии полимеров, 1979, с. 51.
2. Мусаев У. Н., Насыров С. Х., Каримов А., Казанцева Д. С., Кацкова Э. К., Юнусов Г. Ш., Мирзахидов Х. А. Хим.-фарм. ж., 1979, т. 13, № 3, с. 40.
3. Клубикова Л. Е., Шальнова Л. И., Рупышев В. Г., Бондаренко В. М., Николаев А. Ф. В кн.: Водорасторимые полимеры и их применение. Л.: Ленинградский Дом научно-технической пропаганды, 1976, с. 25.
4. Николаев А. Ф., Шульгина Э. С., Бондаренко В. М., Рупышев В. Г., Харькова А. М. Высокомолек. соед. Б, 1974, т. 16, № 3, с. 174.
5. Платэ Н. А., Литманович А. Л., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Мир, 1970, с. 117.
6. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Клубикова Л. Е., Голенищева С. А. А. с. 486028 (СССР). — Опубл. в Б. И., 1975, № 36, с. 65.
7. Николаев А. Ф., Бондаренко В. М., Жукова Н. А. Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, № 6, с. 1339.
8. Inoue I., Chaiò R., Nishioka A. Polymer J., 1973, v. 4, № 3, p. 244.
9. Szymanski H. A., Lelin R. E. NMR Band Handbook. N. Y.: 1968, p. 128, 233, 287, 391.

Научно-исследовательский институт
мономеров для синтетического каучука
Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила в редакцию
15.IV.1981