

研究简报

用红外光谱研究甲基丙烯酸
甲酯-苯乙烯共聚物序列结构*

张宪旺 朱善农 金顺子 刘兰珍

(中国科学院化学研究所)

用高分辨核磁共振氢谱 (H^1 -NMR) 研究聚甲基丙烯酸甲酯与苯乙烯共聚物 (MMA-St 共聚物) 序列结构的文献很多^[1-5]。主要根据 MMA-St 共聚物中甲基丙烯酸甲酯的甲氧基共振峰, 在 H^1 -NMR 谱中呈现三重峰, 这与 MMA 单元的近邻苯乙烯以及 MMA 与 St 的立体构型有关, 借助于共聚理论可以间接求出包括立体构型影响在内的序列分布^[2-4]。用红外光谱 (I. R) 研究 MMA-St 共聚物的报道不多, 柳沢一生^[6] 用红外光谱研究了游离基聚合的 St 共聚物, 其中包括 MMA-St 共聚物, 观察到 St 单元的 1068、543 厘米⁻¹ 吸收峰随 St 序列长度缩短向高波数位移, 此外 MMA 单元的 1148、1191 厘米⁻¹ 吸收峰, 亦随 MMA 序列长度的改变有位移。我们的实验证实了柳沢一生的结果, 同时还得到:

- (1) MMA 的 1149.5 厘米⁻¹ 吸收峰位移与 MMA 的序列长度变化的关系曲线;
- (2) 以 MMA 单元为中心的 SMS 三单元分布 F_{SMS} 与 1149.5 厘米⁻¹ 吸收峰的位移有较好的线性关系;
- (3) St 单元的 552 厘米⁻¹ 吸收峰的位移与 St 的序列长度及 F_{MSM} 值也有类似于 (1)、(2) 的变化;
- (4) MMA-St 共聚物中羰基 (C=O) 的伸缩振动 1730 厘米⁻¹ 吸收峰亦与序列结构有关。

由于红外光谱仪比 NMR 仪更为普及, 实验操作也简单, 从红外光谱研究 MMA-St 共聚物结果来看, 也可获得许多有关序列结构的信息。

实 验 部 分

1. 样品 本文所用共聚物, 系用过氧化苯甲酸为引发剂, 本体聚合获得。转化率均低于 10%, 共聚物经先溶解后沉淀, 反复多次, 以除去未聚合的单体。

2. 红外光谱测定 将样品溶于氯仿, 在 NaCl 晶片上制膜, 用红外灯加热, 除去溶剂, 此法制备的样品适于测定高波数的强吸收峰 (700 厘米⁻¹ 以上), 对于 552 厘米⁻¹ 苯乙烯吸收峰测定, 由于强度较弱, 用不锈钢模具, 热压成厚度约为 0.03 毫米的薄膜。试样均用

* 1979 年 4 月 20 日收到。

Perkin-Elmer 180 型红外分光光度计测绘,为了准确测定谱带位置,先用标准聚苯乙烯薄膜的 1601.4 厘米^{-1} 吸收峰进行波数校正,扫描速度约每分钟 1 厘米^{-1} ,横坐标扩展 $\times 50$,每个样品反复测量三次以上。波数的重复测量误差小于 0.2 厘米^{-1} 。

共聚物的组份定量由 $^1\text{H-NMR}$ 、IR、UV、元素分析四种方法测定^[7]。

结 果 与 讨 论

由共聚理论和 Markov 一级模型假定^[3] F_{SMS} 值可以由下式计算

$$F_{\text{SMS}} = (P_{\text{MS}})^2 \quad (1)$$

F_{SMS} 指以 MMA 单元为中心的四种三单元组 MMM、MMS、SMM、SMS 中 SMS 的克分子分数。 P_{MS} 为 MMA 单元接 St 单元的几率。 P_{MS} 值可由单体投料比与竞聚率求得

$$P_{\text{MS}} = 1/(1 + \gamma_{\text{M}}/x) \quad (2)$$

$x = [\text{S}]/[\text{M}]$ 为克分子投料比, γ 为竞聚率, γ_{M} 由投料比与共聚物组成比作图求得, γ_{M} 和 γ_{S} 分别为 0.46、0.53^[7]。

