

# BADANIA PORÓWNAWCZE REAKTYWNOŚCI MONOMERÓW WYNYLOWYCH Z ZASTOSOWANIEM SPEKTROSKOPII NMR

*Andrzej Chmielewski\*), Włodzimierz Makulski\*\*), Janina Żurakowska-Orszagh \*)*

## WSTĘP

Współczynniki reaktywności, które wyznaczamy w badaniach procesów kopolimeryzacji [1,2], są parametrami o charakterze kinetycznym i wyrażają stosunek stałych szybkości konkurencyjnych procesów:  $r_1 = k_{11}/k_{12}$  oraz  $r_2 = k_{22}/k_{21}$ . Wielkości te są jednak związane ze strukturą monomeru, co ujmuje empirycznie potwierdzony chemat Alfrey-Price'a Q-e [3,4]. Schemat ten pozwala uporządkować dane dotyczące kopolimeryzacji, gdzie Q jest związane ze stabilizacją rezonansową, a e z polarnością podwójnego wiązania. W wielu pracach próbowano powiązać dane ze spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR monomerów z wielkościami Q i e [5-10].

Interesującą propozycją obliczenia parametrów strukturalnych Q-e z danych spektroskopii  $^{13}\text{C}$  NMR są równania otrzymane przez Borcharda i Dalrympela [10], które niezależnie pozwalają wyznaczyć oba parametry z położenia sygnałów rezonansowych węgla  $\alpha$  i  $\beta$ . We wcześniejszej pracy Herman i Teyssie [8] zaproponowali dwie liniowe zależności do wyznaczenia parametrów polarności monomeru e na podstawie przesunięcia sygnału rezonansowego węgla:

$$(a) \ e = (\delta_{\beta} - 113.5)/22 \quad \text{i} \quad (b) \ e = (\delta_{\alpha} - 115.5)/3.5 \quad \{1\}$$

Równanie (a) właściwe jest dla różnych monomerów poza styrenem, natomiast (b) dotyczy styrenu i jego pochodnych. Wychodząc ze znanej zależności Alfrey-Price [3,4] możemy reaktywność monomeru wyrazić za pomocą stałych Q-e:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad \text{i} \quad r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad \{2\}$$

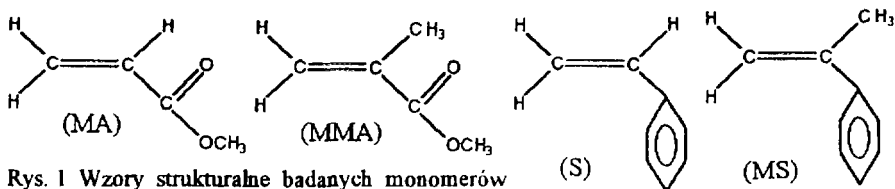
gdzie: Q - stała rezonansowa monomeru; e - stała polarna monomeru; 1,2 - dotyczy monomerów 1 i 2. Z tego uzyskujemy:

$$\ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2 \quad \{3\}$$

**Cel pracy:** Badania porównawcze zachowania iloczynu współczynników reaktywności względem parametrów polarnych monomerów obliczonych z danych  $\delta_{\beta}$  przesunięcia chemicznego  $^{13}\text{C}$  NMR uzyskanych za pomocą różnych spektrometrów.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

**Monomery:** Badania prowadzono dla czterech monomerów winylowych: MA - akrylanu metylu, MMA - metakrylanu metylu, S - styrenu i MS -  $\alpha$ -metylostyrenu. Charakterystykę fizykochemiczną monomerów można znaleźć w [13,14], a wzory strukturalne monomerów przedstawia rys. 1.



