

研究简报

## $^{13}\text{C}$ -NMR 研究聚苯乙烯的序列分布\*

王源身 陈庆民 曾成  
(南京大学化学系)

$^{13}\text{C}$ -NMR 谱是目前认为用来研究高聚物序列分布的较好方法。对各种聚苯乙烯的序列分布,前人<sup>[1-9]</sup>已做了许多工作。然而无论是对亚甲基( $\text{CH}_2$ )或对芳 $\text{C}_1$ 进行分峰,各谱峰的归属及其序列分布统计都没有一致的意见。

聚苯乙烯除用 Ziegler-Natta 型催化剂可得到等规聚合物外,一般都得到无规聚合物,我们用  $^{13}\text{C}$ -NMR 研究其结构表明,自由基和阴离子聚合的聚苯乙烯序列分布为间规序列,其分布几率服从一级 Markov 统计的规律,亦即聚合有末前位效应。聚苯乙烯的聚合由于其大侧基的影响,生成间规序列在空间排列上更为有利。

### 1. 实验样品

(1) 自由基引发聚苯乙烯;(2) 阴离子引发聚苯乙烯(丁基锂引发的  $\bar{M}_n = 1.3 \times 10^4$ , 苈锂引发的  $\bar{M}_n = 3.8 \times 10^4$ , 由高分子教研室制备)。

### 2. NMR 实验

(1) 仪器为美国 Varian 公司 FT-80A 核磁共振仪;(2) 实验条件:  $90^\circ$  激发脉冲, 质子噪声去耦, 取样时间 2.047 秒, 累加 3000 次, 温度  $160^\circ\text{C}$ , 浓度 15%, 溶剂为  $\text{C}_6\text{D}_6\text{Cl}_2$ , 5 毫米样品管, TMS 内标。

### 3. 谱峰的拟合和统计的计算

芳  $\text{C}_1$  谱的分峰用修改的 Vercelius<sup>[10]</sup> 程序, 标准 FORTRAN 语言。表 1 中的计算值是用自编程序, Basic 语言, 在 FT-80A NMR 仪微处理机上计算的。

### 4. 实验结果

聚苯乙烯的芳  $\text{C}_1$  谱对空间排列很敏感, 适合于研究聚合物的精细结构。本文根据芳  $\text{C}_1$  的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱计算序列分布的实验表明, 不同引发剂的聚苯乙烯芳  $\text{C}_1$  谱, 峰形都不相同。根据实验事实, 一般都公认等规五单元组 (mmmm) 在最低场, 间规五单元 (rrrr) 在最高场。许多人的工作<sup>[4,7,10]</sup> 也把芳  $\text{C}_1$  谱峰归属为五单元组, 但是对各个峰的归属却不同。按我们的结果 (见表 1 和图 1), 峰的归属依次为 mmmmm; mmmmr; rmmmr; mmmrr; mmrrr; rmmrr; mrrrr; rrrrr。化学位移范围在 146.7—145.8 ppm, 与实验谱拟合较好。这样的归属与 Jasse<sup>[7]</sup> 和 Matsuzaki<sup>[3,4]</sup> 的归属有差异, 而与 Sato<sup>[9]</sup> 用模型化合物所归属的在序列次序上一致, 但峰合并的方式不同。由于五单元组在理论上可以有如上十种序列, 而实验得到芳  $\text{C}_1$  谱大致可分出五到六个峰, 我们将它们分为五个峰。在五单元组的十个序列中, 将中间的某几个序列合并, 如表 1 所示。若合并的方式不同, 统计分布

