

ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ
АКТИВНОСТЕЙ МОНОМЕРОВ ПРИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ
АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ
В КОМПЛЕКСУЮЩИХ РАСТВОРАХ

Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Сено М.

Известно [1], что при изучении систем сополимеризации, в которых идет комплексование мономеров, следует иметь в виду их «особый» характер, т. е. возможное непостоянство относительных активностей сомономеров (r_1 , r_2). На начальных стадиях сополимеризации это должно проявляться в зависимости r_1 и r_2 от состава исходной мономерной смеси. Прямых экспериментальных данных, подтверждающих такое предположение, практически нет. Это связано с трудностью определения значений r_1 и r_2 для дискретных составов мономерной смеси. В данной работе ставилась цель с помощью ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии высокого разрешения изучить микроструктуру сополимеров акрилонитрила (АН) и метакариловой кислоты (МАК), синтезируемых в растворах ДМСО и ДМСО – вода, и по ней для каждого состава мономерной смеси рассчитать относительные активности сомономеров r_{11} , r_{21} , r_{22} , r_{12} , описывающие сополимеризацию в рамках предконцепции модели.

Мономеры АН, МАК и растворитель ДМСО («Yoneyama Yukuhin Kogou Co, Ltd.») очищали согласно методике [2]. Сополимеризацию осуществляли в атмосфере азота в запаянных ампулах при $333 \pm 0,5$ К, концентрации сомономеров 3,75 и инициатора ДАК $1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Сополимеры высаждали и переосаждали из ацетона подкисленной водой (3% HCl), многократно промывали дистиллированной водой и высушивали в вакууме. Глубину конверсии q оценивали гравиметрически, состав сополимеров определяли по содержанию азота (метод Кильдаля).

Спектры растворов сополимеров в ДМСО- d_6 снимали на спектрометре JEOL JNM-GX 270 FT. Спектры ЯМР ^1H 4–5%-ных растворов регистрировали при частоте 270 МГц и 373 К, спектры ЯМР ^{13}C 8–10%-ных растворов – при частоте 67,8 МГц и 343 К. В качестве внутреннего стандарта использовали хим. сдвиг ДМСО относительно ТМС – 2,49 м. д. в спектре ЯМР ^1H и 39,5 м. д. в спектре ЯМР ^{13}C .

В спектрах ЯМР ^1H растворов сополимеров АН – МАК (рис. 1) можно выделить три зоны при 1,0–1,4; 1,4–2,2 и 2,6–3,2 м.д., которые легко отнести к резонансу протонов в метильной, метиленовой и метиновой группах сополимера соответственно. Область метиновых протонов расщепляется на три составляющие при 2,6–2,8; 2,8–3,0; 3,0–3,2 м.д. Сравнение спектров сополимеров различного состава показывает, что эти максимумы можно отнести к композиционным триадам $\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2$, $\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2$ и $\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_1$ в направлении слабых полей ($\text{M}_1 = \text{АН}$). Такой вывод подтверждается и тем, что в спектре раствора ПАН область СН-протонов находится при 3,0–3,2 м.д. и не зависит от микротактичности образца. Область СН₂-протонов в спектрах ЯМР ^1H сополимеров слабо расщеплена на отдельные сигналы, к тому же хим. сдвиги перекрываются с тактическими. Естественно, что часть спектра не может быть использована для количественного анализа последовательностей звеньев в сополимерах.

Ранее было показано [3], что хим. сдвиги карбонилов в спектрах ЯМР ^{13}C акрилатов практически не зависят от тактичности образца.

Область $\text{C}=\text{O}$ в спектре растворов сополимеров АН – МАК (рис. 2) расщепляется на три зоны: при 175,1–175,8; 176,4–177,2; 178,0–179,2 м.д., которые можно отнести к композиционным триадам $\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1$, $\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_1$ и $\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_2$ соответственно. Расщепление каждой из зон на отдельные сигналы можно связывать с более длинными последовательностями (пентадами), однако из-за частичного их перекрывания количественный расчет затруднен.

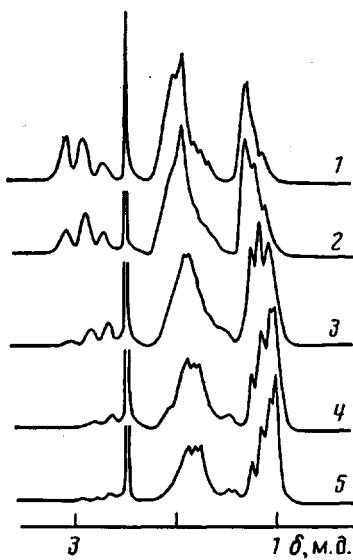


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЯМР ^1H сополимеров АН – МАК в ДМСО- d_6 . Содержание АН в сополимере 71,8 (1); 60,9 (2); 44,1 (3); 30,0 (4) и 21,9 мол. % (5)

