

УДК 541.64:543.422.25

СТРОЕНИЕ ФРАГМЕНТОВ ЦЕПИ ПОЛИПИПЕРИЛЕНА ПО СПЕКТРАМ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

© 2006 г. В. А. Розенцвет*, А. С. Хачатуров**, В. П. Иванова**

*Институт экологии Волжского бассейна РАН,
445003 Тольятти, ул. Комзина, 10

**Федеральное государственное унитарное предприятие
“Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. С.В. Лебедева”,
198035 Санкт-Петербург, Гапсальская ул., 1

Поступила в редакцию 31.08.2005 г.
Принята в печать 17.01.2006 г.

Методом спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения (125 МГц) была изучена микроструктура стереорегулярных 1,4-транс- и 1,4-цис-полипипериленов, а также полимеров, полученных из транс- и цис-изомеров пиперилена катионной полимеризацией с использованием TiCl_4 . Полипиперилен, синтезированный катионной полимеризацией цис-изомера, проявляет более разнообразную морфологию макромолекулярной цепи, т.е. имеет более высокое содержание 1,2-цис-звеньев, а также сочетаний 1,4-транс-звеньев нерегулярного присоединения. Показано, что спектры ЯМР ^{13}C дают наиболее полную и независимую информацию о деталях строения макромолекулярной цепи пиперилена.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов эффективного использования крупнотоннажного побочного продукта нефтехимии – пиперилена (пентадиена-1,3), является его катализическая полимеризация с получением полимеров разнообразной структуры. Для прогнозирования свойств полученного полимера немаловажно количественное определение его микроструктуры. Сложность этой задачи состоит в том, что полипиперилен может иметь как минимум пять структурных элементов цепи, образуемых при полимеризации асимметричных мономеров: 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2-цис-, 1,2-транс- и 3,4-звенья, а также их сочетание.

Для выявления микроструктуры полипиперилена до настоящего времени используют комбинацию спектроскопических методов анализа. С помощью ИК-спектроскопии устанавливают содержание 3,4-звеньев (по полосе 910 см^{-1}), 1,2-цис- и 1,4-цис-звеньев (по полосам поглощения 727 и 740 см^{-1}) и суммарное количество 1,4-транс- и 1,2-транс-звеньев (по полосе 965 см^{-1}) [1, 2]. О раздельном присутствии 1,4-транс- и

1,2-транс-звеньев судят по спектрам ЯМР ^1H или ЯМР ^{13}C [3–5].

Однако приведенные в работах [3, 6, 7] значения мольных коэффициентов экстинкции имеют существенный разброс. Кроме того, в ИК-спектрах полоса поглощения 910 см^{-1} (группа $=\text{CH}_2$), по которой, как правило, судят о наличии 3,4-звеньев, может принадлежать также другим фрагментам макромолекулы, например, концевым [8].

В настоящей работе показано, что спектроскопия ЯМР ^{13}C высокого разрешения может не только дать наиболее полную и независимую информацию об особенностях строения структурных фрагментов полипиперилена, включая диадные сочетания звеньев, но и значительно повысить надежность определения их содержания в цепи макромолекулы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стереорегулярный 1,4-транс-полипиперилен А синтезирован из транс-изомера пиперилена в растворе толуола на каталитической системе $\text{VOCl}_3\text{--TiCl}_4\text{--Al}(i\text{-C}_4\text{H}_9)_3$. Триизобутилалюминий подавали на смесь VOCl_3 и TiCl_4 в две порции с промежуточной термообработкой. Мольное соотношение компонентов катализатора

E-mail: a.s.khachaturov@rambler.ru (Хачатуров Александр Сергеевич); rozentsvei@front.ru (Розенцвет Виктор Александрович).

