

苯乙烯-4-甲基丙烯酰氧-2.2.6.6-四甲基哌啶共聚物的 250 兆赫¹H-核磁共振研究*

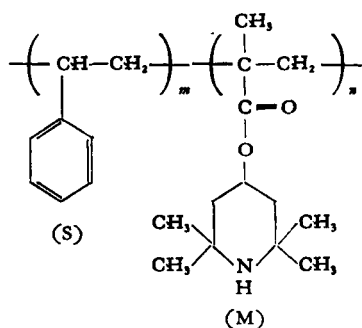
胡昌 冯汉保 蒋大智

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用 250 兆赫 ¹H-核磁共振技术研究了苯乙烯 (S)-4-甲基丙烯酰氧-2.2.6.6-四甲基哌啶 (M) 自由基引发聚合的共聚物的组分比和微结构, 定量测定了以 M 为中心的三元组分布。由此确认该共聚体系属于一级马尔可夫链模型, 并确定了单体竞聚率常数 $r_M = 0.32$, $r_S = 0.60$ 。对苯乙烯含量较多的共聚物还定量估计了以 S 为中心的三元组分布, 与理论上计算结果有很好的一致性。

曾有人^[1]做过苯乙烯 (S)-4-甲基丙烯酰氧-2.2.6.6-四甲基哌啶 (M) 的共聚合。本工作用 250 兆赫 ¹H-核磁共振技术研究了自由基引发聚合的 S-M 共聚物:



的组分比, 该共聚体系的微结构, 定量测定了以 M 为中心的三元组分布, 共聚单体各自的竞聚常数, 数均链长, 并从以 M 为中心三元组分布的核磁共振结果测定了共聚反应的链模型。

实 验 部 分

1. 共聚物的制备

苯乙烯使用前蒸馏。4-甲基丙烯酰氧-2.2.6.6-四甲基哌啶由实验室合成。熔点 57—58°C。

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 1980 年 5 月 27 日收到。

采用自由基引发溶液聚合方法。溶剂苯,引发剂偶氮二异庚腈,反应温度 $60 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 氮气保护并搅拌。转化率控制在 5% 以下。产物以甲醇沉淀,并以苯、甲醇溶解、沉淀反复三次。产物最后在减压下干燥至恒重。

2. 共聚物的高分辨核磁共振谱

^1H -核磁共振谱图是在法国 CAMeCA TSN-250 (250 兆赫)谱仪上记录的。溶剂四氯乙烯 ($\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$), 120°C , 溶液浓度 10% (重量/体积)。四甲基硅 (TMS) 作为内标。峰强度由仪器的积分曲线和平面求积仪测定。

结果与讨论

图 1 所示是苯乙烯-4-甲基丙烯酰氧-2.2.6.6-四甲基哌啶的几个不同单体配料比共聚物的 250 兆赫 ^1H -核磁共振图谱。如图 1 所示,谱图可分为三个质子吸收区 A、B 和 C。A 区为 S 单体单元苯环五个质子的共振吸收峰,化学位移范围为 6.24—7.53 ppm; B 区为 M 单体单元中哌啶环上与氧原子相连的 4 位碳上质子的共振吸收峰,分布较宽。随着共聚物中 S 含量的增加,化学位移范围为 4.10—5.42 ppm; C 区为除上述二类质子外,共聚物中其他质子的共振吸收峰,各类质子的化学位移范围见表 1。

