

## 关于聚皂共聚物组成的核磁共振研究\*

杨 亚 江

(湖北省化学研究所, 武汉, 邮政编码: 430074)

WAGENAAR, A., BLOKZIJI, W., ENGBERTS, Jan B.F.N.,  
(Department of Organic Chemistry, University of Groningen,  
Nijenborgh 16, 9747 AG Groningen, The Netherlands)

### 摘 要

烷基甲基二烯丙基溴化铵共聚物是一种新型疏水改性的聚皂, 应用多种核磁共振分析技术对其结构和共单体的组成进行了定量的讨论。研究结果表明, 在测定化学结构和性质上比较接近的共单体组成时, 核磁共振方法是一种有效的工具。

**关键词** 聚皂、核磁共振

在研究由两种以上单体聚合得到的共聚物时, 通常需要测定共聚物的组成。如果共单体在化学结构或性质上有较大差异时, 这种测定是比较容易的。例如, 共单体之一含有一个易于鉴定的元素或官能团时, 可用元素分析或其他化学分析方法<sup>[1]</sup>, 如果共单体在结构上有较大差异, 可用紫外<sup>[2]</sup>(如苯乙烯类共聚物)或红外<sup>[3]</sup>(如烯烃类共聚物)来进行测定, 当然, 还可将共聚物热分解或化学分解, 然后用色谱技术来鉴定<sup>[4]</sup>。但是, 当共单体在化学结构和性质上比较接近时, 用以上方法就难于获得满意的结果。例如笔者曾合成一种疏水改性的聚电解质, 又称聚皂(其结构式如图1)。在该聚皂共聚物中, 两种单体的差别仅在氮原子上有一个取代基不同, 且取代基为不同碳数的直链烷烃。由于长链烷基在共聚物中的含量直接影响聚皂的物理、化学性能, 因此测定其组成是十分重要的。本文主要报道在对聚皂共聚物的 <sup>1</sup>H-NMR 谱图的定量解析中, 采用多种核磁共振分析技术, 进一步确认 <sup>1</sup>H-NMR 谱图中顺, 反异构氢的共振峰的归属, 据此列出二元一次方程组, 计算得出的共聚物组成与聚合前的投料比大体相符。

单体及共聚物的合成与性能已另文发表<sup>[5]</sup>, 通过改变共单体的投料比, 可以合成一系列不同组成含量的共聚物。

所制备的共聚物在室温下, 用 SERVAPORE 透析管 ( $\phi 29\text{mm}$ ), 以无离子水透析至少 48 小时, 以充分除去未反应单体及低聚物(在 <sup>1</sup>H-NMR 谱图上无双键上质子共振讯号), 提纯后的共聚物经冷冻干燥, 保存在干燥器中。根据烷基碳数的不同 ( $n, m$ ), 简称为共聚物  $C_{n-m}$ , 如共聚物  $C_{1-12}$ , ……以此类推。

所有 NMR 波谱的测定是在 VARIAN XL-300 MHz 核磁共振仪中进行, 以四甲

\* 1991年3月20日收到

基硅烷 (TMS) 以及 1, 4-二噁烷作为参照标准, 共聚物的 NMR 测定以重水 ( $D_2O$ ) 作为溶剂, 单体的  $^1H$ -NMR 测定采用氘代氯仿 ( $CDCl_3$ ) 作为溶剂。

二烯丙基季铵盐在聚合过程中形成五元环结构, 已在诸多文献中作了充分讨论<sup>[6-11]</sup>, 本文不另赘述, 为便于论述, 将共聚物环结构上的位置标志如图 1。

聚皂共聚物组成的计算是建立在  $^1H$ -NMR 谱图的定量解析的基础上, 图 2 为部分聚皂共聚物的  $^1H$ -NMR 谱图, 限于篇幅, 单体及其他聚皂共聚物的  $^1H$ -NMR 谱图恕不一一示出。基于形成五元环的结论, 在谱图解析中, 首先可以确定几个共振峰的归属(以共聚物 C5-12 为例):

