

УДК 541.64:543.422.25

МИКРОСТРУКТУРА И ДИНАМИКА ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ ПОЛИПЕНТЕНИЛЕНА ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{13}C

© 1998 г. В. А. Ефимов, Н. А. Буданов, М. Е. Соловьев

Ярославский государственный технический университет
150053 Ярославль, Московский пр., 88

Поступила в редакцию 26.05.97 г.
Принята в печать 24.11.97 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C исследована микроструктура и времена спин-решеточной релаксации образцов полипентенилена с различным содержанием цис-звеньев. Установлена зависимость подвижности ядер углерода от их положения в структурном звене и общего содержания цис-звеньев в полимерной цепи. Подвижность α -метиленовых атомов углерода полипентенилена превышает подвижность аналогичных групп полибутадиена. Группы $\alpha\text{-CH}_2$ в цис-положении имеют более высокую подвижность по сравнению с транс-аналогами.

Исследование молекулярной подвижности полимеров методом релаксометрии ЯМР ^{13}C позволяет оценить взаимосвязь микроструктуры и локальной динамики цепи. Например, в блочном ПБ локальная подвижность метиленовых атомов углерода в 1,4-цис- и 1,4-транс-присоединении по-разному меняется при сшивании [1]. Кроме того, цис- и транс-звенья имеют разную чувствительность к растворителю и температуре [2, 3].

Цель настоящей работы – исследование фрагментарной подвижности атомов углерода метиленовых групп и двойной связи в полипентенилене (ППН) различной микроструктуры и цис-ПБ в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ППН синтезировали путем полимеризации циклопентена под действием каталитических систем WCl_6 -диметилдиаллилсилан-эпихлоргидрин (ППН-I и ППН-II) и WCl_6 -триизобутилалюминий-хлоранил (ППН-III) по методикам [4, 5]. Полимеризацию циклопентена под действием катализатора WCl_6 -триизобутилалюминий-хлоранил проводили в присутствии 0.89 мол. % на мономер смеси изопрена, пиперилена и пентена-1. ПБ синтезировали с использованием каталитической системы TiCl_4 -триизобутилалюминий.

Микроструктуру и времена спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C образцов ППН и цис-ПБ исследовали методом спектрометрии ЯМР ^{13}C . Спектры полимеров записывали для 20%-ных растворов в CDCl_3 на спектрометре “Tesla BS-567A”

с рабочей частотой 25.142 МГц в режиме фурье-преобразования.

Спектр ЯМР ^{13}C ППН (δ , м. д.): $\alpha\text{-CH}_2$ в диаде цис-транс (Ct) 26.82, $\alpha\text{-CH}_2$ в диаде цис-цис (Cc) 26.95, $\beta\text{-CH}_2$ в диаде транс-транс (TT) 29.64, $\beta\text{-CH}_2$ в диаде цис-транс (CT) 29.77, $\beta\text{-CH}_2$ в диаде цис-цис (CC) 29.90, CH_2 в положении цис- (C) 129.96, CH_2 в положении транс- (T) 131.38.

Времена спин-решеточной релаксации T_1 ядер ^{13}C в полимерах измеряли методом инверсии с последующим восстановлением, используя импульсную последовательность $180^\circ - \tau - 90^\circ - T$. Величины τ варьировали от T до 0.1 с, а T выбирали более $5T_1$ для полной релаксации ядер. Значения T_1 рассчитывали на основании зависимости амплитуд индуцированного сигнала после 90° импульса от времени задержки между импульсами по уравнению

$$\ln(A_\tau - A_\infty) = \ln 2A_\infty - \tau/\tau_1,$$

где A_τ – амплитуда индуцированного сигнала после 90° импульса, приложенного в момент τ ; A_∞ – предельное значение A_τ при самом длительном интервале между 180° и 90° импульсами; τ – время задержки импульсов. Значение T_1 определяли методом наименьших квадратов по наклону зависимости $\ln(A_\tau - A_\infty)$ от τ . Относительная погрешность измерения T_1 не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены основные свойства исследованных образцов полимеров. ПБ содержит 95% звеньев 1,4-цис-структурь. Образец ППН-I

