ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) 32 1990 № 6

УДК 541.64:543.422.23.539.2

© 1990 г. С. Г. Ходжаев, Р. Мушраипов

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C

Методом ЯМР ^{13}C изучены спектры сополимеров N-винилпирролидона и акриловой кислоты в различных растворителях с целью выявления оптимальных условий исследования структуры. Проведено соотнесение сигналов тонкой структуры углеродов карбоксила и лактамного карбонила спектров ЯМР ^{13}C сополимеров по конфигурационно-композиционным триадам путем сравнительного изучения их хим. сдвигов и относительных интенсивностей в гомо- и сополимерах различного состава, а также механической смеси гомополимеров. На основании сделанного соотнесения количественно исследовано влияние состава мономерной смеси на состав и распределение конфигурационно-композиционных триад сополимеров, полученных в условиях свободнорадикальной сополимеризации в ДМФА.

Сополимеризация N-винилпирролидона (ВПД) и акриловой кислоты (АК) изучена в литературе [1—4]. В известных публикациях выявлены особенности влияния природы растворителя на сополимеризацию мономеров и определены их относительные активности. Однако свойства полученных сополимеров изучены недостаточно. В работах [5—7] изучены кислотно-основные свойства, молекулярно-массовые и вязкостные характеристики, а также физиологически активные свойства сополимеров ВПД и АК. Однако влияние условий синтеза на характер распределения мономеров в цепи и микроструктуру образующихся сополимеров не рассматривали. Поскольку эти параметры являются определяющими для многих свойств сополимеров, представляет интерес разработка метода количественного их определения. В связи с этим данная работа посвящена исследованию, методом ЯМР ^{13}C, распределения композиционно-конфигурационных триад в сополимерах ВПД и АК, полученных методом свободнорадикальной сополимеризации при различных соотношениях мономеров.

Мономеры ВПД и АК очищали по общепринятым методикам. Сополимеризацию мономеров проводили в растворе ДМФА под действием циклогексилпероксидикарбоната (ЦПК) при 313 К в среде гелия. Сополимер дважды переосаждали из ДМФА диэтиловым эфиром и сушили до постоянного веса в вакууме при 323 К.

Спектры ЯМР ^{13}C регистрировали из 10—15%-ного раствора сополимера в полностью дейтерированных растворителях ДМСО-d_6, ДМФА-d_5 и D_2O на спектрометре «Varian XL-100» при рабочей частоте 25,14 МГц в режиме протонной развязки с

На рис. 1 приведены спектры ЯМР ^{13}C сополимера ВПД и АК и их гомополимеров в ДМСО-d_6. Видно, что пик карбоксильного углерода АК в полиакриловой кислоте (ПАК) располагается в более слабопольной области (дублет при 175,8 и 175,9 м. д.), чем пик лактамного карбонила

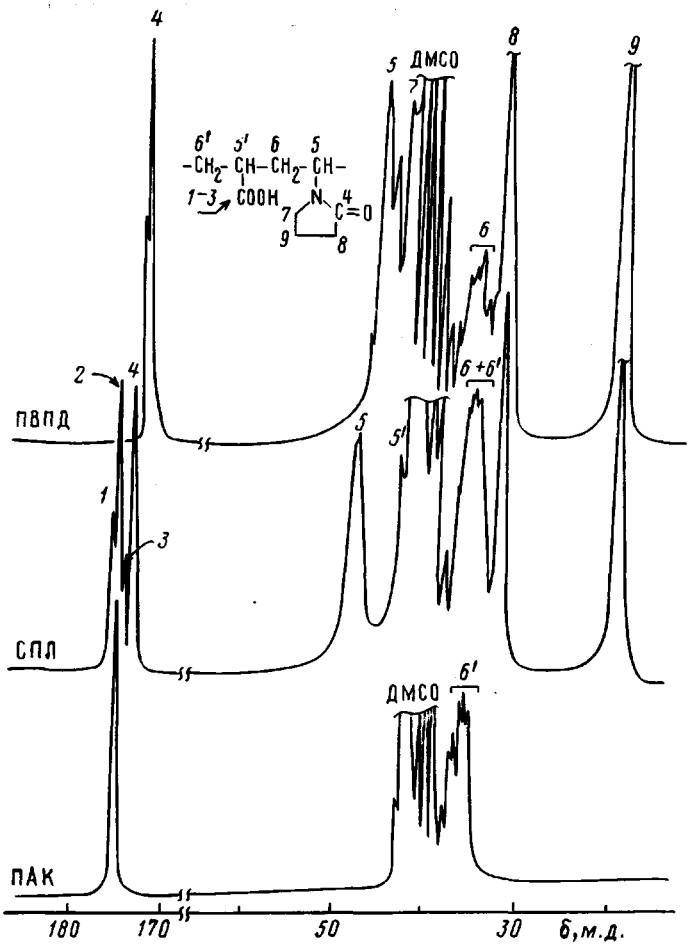

Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C ПВПД, сополимера ВПД с АК (57 мол.%) и ПАК в ДМСО-d_6

фурье-преобразованием при комнатной температуре. Число прохождений 10 000, внутренний стандарт – диоксан.