Rys. 1 Wzory strukturalne badanych monomerów

\*) Instytut Przemysłu Gumowego "STOMIL", 05-820 Piastów, ul. Harcerska 30

\*\*) Wydział Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa, ul. Pasteura 1



**Pomiary  $^{13}\text{C}$  NMR monomerów** : Pomiary prowadzono dla 30% roztworów monomeru w  $\text{CDCl}_3$  względem TMS za pomocą dwóch spektrometrów:  
 - JEOL FX 90Q przy 22.7 MHz z szerokopasmowym odsprzęgnięciem od protonów [11]  
 - VARIAN UNITYplus 200 NB przy 50.288 MHz techniką APT (ang. attached proton test) w następujących warunkach: szerokość widma 10000.0 Hz, czas akwizycji 1.498 s, opóźnienie relaksacji 0.0 s, szerokość impulsu 5 $\mu\text{s}$ , szerokość pierwszego impulsu 16.0  $\mu\text{s}$ , temp. RT, liczba skanów 72 - 112, szerokość linii 1 Hz, rozmiar pamięci 32 k [12]. Widma wykonano w Laboratorium Spektroskopii Cząsteczkowej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

TABLICA 1 WSPÓŁCZYNNIKI REAKTYWNOŚCI i LRR =  $\ln(r_1 * r_2)$

Układ	Sym-bol	Metoda [16] RREVM		Iloczyn	Logarytm iloczynu
$M_1/M_2$	x	$r_1$	$r_2$	$r_1 * r_2$	$\ln(r_1 * r_2)$
MA/MS	C	0.0513	0.3566	0.01829	- 4.00121
MMA/MS	D	0.4396	0.2466	0.10841	- 2.22188
MA/S	E	0.1798	0.6798	0.12223	- 2.10119
MMA/S	G	0.4379	0.5517	0.24159	- 1.42052
S/MS	A	1.1402	0.3488	0.39770	- 0.92205
MA/MMA	B	0.5914	1.8509	1.09462	+ 0.09041

TABLICA 2. PRZESUNIĘCIA CHEMICZNE WYBRANYCH SYGNAŁÓW REZONANSOWYCH  $^{13}\text{C}$  NMR BADANYCH MONOMERÓW

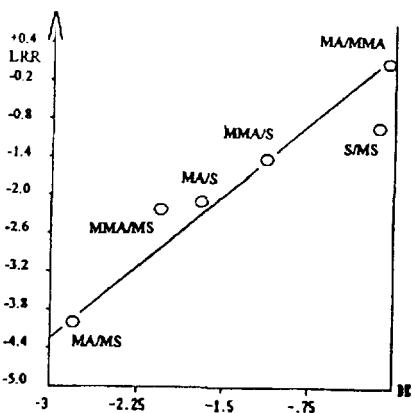
Monomer	Dane literaturowe [15]		Dane z aparatu JEOL		Dane z aparatu VARIAN	
	$\delta_{C\alpha}$ (ppm)	$\delta_{C\beta}$ (ppm)	$\delta_{C\alpha}$ (ppm)	$\delta_{C\beta}$ (ppm)	$\delta_{C\alpha}$ (ppm)	$\delta_{C\beta}$ (ppm)
M	128.7	129.9	128.409	130.628	128.420	130.690
MA	136.2	125.0	136.428	125.375	136.540	125.409
S	137.0	113.2	136.969	113.671	136.953	113.648
MS	143.3	112.4	143.307	112.371	143.289	112.373

TABLICA 3. PARAMETRY POLARNOŚCI  $e_1$  I  $e_2$  DE =  $-(e_1 - e_2)^2$  OBLICZONE NA PODSTAWIE  $\delta_{C\beta}$  MONOMERÓW

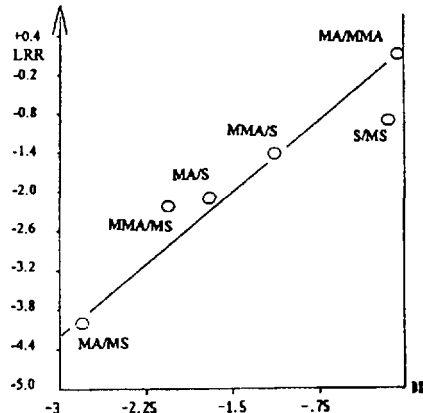
Układ	JEOL			VARIAN		
	$e_1$	$e_2$	$-(e_1 - e_2)^2$	$e_1$	$e_2$	$-(e_1 - e_2)^2$
MA/MS	0.7786	-0.8940	-2.79759	0.7814	-0.8934	-2.80496
MMA/MS	0.5398	-0.8940	-2.05578	0.5413	-0.8934	-2.05836
MA/S	0.7786	-0.5226	-1.69312	0.7814	-0.5291	-1.70042
MMA/S	0.5398	-0.5226	-1.12869	0.5413	-0.5291	-1.13188
S/MS	-0.5226	-0.8940	-0.13794	-0.5291	-0.8934	-0.13749
MA/MMA	0.7786	0.5398	-0.05703	0.7814	0.5413	-0.05765

