

УДК 678.762.3:541.64

ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРОЕНИЯ ТЕРМИНАЛЬНЫХ ЗВЕНЬЕВ ПОЛИБУТАДИЕНА МЕТОДОМ ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ T₂-ФИЛЬТРА

© 2020 г. В. А. Розенцвет^{1,*}, Н. А. Саблина¹, Д. М. Ульянова¹, П. М. Толстой², С. Н. Смирнов², академик РАН И. А. Новаков³

Поступило 09.12.2019 г.

После доработки 06.04.2020 г.

Принято к публикации 08.04.2020 г.

Разработан новый метод идентификации строения терминальных звеньев в полибутадиене, полученном методом катионной полимеризации. Метод заключается в проведении ЯМР экспериментов с использованием T₂-фильтра, позволяющих уменьшить интенсивность спектральных сигналов атомов углерода звеньев основной полимерной цепи, и существенно повысить интенсивность сигналов атомов углерода в более подвижных начальных и концевых звеньях полибутадиена.

Ключевые слова: полибутадиен, строение терминальных звеньев, ЯМР спектроскопия, T₂-фильтр

DOI: 10.31857/S2686953520020089

Полимеры бутадиена, синтезированные различными методами полимеризации, широко используются в промышленности в производстве шин, резинотехнических изделий, герметиков, лакокрасочных материалов и адгезивов [1, 2]. В литературе подробно исследовано строение полимеров бутадиена и показано, что полимерная цепь может состоять из 1,4-*цис*-, 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев [1–6]. Значительно меньше внимания уделяется исследованию строения начальных и концевых звеньев в полибутадиене. Это связано со сложностью идентификации на спектрах ЯМР относительно слабых по интенсивности сигналов атомов углерода в терминальных звеньях [5, 6]. Однако такая информация имеет важное значение т.к. позволяет выяснить особенности механизма полимеризации бутадиена, прогнозировать физико-химические свойства полимера и возможные методы его модификации.

¹ Институт экологии Волжского бассейна Российской академии наук – филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Самарского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Тольятти, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Волгоградский государственный технический университет”, Волгоград, Россия

*E-mail: rozentsvet@mail.ru

Настоящая работа посвящена разработке нового метода идентификации строения начальных и концевых звеньев в полибутадиене, который основан на проведении экспериментов ЯМР с использованием T₂-фильтра.

В качестве исследуемого полимера выбран полибутадиен, синтезированный методом катионной полимеризации на каталитической системе TiCl₄–CCl₃COOH в среде хлористого метилена при следующих условиях: [C₄H₆] = 2.0 моль/л, [TiCl₄] = 1 × 10⁻² моль/л, [CCl₃COOH] = 2 × 10⁻² моль/л, температура 0°C, время реакции 2 мин. Выход полибутадиена составил 37.5 мас. %, M_n = 7200 г/моль, M_w/M_n = 5.9, ненасыщенность 66 мол. % от теоретической. ¹³C ЯМР спектры полимера (растворитель CDCl₃) регистрировали в ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Научного Парка Санкт-Петербургского государственного университета на спектрометре Bruker Avance III 400 (Германия) по методике, описанной в работе [7]. В экспериментах ¹³C ЯМР с использованием T₂-фильтра применяли импульсные последовательности CPMG с количеством импульсов спинового эха 1522, числом накопления сигнала 10200 и задержкой между импульсами в последовательностях CPMG 320 мкс.

На рис. 1 приведены ¹³C ЯМР спектр полибутадиена и ¹³C ЯМР спектр полибутадиена, полученный с использованием T₂-фильтра (далее, для краткости, “спектр с T₂-фильтром”).

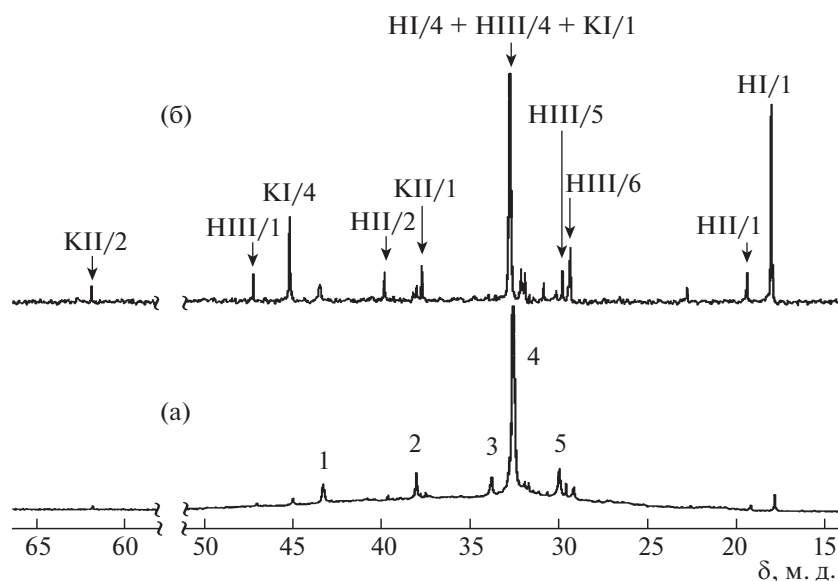
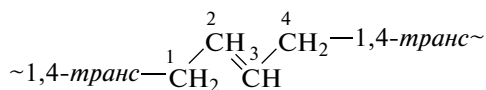


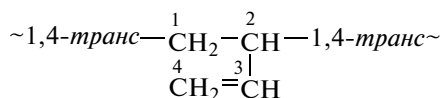
Рис. 1. Алифатические области ^{13}C ЯМР спектров полибутадиена, зарегистрированные (а) без T_2 -фильтра (время накопления 44.5 ч) и (б) с T_2 -фильтром (время накопления 15 ч).