\* 1983 年 1 月 31 日收到。

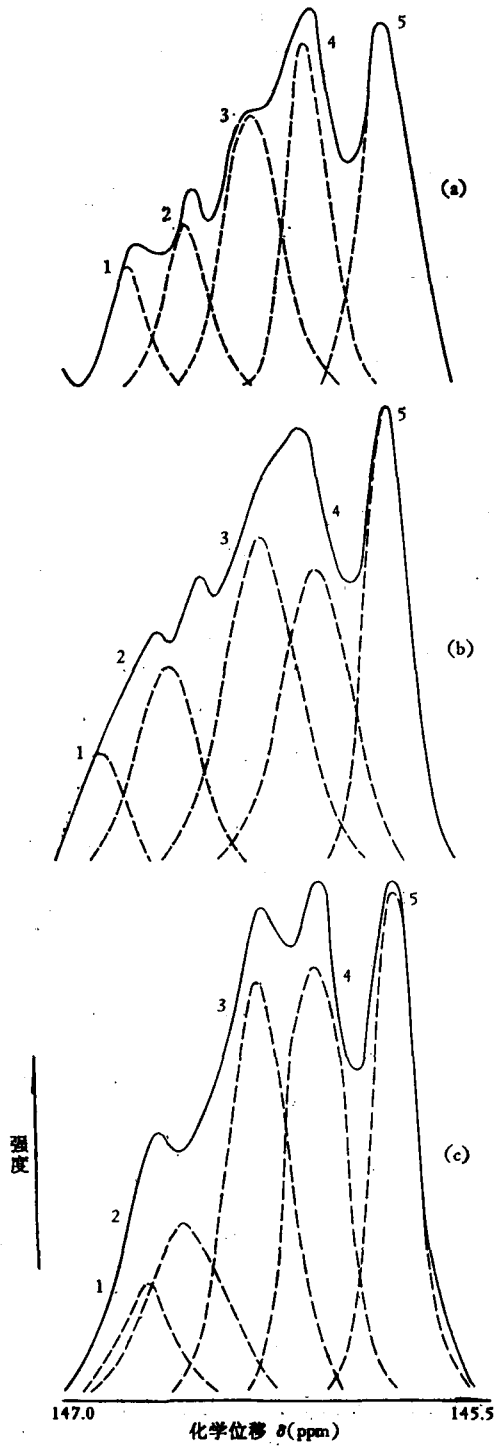


图1 聚苯乙烯芳 C<sub>1</sub> 的 <sup>13</sup>C-NMR 谱

a, 自由基引发; b, 丁基锂引发; c, 苄基锂引发. 溶剂: C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>; 浓度: 15%; 温度: 160℃.

——为拟合值; ———为实验值.

- |          |         |         |         |          |
|----------|---------|---------|---------|----------|
| 1) mmmm; | 2) mmmr | 3) mmrm | 4) mrrr | 5) rrrr. |
|          | rrmr;   | mmrr    | mrrm    | mrrr     |
|          |         | rrmr    | mrrr    |          |

表 1 从聚苯乙烯芳 C<sub>1</sub> 的 <sup>13</sup>C-NMR 谱得出的序列分布

聚合条件		自由基聚合			阴离子聚合					
		实验值	计算值		实验值	计算值		实验值	计算值	
			Bernoulli 统计	一级 Markov 统计		Bernoulli 统计	一级 Markov 统计		Bernoulli 统计	一级 Markov 统计
归 属	mmmm	0.085	0.006	0.085	0.106	0.014	0.106	0.063	0.008	0.063
	mmmr rmmr	0.125	0.070	0.145	0.168	0.107	0.171	0.158	0.079	0.143
	mrmr mmrr rrmr	0.263	0.319	0.268	0.299	0.350	0.301	0.296	0.329	0.294
	mrmr mrrm mrrr	0.251	0.329	0.226	0.248	0.347	0.240	0.236	0.336	0.252
	rrrr	0.276	0.276	0.276	0.182	0.182	0.182	0.248	0.248	0.248

的计算值亦不同。本文按照与实验值最相符的数据来合并。

将几率分布的计算值与实验值比较，可以看出聚苯乙烯的聚合与一级 Markov 统计更为符合，许多工作<sup>[4,6]</sup>也认为阴离子聚合聚苯乙烯的序列分布几率服从一级或更高级的 Markov 统计，但 Sato<sup>[9]</sup>的计算结果认为是服从 Bernoulli 统计，我们如以 rrrr 五单元组为基准按 Bernoulli 统计计算，则 mmmm 的计算值将比按一级 Markov 统计计算值及实验值小一个数量级，显然我们应采用一级 Markov 统计的结果。Sato 也是根据五单元组归属的，但他是根据合成的丙基封端的苯乙烯五聚体的模型化合物的芳 C<sub>1</sub> 谱归属的，我们与 Sato 的实验结果的差异可能是由于样品不同引起的。

**致谢：**本文初稿承复旦大学于同隐教授、华东师范大学郭学文教授、中国科学院上海有机化学所史观一同志提出宝贵意见；南京计算所康庄、郭小伟同志修改了程序，在此致并谢忱。

### 参 考 文 献

- [1] Johnson, L. F., Heatley, F. and Bovey, F. A., *Macromol.*, 1970, 3, 175.
- [2] Inoue, Y., Nishioka, A. and Chuju, R., *Makromol. Chem.*, 1972, 156, 207.
- [3] Matsuzaki, K., Uryu, T., Osada, K. and Kawamura, T., *Macromol.*, 1972, 5, 816.
- [4] Matsuzaki, K., Uryu, T., Seki, T., Osada, K. and Kawamura, T., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 3051.
- [5] Randall, J. C., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1975, 13, 889.
- [6] Toshiyukiuryu, Seki, T., Kawamura, T., Funamoto, A. and Matsuzaki, K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 3035.
- [7] Jasse, B., Laupretre, F. and Monnerie, L., *Makromol. Chem.*, 1977, 178, 1987.
- [8] Toshiyukiuryu, Kawamura, T. and Matsuzaki, K., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1979, 17, 2019.

- [9] Sato, H. and Tanaka, Y., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1982, 3, 181.
- [10] Vesceius L. E., in "Computers in Polymer Sciences" edited by Mattson, J. S., Mark, H. B., Jr. and Macdonald, H. C., Jr., Marcel Dekker INC, New York, 1977, 305, p.

## $^{13}\text{C}$ -NMR STUDY OF THE SEQUENCE DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE

Wang Yuanshen, Chen Qingmin and Zeng Cheng

(Department of Chemistry, Nanjing University)

### ABSTRACT

The  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of radical and anionic polystyrene have been studied. Resolution of the aromatic  $\text{C}_1$  spectra has been made by computer. The resolved peaks have been assigned as pentad sequences and their probabilities have been calculated. Experimental and calculated results show that the sequence distributions of radical and anionic polystyrene obey first order Markovian statistics. The polymers observed are all syndiotactic-rich.