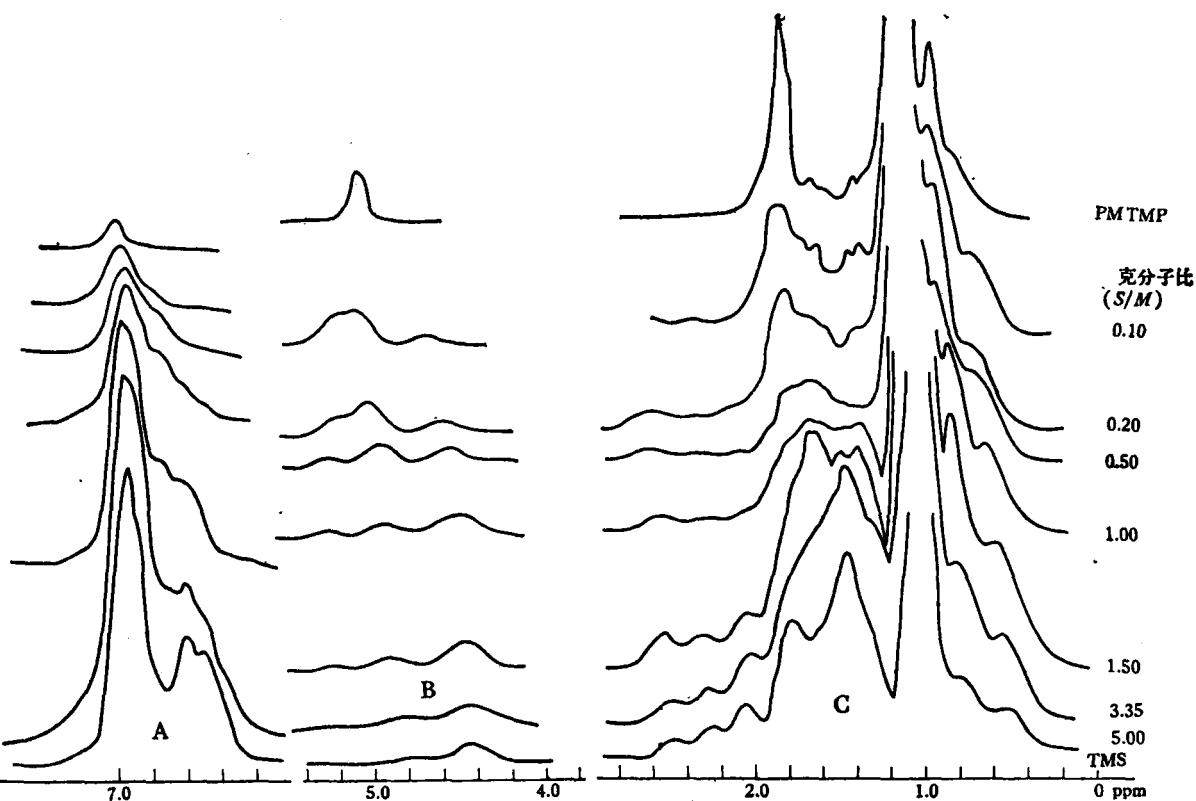
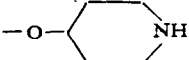
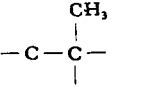
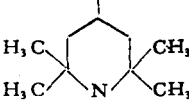
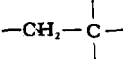
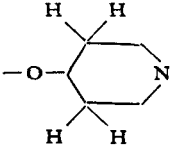
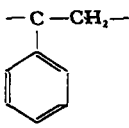
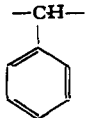


图 1 S-M 共聚物的 250 兆 ^1H -NMR) 谱图, 溶剂四氯乙烯, 120°C (内标, TMS)

表 1 C 区中各类质子的化学位移 (ppm)

质 子 类 型	化学位移 (ppm)
	0.42—0.98
	0.70—1.30
	0.92—1.25
	1.32—2.10
	1.80—2.05
	1.35—1.85
	1.94—2.80