Таблица 1. Характеристики образцов полипентенилена

Образец	[η], дл/г	Содержание звеньев в полимерной цепи									
		σ_c	Cc	$(Ct + Tc)$	Tt	r_c	r_t	$r_c r_t$	$\langle n_c \rangle$	$\langle n_t \rangle$	
ПБ	-	0.95	-	-	-	-	-	-	-	-	
ППН-I	1.87	0.96	0.93	0.05	0.02	37.2	0.8	29.8	43.0	1.8	
ППН-II	1.24	0.60	0.41	0.38	0.21	2.16	1.11	2.39	3.2	2.1	
ППН-III	0.93	0.16	0.10	0.12	0.78	1.67	13.0	21.7	2.7	14.0	

Таблица 2. Значение времен (c) спин-решеточной релаксации (T_1) ядер ^{13}C ($T = 35^\circ\text{C}$)

Образец	CH=		$\alpha\text{-CH}_2$				$\beta\text{-CH}_2$		
	<i>транс</i> -	<i>цис</i> -	Cc	Ct	Tt	Tc	Cc	CT	Tt
ПБ	-	2.27	1.92	-	-	-	-	-	-
ППН-I	1.85	1.85	2.35	-	1.30	1.55	2.30	-	-
ППН-II	1.98	2.14	1.73	1.64	0.95	1.27	1.52	1.34	1.42
ППН-III	1.80	1.80	1.54	-	1.11	1.19	-	-	-

представляет собой полимер с преимущественным содержанием *цис*-звеньев, образец II – смешанной структуры, образец III обладает преимущественным содержанием *цис*-звеньев. Следует отметить, что образцы ППН-I и ППН-III характеризуются блочным распределением *цис*-*транс*-звеньев ($r_c r_t > 20$), в то время как распределение звеньев в образце II приближается к статистическому ($r_c r_t \approx 2$).

Времена спин-решеточной релаксации ядер ^{13}C исследованных образцов представлены в табл. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что T_1 атомов углерода при двойных связях ППН смешанной структуры выше T_1 этих же атомов в полимере, имеющем преимущественно *цис*- или *транс*-структурную. При этом T_1 атомов углерода при двойных связях одинаковой структуры в ППН I несколько выше T_1 образца III.

Более подробный анализ данных табл. 2 позволяет сделать вывод о существовании влияния структуры двойных связей на время релаксации ядер углерода в группах $\alpha\text{-CH}_2$. Указанное влияние распадается на три составляющие: влияние собственной двойной связи, соседней двойной связи и влияние более далекого окружения. В общем случае T_1 ядер углерода в группах, находящихся рядом с двойными связями *цис*-структурой (группа $\alpha\text{-CH}_2$ -*цис*), выше, чем у атомов углерода, находящихся у *транс*-двойных связей (группа $\alpha\text{-CH}_2$ -*транс*). Кроме того, времена релаксации

ядер атомов углерода этих групп больше, если соседняя двойная связь имеет *цис*-структуру. И наконец, для звеньев Tc и Cc наблюдается корреляция между T_1 ядер атомов углерода групп $\alpha\text{-CH}_2$ и длиной *цис*-блоков ($\langle n_c \rangle$, табл. 1).

Более высокая подвижность атомов углерода групп $\alpha\text{-CH}_2$ -*цис* наблюдалась также и для блочного ПБ [1]. Интересным в данном случае является факт взаимного влияния на подвижность атомов углерода соседних звеньев. Это свидетельствует о том, что движения атомов углерода в них достаточно сильно коррелированы, что также подтверждается при анализе времен релаксации ядер углерода групп $\alpha\text{-CH}_2$ в звеньях Tt структуры. Для условно статистического распределения *транс*-звеньев (образец I, $r_t < 1$) T_1 больше, чем для образцов с блочным распределением (образцы II и III, $r_t > 1$). При этом в последнем случае наблюдается та же закономерность, что и для диад Cc , с той лишь разницей, что влияние *транс*-звеньев на подвижность обратно по знаку: чем длиннее блок, тем меньше T_1 .

Характер зависимостей времен релаксации атомов углерода групп $\beta\text{-CH}_2$ от структуры звена в целом согласуется с аналогичными зависимостями времен релаксации ядер углерода групп $\alpha\text{-CH}_2$. Некоторая разница состоит в том, что, поскольку группа $\beta\text{-CH}_2$ более удалена от двойной связи,

Таблица 3. Эффективные энергии активации времен спин-решеточной релаксации

Образец	Энергия активации, кДж/моль						
	CH=		α -CH ₂			β -CH ₂	
	<i>цис</i> -	C _c	T _t	T _c	C _c	C _T	T _t
ПБ	11.5 ± 0.1	11.7 ± 0.8	—	—	—	—	—
ППН-І	11.2 ± 0.1	11.6 ± 0.1	—	—	—	—	—
ППН-ІІ	10.5 ± 0.2	11.6 ± 0.1	10.8 ± 0.2	9.1 ± 0.5	10.6 ± 0.1	10.3 ± 0.2	9.5 ± 0.5

влияние конфигурации двойной связи как бы усредняется: для *цис*-конфигурации углероды групп β -CH₂ имеют несколько меньшую подвижность, чем групп α -CH₂, а для *транс*-конфигурации – наоборот, несколько большую.