ВПД в поливинилпирролидоне (ПВПД). Расщепление этих пиков в гомополимерах связано со стереохимической структурой цепи [8–10]. В спектрах сополимеров ВПД и АК сигналы карбоксильного углерода и лактамного карбонила хорошо разрешены (δ_{COOH}=175,5–176,5 м. д., δ_{CO}=174,3–174,6 м. д.). При этом наблюдается расщепление пика карбоксильного углерода АК в триплет с различной интенсивностью компонентов в зависимости от состава сополимера. Сигналы метиленовых углеродов цепи мономеров в сополимерах перекрываются между собой (δ_{CH_2}= =33–37 м. д.), а пик метинового углерода АК – с пиком растворителя (δ_{CH}=38–42 м. д.), и поэтому малоинформативны для исследования структуры сополимеров. Пики метинового углерода и лактамного карбонила ВПД в сополимерах дают слаборазрешенные триплеты (δ_{CH}=48,2–48,5 м. д., δ_{CO}=174,3–174,6 м. д.), что, по-видимому, как и в ПВПД, обусловлено стереохимической структурой цепи [9, 10]. Так как пик карбоксильного углерода атактической ПАК, синтезированной по методике работы [11] с различным содержанием синдио-, гетеро- и изотактической формы, дает слаборазрешенный триплет при 175,7–175,9 м. д. на ширине всего 0,2 м. д. (т. е. как в полиметакриловой кислоте [8],

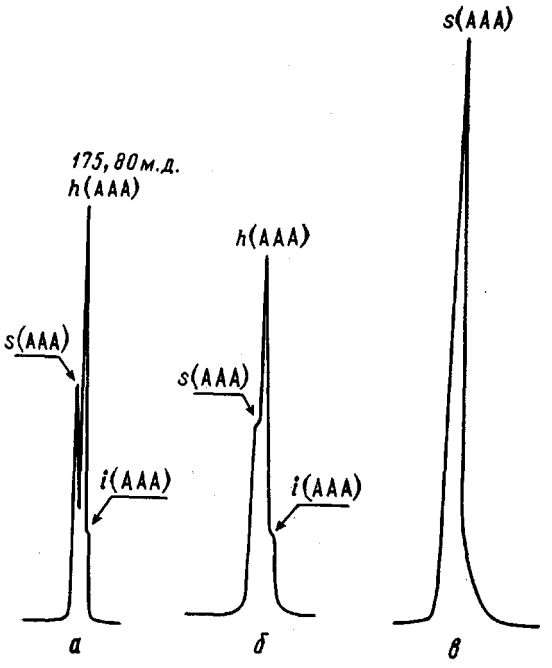

Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C ПАК, синтезированного в различных условиях: ДМФА : АК=90 : 10 (*а*), диоксан : АК=80 : 20 (*б*), CH_3OH : АК=60 : 40 об.% (*в*). [ЦПК]=0,5% от АК, 313 К. Здесь и на рис. 3 кратность растяжки спектра равна пяти

этот пик слабо чувствует стереоструктуру цепи (рис. 2)), расщепление пика карбоксильного углерода АК в сополимерах в триплет на ширине 1,0 м. д. связано исключительно с характером распределения мономерных звеньев в цепи, т. е. различными композиционными триадами с АК звеном в центре.

Спектры ЯМР ^{13}C сополимеров ВПД и АК и их гомополимеров в ДМФА почти идентичны с таковыми в ДМСО (рис. 1). В них разрешены в отличие от спектров в ДМСО области сигналов метинового углерода АК и метиленового углерода лактамного цикла ВПД. Однако из-за перекрывания их в сополимерах (триплет с δ=39,8; 41,0 и 42,0 м. д.) трудно использовать эту область для количественного изучения микротактичности. Сигналы карбоксильного углерода АК (триплет с δ=175,3, 175,7 и 176,1 м. д.) и лактамного карбонила ВПД (дублет с δ=174,4 и 174,6 м. д.) сополимеров в ДМФА разрешены в меньшей степени, чем в ДМСО, что затрудняет их использование для количественного изучения конфигурационно-композиционных последовательностей мономеров.

