

СТРУКТУРНЫЙ СОСТАВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР: РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ^1H И ^{13}C

© Н. Махиянов

ПАО «Нижнекамскнефтехим»,
423574, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, ул. Соболековская, д. 23
E-mail: nail-nk@rambler.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2020 г.
После доработки 2 августа 2020 г.
Принята к публикации 7 августа 2020 г.

Методом спектроскопии ЯМР в магнитном поле 16.4 Тл (частота Лармора при резонансе на протонах — 700 МГц) изучены промышленные образцы бутадиен-стирольных сополимеров. Представлена методика количественного определения структурного состава методом ЯМР ^1H с расчетом вклада остаточных протонов дейтерированного растворителя по ^{13}C -сателлитам. Обсуждается точность измерений при использовании спектроскопии ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C .

Ключевые слова: бутадиен-стирольный сополимер; спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ^{13}C -сателлиты; правильность и прецизионность количественных измерений

DOI: 10.31857/S0044461821010102

Ввиду сочетания эластичности, прочности, термической устойчивости и легкости переработки бутадиен-стирольные сополимеры — востребованный продукт полимерной промышленности. Бутадиен-стирольный каучук — один из первых полимерных объектов, исследованных методом спектроскопии ЯМР [1]. Бутадиен-стирольные сополимеры изучались с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах как ^1H [1–14], так и ^{13}C [11–13, 15–18], однако такие исследования актуальны до сих пор. Повышение рабочей частоты, улучшение разрешающей способности, отношения сигнал/шум и стабильности условий резонанса расширяют возможности ЯМР в определении структуры полимеров. В то же время современные химия и технология полимеров позволяют получать блочные и статистические бутадиен-стирольные сополимеры с высоким содержанием как стирольных, так и 1,2-бутадиеновых звеньев. Но разнообразие молекулярной архитектуры отражается в спектрах усложнением последних. Этим, очевидно, можно объяснить тот факт, что в исследованиях бутадиен-стирольных сополимеров [1–18], а также в международной методике ISO-21561 «Styrene-butadiene rubber (SBR) — Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR» рассматриваются образцы с низким содержанием стирола и 1,2-звеньев.

Цель работы — решение методических и метрологических проблем при анализе бутадиен-стирольных сополимеров с высоким содержанием стирола и 1,2-бутадиена с помощью спектроскопии ЯМР.

Экспериментальная часть

Изучены промышленные марки каучуков ДССК-621, ДССК-628 (бутадиен-стирольные сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев различной конфигурации, которые произведены в ПАО «Нижнекамскнефтехим» по «растворной» технологии [19]) и зарубежные аналоги этих каучуков SLR-4602 Trinsco и HPR-850 JSR. В качестве образцов сравнения исследовали «эмульсионный» каучук СКС-30-АРКПН (ОАО «Синтезкаучук», Стерлитамак) и блок-сополимер Tufprene-A (Asahi Kasei).

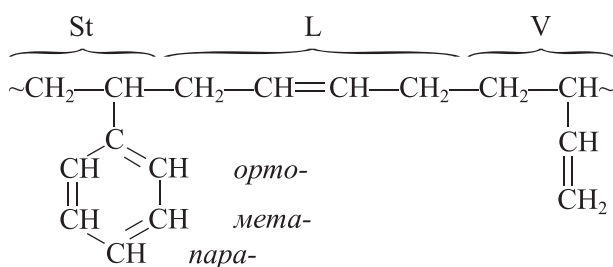
Спектры получали на приборах Bruker-Avance-700-III-HD и Bruker-AM-360. Пробы — растворы исследуемых полимеров в дейтерированных растворителях: CDCl_3 и C_6D_6 . Концентрация растворов составляла для исследований методом ЯМР ^1H ~2–3 мас%, для ЯМР ^{13}C — ~20 мас%. Мощность возбуждающего импульса соответствовала значениям угла «опрокидывания» вектора ядерной намагни-

ченности $\sim 30^\circ\text{--}40^\circ$. Промежуток между импульсами составлял 20 с при регистрации спектров ЯМР ^{13}C , а при резонансе на протонах — 8 с. Спектры ЯМР ^{13}C записывали с подавлением спин-спинового взаимодействия ядер ^{13}C с протонами в режиме *inverse-gated decoupling*. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 ($\delta = 7.27$), C_6D_6 ($\delta = 7.16$) и ядер ^{13}C ($\delta = 77.0$) CDCl_3 . Число накоплений при резонансе на протонах составляло не менее 200, на ядрах ^{13}C — не менее 3000. Измерения для каждой пробы повторяли трижды. Фурье-преобразование спада свободной индукции проводили в следующих вариантах: без какой-либо предварительной математической обработки, с экспоненциальным умножением и с преобразованием формы линии от лоренцевой к гауссовой. В двух последних случаях параметр уширения линии варьировали по 3–4 раза: при экспоненциальном умножении

в пределах 0.2–1 Гц, а при преобразовании формы линии от лоренцевой к гауссовой — в пределах, исключая «провалы» сигналов ниже базовой линии. Таким образом, исходный массив для расчета погрешности каждого результата составлял не менее двадцати числовых значений.

На рисунках структурные элементы, содержащие резонирующие ядра, указаны заглавными буквами. Стирольное, бутадиеновые звенья в 1,4- и 1,2-конфигурациях обозначены как St, L и V соответственно (см. схему). Обозначения для стирольного звена: St₁ — метиленовая и St₂ — метиновая группы, St₃ — четвертичный атом углерода, St₄ и St₈ — *орто*-, St₅ и St₇ — *мета*- и St₆ — *пара*-положения в ароматическом кольце. Метиленовые группы в 1,4-звене обозначены как L₁ и L₄, олефиновые — как L₂ и L₃. Обозначения для 1,2-звена: V₁ — метиленовая, V₂ — метиновая, V₃ — олефиновая и V₄ — виниленовая группы.