Сравнение времен релаксации CH₂-групп ПБ и ППН свидетельствует о том, что переход от полимерной цепи, мономерное звено которой содержит две группы CH₂, к полимерной цепи, содержащей последовательность (CH₂)₃, приводит к некоторым эффектам, увеличивающим общую гибкость полимерной цепи. Во-первых, указанный переход вызывает увеличение времени релаксации групп CH₂, причем для диад одной и той же структуры времена релаксации как α -CH₂-групп, так и β -CH₂-групп ППН превышают времена релаксации атомов углерода CH₂ групп ПБ. Во-вторых, поскольку подвижность группы CH₂ существенно превышает подвижность двойной связи (при близких временах релаксации группа CH₂ содержит в 2 раза большее число протонов и, следовательно, ее время корреляции в ~2 раза меньше), относительное увеличение более подвижных групп в цепи вызывает увеличение ее гибкости. Наконец, в-третьих, сам факт появления группы β -CH₂ приводит к увеличению числа степеней свободы мономерного звена и соответственно к увеличению его гибкости.

Полученные с помощью метода спектроскопии ЯМР ¹³C данные о зависимости гибкости полимерной цепи линейных полимеров от длины метиленовой последовательности позволяют понять причину различий реологических свойств указанных полимеров [6, 7]: ППН характеризуется значительно более низкими значениями критических ММ, чем ПБ. Это указывает на более высокую гибкость полимерной цепи, содержащей метиленовую последовательность (CH₂)₃, чем последовательность (CH₂)₂. Последнее полностью согласуется с представленными в настоящей работе данными.

В табл. 3 приведены результаты исследования температурной зависимости времен релаксации исследуемых полимеров. Энергия активации времен спин-решеточной релаксации ППН несколько ниже энергии активации ПБ. Особенно это заметно для ППН смешанной структуры. По-видимому, данный факт связан с тем, что энергия активации времен релаксации атомов углерода ППН в звеньях *транс*-конфигурации несколько ниже, чем в звеньях *цис*-конфигурации. Более низкая энергия активации времен релаксации в *транс*-звеньях наблюдалась также и для блочного ПБ [3]. В блочном состоянии энергия активации соответствующих времен релаксации приблизительно в 2 раза выше, чем в растворе, и разница между *цис*- и *транс*-конфигурацией более заметна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басаев А.Р., Буданов Н.А., Соловьев М.Е., Шапиро Ю.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 8. С. 570.
2. Буданов Н.А., Басаев А.Р., Соловьев М.Е., Шапиро Ю.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 510.
3. Соловьев М.Е., Буданов Н.А., Басаев А.Р., Привалов А.Н., Шапиро Ю.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 12. С. 938.
4. Пакуро Н.И., Маковецкий К.Л., Гантмахер А.Р., Долгоплоск Б.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 3. С. 509.
5. Ефимов В.А., Туро́в Б.С., Шилов А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1927.
6. Ефимов В.А., Туро́в Б.С., Коршунов А.М., Ребизова И.Г., Ефимова Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 3. С. 478.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 11. С. 2522.

A Study of Microstructure and Dynamics of Polypentenylene Polymer Chain by ^{13}C NMR Spectroscopy

V. A. Efimov, N. A. Budanov, and M. E. Solov'ev

*Yaroslavl State Technical University,
Moskovskii pr. 88, Yaroslavl, 150053 Russia*

Abstract—Microstructure and spin-lattice relaxation times of polypentenylenes with different amounts of *cis*-units were studied by ^{13}C NMR spectroscopy. It was found that the mobility of carbon nuclei depends on their position in the structural unit and the total amount of *cis*-units in the polymer chain. The mobility of α -methylene carbon atoms of polypentenylene is higher than that of the analogous groups of polybutadiene. $\alpha\text{-CH}_2$ groups in *cis*-configuration show higher mobility than their *trans*-analogs.