1. 共聚物的组分比和单体竞聚率

如以 Y_M 表示单体 M 在共聚物中克分子分数, 则 Y_M 可由下列公式求出:

$$Y_M = \frac{5C - 3(A + B)}{19(A + B) + 4C} \quad (1)$$

A 、 B 和 C 分别为图 1 中 A 、 B 、 C 三个区质子吸收峰面积。

由上述公式测定计算的 Y_M 数值列于表 2 中。其中对几个共聚物的元素分析数据亦列在表 2 中, 可见两种技术测定的结果是一致的。

单体竞聚率常数可由 Kelen 和 Tüdös^[2] 提出的线性关系式求得:

$$\eta = (r_s + r_M/\alpha) \cdot \xi - r_M/\alpha \quad (2)$$

其中

$$\eta = \frac{X \cdot \frac{N-1}{N}}{\alpha + F}; \quad \xi = \frac{F}{\alpha + F}; \quad F = \frac{X^2}{N};$$

X 、 N 分别为单体 S 对 M 的克分子配料比和在共聚中 S 单体单元对 M 单体单元的克分子

表 2 共聚物中单体克分子分数 NMR 测定值及元素分析结果

样品号	单体配料克分子分数 f_i	Y_M	
		NMR	元素分析
P _{SM} -1	0.91	0.13	
P _{SM} -2	0.83	0.21	0.20
P _{SM} -3	0.77	0.27	
P _{SM} -4	0.70	0.32	0.31
P _{SM} -5	0.60	0.39	0.40
P _{SM} -6	0.50	0.44	
P _{SM} -7	0.40	0.51	0.51
P _{SM} -8	0.33	0.55	0.56
P _{SM} -9	0.27	0.60	
P _{SM} -10	0.22	0.64	
P _{SM} -11	0.77	0.70	
P _{SM} -12	0.09	0.81	

$$* f_i = \frac{S}{S+M}$$

比. 单体竞聚率常的定义为: $r_s = k_{ss}/k_{SM}$, $r_M = k_{MM}/k_{MS}$. α 为任选一定的大于 0 的常数, $\alpha = \sqrt{F_M \cdot F_m}$, F_M 、 F_m 分别为 F 的最大与最小值. 在 S-M 共聚体系中, 我们取 $\alpha = 0.77$. 以 η 对 ξ 做图(图 2), 求得 $r_M = 0.31 \pm 0.02$, $r_S = 0.60 \pm 0.02$.

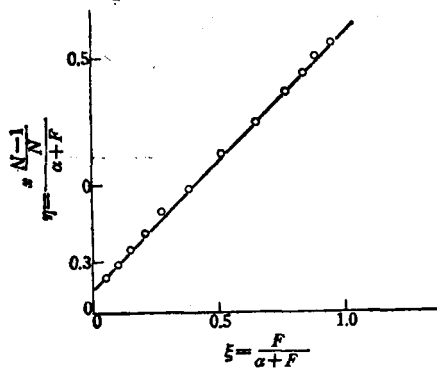


图 2

2. M-中心三元组分布和单体竞聚率

图 3 给出的是几个不同克分子配料比共聚物在四氯乙烯溶剂中, M 单体单元中吡啶环上与氧原子相连接的 4 位碳上质子核磁共振吸收信号谱图. 它们明显分为三个分立的吸收峰. 由高场到低场, 这三个吸收峰分别代表以 M 为中心的三个三元组 SMS、MMS + (MMS + SMM)、MMM. 如图 3 所示, 这三个三元组的吸收峰强度随共聚物中组分不同而变化. 这三个三元组的化学位移范围是: MMM 为 5.30—5.20ppm; MMS + SMM 为 5.02—4.82; SMS 为 4.66—4.48 ppm. 由核磁共振谱测定的 12 个不同配料比的共聚物 M-中心三元组分布数据列在表 3 中.