Из спектров ЯМР ^{13}C сополимеров ВПД с АК и их гомополимеров в D_2O при 100%-ной степени нейтрализации АК видно, что сигналы карбоксилатного углерода и лактамного карбонила ($\delta_{COO^-}^{ПАК}$=184,6 и 184,7; $\delta_{COO^-}^{сополимер}$=182,9; $\delta_{CO}^{ПВПД}$=177,8 и $\delta_{CO}^{сополимер}$=177,5 м. д.) сильно сдвинуты в сторону слабого поля по сравнению с таковыми в апротонных растворителях — ДМСО и ДМФА (рис. 1). При этом сигналы карбоксилатного углерода в сополимерах теряют чувствительность к композиционным последовательностям мономеров, сохраняя слабую чувствительность к конфигурационным последовательностям. Как и в предыдущих случаях, перекрываются сигналы метинового углерода АК и лактамного CH_2 ВПД (рис. 1, пики *5'* и *7*), а также метиленовых углеродов цепи мономеров в сополимере (пики *6* и *6'*). Сигнал метинового углерода ВПД в сополимере расщепляется в триплет (менее разрешенный, чем в ПВПД), что обусловлено различными конфигурационными последовательностями с центральным ВПД-звеном. Сигналы метинового и метиленового углеро-

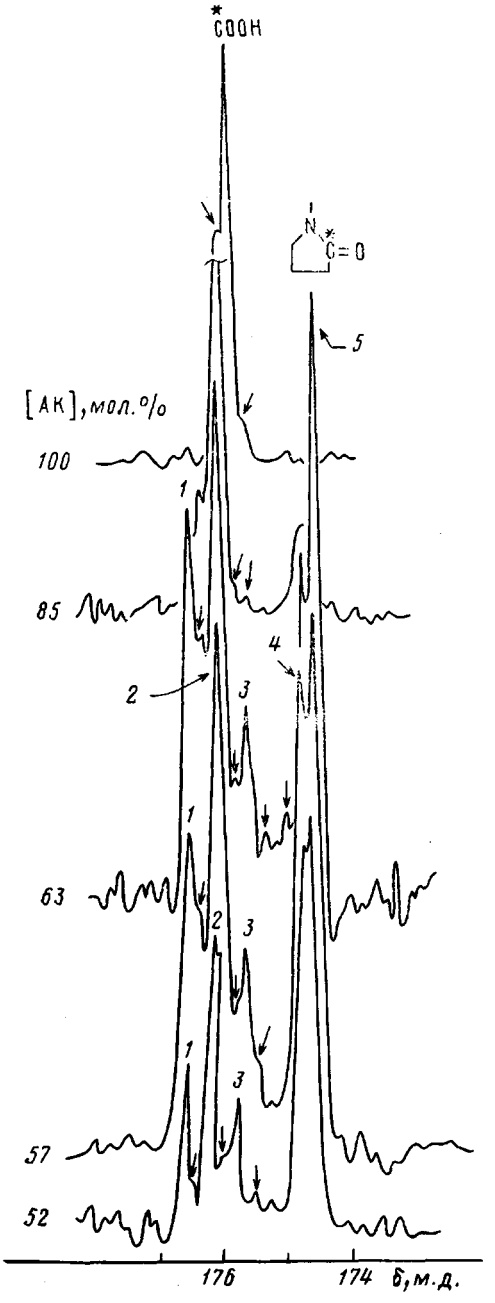

Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C области карбоксильного углерода и лактамного карбонила сополимеров ВПД с АК и ПАК: *s* (ВАА) (*1*), *h* (ААА) (*2*), *s* (ВАВ) (*3*), *s* (АВА) (*4*), *h* (АВА) (*5*). Содержание АК в сополимерах указано слева от спектров, стрелками показаны сигналы тонкой структуры композиционных триад

дов АК и метинового углерода ВПД в гомополимерах дают четкий триплет, что свидетельствует об их чувствительности к стереохимической структуре цепи.

Таким образом, для количественного изучения распределения конфигурационно-композиционных последовательностей мономеров в сополимерах ВПД и АК по спектрам ЯМР ^{13}C наиболее подходящим оказался ДМСО. Особенно информативной в этих целях оказалась область спектра, в которой наблюдаются резонансные сигналы карбоксильного углерода и лактамного карбонила мономеров.