Схема триадного участка макромолекулы бутадиен-стирольного сополимера
Слева направо: стирольное звено, бутадиеновые 1,4- и 1,2-звенья



Обсуждение результатов

Ограниченную информативность ЯМР ^1H при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров иллюстрирует рис. 1: даже при частоте резонанса 700 МГц сигналы выглядят как перекрытые друг с другом группы уширенных линий. Обычно линии спектра ЯМР сужают повышением температуры и (или) разбавлением раствора. Первый из этих приемов неэффективен из-за низкой температуры кипения растворителей. В случае же разбавленных растворов возрастает систематическая погрешность, обусловленная вкладом остаточных протонов дейтерированного растворителя (область химических сдвигов 7.7–6.2 м. д. на рис. 1). Решить эту проблему можно различными способами, но каждый из них по-своему непрактичен. Так, методика «подавления сигнала растворителя» усложняет эксперимент, а в случае ЯМР ^1H интегральные интенсивности близко расположенных в спектре линий могут исказиться. Другой

способ — подбор растворителя, сигналы остаточных протонов которого не перекрываются с сигналами изучаемого образца. Например, в работе [11] использовали дейтерированные хлористый метилен CD_2Cl_2 и тетрахлорэтилен $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$. Но CD_2Cl_2 — легколетуч, а $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ — труднодоступен для низкобюджетных лабораторий; также в обоих случаях сигналы остаточных протонов накладываются на линии олефиновых протонов 1,2-звеньев. В ряде работ [1–6, 20] применяли апротонные растворители CCl_4 или CS_2 , но при этом требуется высокая стабилизация резонансных условий. Также можно добавлять в используемый растворитель известное количество «внутреннего количественного стандарта». Однако при этом неизбежны погрешности из-за ошибок при взвешивании и различия скоростей улетаивания добавки и самого растворителя.

Но можно определить вклад остаточных протонов и при обычных условиях регистрации спектров. Речь идет об использовании сигнала, обусловлен-

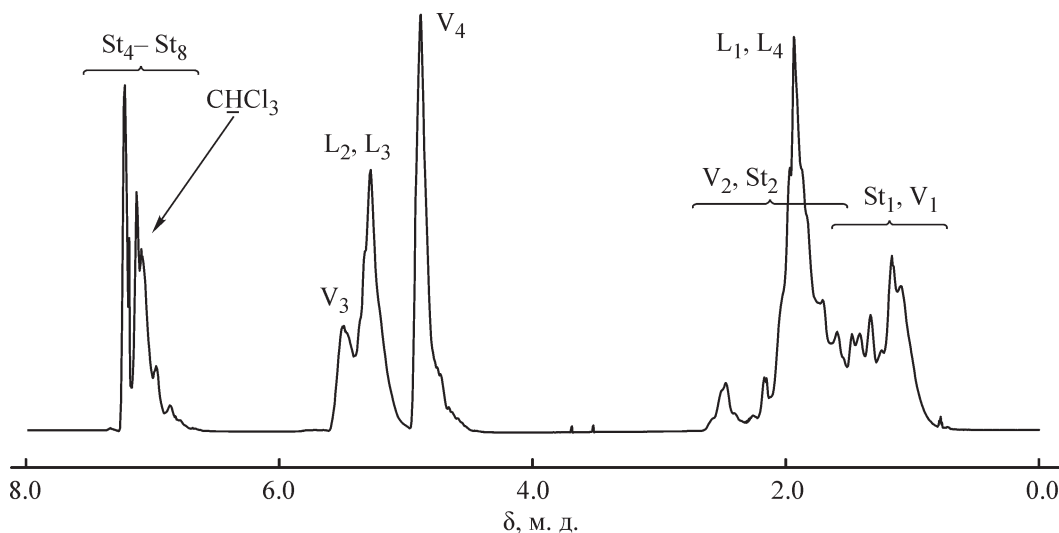


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H каучука ДССК (раствор в CDCl_3 , частота Лармора — 700 МГц).

ного спин-спиновым взаимодействием через одну связь остаточных протонов с ядрами изотопа ^{13}C . Это пара линий (^{13}C -сателлит), отстоящих по обе стороны от сигнала протонов, ближайший «сосед» каждого из которых — ядро изотопа не ^{13}C , но ^{12}C (рис. 2). На рис. 2, 3 хорошо заметны преимущества CDCl_3 перед C_6D_6 . Во-первых, это бóльшая на 50 Гц величина константы спин-спинового взаимодействия. Во-вторых, линии хлороформа уже, что улучшает отношение сигнал/шум. Сигнал бензола уширен спин-спиновым взаимодействием с ядрами дейтерия, при этом каждая линия в сигнале также уширена из-за большей по сравнению с хлороформом вязкости бензола. Вариация рабочей частоты (рис. 3) выявляет еще одно преимущество исполь-

зования ^{13}C -сателлитов. С понижением частоты Лармора разброс резонансов в частотном измерении сужается, в то время как положение ^{13}C -сателлитов относительно сигнала основного изотомера $^{12}\text{C}\text{H}$ остается прежним. Поэтому при низком магнитном поле (рис. 3, б, з) точность определения интегральной интенсивности ^{13}C -сателлита будет выше. Такое преимущество нужно использовать при анализе бутадиен-стирольных сополимеров на спектрометрах ЯМР с низким, уровня 1 Тл, магнитным полем [12–14].