MMA 单元序列长度为 $\bar{n}_{\text{M}}$, 由下式求出

$$\bar{n}_{\text{M}} = 1 + \gamma_{\text{M}}/x = 1 + \gamma_{\text{M}}[\text{M}]/[\text{S}] \quad (3)$$

注意到 MMA 均聚物的 1149.5 厘米^{-1} 吸收峰, 归属于骨架振动与 CH 变形振动相互偶合^[6], 用 $[\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_{\text{M}}$ 来表示, 此吸收峰在 MMA-St 共聚物中, 随 MMA 含量的减少, 向低波数位移, 当含量低于 33.8% 时, 吸收峰的位置逐渐趋于不变, 所测出吸收峰位置和由 (1)、(3) 式计算出的 F_{SMS} 和 $\bar{n}_{\text{M}}$ 值, 列于表 1。

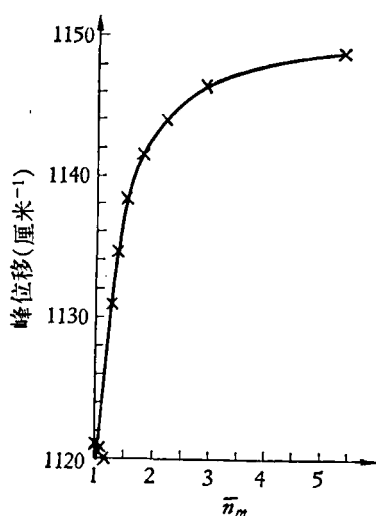


图 1 $[\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_{\text{M}}$ 峰的位置 ν 和 $\bar{n}_{\text{M}}$ 关系曲线

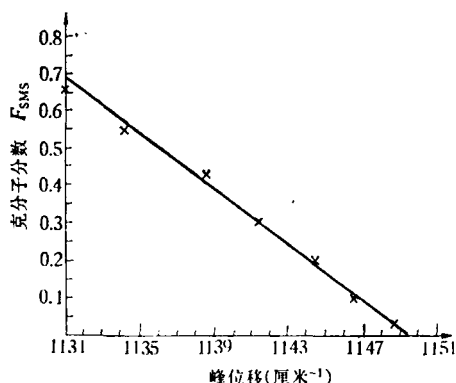


图 2 $[\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_{\text{M}}$ 峰位置和 F_{SMS} 关系

将 $\bar{n}_{\text{M}}$ 和归属于 MMA 的 $[\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_{\text{M}}$ 峰的位置波数作图 (图 1)。可以看出, 随共聚物中 MMA 序列长度 $\bar{n}_{\text{M}}$ 缩短, 此峰位置向低波数位移, $\bar{n}_{\text{M}} < 2$ 时, 位移显著, $\bar{n}_{\text{M}} > 2$ 以后位移变化缓慢。

将 F_{SMS} 值与归属于 $[\nu(\text{C}-\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_{\text{M}}$ 吸收峰作图, 在 F_{SMS} 值由 0—0.66 的

表 1

投料比 (St摩尔%)	89.7	79.4	69.1	59.2	49.0	38.8	29.3	19.2	9.6	$M_{\text{均聚物}}$
共聚物 (St摩尔%)	86.3	75.2	66.2	56.8	49.8	43.9	37.0	27.1		100
$\bar{n}_M$	1.05	1.12	1.21	1.32	1.48	1.73	2.11	2.94	5.31	
$[\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_M$ (厘米 ⁻¹)	1120.5	1120.0	1131.0	1134.3	1138.5	1141.5	1144.5	1146.5	1148.7	1149.5
F_{SMS}	0.90	0.78	0.66	0.55	0.43	0.31	0.20	0.10	0.03	0

表 2

$[\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_M$ 峰位置(厘米 ⁻¹)	1131.0	1134.3	1138.5	1141.5	1144.5	1146.5	1148.7	1149.5
F_{SMS} 实验值	0.66	0.54	0.39	0.29	0.18	0.11	0.03	0
F_{SMS} 理论值	0.66	0.55	0.43	0.31	0.20	0.10	0.03	0