Влияние условий синтеза на состав и хим. сдвиги спектров ЯМР ^{13}C сополимеров ВПД и АК в ДМСО-d_6 и соотнесение сигналов тонкой структуры по конфигурационно-композиционным триадам
(Внутренний стандарт – диоксан (В – ВПД, А – АК))

Соотношение мономеров в смеси	[АК] в сополимере, мол.%	СООН-группа АК			Группа С=О ВПД			СН-цепи ВПД
		δ, м.д.	доля	соотнесение	δ, м.д.	доля	соотнесение	соотнесение
ПАК	100	175,70	0,12	*i*(AAA)				
		175,80	0,56	*h*(AAA)				
		175,90	0,32	*s*(AAA)				
ВПД : АК								
0,1 : 0,9	85,0	175,30	0,01	*h*(BAB)	174,30	0,01	*h*(ABA)	48,5–49,3 (триплет от ABA), слабое разрешение
		175,50	0,02	*s*(BAB)				
		175,70	0,02	*i*(AAA)	174,50	0,06		
		175,85	0,45	*h*(AAA)	174,60	0,07	*s*(ABA)	
		176,00	0,26	*s*(AAA)				
		176,35	0,10	*h*(BAA)				
0,2 : 0,8	82,0	175,10	0,02	*i*(BAB)	174,30	0,05	*h*(ABA)	48,2–48,8 (ABA)
		175,30	0,03	*h*(BAB)				
		175,50	0,06	*s*(BAB)				
		175,70	0,06	*i*(AAA)	174,50	0,10		
		175,85	0,29	*h*(AAA)	174,60	0,09	*s*(ABA)	
		176,00	0,20	*s*(AAA)				
		176,35	0,06	*h*(BAA)				
		176,50	0,04	*s*(BAA)				
0,5 : 0,5	63,0	175,10	0,02	*i*(BAB)	174,00	0,01	(ABB)	47,8–48,4 (ABA)
		175,30	0,02	*h*(BAB)	174,40	0,20	*h*(ABA)	
		175,50	0,05	*s*(BAB)	174,60	0,15	*s*(ABA)	
		175,70	0,02	*i*(AAA)				
		175,85	0,05	*h*(AAA)				
		176,00	0,21	*s*(AAA)				
		176,35	0,09	*h*(BAA)				
		176,50	0,18	*s*(BAA)				
0,8 : 0,2	57,0	175,10	0,02	*i*(BAB)	174,00	0,02	(ABB)	47,1 (ABB)
		175,30	0,07	*h*(BAB)				
		175,50	0,03	*s*(BAB)	174,40	0,20	*h*(ABA)	48,2–48,5 (ABA)
		175,70	–		174,60	0,20	*s*(ABA)	
		175,85	0,04	*h*(AAA)				
		176,00	0,26	*s*(AAA)				
		176,35	0,04	*h*(BAA)				
		176,50	0,12	*s*(BAA)				
0,9 : 0,1	52,0	175,00	0,02	*i*(BAB)	174,00	0,02	(ABB)	47,1 (ABB)
		175,20	0,08	*h*(BAB)				
		175,40	0,04	*s*(BAB)	174,40	0,25	*h*(ABA)	47,8–48,2 (ABA)
		175,85	0,05	*h*(AAA)	174,60	0,23	*s*(ABA)	
		176,00	0,18	*s*(AAA)				
		176,35	0,03	*h*(BAA)				
		176,50	0,10	*s*(BAA)				
0,95 : 0,05	51,0	175,00	0,05	*i*(BAB)	174,00	0,04	(ABB)	47,1 (ABB)
		175,20	0,12	*h*(BAB)				
		175,40	–		174,40	0,20	*h*(ABA)	47,8–48,2 (ABA)
		176,00	0,25	*s*(AAA)	174,60	0,20	*s*(ABA)	
		176,50	0,14	*s*(BAA)				
ПВПД	–				173,80	0,07	*i*(BBB)	44,7 *s*(BBB)
					173,90	0,46	*h*(BBB)	45,8 *h*(BBB)
					174,00	0,47	*s*(BBB)	47,1 *i*(BBB)
ПАК+ПВПД (0,5 : 0,5)	50,0	175,80	0,50	*h*(AAA)	173,90	0,50	*h*(BBB)	44,7 *s*(BBB) 45,8 *h*(BBB)

С целью соотнесения сигналов тонкой структуры карбоксильного и карбонильного углеродов мономеров по конфигурационно-композиционным последовательностям в сополимерах изучено влияние состава мономерной смеси на хим. сдвиги и относительные интенсивности резонансных сигналов, а также составы образующихся сополимеров. Сополимеры получены при одних и тех же условиях (ДМФА, суммарная концентрация мономеров = 1,76 моль/л, [ЦПК]=3,71 ммоль/л, 313 К, выход сополимера ≤10%).