Микроструктура образцов А–Г полипиперилена, рассчитанная по интенсивностям линий поглощения ЯМР ^{13}C метильных и олефиновых (отмечено звездочкой) углеродов

Фрагмент цепи	Содержание фрагмента в цепи, мол. %			
	А	Б	В	Г
1,2-цик-	0.2	3.4	2.1	13.0
1,2-транс-	7.1	18.3	26.7	9.5
1,4-цик-	0.6	46.0	0	0
1,4-транс- ("голова-хвост")	92.1	23.4	54.8	49.4
1,4-4,1-транс- ("хвост-хвост")-рациемический	0	0	4.2	12.8
1,4-4,1-транс- ("хвост-хвост")-мезо-	0	0	4.1	11.9
1,4-транс (1,2)	0	8.9	8.1	3.4
3,4-звено	0	0	0	Следы
=CH ₂ (*)	0	0	0.43	3.9

VOCl₃: TiCl₄ = 2 : 1, Al(*i*-C₄H₉)₃: VOCl₃ = 5 : 1. Условия полимеризации: 80°C, 3 ч, [VOCl₃] = 5 × 10⁻³ моль/л, [C₅H₈] = 2 моль/л. Среднечисленную молекулярную массу (M_n) полученного полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии; она составляет 2.2 × 10⁴.

Полипиперилен Б, содержащий преимущественно 1,4-цик-звенья, синтезирован из транс-изомера пиперилена в растворе толуола на неодимовой каталитической системе NdCl₃ · 3(*n*-C₄H₉)₃PO₄–Al(*i*-C₄H₉)₃. Мольное соотношение компонентов катализатора: Al(*i*-C₄H₉)₃: NdCl₃ · 3(*n*-C₄H₉)₃PO₄ = 25 : 1. Условия полимеризации: 25°C, 24 ч, [NdCl₃] = 5 × 10⁻³ моль/л, [C₅H₈] = 2 моль/л. M_n = 2.6 × 10⁴.

Полипиперилен В получали катионной полимеризацией транс-изомера пиперилена в толуоле на каталитической системе TiCl₄–H₂O. Соотношение транс-изомера к цис-изомеру в исходном пиперилене равнялось 9 : 1. Условия полимеризации: –40°C, 2 ч, [TiCl₄] = 2.5 × 10⁻² моль/л [H₂O] = 0.8 × 10⁻² моль/л [C₅H₈] = 8.5 моль/л. M_n = 4.3 × 10³.

Полипиперилен Г получали катионной полимеризацией цис-изомера пиперилена в толуоле на каталитической системе TiCl₄–H₂O. Соотношение цис-изомера к транс-изомеру в исходном пиперилене равнялось 95 : 5. Условия полимеризации: –40°C, 2 ч, [TiCl₄] = 2.5 × 10⁻² моль/л, [H₂O] = 0.8 × 10⁻², моль/л, [C₅H₈] = 8.5 моль/л. M_n = 1.8 × 10³.

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения "Bruker AM-500" с рабочими частотами 500 и 125 МГц для резонансов протонов и ядер углерода-13 соответственно.

Образцы готовились в виде 6–10%-ных растворов в CDCl₃ или C₆D₆ в ампулах диаметром 5 мм. Съемку спектров вели при комнатной температуре с числом накоплений сигнала 4000–6000, задержкой между импульсами 8–12 с и последующим преобразованием Фурье. Объем памяти компьютера для протонных спектров составлял 16 К, для углеродных – 32 К. Для локализации положения накладывающихся компонент ЯМР-сигналов дополнительно применяли математическую обработку спектров.

Отнесение линий ЯМР и их компонент в спектрах образцов полипиперилена проводили по литературным данным [9, 10], спектрам модельных образцов А и Б полимера, рассчитывая положения сигналов с использованием параметров системы аддитивных инкрементов замещения, а также по спектрам ЯМР углерода, снятым в режимах DEPT-135° и двумерной гомоядерной корреляционной ЯМР-спектроскопии (COSY).

Спектры ЯМР ^{13}C образцов полипиперилена А, Б, В и Г приведены на рис. 1.

Количественные данные о микроструктуре всех образцов полипиперилена, полученные из спектров ЯМР, представлены в таблице.