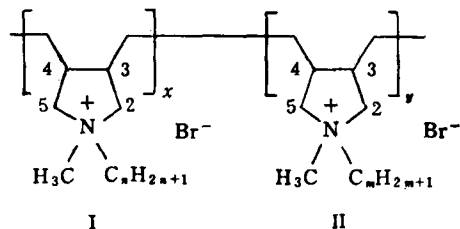


图 1 共聚物环结构

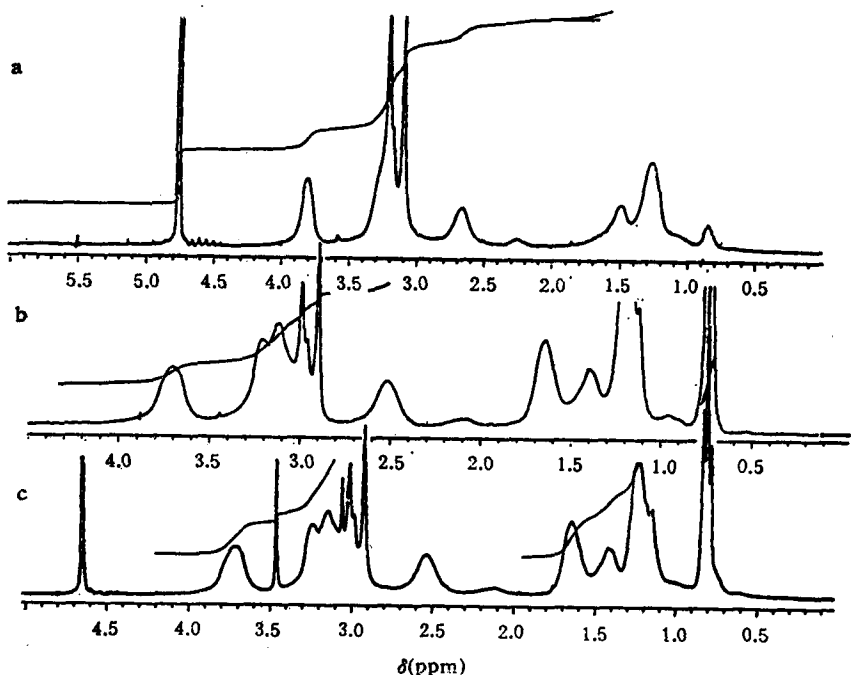


图 2 在  $D_2O$  溶液中的部分聚皂共聚物  $^1H$ -NMR 波谱

a. 共聚物 C1-12; b. 共聚物 C5-12; c. 共聚物 C4-12

$\delta 0.72$  为长链烷基末端甲基上的氢。

$\delta 1.0-1.75$  为长链烷基上除末端甲基及与氮相连的次甲基以外所有的氢, 受自旋偶合的影响, 裂分为多重峰。

$\delta 2.85-3.05$  为氮上的甲基与次甲基上的氢。

由于聚合物的  $^1H$ -NMR 共振吸收峰通常较宽且互相重叠, 对某些峰, 如  $\delta 2.1$ ,  $\delta 2.5$ ,  $\delta 3.1-3.3$  以及  $\delta 3.7$  处的峰, 仅以通常的基团位移表上的数据以及与单体的  $^1H$ -NMR 谱图对照, 尚难以判别其归属。为此, 有必要测定其  $^{13}C$  谱。由于两种单体在共聚物中形成的环结构完全相同, 且  $^1H$  谱中归属不明的峰估计为环上的氢。因此为了简化处

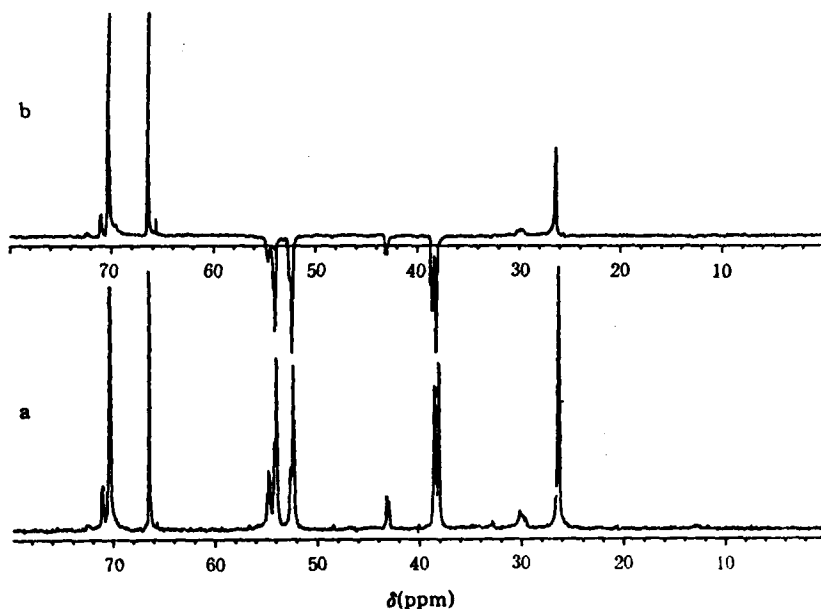


图3 单体 I( $n=1$ ) 均聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 波谱  
a, 一般宽带质子去偶谱图; b, APT 谱图

理, 采用一般宽带质子去偶 (Broad Band Proton Decoupled) 和 APT (Attach Proton Test) 技术, 测定单体 I( $n=1$ ) 均聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 波谱(图 3), 其所有共振峰的归属总结在表 1.