W tabl. zestawiono dane współczynników reaktywności monomerów obliczone metodą RREVM [16] na podstawie poprzednich badań [17]. Logarytm iloczynu (równ. 3) współczynników reaktywności, stanowiący miarę przemienności kopolimeru [13,14,18], porównaliśmy z wartościami obliczonymi z danych spektralnych zestawionych w tab.2.

Wykresy korelacyjne pokazane na rys. 1 i 2 wskazują na dość silną zaliczność reaktywności od parametrów polarnych wyznaczonych z danych  $^{13}\text{C}$  NMR zebranych w tab. 3.



Rys. 1 Wykres korelacyjny wartości LRR względem DE na podstawie badań na aparacie JEOL FX 90Q 90 MHz



Rys. 2 Wykres korelacyjny wartości LRR względem DE na podstawie badań na aparacie VARIAN UNITYplus 200 MHz

#### LITERATURA

1. T. Tsuruta, K.F. O'Driscoll ed.: "Structure and Mechanism in Vinyl polymerization", Marcel Dekker, Inc., Nowy Jork 1969; 2. M. Kucera: "Mechanismus a kinetika polymeraci", Academia, Praga 1984; 3. T. Alfrey, C. L. Price: *J. Polym. Sci.*, 2 (1947) 101; 4. T. Alfrey, L.J. Young: w "Copolymerization", G.E. Ham ed., Wiley, Interscience, Nowy Jork 1964, rozdz. 11; 5. K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 3195; 6. K. Hatada, K. Nagata, H. Yuki: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43 (1970) 3267; 7. K. Hatada, K. Nagata, T. Hasegawa, H. Yuki: *Makromol. Chem.*, 178 (1977) 2413; 8. J.J. Herman, P. Teysie: *Macromolecules*, 11 (1978) 839; 9. J.K. Borchardt, E.D. Dalrymple: *Polym. Prepr. ACS, Div. Polym. Chem.* 20 (1980) 245; 10. J.K. Borchardt, E.D. Dalrymple: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 20 (1982) 1745; 11. A. Derome: "Modern NMR Techniques for Chemistry Research" Pergamon Press, Oxford 1987; 12. R.N. Ibbett: "NMR Spectroscopy of Polymers" Blackie Acad. Prof., Glasgow 1993; 13. G. Odian: "Principles of Polymerization" 2nd ed., J. Wiley & Son, Nowy Jork 1992; 14. R.Z. Greenley "Q and e Values for Free Radical Copolymerization of Vinyl Monomers and Telogens", str. 267 w rozdz. II "Polymer Handbook", 3rd ed., J. Brandrup i E.H. Immergut, red., Wiley-Interscience, Nowy Jork 1989; 15. H.O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun: " $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie" Georg Thieme Verlag, Sztuttgart, Nowy Jork 1984; 16. M. Dube, R. Amin Sanayei, A. Penlidis, K.F. O'Driscoll, P.M. Reilly: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 29 (1991) 703; 17. Janina Żurakowska-Orszagh, Andrzej Chmielewski: "Wpływ podstawników na mechanizm kopolimeryzacji monomerów winylowych", Warszawa 1994, Raport z projektu badawczego KBN nr 2 2645 91 02; 18. A. Chmielewski, J. Żurakowska-Orszagh, W. Makulski: *Polimery* 39 (1994) nr 3, 142; "Zastosowanie spektroskopii  $^{13}\text{C}$ -NMR z transformacją Fouriera do badania struktury kopolimerów winylowych. Cz. 1. Badanie kopolimerów styrenu i  $\alpha$ -metylostyrenu z akrylanem metylu i metakrylanem metylu"