Для минимизации влияния эффекта Оверхаузера на соотношение интенсивностей сигналов ЯМР ^{13}C ряд спектров получен в режиме обращенного подавления.

ИК-спектры полипиперилена снимали на спектрометре "Perkin-Elmer" (модель G-983), от-

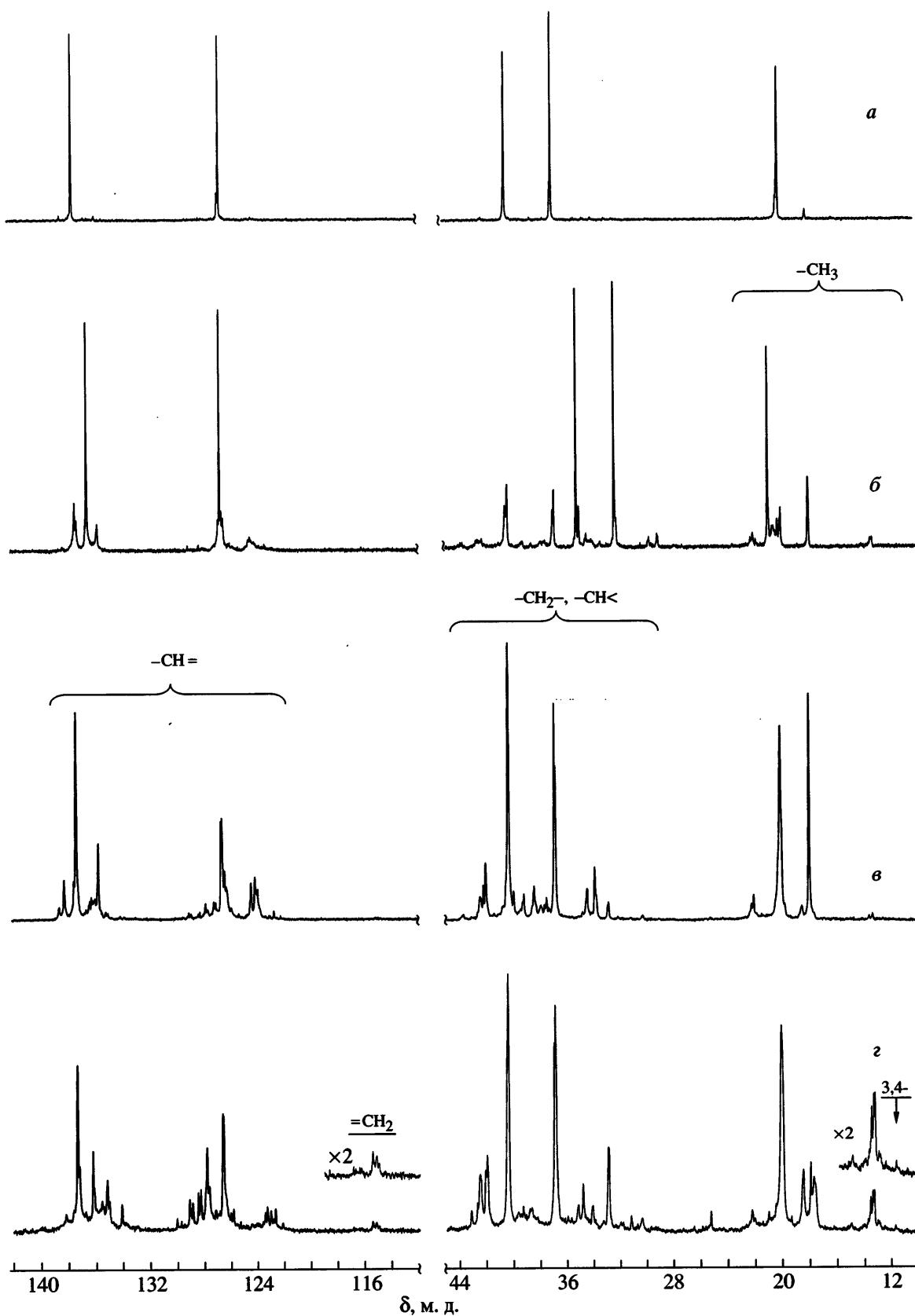


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C стереорегулярного 1,4-*транс*-полипиперилена А (а), полипиперилена с преимущественно 1,4-*цис*-структурой Б (б), и полимеров В и Г, полученных катионной полимеризацией *транс*-пиперилена (в) и *цис*-пиперилена (г).