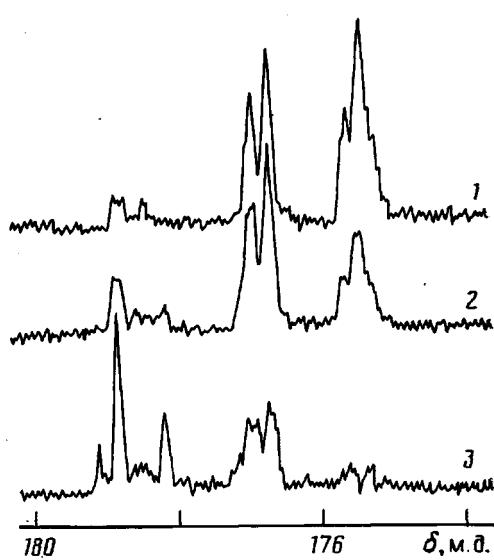


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C (область карбонила) сополимеров АН – МАК в ДМСО- d_6 . Содержание АН в сополимере 56,6 (1); 44,1 (2) и 21,9 мол. % (3)

Относительные активности АН и МАК в сополимеризации были рассчитаны по композиционной микроструктуре сополимеров согласно методике [4]. Относительная активность АН в рамках предконцевой модели описывается формулами

$$r_{11} = \frac{[\text{M}_2]_0}{[\text{M}_1]_0} \frac{2I(\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_1)}{I(\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2)}, \quad r_{21} = \frac{[\text{M}_2]_0}{[\text{M}_1]_0} \frac{I(\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2)}{2I(\text{M}_2\text{M}_1\text{M}_2)}.$$

а МАК(M_2) – соответственно

$$r_{22} = \frac{[\text{M}_1]_0}{[\text{M}_2]_0} \frac{2I(\text{M}_2\text{M}_2\text{M}_2)}{I(\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_2)}, \quad r_{12} = \frac{[\text{M}_1]_0}{[\text{M}_2]_0} \frac{I(\text{M}_1\text{M}_1\text{M}_2)}{2I(\text{M}_1\text{M}_2\text{M}_1)}.$$

где $[\text{M}_1]_0$ и $[\text{M}_2]_0$ – мольные концентрации мономеров в исходной смеси; $I(\text{M}_{i(j)}\text{M}_{i(j)}\text{M}_{i(j)})$ – интегральная доля соответствующих композиционных триад в макроцепи.

В табл. 1 приведены составы синтезированных сополимеров, полученные различными методами. Составы на основе спектров ЯМР ^1H были рассчитаны по выражениям $m_1=5a \cdot 100/(2a+1)$ и $m_1=(3-5b) \cdot 100/(3-2b)$, где a и b являются интегральными долями протонов CH_- и CH_3 в спектрах сополимеров соответственно. Расчетные составы получены с использованием дифференциального уравнения состава предконцевой модели сополимеризации [5] с применением следующих значений относительных активностей: $r_{11}=0,36$; $r_{21}=0,33$; $r_{22}=0,65$; $r_{12}=0,85$. Сопоставление результатов показывает хорошее согласие данных элементного анализа с расчетными. Систематическое отклонение составов, полученных обработкой спектров ЯМР ^1H , видимо, можно объяснить частичным перекрыванием сигналов CH_3 - и CH_2 -протонов сополимера, а также CH_3 -протонов растворителя с CH -протонами сополимера.

Результаты исследования зависимости относительных активностей мономеров от состава их смеси представлены в табл. 1 и 2. По значениям r_{11} и r_{21} можно сделать вывод о том, что относительная активность АН постоянна независимо от соотношения мономеров и мало зависит от влияния предпоследнего звена, т. е. практически ее можно описать в рамках кон-

Таблица 1

Сополимеризация АН и МАК в растворе ДМСО

Содержание АН в исходной смеси, мол. %	a , %	Содержание АН в сополимере, мол. %		r_{11}	r_{21}	r_{22}	r_{12}				
		эксперимент									
		ЯМР ^1H	элементный анализ								
90	3,2	79,2	80,1	79,2	—	—	—				
85	1,7	69,5	71,8	72,3	0,34	0,31	—				
80	3,1	64,5	66,4	66,7	0,36	0,32	—				
75	5,2	58,9	60,9	61,6	0,36	0,34	—				
70	2,5	54,5	56,6	57,2	0,38	0,35	0,65				
60	2,7	45,7	51,1	49,8	0,37	0,32	—				
50	3,6	38,5	44,1	43,2	0,34	0,35	0,67				
40	5,3	32,0	35,9	36,7	0,35	0,35	—				
30	4,0	—	30,0	29,9	—	0,33	0,65				
20	6,0	—	21,9	22,2	—	—	0,64				

цевой модели сополимеризации. Относительная активность МАК тоже постоянна в широком интервале составов мономерной смеси, однако она сильно предопределена влиянием предпоследнего звена. Величины r_{11} , r_{21} , r_{22} и r_{12} меняются в зависимости от состава растворителя, что объясняет-

Таблица 2

Сополимеризация АН и МАК в растворе ДМСО : $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50$ (%)

Содержание АН в исходной смеси, мол. %	a , %	r_{11}	r_{21}	r_{22}	r_{12}
85	3,1	0,21	0,19	—	—
80	4,1	0,22	0,19	—	1,38
75	3,3	0,24	0,22	—	—
70	6,6	0,24	0,21	0,96	1,32
60	5,1	0,23	0,19	—	—
50	6,3	0,23	0,20	0,99	1,36
40	4,3	—	0,23	—	—
30	6,1	—	—	0,98	1,35

ся в первую очередь конкурирующим комплексированием МАК с компонентами растворителя [6].