区间内,有良好线性关系(图 2)。

随着 F_{SMS} 值增加, $[\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_M$ 吸收峰向低波数位移,由图 2 可得下式:

$$F_{\text{SMS}} = 3.6 \times 10^{-2}(1149.5 - \nu) \tag{4}$$

ν 为 $[\nu(\text{C}=\text{C}) + \delta(\text{C}-\text{H})]_M$ 吸收峰位置厘米⁻¹。由(4)式得到的 F_{SMS} 实验值与由(1)式计算 F_{SMS} (理论值)能较好一致,其数据见表 2。

552 厘米⁻¹ 吸收峰是 MMA-St 共聚物中 St 的骨架振动与苯环上 CH 面内变形振动相耦合产生的吸收峰,在含 St 的共聚物中 552 厘米⁻¹ 吸收峰对序列结构敏感报道较多^[6,8,9],我们用 RI 测定结果,有和图 1 相似的关系曲线,区别只是随 MMA-St 共聚物中 S 的序列长度 $\bar{n}_{\text{St}}$ 增加,向低波数位移。实验结果同时表明,在以 St 为中心的四种三单元组 SSS、SSM、MSS、MSM 中 F_{MSM} 值增加,540 厘米⁻¹ (系 552 厘米⁻¹ 位移)吸收峰向高波数位移。

在 MMA-St 共聚物中,M 单元的羰基 C=O 伸缩振动 1730 厘米⁻¹ 吸收峰是否对序列结构敏感,柳沢一生未讨论^[6],关于丙烯酸甲酯-苯乙烯 (MA-St) 共聚物羰基振动,则有不同看法^[10,11]。Kamiyama 等认为,随 MA 含量降低,C=O 半峰宽规则性变窄,但位移无变化。Naobumi 等则认为,随 MA 含量增高,C=O 吸收峰向高波数位移,并得到 C=O 吸收峰位移与 MA 二单元组序列分布几率 P_{MM} 有线性关系。我们实验结果 MMA-St 共聚物中羰基 C=O 伸缩振动 1730 厘米⁻¹ 吸收峰与序列结构有关,它随 MMA-St 共聚物中 $\bar{n}_M$ 增加,向高波数位移。有和图 1 相似的关系曲线。

参 考 文 献

[1] Harwood, H. J., et al., *J. Polym. Sci.*, B3, 419(1965).
[2] ITO, K., et al., *J. Macromol. Sci.*, A1(5), 891(1967).
[3] 伊藤浩一等,工业化学杂志,70,993(1967).
[4] Jenkins, A. D., *Europ. Polym. J.*, 8, 221(1972).
[5] YamaShiTa, Y., et al., *Applied Polymer Symposia* 1969(8), 245.

- [6] 柳沢一生, 高分子化学, **21**, 312(1964).
- [7] 朱善农等, 未发表工作.
- [8] 柳沢一生, 高分子化学, **21**, 319(1964).
- [9] KHARAS, G. B., et al., *Europ. Polym. J.*, **9**, 315(1973).
- [10] Kamiyama, F., et al., *J. Phys. Chem.*, **71**, 4153(1967).
- [11] NaoBumi, ŌL, et al., *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **46**, 634(1973).

STUDY ON THE SEQUENCE STRUCTURE OF METHYL METHACRYLATE-STYRENE (M-S) COPOLYMERS BY INFRARED SPECTROSCOPY

Chang Xianwang, Chu Shannung,
Jin Shunzi and Liu Lanchen
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A series of M-S low conversion copolymers were prepared by free radical polymerization and their IR spectra were measured.

The 1149.5 cm^{-1} band which is related to a skeletal vibration coupled with CH deformation vibration in PMMA, is shifted to lower wave number with a decrease in the content of MMA in the copolymer.

Two results can be drawn:

(1) The correlation curve between this band position and the sequence length of M unit in the copolymer is obtained.

(2) The displacement of wave number of this band is approximately proportional to F_{SMS} which is defined as the mole fraction of SMS in triads of SMS, MMS, SMM, and MMM.

Other environmental-sensitive bands which depend on sequence distribution were also discussed.