С учетом величин интегральных интенсивностей, указанных в табл. 1, молекулярной массы стирольного и бутадиенового звеньев, изотопного соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ для расчета величины массового содержания стирольных звеньев составим формулу

$$St = 100\% \cdot (S_2 - 182S_1) / (S_2 - 7S_1 + 1.2S_3 + 0.6S_4). \quad (1)$$

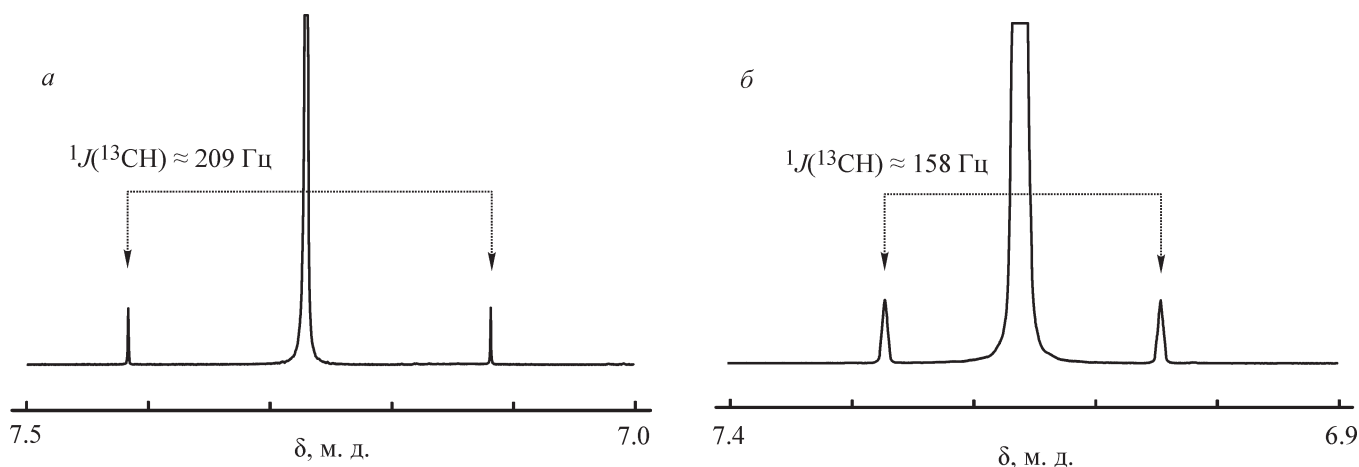


Рис. 2. Сигналы остаточных протонов CDCl_3 (а) и C_6D_6 (б) в спектре ЯМР ^1H (700 МГц).

Формула расчета мольного содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части бутадиен-стирольных сополимеров, согласно отнесениям в табл. 1 и на рис. 1, выглядит следующим образом:

$$V = 100\% \cdot S_4 / (S_3 + 0.5S_4). \quad (2)$$

Содержание 1,4-звеньев вычисляется по условию нормировки $V + L = 100\%$. Для соотношения $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ использовали значение 1.1/98.9. Но в литературе для этой величины приводятся возможные значения в пределах 1.16/98.84–0.96/99.04 [21]. В нашем случае измеряемое в течение нескольких лет по спектру ЯМР ^1H (рис. 2, а) содержание изотопа ^{13}C для молекул с остаточными протонами в CDCl_3 составляло значение $\sim 1.08\%$, что несколько ниже по сравнению с 1.1%. Это можно объяснить влиянием примесей, дающих сигналы в области химических сдвигов ароматических протонов, и высокой динамикой изотопа ^{12}C по сравнению с изотопом ^{13}C при синтезе CDCl_3 . Нетрудно убедиться, что вклад при расчете величины St по формуле (1), обусловленный изменением содержания изотопа ^{13}C на несколько сотых долей процента, пренебрежимо мал.

Возможен и другой алгоритм расчета величин St и V — по сигналам алифатических протонов (рис. 1). Но в этой области спектра на участке 1.5–1.6 м. д. резонируют, в дополнение к другим примесям в дейтерированном растворителе [22], протоны воды, содержащейся в полимере и CDCl_3 . К тому же хорошо известно [23, 24], что при хранении содержание воды и других примесей в дейтерированных растворителях заметно растет. Поэтому при расчете с использованием сигналов алифатических протонов возможна большая погрешность определения St и V .

Рассмотрим аспект правильности измерений. Степень близости к истинному значению ранее [2, 14] пытались определять с помощью эталонов, представляющих собой смеси полистирола, 1,2- и 1,4-полибутадиенов с известным содержанием каждой компоненты. Но такие смеси нельзя признать количественными эталонами даже для блок-сополимеров. Например, влияние терминальных, стыковых и разветвленных структур минимально при достаточно высокой молекулярной массе полимеров в смеси, но в этом случае трудно получить гомогенную смесь. Что касается статистического сополимера, то различия в спектрах с блок-сополимером настолько существенны, что смесь полимеров *a priori* нельзя признать количественным эталоном. Таким образом, очевидна невозможность применения количественных эталонов для проверки правильности измерений. Поэтому

