

В. Н. ГОЛУБЕВ, П. В. ПЕТРОВСКИЙ, В. И. РОБАС,
К. С. СОЛОВЬЕВА, Э. И. ФЕДИН, Б. Л. ЦЕТЛИН

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ Я.М.Р. ^{13}C РЕГУЛЯРНОСТИ
ЧЕРЕДОВАНИЯ МОНОМЕРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В ПОЛИМЕРНЫХ
ЦЕПЯХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРИВИВОЧНОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛИДЕНХЛОРИДА И АКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЫ ИЗ ИХ ПАРОВЫХ СМЕСЕЙ НА ПОЛИАМИДНОЙ
МАТРИЦЕ**

(Представлено академиком И. Л. Кнунянцем 24 VI 1974)

Ранее были высказаны соображения о том, что метод прививочной сополимеризации из двухкомпонентных паровых смесей, содержащих хотя бы один компонент, избирательно адсорбирующий на специфических функциональных группах полимерных подложек, может быть использован для матричного синтеза сополимерных цепей с регулярным распределением мономерных звеньев, заданным подложкой (1).

Эти соображения были подтверждены исследованием состава сополимеров винилиденхлорида и акриловой кислоты, полученных их сополимеризацией из газовой фазы на вытянутом полиамидном волокне: содержание звеньев акриловой кислоты в сополимере соответствовало содержанию пептидных связей в полиамиде, несмотря на то, что в исходной паровой смеси содержание акриловой кислоты не превышало 0,1 мол.%. Однако экспериментальных данных, непосредственно подтверждающих регулярность распределения мономерных звеньев в привитых цепях, в то время получено не было.

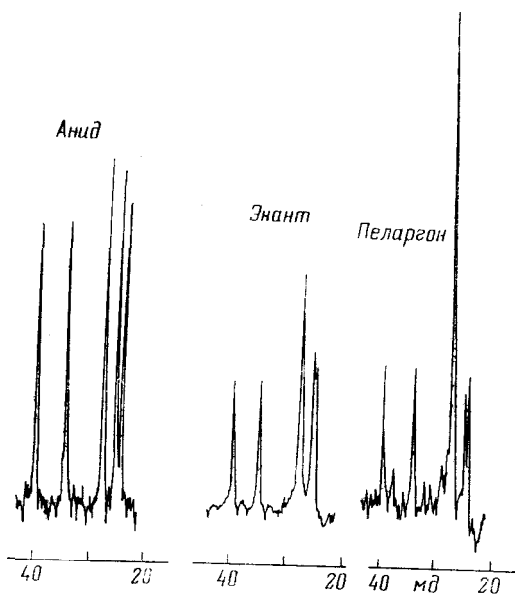


Рис. 1. Фрагменты спектров я.м.р. ^{13}C растворов различных полиамидов

В настоящей работе и была поставлена задача исследования структуры привитых цепей, образующихся в указанных условиях с использованием я.м.р. ^{13}C . Объектом исследования, как и в предыдущей работе, был выбран сополимер винилиденхлорида (ВДХ) и акриловой кислоты (АК), который был получен сополимеризацией мономеров из паровой смеси (содержание акриловой кислоты 0,1 мол.%, винилиденхлорида 99,9 мол.%) на волокне из полиэнантоамида. Полученное привитое волокно, содержащее около 15 вес. % сополимера, было подвергнуто кислотному гидролизу для разрушения полиамидной подложки. Выделенный таким образом сополимер растворяли в тетрагидрофуране. Одновременно готовили раствор в тетрагидрофуране сополимера винилиденхлорида с акриловой кислотой, полученного обычной сополимеризацией в массе со статистическим рас-