Общий вид спектра ^{13}C ЯМР, представленный на рис. 1а, является типичным для полимеров бутадиена, синтезированных методом катионной полимеризации [2, 5]. Полимерная цепь исследуемого образца полибутадиена состоит преимущественно из 1,4-*транс*-звеньев и небольшого количества 1,2-звеньев, которые распределены, как правило, в виде одиночных звеньев, расположенных между 1,4-*транс*-структурами [5]. Следует отметить, что 1,4-*цис*-звенья в “катионном” полибутадиене полностью отсутствуют [2, 5].

На ^{13}C ЯМР спектре полибутадиена наблюдаются пять выраженных сигналов (обозначены на рис. 1а цифрами № 1–5), относящихся к атомам углерода 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев основной полимерной цепи в различных сочетаниях. Метиленовым атомам углерода 1 и 4 в триаде 1,4-*транс*-звеньев:

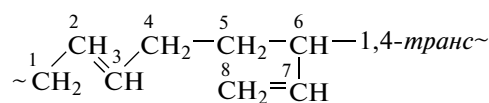


принадлежит доминирующий сигнал № 4 с химическим сдвигом δ , равным 32.6 м.д. (рис. 1а) [3–6]. Для 1,2-звена, имеющего соседние 1,4-*транс*-звенья:

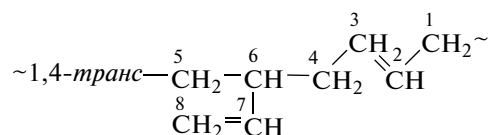


метиленовому атому углерода 1 принадлежит сигнал № 3 с δ 33.8 м.д., а метиновому атому углерода 2 – сигнал № 1 с δ 43.3 м.д. (рис. 1а). Сигнал № 5 с δ 30.0 м.д. (рис. 1а) принадлежит метиленовому

атому углерода 4 1,4-*транс*-звена, который связан с метиленовым атомом углерода 5 в 1,2-звене [3–6]:



Сигнал № 2 с δ 38.0 м.д. (рис. 1а) принадлежит метиленовому атому углерода 4 в 1,4-*транс*-звене, который связан с метиновым атомом углерода 6 в 1,2-звене [3–6]:



Кроме ярко-выраженных сигналов № 1–5 на ^{13}C ЯМР спектре полибутадиена наблюдается ряд других слабых сигналов (рис. 1а). Следует отметить, что идентификация структур, которым принадлежат эти сигналы, значительно затруднена вследствие низкой интенсивности наблюдаемых сигналов.

Использование T_2 -фильтра при проведении экспериментов ЯМР привело к существенному изменению вида ^{13}C ЯМР спектра полибутадиена (рис. 1б). Во-первых, следует отметить драматическое увеличение интенсивности сигнала с δ 17.8 м.д. на ЯМР спектре с T_2 -фильтром (рис. 1б), по сравнению с сигналом на “стандартном” спектре (рис. 1а). Здесь и далее под увеличением интенсивности мы будем подразумевать рост не абсолютной, а относительной интегральной интенсивности сигнала по сравнению с сигналами звеньев основной полимерной цепи. Согласно

4. *Махиянов Н.* Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C // *Высокомолекулярное соединение. Серия А.* 2012. Т. 54. № 2. С. 195–207.
5. *Rozentsvet V.A., Stotskaya O.A., Ivanova V.P., et al.* Structural Characterization of Polybutadiene Synthesized via Cationic Mechanism // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.* 2018. V. 56 (4). P. 387–398.
6. *Ziaee F., Ronagh-Baghbani M., Jozaghkar M.R.* Microstructure characterization of low molecular weight polybutadiene using the chain end groups by nuclear magnetic resonance spectroscopy // *Polym. Bull.* 2020. V. 77 (5). P. 2345–2365.
7. *Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Стоцкая О.А. и др.* Новый подход к изучению структуры полиизопрена, полученного методом катионной полимеризации // *Известия АН. Сер. Хим.* 2019. № 1. С. 116–120.
8. *Claridge T.D.W.* High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier Science, 1999. 381 p.

A NEW METHOD FOR INVESTIGATION OF STRUCTURE OF POLYBUTADIENE TERMINAL UNITS

**V. A. Rozentsvet^{a, #}, N. A. Sablina^a, D. M. Ulyanova^a, P. M. Tolstoy^b,
S. N. Smirnov^b, and Academician of the RAS I. A. Novakov^c**

^a *Institute of Ecology of the Volga River Basin of the Russian Academy of Science—Branch of the Federal State Budgetary Institution of Science Samara Federal Research Scientific Center of Russian Academy of Science,
10 Komzina St, 445003 Togliatti, Russian Federation*

^b *St.-Petersburg State University, Department of Chemistry, 7–9 Universitetskaya nab., St.-Petersburg, 199034 Russia*

^c *Volgograd State Technical University, 28 Lenin avenue, 400005, Volgograd, Russian Federation*

[#] *E-mail: rozentsvet@mail.ru*

A new method for the identification of the structure of terminal units in polybutadiene synthesized by cationic polymerization has been developed. The method consists in conducting of NMR experiments with T_2 filter allow to reduce the intensities of spectral signals of carbon atoms of main polymer chain and significantly increase the intensities of signals of carbon atoms in the more mobile head and end polybutadiene units.

Keywords: polybutadiene, structure of terminal units, NMR spectroscopy, T_2 filter