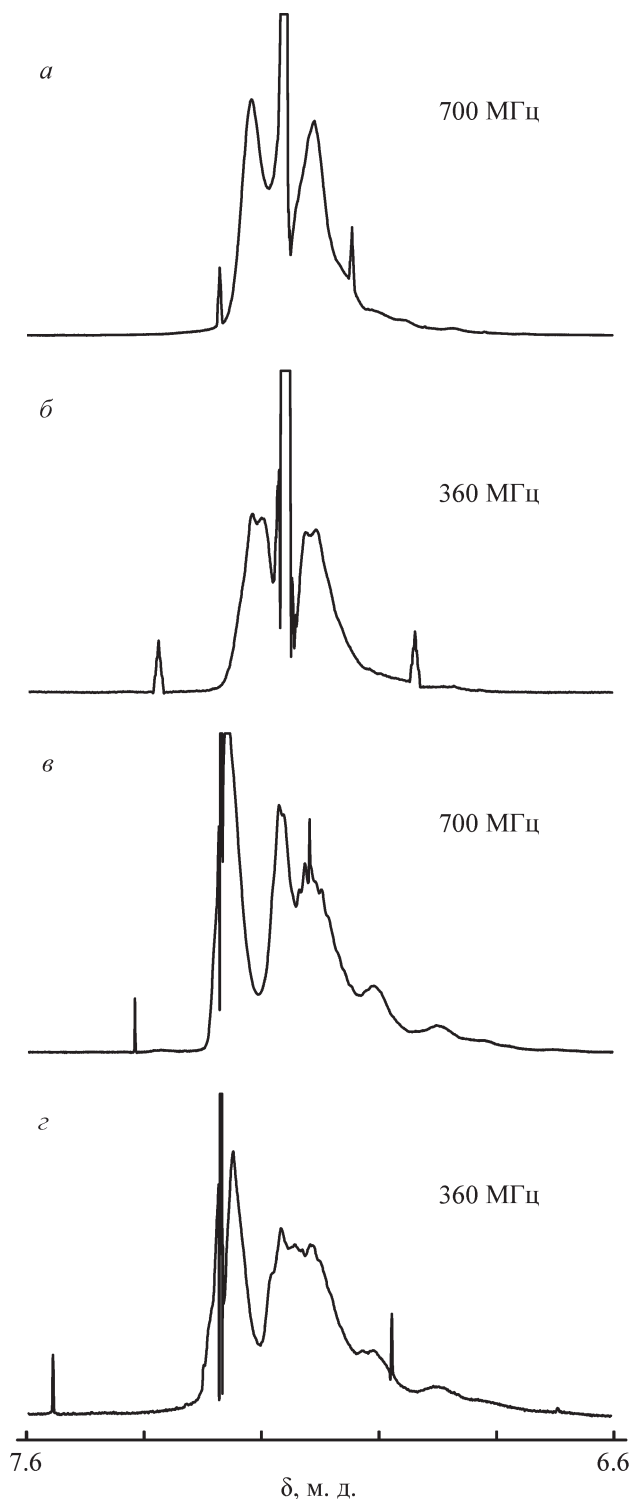


Рис. 3. Участки спектров ЯМР ^1H растворов каучука ДССК в C_6D_6 (а, б) и CDCl_3 (в, з).

в качестве «опорных» значений используем данные ЯМР ^{13}C . Как и в случае полибутадиенов [25], можно показать, что при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров спектроскопия на ядрах ^{13}C эффективнее протонного резонанса. Так, спектр ЯМР ^{13}C зани-

Таблица 1

Границы интегральных интенсивностей участков спектров ЯМР (магнитное поле 16.4 Тл, растворитель — CDCl_3) бутадиен-стирольных сополимеров

Интегральная интенсивность	Химический сдвиг, м.д.	Резонирующее ядро
S_1	7.40–7.43	Протон изомера $^{13}\text{CHCl}_3$ (слабопольный ^{13}C -спутник сигнала остаточных протонов CDCl_3)
S_2	6.20–7.70	Ароматические протоны стирольного звена, протоны изомеров $^{12}\text{CHCl}_3$ и $^{13}\text{CHCl}_3$
S_3	5.05–6.20	Олефиновый протон 1,2-звена и протоны при двойной связи 1,4-звена
S_4	4.00–5.05	Виниленовые протоны 1,2-звена
S_5	144.7–149.0	Ядро четвертичного ^{13}C стирольного звена
S_6	138.0–144.7	Ядро олефинового ^{13}C в 1,2-звене
S_7	126.5–136.0	Ядра ^{13}C стирольного звена в <i>мета</i> - и <i>орто</i> -положениях и ядра ^{13}C при двойной связи 1,4-звена
S_8	123.0–126.5	Ядро ^{13}C стирольного звена в <i>пара</i> -положении
S_9	110.0–118.0	Ядро виниленового ^{13}C в 1,2-звене