На рис. 3 приведены области резонансного поглощения карбоксильного и карбонильного углеродов спектров ЯМР ^{13}C сополимеров с различным содержанием АК, а также ПАК (кратность растяжки спектра

равна 5). В сополимерах с небольшим содержанием ВПД (<15 мол.%) наблюдается интенсивный низкопольный, слаборазрешенный мультиплет карбоксильного углерода АК с центром при 175,8 м. д. (как при ПАК) и высокопольный пик карбонильного углерода ВПД слабой интенсивности с центром при 174,5 м. д. Увеличение содержания ВПД в сополимере вызывает четкое расщепление пика карбоксильного углерода в триплет с центрами при 175,5 (175,3), 176,0 и 176,5 м. д., которые в свою очередь проявляют тонкую структуру (рис. 3). При этом повышается интенсивность синглетного пика карбонильного углерода ВПД с проявлением также тонкой структуры.

Анализ изменения хим. сдвигов и относительных интенсивностей сигналов тонкой структуры карбоксильного и карбонильного углеродов в спектрах сополимеров (рис. 3) и сравнение их со спектрами гомополимеров и их механической смеси (таблица) позволяет утверждать, что в сополимерах проявляются как конфигурационно-композиционные триады с центральным АК-звеном, так и конфигурационные триады с центральным ВПД-звеном. Наиболее слабопольный и высокопольный пики от триплета карбоксильного углерода относятся к смешанной (ВПД – АК – АК) и чередующейся (ВПД – АК – ВПД) триадам АК соответственно (рис. 3, пики *1* и *3*), центральный пик триплета – к гомотриаде АК (таблица).

Такое соотнесение пиков композиционных триад АК не согласуется полностью с правилами смещений, найденными для сополимеров ненасыщенных карбоновых кислот в работах [12, 13]. Так, в сополимерах АК с акриламидом [13] и метакриловой кислоты (МАК) с метилметакрилатом (ММА) [12] последовательное замещение крайних звеньев мономеров в гомотриаде АК (МАК) на другой сомономер вызывает только высокопольное смещение сигнала карбоксильного углерода центрального АК (МАК) с определенным сдвиговым инкрементом.

Представляется, что характер и направление сдвига должны зависеть от природы замещающего сомономера. Электроноакцепторные мономеры акриламид и ММА вызывают только высокопольное смещение сигнала карбоксильного углерода вследствие усиления Н-взаимодействия между функциональными группами мономеров. Замещение крайнего электроноакцепторного мономера на электронодонорный ВПД может вызвать (в зависимости от химического состава триады) дезэкранирование или экранирование карбоксильного углерода центральной АК (в работе [14] наблюдается только низкопольное смещение хим. сдвига карбонильного углерода центрального метилакрилата при замещении крайних мономеров в его гомотриаде на электронодонорный мономер стирол). Поскольку кислотные свойства СООН-группы АК в сополимерах возрастают, когда она изолирована в цепи основными звеньями ВПД [5], резонансный сигнал карбоксильного углерода центрального АК в чередующейся триаде должен располагаться в более высокопольной области, чем в гомотриаде АК, что и наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C сополимеров ВПД и АК.

Расчетные данные изменения относительных долей композиционных триад АК в сополимерах, полученные на основании эффективных констант сополимеризации мономеров [15], подтверждают также правильность сделанного нами соотнесения (рис. 4).

Синглетный пик лактамного карбонила ВПД в сополимерах несколько сдвинут в низкое поле относительно такового в ПВПД (δ_{CO}=174,0→→174,6 м. д.) и расщепляется в плохоразрешенный дублет при содержании ВПД выше 15 мол.% (рис. 3, пики *4* и *5*). Интересно отметить, что значение хим. сдвига этого пика не изменяется в дальнейшем при увеличении содержания ВПД в сополимере, хотя относительная интенсивность компонентов дублета при этом меняется. Это, очевидно, связано с тем, что состав композиционной последовательности с ВПД-звеном в центре не изменяется при варьировании состава сополимера. Такой вывод согласуется с расчетными данными на основании относительных активностей мономеров, которые указывает, что ВПД может включаться в