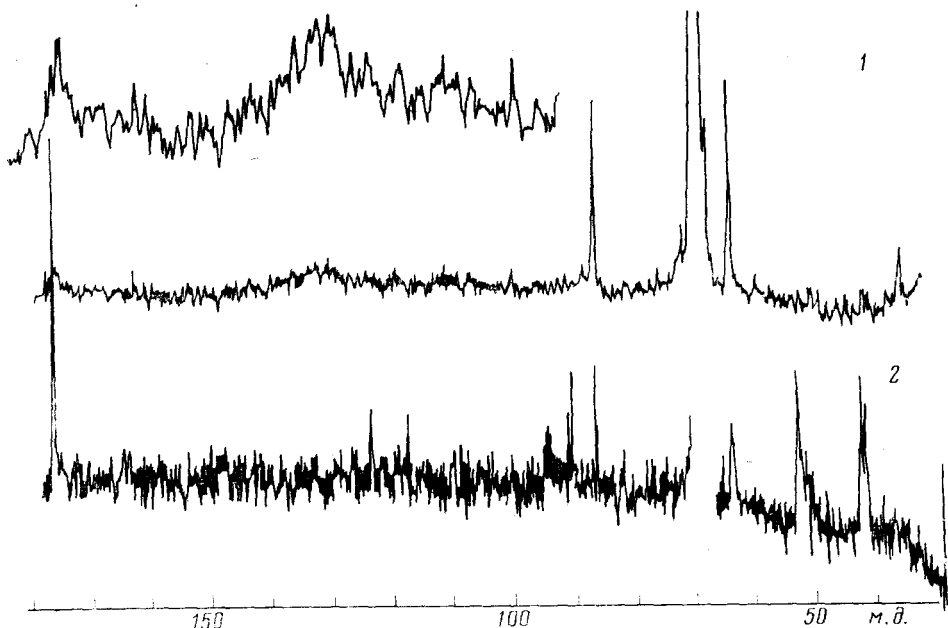


Рис. 2. Спектры я.м.р. ^{13}C привитого сополимера винилиденхлорида и акриловой кислоты, полученного на энанте (1) и аналогичного сополимера со «статистическим» распределением звеньев (2)

витого сополимера по числу линий CH_2 -группы и по CH -группам соответствует ожидаемому числу линий в «упорядоченной» цепи: CH_2 -группа характеризуется двумя линиями, CH -группа — одной. Рассмотренные характеристики спектра я.м.р. ^{13}C привитого полимера полностью исключают присутствие в цепи фрагментов

Таблица 1

Ожидаемое число линий на спектрах я.м.р. для углеродсодержащих групп в сополимерных цепях упорядоченного строения и в цепях со статистическим распределением звеньев

Распределение звеньев в цепи	Число линий			
	CH_2	CH	CCl_2	COOH
Упорядоченное	2	1	2	1
Статистическое	3	2	3	1

АК—АК, обязательных для статистического сополимера. Этот результат совпадает с ожидаемым, если привитой полимер имеет строение АК(ВДХ)_z.

Регулярность строения цепей «реплицированного» сополимера позволяет объяснить и отчетливо наблюдаемое на приведенных спектрах резкие различия в участках, отвечающих карбоксильным группам и CCl_2 -группам, для привитого и статистического сополимеров. Эти различия носят качественный характер; в спектре статистического сополимера наблюдаются острые пики, число которых соответствует ожидаемому (табл. 1), тогда как в спектре привитого сополимера обнаруживаются лишь две очень широкие линии, одна из которых отвечает карбоксильной группе (сдвиг 169,5 м.д., ширина 70 гц), а другая $\text{C}-\text{Cl}$ -связям (сдвиг 127,1 м.д., ширина 300 гц).

Это уширение естественно сопоставить с квадрупольной релаксацией ядер хлора. Из общей теории магнитной релаксации следует, что ширина линии $1/T_{21}$ ядра со спином I , связанного спин-спиновым взаимодействием с квадрупольным ядром со спином S , равна

$$\frac{1}{T_{21}} = D + \frac{I^2}{3} S(S+1) \left[\frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \tau \right],$$

где D — диполь-дипольный вклад в релаксацию ω_I — ларморова частота ядер со спином, I , ω_S — то же для спинов S , τ — время, характеризующее

скорость релаксации квадрупольных ядер. В наших экспериментах $\omega_I = 22,635$ Мгц, $\omega_S = 8,816$ Мгц.