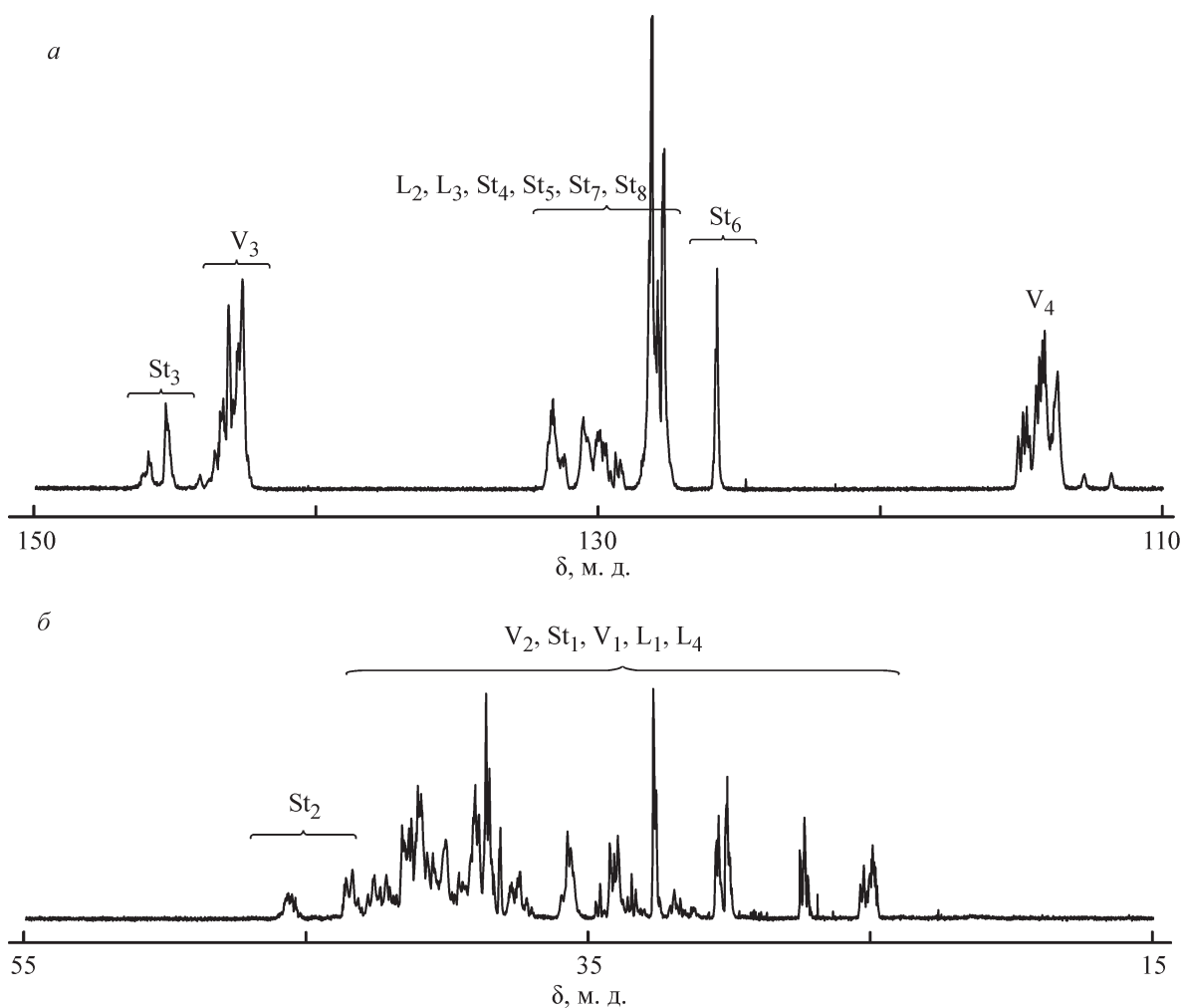


Рис. 4. Участки спектра ЯМР ^{13}C (частота Лармора — 176 МГц) каучука ДССК.

Таблица 2

Содержание стирольных (мас%) и 1,2-бутадиеновых (мол%) мономерных звеньев в бутадиен-стирольных сополимерах по данным спектроскопии ЯМР

Образец	ЯМР ^1H		ЯМР ^{13}C	
	St	V	St	V
ДССК-621	22.6 ± 0.2	61.4 ± 0.2	22.1 ± 0.3	60.3 ± 0.3
SLR-4602	21.8 ± 0.2	62.1 ± 0.2	21.2 ± 0.3	61.8 ± 0.3
ДССК-628	29.9 ± 0.3	60.0 ± 0.3	29.3 ± 0.3	59.8 ± 0.4
HPR-850	28.6 ± 0.3	57.8 ± 0.3	27.7 ± 0.4	57.4 ± 0.4
СКС-30-АРКПН	24.1 ± 0.2	16.2 ± 0.3	24.2 ± 0.3	16.4 ± 0.3
Tufprene-A	42.1 ± 0.5	11.8 ± 0.3	41.8 ± 0.3	11.6 ± 0.3

мает почти 80 м. д. (рис. 4), а ЯМР ^1H — всего 8 м. д. (рис. 1). Частота Лармора для ядер ^{13}C в 4 раза ниже по сравнению с протонами, а ширина линий в обоих случаях практически одинакова. Следовательно, специфичность ЯМР ^{13}C при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров не менее чем в 2–3 раза выше по сравнению с ЯМР ^1H .

Из-за высокой чувствительности магнитного экранирования ядер ^{13}C к локальной структуре макромолекулы область спектра с резонансами алифатических углеродов выглядит как плотный набор линий (рис. 4, б). Но в ненасыщенных фрагментах влияние магнитной анизотропии двойной связи и ароматического кольца превалирует над вкладом кон-

формационных эффектов в магнитное экранирование. В итоге сигналы ядер ^{13}C при двойных связях представлены отдельно расположенными группами линий (рис. 4, а), причем в более широкой области резонансов (~38 м. д.) по сравнению с алифатическими углеродами (~24 м. д.). Поэтому для анализа бутадиен-стирольных сополимеров выбрана слабopольная часть спектра ЯМР ^{13}C (рис. 4, а). Используя значения молекулярных масс стирольных и бутадиеновых звеньев, стехиометрические соотношения для вкладов молекулярных групп в интегральные интенсивности сигналов (табл. 1), получаем формулы расчета величин St и V по данным спектров ЯМР ^{13}C :

$$\text{St} = 100\% \cdot 52(S_5 + S_8) / [27(S_6 + S_7 + S_9) - 2(S_5 + S_8)], \quad (3)$$

$$\text{V} = 100\% \cdot (S_6 + S_9) / (S_6 + S_7 + S_9 - 2S_5 - 2S_8). \quad (4)$$

Анализ полученных результатов (табл. 2) выявил следующие закономерности. Во-первых, в большинстве случаев ЯМР ^1H завышает значения и St, и V по сравнению с ЯМР ^{13}C . Во-вторых, прецизионность ЯМР ^{13}C оказалась не лучше, а в ряде случаев даже хуже ЯМР ^1H . В-третьих, содержание стирольных звеньев не влияет на точность измерений, в то время как при высоких значениях V систематическое расхождение между данными ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C усиливается. И наконец, вопреки факту большей сложности спектров статистических сополимеров, прецизионность ЯМР ^1H выглядит хуже в случае блок-сополимера.