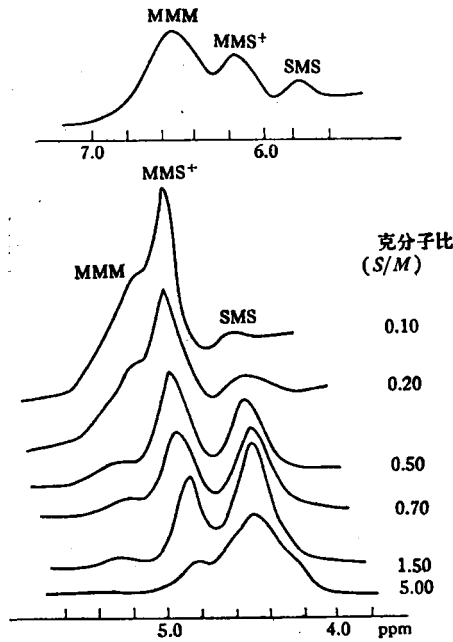


图3 上图为 $S/M = 0.10$ 共聚物加入位移试剂 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ($\text{Eu}(\text{fod})_3/M = 0.17$ 克分子比) 后, 4 位碳质子拉开谱

把 M-中心三元组分数分别对单体配料克分子比 ($X_M = M/S$) 和在共聚物中的克分子分数 ($Y_M = M/(M + S)$) 作图 (图 4, 5). 可以看到, MMM 和 SMS 两个三元组随

表 3 M-中心三元组分布 NMR 测定结果及数均链长

样品号	M-中心三元组*(%)			数均链长	
	F_{MMM}	$F_{\text{MMS}+}$	F_{SMS}	$\overline{\text{Ln}(M)}$	$\overline{\text{Ln}(S)}$
P _{SM} -1	0.0	8.9	91.1	1.05	7.20
P _{SM} -2	1.0	12.0	87.0	1.08	4.06
P _{SM} -3	1.0	15.9	83.1	1.10	2.97
P _{SM} -4	2.2	22.9	74.9	1.16	2.47
P _{SM} -5	3.0	31.1	65.9	1.23	1.92
P _{SM} -6	7.0	37.9	55.1	1.35	1.67
P _{SM} -7	10.0	44.0	46.0	1.47	1.41
P _{SM} -8	15.9	47.1	37.0	1.65	1.35
P _{SM} -9	21.5	49.5	29.0	1.86	1.23
P _{SM} -10	28.0	49.5	22.5	2.12	1.17
P _{SM} -11	38.1	46.9	15.0	2.60	1.12
P _{SM} -12	59.2	34.6	6.0	4.27	1.06

* $F_{\text{MMM}} + F_{\text{MMS}+} + F_{\text{SMS}} = 1$; $F_{\text{MMS}+} = F_{\text{MMS}} + F_{\text{SMM}}$.

X_M 和 Y_M 的变化曲线, 在 $X_M = x_0$, $Y_M = y_0$ 处各有一个交点, 相应于 MMS+ 三元组分数达到最大值, 为 0.5; 另一方面, 三元组 SMS 与 MMS+, MMS+ 与 MMM 随 X_M , Y_M 的变化亦分别两两相交对应的 $X_M = x_2$ 和 $X_M = x_1$ 及 $Y_M = y_2$ 和 $Y_M = y_1$, 同时 $F_{\text{MMS}+} = F_{\text{SMS}} = 4/9$; $F_{\text{MMS}+} = F_{\text{MMM}} = 4/9$. (由本文作者之一提出的三元组分布曲线

特殊点方法^[3],能够确认所研究的共聚体系属于一级马尔克夫链反应模型。

在图 4 和 5 中,上述三个交点在横座标上的投影值分别为: $x_0 = 3.18$; $x_1 = 6.24$; $x_2 = 1.52$; $y_0 = 0.627$; $y_1 = 0.732$; $y_2 = 0.520$ 。对于一级马尔克夫链模型共聚体系,相应的单体竞聚率常数可由下列关系式确定:

$$r_M = \frac{1}{x_0} = \frac{2}{x_1} = \frac{1}{2x_2} \tag{3-1}$$

$$r_S = (2/y_0 - 3) \cdot x_0 = (3/y_1 - 4) \cdot x_1 = (3/2y_2 - 5/2) \cdot x_2 \tag{3-2}$$