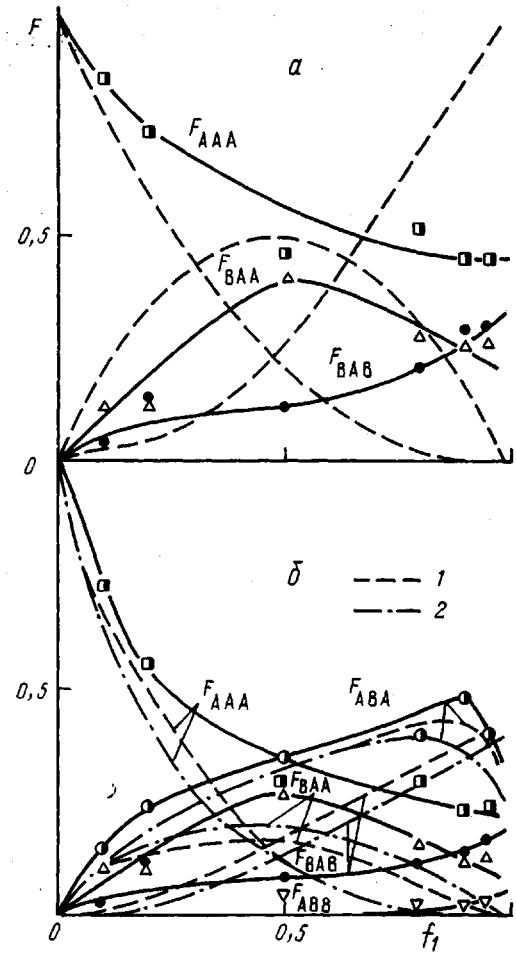

Рис. 4. Зависимость распределения композиционных триад в сополимерах ВПД и АК от состава мономерной смеси (f_1 – мольная доля ВПД в реакционной смеси). Сплошные линии проведены по экспериментальным точкам из спектров ЯМР ^{13}C. *а* – модель Бернулли; *б* – модель Маркова первого порядка с $r_1=0{,}013$, $r_2=0{,}85$ (*1*) и второго порядка с $r_{11}=r_{21}=0{,}019$, $r_{22}=0{,}628$, $r_{12}=1{,}480$ (*2*)

растущую цепочку только одиночными звеньями (рис. 4). Расщепление сигнала на дублет обусловлено, как уже говорилось, различными конфигурационными последовательностями, как в ПВПД [9]: слабопольная компонента относится к синдиотактической триаде ($\delta_{CO}=174{,}6$ м. д.), высокопольная – к гетеротактической триаде ($\delta_{CO}=174{,}3$ м. д.). Изотактическая триада (наиболее высокопольная) не проявилась в спектрах, по-видимому, из-за малого ее содержания в сополимерах.

На рис. 3 также видно, что сигналы композиционных триад АК проявляют тонкую структуру, интенсивность которых меняется в зависимости от состава сополимеров. Это, в соответствии с данными работы [13], вызвано различными конфигурационными последовательностями в композиционных триадах АК. Соотнесение сигналов тонкой структуры композиционных триад по конфигурационным триадам проведено в соответствии с правилами, установленными в работах [12, 13]: последовательное замещение структуры крайнего мономера из синдиотактической в изотактическую в пределах одной композиционной триады вызывает высокопольное смещение сигнала карбоксильного углерода центрального кислотного мономера с определенным сдвиговым инкрементом. Результаты полного соотнесения сигналов тонкой структуры по конфигурационно-композиционным триадам приведены в таблице. Здесь же указаны составы сополимеров, найденные по интегральным интенсив-