表 1 单体 I( $n=1$ ) 均聚物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 波谱数据(化学位移 PPM)

碳原子位置	顺 式	反 式
2,5 (N-CH <sub>2</sub> -)	70.35	70.83
3,4 (CH)	38.57; 38.18	43.21; 43.00
主链 (-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -)	26.43	30.15
N-CH <sub>2</sub>	54.44; 52.58	54.72

在此基础上进一步测定单体 I( $n=1$ ) 均聚物的  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  异核二维相关 NMR 波谱 (Heteronuclear chemical shift correlation, 简称 Hetcor)<sup>[12,13]</sup>. 图 4 为  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  相关谱. F1 轴上  $\delta 2.5\text{ppm}$  处的峰对应于 F2 轴上大约  $\delta 38\text{ppm}$  处的峰, 而此峰为环上 3,4 位顺式异构碳的共振峰, 以此类推可确切地判别共聚物  $^1\text{H}$ -NMR 谱图中几个峰的归属:

$\delta 2.1$  为环上 3,4 位的反式异构氢.

$\delta 2.5$  为环上 3,4 位的顺式异构氢.

$\delta 3.1-3.3$ ,  $\delta 3.7$  均为环上的 2,5 位顺式及反式异构氢.

这几个位置上的氢的化学位移之所以与通常的基团位移数据不同, 显然是因为聚合物主链上  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$   $\sigma$  单键的可旋转性, 使环结构产生顺、反异构体. 由此还可根据这几个峰面积的积分, 算出顺反异构的比约为 7.0:1, 这与文献上报道的 6:1 较为接近<sup>[9]</sup>.

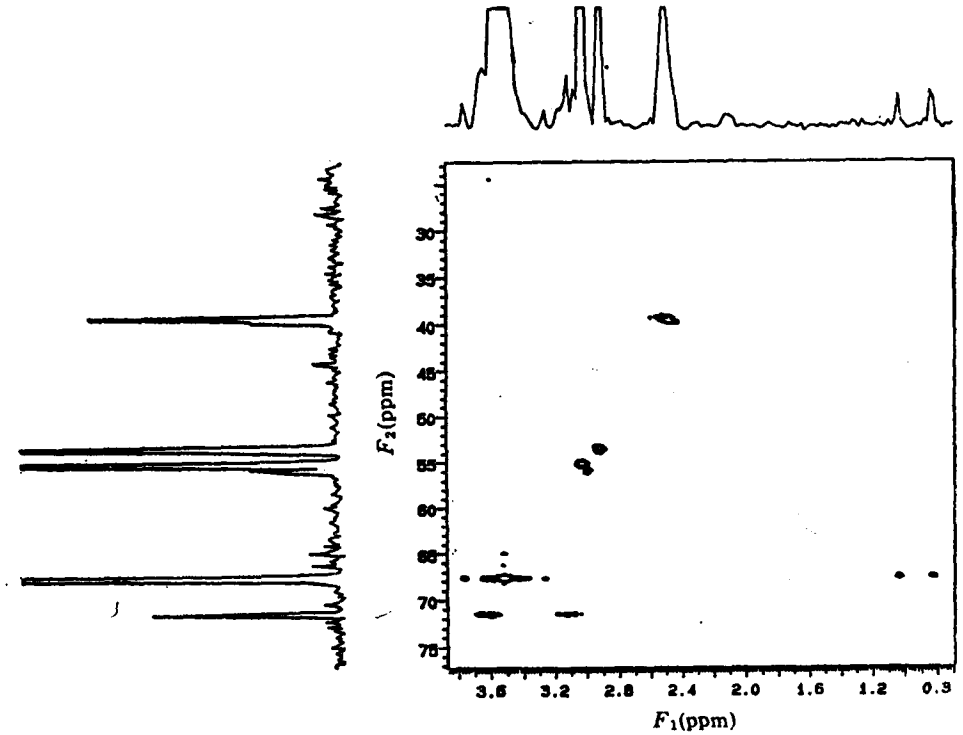


图4 单体 I( $n = 1$ ) 均聚物的  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  异核二维相关 NMR 波谱  
F1 轴:  $^1\text{H}-\text{NMR}$ ; F2 轴:  $^{13}\text{C}-\text{NMR}$