计算得到 $r_M = 0.32 \pm 0.02$; $r_S = 0.60 \pm 0.02$ 。

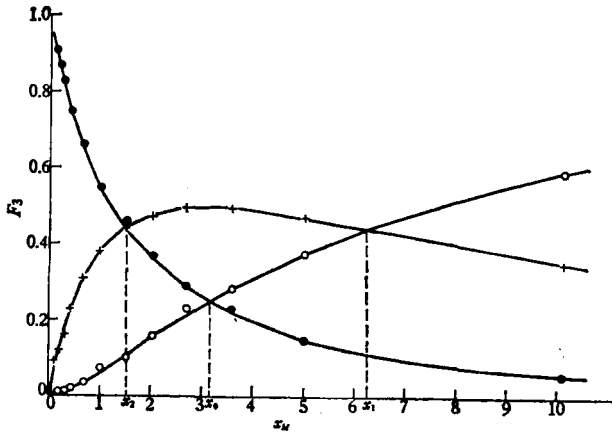


图 4 M-中心三元组分布与M对S的配料比 x_M 的关系。 \circ F_{MMM} , $+$ F_{MMS+} , \bullet F_{SMS}

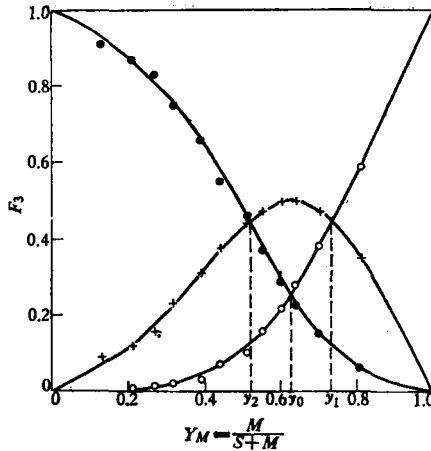


图 5 M-中心三元组分布与M单体单元在共聚物中含量 Y_M 的关系。 \bullet F_{SMS} , \circ F_{MMM} , $+$ F_{MMS+}

3. 共聚物中单体的数均链长和竞聚率

共聚物中两种单体的数均链长 $\overline{Ln(M)}$ 和 $\overline{Ln(S)}$ 可由下述公式计算:

$$\overline{Ln(M)} = \frac{F_{MMM} + 1/2 F_{MMS+}}{F_{SMS} + 1/2 F_{MMS+}} + 1 \tag{4-1}$$

$$\overline{Ln(S)} = N \cdot \overline{Ln(M)} \tag{4-2}$$

由 4-1, 2 两式计算的 $\overline{\text{Ln}}(\overline{M})$ 和 $\overline{\text{Ln}}(\overline{S})$ 数据列于表 3 中。

Ito 和 Yamashita^[4] 提出数均链长与单体竞聚率常数有如下关系:

$$\overline{\text{Ln}}(\overline{M}) = 1 + r_M \cdot X_M \quad (5-1)$$

$$\overline{\text{Ln}}(\overline{S}) = 1 + r_S X_S \quad (5-2)$$

由此得到 $r_M = 0.32 \pm 0.02$; $r_S = 0.59 \pm 0.02$ (图 6, 7)。

现将上述三种方法测定的单体竞聚常数列于表 4 中。

表 4 S-M 共聚单体的竞聚率

方 法	r_M	r_S
Kelen 等 ^[2]	0.31 ± 0.02	0.60 ± 0.02
Ito 等 ^[4]	0.32 ± 0.02	0.59 ± 0.02
蒋大智等 ^[3]	0.32 ± 0.02	0.60 ± 0.02
平均	0.32	0.60