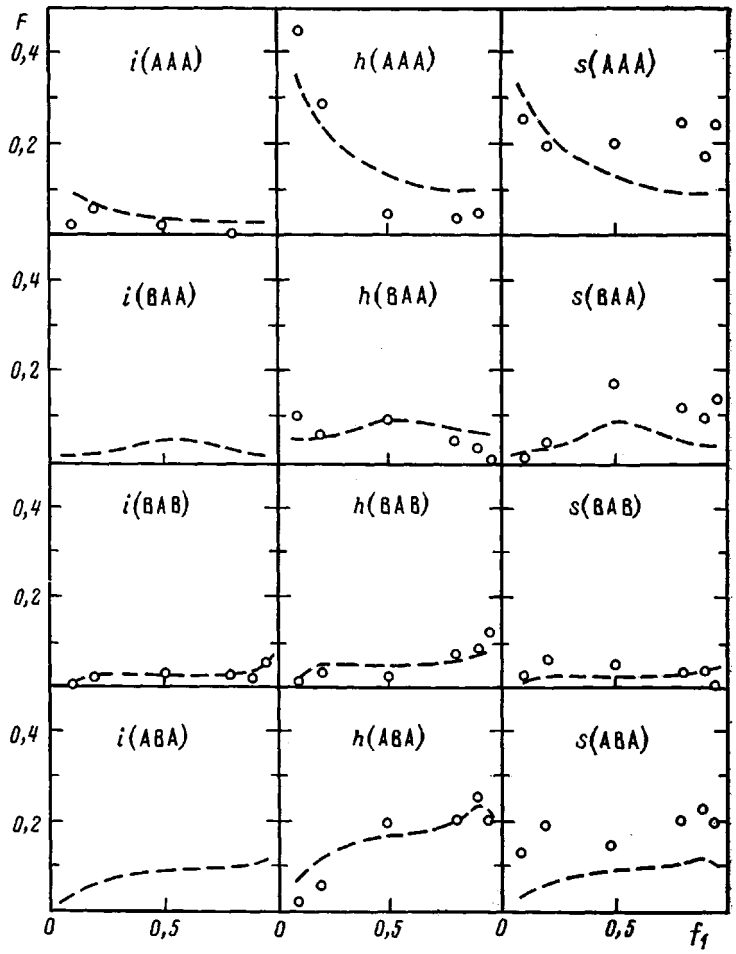

Рис. 5. Зависимость конфигурационных триад различных композиционных триад в сополимерах ВПД и АК от состава мономерной смеси (f_1 – мольная доля ВПД в реакционной смеси). Экспериментальные точки проставлены по данным таблицы, штриховая линия – расчетная кривая, полученная при следующих параметрах изотактичности: $\sigma_{AA}=0{,}35$; $\sigma_{AB}=\sigma_{BA}=0{,}50$

ностям сигналов карбоксильного и карбонильного углеродов мономеров по следующей формуле: $\alpha_{АК}=(I_{COOH}/I_{COOH}+I_{CO})\cdot 100$, где I – относительная интенсивность пика; $\alpha_{АК}$ – содержание АК в сополимере, мол.%.

На основании сделанного соотнесения сигналов тонкой структуры карбоксильного и карбонильного углеродов в сополимерах по композиционным триадам проведено сравнение экспериментальных и расчетных результатов, касающихся состава сополимеров и распределения композиционных триад в рамках моделей Бернулли и Маркова первого и второго порядков (рис. 4). Расчет композиционных триад проводили по стандартным уравнениям для выбранной модели с использованием экспериментальных значений констант сополимеризации мономеров [14, 16]. Из рис. 4 видно, что свободнорадикальная сополимеризация ВПД и АК лучше описывается моделью Маркова, чем Бернулли. Учет влияния предконцевого звена на относительные активности мономеров несколько улучшает описание экспериментальных результатов, однако разница между экспериментальными и расчетными данными, особенно для гомо- и чередующихся триад АК, резко возрастает с увеличением содержания ВПД в мономерной смеси (рис. 4). Причины этих различий, по-видимому, обусловлены тем, что пара мономеров как ВПД – АК относятся к аномальным системам из-за образования комплексов между мономерами и сополимера с мономерами («матричный» эффект), и, очевидно, что най-

денные нами эффективные константы сополимеризации мономеров не могут корректно описать процесс сополимеризации в широком диапазоне составов мономерной смеси. Из шести теоретически возможных композиционных триад в спектре ЯМР ^{13}C отсутствует гомотриада ВПД, а смешанная триада АК – ВПД – ВПД проявляется в них только при соотношениях мономеров с избыточным содержанием ВПД (рис. 4, *б*).

Таким образом, при свободнорадикальной сополимеризации ВПД и АК изменением только соотношения мономеров в реакционной смеси нельзя добиться значительного повышения доли чередующейся триады АК в сополимере (она составляет $\leqslant 17\%$).