Расхождение результатов ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C обусловлено, по-видимому, разницей в специфичности этих методов в отношении структур, отличных от звеньев макромолекулы. Прежде всего это терминальные и циклические участки, узлы разветвлений и сшивки. Также в продукте полимеризации при-

сутствуют остатки мономеров и олигомеров, влаги, растворителя. И следует учитывать, что исследуемая в ЯМР высокого разрешения проба — это раствор изучаемого вещества в дейтерированном растворителе, который и сам тоже содержит многочисленные примеси [22–24]. Очевидно, все это вносит в случае ЯМР ^{13}C меньший по сравнению с ЯМР ^1H вклад в интегральные интенсивности, используемые в формулах расчета St и V. Худшую прецизионность ЯМР ^{13}C можно объяснить следующими причинами. Во-первых, большая ширина спектра усиливает вклад погрешностей, обусловленных искажениями фазы и (или) базовой линии. Во-вторых, отношение сигнал/шум в ЯМР ^{13}C ниже, чем в ЯМР ^1H , что увеличивает случайную погрешность определения интегральной интенсивности [26]. Усиление расхождений для ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C при высоких значениях V объяснимо с учетом резкого изменения локальной структуры цепи (что сказывается на магнитном экранировании)

при «замене» в сегменте Куна 1,4-звена на 1,2-звено [27]. С ростом V приумножаются варианты структурных сочетаний, что отражается в спектрах расширением областей химических сдвигов и перекрыванием сигналов. По-видимому, это проявляется сильнее в ЯМР ^1H . Аналогичный эффект ожидаем и для стирольных звеньев. Но для изученных бутадиен-стирольных сополимеров вариация величины St не столь велика по сравнению с V , поэтому можно предположить пренебрежимо малое влияние первой из этих величин на фоне влияния второй. Прецизионность определения St для блок-сополимера при использовании ЯМР ^1H могла понизиться из-за чувствительности химического сдвига ароматических протонов к строению блоков стирольных звеньев [1, 3–8]. Распределение блоков по протяженности и варианты сочетаний асимметричных стирольных звеньев обуславливают расширение области химических сдвигов в сильное магнитное поле. В результате сигналы ароматических и олефиновых (1,2-звеньев) протонов (рис. 1) сближаются, что повышает погрешность определения значений интегральной интенсивности.

Эти факты свидетельствуют в пользу ЯМР ^{13}C как метода определения «опорных» значений. Уровень точности измерений в данном случае подтверждают следующие обстоятельства. Для недопущения явления «насыщения» спиновой системы были оценены значения времени спин-решеточной релаксации T_1 , измеренные селективно для ядер в различных структурах при температуре, концентрации раствора и частоте Лармора, близких к условиям съемки наших спектров. Согласно литературным данным [28–36], максимальные значения T_1 соответствуют 3.6 с для ^{13}C и 1.2 с для протонов. Но эти результаты были получены при относительно низких магнитных полях. Однако молекулярная подвижность в изучаемых пробах достаточно высока, что, согласно [37], позволяет избежать заметного роста T_1 при повышении магнитного поля. Указанные максимальные значения T_1 относятся к полибутадиенам с низким содержанием 1,2-звеньев. В изученных нами бутадиен-стирольных сополимерах содержание и стирольных, и 1,2-звеньев высокое (табл. 2). И в данном случае, согласно литературным данным [28–36], следует ожидать еще меньших значений T_1 . Далее учтем, что, как указано в Экспериментальной части, мощность возбуждающих импульсов намного ниже максимальной (30°–40° против 90°). Поэтому установленный промежуток между импульсами в 20 с для ядер ^{13}C и 8 с для протонов вполне достаточен для того, чтобы избежать «насыщения» спиновой системы.

Еще один фактор, подтверждающий уровень точности при съемке спектров ЯМР ^{13}C , — нейтрали-

зация ядерного эффекта Оверхаузера. Некоторые исследователи [30] игнорируют это явление, полагая разброс коэффициентов эффекта Оверхаузера пренебрежимо малым. В нашем случае анализ литературных данных показывает, что это не так. Коэффициенты эффекта Оверхаузера в различных молекулярных группах полибутадиена разбросаны в диапазоне 2.3–3.3 [28], для бутадиен-стирольных сополимеров — в диапазоне 2.3–2.7, а для четвертичного углерода стирольного звена приводится значение 1.3 [38]. Поэтому необходима нейтрализация влияния эффекта Оверхаузера. Для этого подавление спин-спинового взаимодействия в гетероядерном (^{13}C – ^1H) режиме осуществляли только во время регистрации отклика спиновой системы (режим *inverse gated decoupling*, см. Экспериментальную часть). И наконец, соблюдение условий, необходимых при количественных измерениях, можно контролировать по очевидным кратным соотношениям для интегральных интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (табл. 1): $S_5 = S_8$ и $S_6 = S_9$. Для использованных в настоящей работе спектров эти соотношения выполнялись с точностью на уровне 1–2 отн%.

При анализе бутадиен-стирольных сополимеров приходится в дополнение к спектру ЯМР ^1H регистрировать также и спектр ЯМР ^{13}C для определения содержания *цис*- и *транс*-изомеров 1,4-бутадиеновых звеньев [19]. Также следует учитывать перспективы использования спектрометров, оснащенных постоянными магнитами [12–14]. Обладая современным методическим арсеналом ЯМР, эти приборы сравнимы по стоимости с инфракрасными спектрометрами. Очевидно, дальнейший прогресс техники ЯМР позволит сблизить количественный анализ на ядрах ^1H и ^{13}C по критерию цена/точность.