Постоянство относительных активностей мономеров АН и МАК, независимо от их соотношения при сополимеризации, объясняется практически одинаковой картиной комплексообразования МАК во всех случаях. И действительно, в рассматриваемых условиях при сополимеризации в ДМСО растворитель находится как минимум в трехкратном мольном избытке по отношению к МАК. Аналогично при сополимеризации в смеси ДМСО : $\text{H}_2\text{O} = 50 : 50$ (%) вода находится как минимум в шестикратном, а ДМСО — полуторацратном мольном избытке. Увеличение соотношений ДМСО : МАК и H_2O : МАК при обогащении мономерных смесей нитрилом не меняет специфики взаимодействий между компонентами [6]. Таким образом, сополимеризацию комплексующихся мономеров в разбавленных растворах можно описать с помощью классических моделей сополимеризации, и указанные системы не следует относить к «особым».

Вызывает интерес значительное влияние предпоследнего звена на относительную активность МАК. Видимо, это можно связывать с меняющей-

ся полярностью конца растущего макрорадикала в зависимости от предпоследнего звена. Известно [7], что взаимодействие МАК с сильными электронодонорными растворителями значительно уменьшает полярность e этого мономера ($Q-e$ -схема Алфрея и Прайса). Несомненно, меняется и полярность конца растущего радикала МАК и, видимо, больше, чем мономера, так как макрорадикал одновременно взаимодействует со многими молекулами растворителя ($Q-e$ -схема полярности мономера и соответствующего радикала не разделяет). Тогда при сополимеризации МАК с другим мономером в таких растворителях полярность активного центра макрорадикала, заканчивающегося звеном МАК, должна зависеть от предпоследнего звена. Если предпоследнее звено из другого мономера, не взаимодействующего с растворителем, то полярность конца макрорадикала останется сравнительно выше. И действительно, расчеты показали, что значение e , рассчитанное на основе r_{12} , выше, чем на основе r_{22} ; в растворах ДМСО и ДМСО : $\text{H}_2\text{O}=50:50\%$ Δe составляет 0,11 и 0,14 соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 7. С. 1261.
2. Bajoras G., Makuška R. // Polymer J. 1986. V. 18, № 12. P. 955.
3. Canda F., Zekhnini Z., Heatley F. // Macromolecules. 1986. V. 19. № 7. P. 1895.
4. Chajó R., Ubara H., Nishioka A. // Polymer J. 1972. V. 3. № 6. P. 670.
5. Ito K., Yamashita Y. // J. Polymer Sci. A. 1965. V. 3. № 6. P. 2165.
6. Макушка Р. Ю., Баёрас Г. И., Шулкус Ю. К., Болотин А. Б., Роганова З. А., Смолинский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
7. Herma H., Ulbricht J. // Faseforsch. und Textiltechn. 1965. B. 16. № 8. S. 387.

Вильнюсский государственный
университет им. В. Каунаса

Поступила в редакцию
13.VII.1987

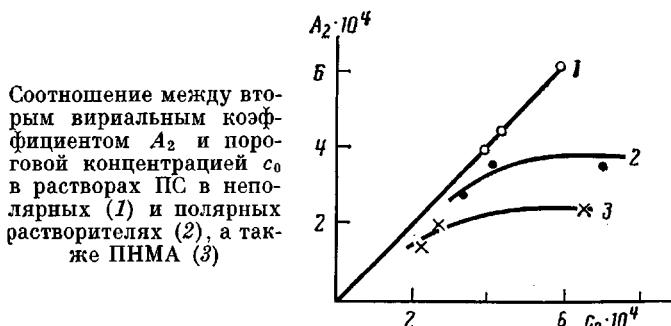
Институт промышленных наук при
Токийском университете,
Япония

УДК 541.64 : 532.77

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Эскин В. Е., Киппер А. И.

В ряде публикаций [1–3] мы сообщали о наличии квазигоризонтального участка протяженностью c_0 на графиках $cH/I=f(c)$ (c — концентрация, I — интенсивность рассеяния, H — оптическая постоянная) светорассеяния растворов полимеров и сопутствующих этому явлению факторах. Характер взаимосвязи между величинами такого участка и A_2 (наклона графика, следующего за участком c_0) оставался, однако, невыясненным.



Для образцов ПС с $M=1,9 \cdot 10^5$ и полинафтилметакрилата (ПНМА) с $M=3,9 \cdot 10^5$ с одинаковым числом звеньев в цепи провели соответствующее исследование в растворителях различного термодинамического качества — полярных и неполярных. В использованном наборе растворителей величи-