На рис. 5 приведены экспериментальные и расчетные данные по изменению различных конфигурационных триад мономеров в сополимерах ВПД и АК в зависимости от состава мономерной смеси. Так как пара ВПД – АК, как было сказано, относится к аномальным системам, конфигурационные последовательности мономеров должны быть описаны несколькими значениями параметра изотактичности (σ_{11}, σ_{12}, σ_{21}, σ_{22}). Значение σ_{22} определили из ПАК, полученной в условиях сополимеризации (таблица). ВПД, однако, в этих условиях не гомополимеризуется и, следовательно, $\sigma_{11}=0$. Значения σ_{12} или σ_{21} определили из относительной доли *изо*-(АВА) в сополимерах, полагая, что $\sigma_{12}=\sigma_{21}$ (таблица и рис. 5). Стандартные уравнения для расчета конфигурационных триад приведены в работах [13, 17]. Из рис. 5 видно, что найденные значения параметров изотактичности в целом удовлетворительно описывают экспериментальные точки за исключением некоторых конфигурационных триад. Следует отметить более высокое содержание синдиотактической формы композиционных триад (за исключением чередующейся триады АК) по сравнению с расчетными в сополимерах, полученных при ВПД : АК $\geqslant$ 1,0, что, по-видимому, связано с матричным эффектом. Если отсутствие *изо*-(ВАА) в спектрах сополимеров связано с перекрыванием ее пика с интенсивным пиком *синдио*-(ААА), то отсутствие *изо*-(АВА) объяснить трудно. Как в случае с композиционными триадами АК, можно предположить, что отклонение от статистического механизма стереорегуляции для *изо*-(АВА) связано с матричным эффектом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chapiro A., Trung Le Doan* // Europ. Polymer J. 1974. V. 10. № 11. P. 1103.
2. *Ponratnam S., Kapur S. L.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 8. P. 1987.
3. *Endo T., Numazawa R., Okawara M.* // Makromolek. Chem. 1971. B. 148. № 2. S. 205.
4. *Наджимитдинов Ш., Тураев А. С., Усманов А. Х., Чулпанов К.* // Докл. АН СССР. 1976. Т. 226. № 5. С. 1113.
5. *Dima M., Scondac I., Roman A.* // Rev. Roumaine Chim. 1966. V. 11. № 3. P. 965; 1966. V. 11. № 3. P. 1229; 1966. V. 11. № 4. P. 1330.
6. *Rashidova S. Sh., Urinov E. U., Khodjaev S. G.* // Makromolek. Chem. Makromolek. Symp. 1986. B. 4. № 2. S. 233.
7. *Наджимитдинов А. М., Хаитов Р. М., Савинова И. В., Норимов А. Ш., Петров Р. В.* // Журн. микробиологии. 1979. Т. 16. № 9. С. 14.
8. *Chapman A. J., Billingham N. C.* // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 1. P. 21.
9. *Ebdon L. R., Huckerby T. N.* // Polymer. 1983. V. 24. № 3. P. 339.
10. *Дубровин В. Е., Панов В.* // Журн. прикл. спектроскопии. 1980. Т. 33. № 1. С. 126.
11. *Chapiro A.* // Europ. Polymer J. 1973. V. 9. № 5. P. 417.
12. *Johnsen A., Klesper E., Wirthlin T.* // Makromolek. Chem. 1976. B. 177. № 12. S. 2397.
13. *Truong N. D., Galin J. C., Francois J., Pham Q. T.* // Polymer. 1986. V. 27. № 3. P. 459; 1986. V. 27. № 3. P. 467.
14. *Tanabe T., Koinuma H., Hirai H.* // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. № 12. P. 3293.
15. *Рашидова С. Ш., Ходжаев С. Г., Мушраипов Р., Шадрин И. Ф.* // XXII Всесоюз. конф. по высокомолек. соед. Алма-Ата, 1985. С. 48.
16. *Кучанов С. И.* Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М., 1978. С. 367.
17. *Bovey F. A.* // J. Polymer Sci. 1962. V. 62. № 173. P. 197.

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию
24.04.89

S. G. Khodzhaev, R. Mushraipov

^{13}C NMR STUDY OF MICROSTRUCTURE OF COPOLYMERS OF N-VINYL — PYRROLIDONE AND ACRYLIC ACID

Summary

Copolymers of N-vinylpyrrolidone and acrylic acid dissolved in various solvents have been studied by ^{13}C NMR method to determine the optimal conditions of structural studies. Signals of the fine structure of ^{13}C NMR spectra of carboxyl and lactam carbonyl carbons were assigned for various configuration-compositional triads by comparative study of their chemical shifts and relative intensities in homo- and copolymers of various composition and in the mechanical mixture of homopolymers. Basing on the made assignment the influence of the composition of the monomer mixture on the composition and distribution of the configuration-compositional triads in copolymers obtained by radical copolymerization in DMFA was studied.