Выводы

При определении структурного состава бутадиен-стирольных сополимеров методом ЯМР ^1H вклад сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя можно рассчитывать по ^{13}C -сателлитам. При этом дополнительных и (или) усложняющих эксперимент усилий не требуется. Предложенный методический прием можно применять также и для других сополимеров стирола, например, с изопреном или акрилонитрилом.

Между результатами ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H при анализе структурного состава бутадиен-стирольных сополимеров наблюдается систематическое расхождение. Ввиду невозможности использования количественных эталонов данные ЯМР ^{13}C как метода с большей спектральной специфичностью следует

воспринимать как опорные значения. Поэтому для высокоточных измерений, например при анализе стандартных образцов бутадиен-стирольных сополимеров для последующей калибровки инфракрасных спектрометров, рекомендуется использовать количественную спектроскопию ЯМР ^{13}C .

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Махиянов Наиль, к.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2520-2499>

Список литературы

- [1] Bovey F. A., Tiers G. V. D., Filipovich G. Polymer NMR spectroscopy. I. The motion and configuration of polymer chains in solution // *J. Polym. Sci.* 1959. V. 38. N 133. P. 73–90.
<https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203813308>
- [2] Senn W. L. Analysis of styrene-butadiene copolymers by NMR spectroscopy // *Anal. Chem. Acta.* 1963. V. 29. N 6. P. 505–509.
[https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)88657-2](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88657-2)
- [3] Mochel V. D. NMR composition analysis of copolymers // *Rubb. Chem. Technol.* 1967. V. 40. N 4. P. 1200–1211. <https://doi.org/10.5254/1.3539131>
- [4] Mochel V. D. Nuclear magnetic resonance-analog computer method for «block styrene» // *Macromolecules.* 1969. V. 2. N 5. P. 537–540.
<https://doi.org/10.1021/ma60011a017>
- [5] Mochel V. D., Johnson B. L. Monomer sequence distribution in butadiene styrene copolymers // *Rubb. Chem. Technol.* 1970. V. 43. N 5. P. 1138–1153.
<https://doi.org/10.5254/1.3547315>
- [6] Mochel V. D., Claxton W. E. Reduction of composite NMR spectra by using an analog computer // *J. Polym. Sci. Part A-1.* 1971. V. 9. N 2. P. 345–362.
<https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090210>
- [7] Sardelis K., Michels H. J., Allen G. Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene // *Polymer.* 1984. V. 25. N 7. P. 1011–1019.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90089-2)
- [8] Kato N., Harada M., Miyagi A. Styrene sequence distribution of styrene-butadiene copolymers // *Analyt. Sci.* 1991. V. 7. Suppl. P. 1605–1608.
https://doi.org/10.2116/analsci.7.Supple_1605
- [9] Sardashti M., Gislason J. J., Lai X., Stewart C. A., O'Donnell D. J. Determination of total styrene in styrene-butadiene block copolymers by process NMR and chemometrics modeling // *Appl. Spectrosc.* 2001. V. 55. N 4. P. 467–471.
<https://doi.org/10.1366/0003702011951984>
- [10] Khoee S., Sorkhii M. Microstructure analysis of brominated styrene-butadiene rubber // *Polym. Eng. Sci.* 2007. V. 47. N 2. P. 87–94.
<https://doi.org/10.1002/pen.20672>
- [11] Ventura A., Chenal T., Bria M., Bonnet F., Zinck P., Ngono-Ravache Y., Balanzat E., Visseaux M. Trans-stereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydride neodymium/magnesium dialkyl catalysts // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. N 12. P. 4130–4140.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.019>
- [12] Singh K., Blumich B. Desktop NMR spectroscopy for quality control of raw rubber // *Macromol. Symp.* 2016. V. 365. N 1. P. 191–193.
<https://doi.org/10.1002/masy.201650001>
- [13] Singh K., Blumich B. Compact low-field NMR spectroscopy and chemometrics: A tool box for quality control of raw rubber // *Polymer.* 2018. V. 141. P. 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.057>
- [14] Chakrapani S. B., Minkler M. J., Beckingham B. S. Low-field ^1H -NMR spectroscopy for compositional analysis of multicomponent polymer systems // *Analyst.* 2019. V. 144. N 5. P. 1679–1686.
<https://doi.org/10.1039/C8AN01810C>
- [15] Katritzky A. R., Weiss D. E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polymers. Part IV. Peak assignment for styrene-butadiene copolymers // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II.* 1975. N 1. P. 21–26.
<https://doi.org/10.1039/P29750000021>
- [16] Segre A. L., Delfini M., Conti F., Boicelli A. N.m.r. studies of butadiene — styrene copolymers // *Polymer.* 1975. V. 16. N 5. P. 338–344.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90028-2](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90028-2)
- [17] Jiao S. K., Chen X. N., Hu L. P., Yan B. Z. Study on the sequence structure of SBR by ^{13}C -NMR method. I. Assignment for unsaturated carbons spectra // *Chin. J. Polym. Sci.* 1990. V. 8. N 1. P. 17–24.
- [18] Walsh N. G., Hardy J. K., Rinaldi P. L. Use of ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy and principal component analysis for automated analysis of styrene/butadiene copolymers // *Appl. Spectrosc.* 1997. V. 51. N 6. P. 889–897.
<https://doi.org/10.1366/0003702971941205>
- [19] Вагизов А. М., Хусаинова Г. Р., Ахметов И. Г., Сахабутдинов А. Г. Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола под действием n-бутиллития в присутствии аминсодержащего модификатора в гексане // *ЖПХ.* 2016. Т. 89. № 1. С. 95–102 [Vagizov A. M., Khusainova G. R., Ahmetov I. G., Sakhabutdinov A. G. Copolymerization of 1,3-butadiene and styrene under the action of n-butyllithium in the presence of an amine-containing modifier in hexane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 1. P. 125–131.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216010201>].
- [20] Орлов А. С., Киселев С. А., Киселева Е. А., Будева А. В., Машуков В. И. Определение состава бу-