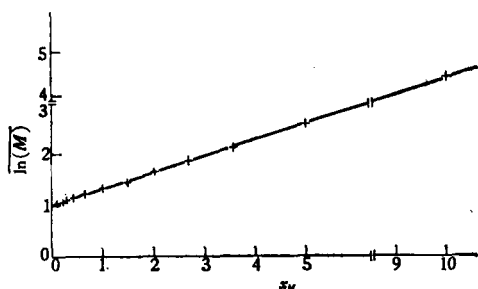


图 6 $\text{Ln}(\overline{M})$ 与 x_M 的关系

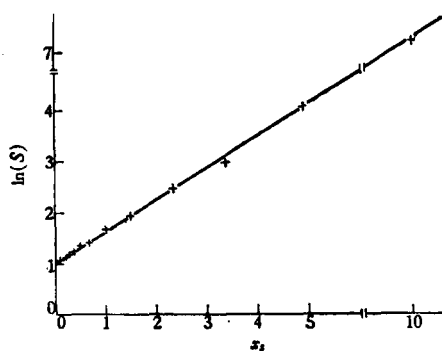


图 7 $\text{Ln}(\overline{S})$ 与 x_S 的关系

4. S-中心三元组分布

图 1 表明, 在共聚物中苯乙烯含量较多的情况下, 其叔氢 ($-\text{CH}-$) 的核磁共振信号

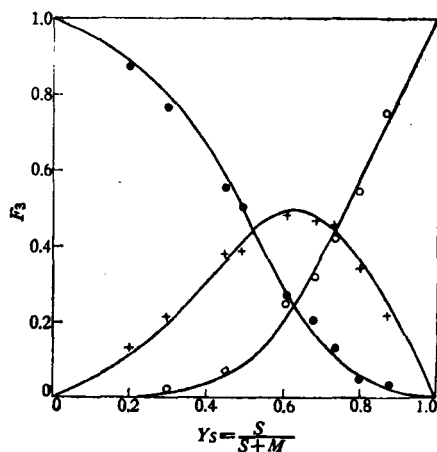


图 8 S-中心三元组分布与 S 单体单元在共聚物中含量 Y_S 的关系; ●, +, ○ 为观察值。实线为理论计算值 ($r_S = 0.60$, $r_M = 0.32$) ●: F_{MSM} , ○: F_{SSS} , +: F_{SSM}

亦明显有三个分立的吸收峰，从高场到低场依次归属于以 S 为中心的三个三元组 SSS, SSM+(SSM+MSS) 和 MSM。它们的化学位移范围为 SSS: 2.04—2.17 ppm; SSM+: 2.32—2.41 ppm; MSM: 2.47—2.64 ppm。这三个峰之间的相对强度随共聚物中组分比不同而变化，反映了 S-中心三元组分布的变化。尽管在某些情况下，其叔氢的共振信号会受到亚甲基信号的迭加干扰，但由大多数共聚物谱图上仍然可以定量估计这一三元组分布。对某些共聚物的测定值列于图 8 中，可见实验点与理论计算 ($r_M = 0.32$; $r_S = 0.60$) 结果是很接近的。

参 考 文 献

- [1] Kurosaki, T., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **10**, 3295(1972).
- [2] Kelen, T., Tüdös, F., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A9**, 1(1975).
- [3] Chiang, T. C., Pham, Q. T., Guyot, A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 2173(1977).
- [4] Ito, K., Yamashita, Y., *J. Polym. Sci., A1*, **3**, 2165(1965).

250 MHZ HIGH RESOLUTION ¹H-NMR STUDY OF THE STYRENE-4-METHACRYLOYLOXY-2.2.6.6-TETRAMET- HYLPIPERIDINE COPOLYMERS

Hu Chang, Feng Hanbao, Jiang Dazhi

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The compositions and the microstructures of styrene (S)-4-Methacryloyloxy-2.2.6.6-tetramethylpiperine (M) copolymers initiated with free radical have been studied by 250 MHz ¹H-NMR spectra and M-centred triad distributions were quantitatively measured. It is confirmed from the above results that this copolymerization system belongs to the first order Markov chain model. The corresponding reactivity ratios established are $r_M=0.32$, $r_S=0.60$, respectively. The S-centred triad distributions for the copolymers rich in styrene were also quantitatively estimated. The observed S-centred triad fractions agree very well with those calculated theoretically.