在确定了所有共振峰的归属后,即可根据  $^1\text{H}-\text{NMR}$  谱图中所给出的积分曲线,计算两种单体的含量。设单体 I 的组成分数为  $X$ ,则单体 II 为  $1 - X = Y$ 。为此,将共聚物重复单元上的氢分为两部分,一部分为与氮键合的甲基,次甲基上的氢,它们的化学位移在低场区。另一部分为主链和长链侧基上除与氮相连的次甲基外的所有的氢。它们的化学位移在高场区。据此,可列出两个一次方程(以共聚物  $\text{C}_{1-12}$  为例):

$$\begin{aligned} (7 + 3X)I &= \text{低场区总积分} & 1 \\ [6 + 23(1 - X)]I &= \text{高场区总积分} & 2 \end{aligned}$$

表2 聚皂共聚物的投料比及其共聚物的组成

共聚物	投料比		组成	
	X(%)	Y(%)	X(%)	Y(%)
$\text{C}_{1-12}$	90	10	87	13
$\text{C}_{4-12}$	95	5	97	3
$\text{C}_{3-12}$	95	5	98	2
$\text{C}_{1-8}$	60	40	61	39
$\text{C}_{1-8}$	70	30	68	32
$\text{C}_{1-8}$	80	20	77	23
$\text{C}_{1-7}$	50	50	52	48
$\text{C}_{1-7}$	60	40	63	37
$\text{C}_{1-7}^1$	70	30	75	25

式中 I 为每一个氢的积分强度, 式 1 中的 7 为 2, 5 位上的四个氢与氮上一个甲基的三个氢之和。3 为氮上另一个甲基的三个氢。式 2 中的 6 为 3, 4 位上的二个氢与主链上四个氢之和。23 为长链侧基上除与氮相连的次甲基外的所有氢数。

解此联立方程, 求出 X 的值, 即可得到共聚物的组成, 对于其它共聚物, 只需改变方程中氢的数目。从聚合前的投料比来看, 由计算得出的共聚物组成是可以接受的。这些数据总结在表 2。

### 参 考 文 献

- [1] Braun, D., Cherdron, H., Kern W., 聚合物合成和表征技术, 科学出版社, 1981, P.221—212
- [2] Kern W., Braun, D., *Makromol. Chem.*, 1958, 27, 23
- [3] Gossel, T., *Makromol. Chem.*, 1960, 42, 1.
- [4] Voigt, J., *Kunststoffe*, 1961, 51, 18, 314
- [5] Yang Y. J., Engberts, Jan B. F. N., *J. Org. Chem.*, 1991, 56, 4300
- [6] Ottenbrite, R. M., Shillady, D. D., *Polymeric Amines and Ammonium Salts*, Pergamon, Oxford, 1980, p.143
- [7] Butler, G. B., *Polymeric Amines and Ammonium Salts*, Pergamon, Oxford, 1980, p. 125
- [8] Kotz, J., Kunze, J., Linow, K-J., Philipp, B., *Polym. Bull.*, 1986, 5, 247
- [9] Lancaster, J. E., Baccei, L., Panzer, H P., *Polym. Lett. Ed.*, 1976, 14, 549
- [10] Ottenbrite, R. M., Ryan Jr. W. S., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, 19, 528
- [11] Solomon, D. H., *J. Macromol. Sci.*, 1975, A9, 95
- [12] bax, A., *J. Magn. Res.*, 1983, 53, 517
- [13] Croasmun, W. R., Carlson, R. M. K., Eds. *Two-Dimensional NMR Spectroscopy Applications For Chemists and Biochemists*, VCH Publisher Inc., Weinheim, 1987, p. 439

## NMR STUDIES ON THE STRUCTURE AND COMPOSITION OF POLYSOAP COPOLYMERS

YANG Yajiang

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan, Post code: 430074)

WAGENAAR, A., BLOKZIJI, W., ENGBERTS, Jan B. F. N.

(Department of Organic Chemistry, University of Groning en Ni jenborgh 16, 9747 AG Groningen, The Netherlands)

### ABSTRACT

Hydrophobically modified (co) poly(alkylmethyldiallylammonium bromides) are novel types of polysoaps. Their structure and the composition of the copolymers were studied quantitatively by NMR techniques. The results indicate that NMR spectroscopy is a useful tool for the structural assignment of those copolymers which possess similar chemical structures and properties of the monomeric units.

**Key words** Polysoap copolymers, NMR