- тадиен-стирольных каучуков методом ИК спектроскопии НПВО // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. № 1. С. 51–57 [Orlov A. S., Kiselev S. A., Kiseleva E. A., Budeeva A. V., Mashukov V. I. Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared spectroscopy // J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80. N 1. P. 47–53. <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9719-2>].
- [21] Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Bièvre P., Groning M., Holden N. E., Irrgeher J., Loss R. D., Walczyk Th., Prohaska Th. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. N 3. P. 293–306. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503>
- [22] Fulmer G. R., Miller A. J. M., Sherden N. H., Gottlieb H. E., Nudelman A., Stoltz B. M., Bercaw J. E., Goldberg K. I. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist // Organometallics. 2010. V. 29. N 9. P. 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>
- [23] Hatada K., Kitayama T., Ute K. Application of high-resolution NMR spectroscopy to polymer chemistry // Ann. Rep. NMR Spectrosc. 1993. V. 26. P. 99–210. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(08\)60059-9](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60059-9)
- [24] Kupka T. Complete basis set B3LYP NMR calculations of CDCl₃ solvent's water fine spectral details // Magn. Reson. Chem. 2008. V. 46. N 9. P. 851–858. <https://doi.org/10.1002/mrc.2270>
- [25] Махиянов Н. Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54А. № 2. С. 195–207 [Makhiyanov N. Determination of configurational isomers in polybutadienes by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 2. P. 69–80. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12020071>].
- [26] Giraudeau P. Challenges and perspectives in quantitative NMR // Magn. Reson. Chem. 2017. V. 55. N 1. P. 61–69. <https://doi.org/10.1002/mrc.4475>
- [27] Махиянов Н., Миннигалиев М. М., Аминова Р. М. Химические сдвиги ЯМР ¹³C и локальная структура цис-1,4-полибутадиена: расчет и эксперимент // Высокомолекуляр. соединения. 2016. Т. 58А. № 2. С. 111–120. <https://doi.org/10.7868/S2308112016020140> [Makhiyanov N., Minnegaliev M. M., Aminova R. M. ¹³C NMR chemical shifts and local structure of cis-1,4-polybutadiene: Calculation and experiment // Polym. Sci. Ser. A. 2016. V. 58. N 2. P. 121–129. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1602014029>].
- [28] Ni Sh., Shen L., Yu F., Qian B. Carbon-13 NMR study on molecular motion of 1,2-polybutadiene in solution. 1. Structure dependence of molecular motion // Chin. J. Polym. Sci. 1986. V. 4. N 1. P. 8–16.
- [29] Van der Velden G., Didden C., Veermans T., Beulen J. A new method for the microstructure determination of polybutadiene with cis-1,4, trans-1,4, and vinyl-1,2 units by carbon-13 NMR // Macromolecules. 1987. V. 20. N 6. P. 1252–1256. <https://doi.org/10.1021/ma00172a016>
- [30] Sato H., Takebayashi K., Tanaka Y. Analysis of carbon-13 NMR of polybutadiene by means of low molecular weight model compounds // Macromolecules. 1987. V. 20. N 10. P. 2418–2423. <https://doi.org/10.1021/ma00176a016>
- [31] Mao Sh., Ni Sh., Du Y., Shen L. Entangled network formation in concentrated solutions of 1,2-polybutadiene by ¹³C n.m.r. relaxation study // Polymer. 1995. V. 36. N 17. P. 3409–3411. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)99444-Y](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)99444-Y)
- [32] Krajewski-Bertrand M. A., Laupretre F. ¹³C NMR investigation of the size of the moving units in polybutadienes of various microstructures // Macromolecules. 1996. V. 29. N 23. P. 7616–7618. <https://doi.org/10.1021/ma951824h>
- [33] Lauprêtre F., Monnerie L., Vogl O. ¹³C NMR spectroscopy of head-to-head polystyrene: Molecular motion in solution // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. N 12. P. 981–984. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(78\)90154-4](https://doi.org/10.1016/0014-3057(78)90154-4)
- [34] Gronski W., Murayama N., Mannewitz Cl., Cantow H.-J. Beziehungen zwischen molekularbewegung und kettenstruktur in styrol/butadien-copolymeren durch messungen der ¹³C-spin-gitterrelaxation // Makromol. Chem. 1975. N S19751. P. 485–490. <https://doi.org/10.1002/macp.1975.020011975133>
- [35] Махиянов Н., Садыков Р. Х. Спектры ПМР и внутреннее вращение в цис-1,4-полибутадиене // ЖСХ. 1991. Т. 32. № 6. С. 57–60 [Makhiyanov N., Sadykov R. Kh. PMR spectra and internal rotation in cis-1,4-polybutadiene // J. Struct. Chem. 1992. V. 32. N 6. P. 820–823. <https://doi.org/10.1007/BF00747447>].
- [36] Heatley F., Wood B. Proton relaxation in polystyrene in dilute solution. Application of the selective inversion technique // Polymer. 1979. V. 20. N 12. P. 1512–1514. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90017-X](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90017-X)
- [37] Bovey F. A., Jelinski L. W. The observation of chain motion in macromolecules by carbon-13 and deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 4. P. 571–583. <https://doi.org/10.1021/j100250a006>
- [38] Visintainer J. Determination of the microstructure of acrylonitrile-butadiene and styrene-butadiene copolymers using carbon-13 NMR // Polym. Bull. 1984. V. 11. N 1. P. 63–67. <https://doi.org/10.1007/BF00401716>