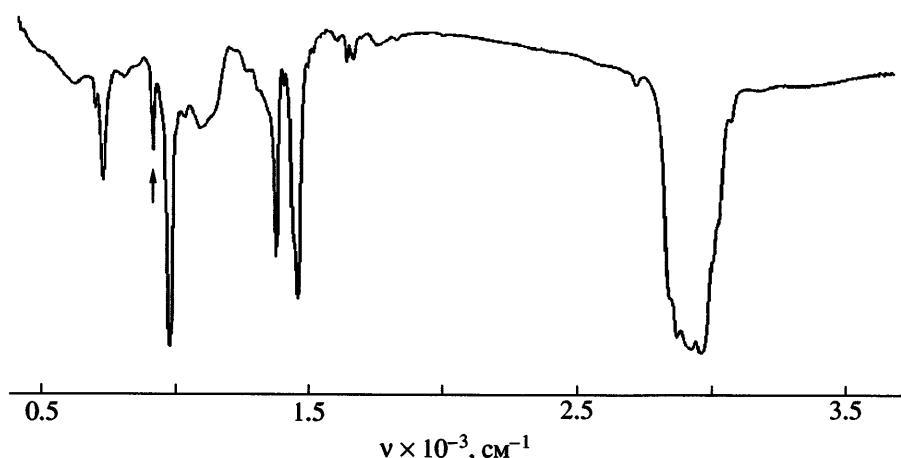


Рис. 2. ИК-спектр образца Г полипиперилена. Стрелкой указана полоса 910 cm^{-1} .

несение линий проводили как в работах [2, 3]. ИК-спектр образца Г представлен на рис. 2.

мезо- и рацемическим диадам 1,4-*цис*-звеньев регулярного присоединения [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модельные образцы полипиперилена

На спектре ЯМР ^{13}C полимера А (рис. 1, спектр *а*) доминируют пять сигналов 1,4-*транс*-звеньев: 20.0 м.д. (C_5), 36.8 м.д. (C_1), 40.3 м.д. (C_4), 126.5 м.д. (C_2) и 137.3 м.д. (C_3), которые обозначены согласно нумерации атомов углерода в молекуле пиперилена ($\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3=\text{C}_4-\text{C}_5$). Кроме основных сигналов, в области спектра 10–24 м.д. присутствуют три слабые линии, относящиеся к метильным углеродам 1,2-*цис*-звеньев (13.3 м.д.), 1,2-*транс*-звеньев (17.9 м.д.) и 1,4-*цис*-звеньев (20.9 м.д.).

В спектре образца полипиперилена Б (рис. 1, спектр *б*) пять сильных сигналов соответствуют углеродам 1,4-*цис*-звена полимера: 20.9 м.д. (C_5), 32.3 м.д. (C_4), 35.1 м.д. (C_1), 126.6 м.д. (C_2) и 136.4 м.д. (C_3). Судя по присутствию в спектре более слабых линий метильных углеродов, образец содержит также небольшое количество следующих структур: 1,2-*цис*-звеньев (~13.3 м.д.), 1,2-*транс*-звеньев (17.9 м.д.) и диад звеньев 1,4- и 1,2-присоединений (22.0 м.д.) [9]. В области спектра ~20 м.д. наблюдается сложная полоса поглощения. Линии с хим. сдвигами 20.0 и 20.2 м.д. можно отнести к мезо- и рацемическим диадам 1,4-*транс*-звеньев регулярного присоединения (“голова-хвост”) [10]. Сигналы с хим. сдвигами 20.5 и 20.9 м.д. следует относить соответственно к