Для объяснения наблюдаемых особенностей спектра достаточно предположить, что константа спин-спинового взаимодействия $I_{C-Cl} \sim 10^2$ гц. Тогда наблюдаемая в упорядоченных цепях ширина линии я.м.р. ^{13}C связи C—Cl соответствует начальной стадии «размазывания» спин-спинового мультиплета быстрыми внутри- и межмолекулярными движениями. В соответствии с работой (3), регистрируемый нами спектр я.м.р. ^{13}C связей C—Cl в неупорядоченном полимере соответствует сверхбыстрой квадрупольной релаксации, когда ширина линии квадрупольного ядра неограниченно возрастает, а ширина линии ядра со спином $1/2$ уменьшается до предела. В упорядоченном же полимере скорость квадрупольной релаксации спина $1/2$ равна по порядку величины 10^3 сек $^{-1}$, что по (4) требует величины времени корреляции молекулярных движений 10^{-6} сек. В статистическом сополимере наблюдаемая ширина линии $T_{2C}^{-1} \sim 1$ гц, т. е. молекулярная реориентация происходит по крайней мере на 3 порядка быстрее: $\tau_{desord} \sim 10^{-3} \tau_{ord}$. Следовательно, для объяснения наблюдаемых отношений ширины линий достаточно полагать, что в статистическом сополимере $\tau_r \sim 10^{-9} - 10^{-10}$ сек. Из проведенных оценок можно заключить, что упорядочение полимерной цепи сопровождается существенным ограничением скорости сегментарной подвижности, т. е. упорядоченную цепь в отличие от статистической можно уподобить «одномерному кристаллу».

Сильное уширение линии я.м.р. ^{13}C карбоксильных групп в таком полимере можно объяснить соответствующими изменениями спектра реориентационных частот: обогащение спектра низкочастотными компонентами может привести к резкой активизации релаксации за счет магнитных диполь-дипольных взаимодействий, обусловленных анизотропией химического сдвига карбоксильных групп. При разумных оценках величин компонент тензора магнитного экранирования C=O-групп требуется лишь на порядок увеличить спектральную плотность энергии в окрестности частоты я.м.р. ^{13}C и вблизи нулевых частот, чтобы объяснить наблюдаемые изменения ширины линий я.м.р. ^{13}C карбоксильных групп при переходе от неупорядоченных полимерных звеньев к упорядоченным.

Полученные нами данные в сочетании с ранее полученными результатами, относящимися к составу сополимерных цепей, свидетельствуют о регулярности распределения мономерных звеньев в макромолекулах привитого сополимера, полученного на полиамидном волокне методом прививочной сополимеризации из паровых смесей мономерных соединений. Это доказывает правильность высказанных ранее соображений о возможности использования этого метода в качестве метода матричной полимеризации, имеющего известную аналогию с явлением передачи наследственной информации при синтезе белков в живой клетке.

Одновременно обнаружены качественные отличия спектров я.м.р. ^{13}C упорядоченных и неупорядоченных сополимеров: в первых мультиплетность существенно ниже, а ширины линий, отвечающих связям C—Cl и C=O, увеличены на три и полтора порядка соответственно. Это объяснено замедлением реориентационных движений и ростом спектральной плотности низкочастотных ($\nu \leq 2 \cdot 10^7$ гц) движений в упорядоченных цепях.

Центральный научно-исследовательский институт
хлопчатобумажной промышленности
Москва

Поступило
5 V 1974

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. Л. Цетлин, В. Н. Голубев, ДАН, т. 201, № 4 (1971). ² В сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973. ³ М. Suzuki, R. Kubo, Mol. Phys., v. 7, 201 (1964). ⁴ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, гл. 8, 1961.