Полипиперилен, синтезированный катионной полимеризацией

В метильной области ЯМР ^{13}C спектра (рис. 1, спектр *в*) полимера В, наряду с интенсивным сигналом 1,4-*транс*-звеньев регулярного присоединения (20.0 м.д.) имеются пики с хим. сдвигами 17.6 м.д. (на высокопольном плече сигнала углерода C_5 1,2-*транс*-звеньев) и 18.5 м.д. Они отвечают метильным углеродам в диадах 1,4-*транс*-звеньев инверсного присоединения типа 1,4-4,1 (“хвост-хвост”) для мезо- и рацемической конфигураций [11, 12]. О наличии диад инверсного присоединения по типу 4,1-1,4 (“голова-голова”) свидетельствует линия C_1 при 32.9 м.д. Кроме этих структур по метильной части спектра в образце В определяются 1,2-*транс*-звенья (интенсивный сигнал 17.9 м.д.), небольшое количество 1,2-*цис*-звеньев (линия ~13.3 м.д.), а также 1,4-звенья, связанные с 1,2-звеньями (22.0 м.д.). Структурные фрагменты с 1,4-*цис*-звеньями в образце не выявлены, так как в спектре отсутствуют характерные сигналы углерода, наблюдавшиеся в полимере Б.

Образец Г, полученный катионной полимеризацией *цис*-пиперилена, отличается наиболее сложным спектром ЯМР ^{13}C (рис. 1, спектр *г*), по сравнению со спектрами других полимеров. Это определенно указывает на большее разнообразие морфологии его макромолекулярной цепи.

В метильной части спектра этого образца, как и в спектре полимера В, наряду с сигналом, отвечающим регулярному строению 1,4-*транс*-звеньев (20.0 м.д.), присутствуют линии, соответствующие инверсному присоединению звеньев по типу "хвост-хвост" (17.6 и 18.5 м.д.). В образце Г содержится также значительно больше, чем в полимере В, структур с инверсной последовательностью 1,4-звеньев по типу "голова-голова". Это подтверждается относительным увеличением интенсивности сигнала метиленового углерода (32.9 м.д.). Кроме того, спектры показывают, что полимер содержит заметные количества 1,2-*цикло*-структур (~13.3 м.д.), 1,2-*транс*-звеньев (17.9 м.д.) и диады 1,4 звено-звено 1,2-присоединения (22.0 м.д.).

Известно, что ненасыщенность полидиенов, получаемых катионной полимеризацией, обычно несколько ниже теоретической величины вследствие протекания в процессе роста цепи вторичных реакций – разветвления и циклизации [13, 14], приводящих к обогащению макромолекул предельными фрагментами. В образцах В и Г общая ненасыщенность полимера, измеренная по спектрам ЯМР ^1H , составляла 89 и 86% соответственно. В спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 1) данных образцов в диапазоне 114.8–115.5 м.д. уверенно регистрируются линии винильных углеродов группы $=\text{CH}_2$. Сопоставление интенсивности этих линий спектра, снятого в режиме обращенного подавления, нивелирующего эффект Оверхаузера, с общей площадью полос олефиновых углеродов дает их содержание ~3.9 мол. %. При определении доли указанных винильных углеродов по отношению к предельной части спектра ЯМР ^{13}C образца получается значение 3.3%. Различие этих величин вполне коррелирует с вышеупомянутыми данными протонных спектров ЯМР о потере ненасыщенности полимера.

Оценка положения сигналов метильных углеродов 3,4-звеньев на спектре ЯМР ^{13}C с использованием параметров системы аддитивных инкрементов замещения показала, что эти сигналы могут располагаться в довольно широком диапазоне спектра (8–13 м.д. в зависимости от окружения).

Однако с помощью двумерной гомоядерной корреляционной ЯМР спектроскопии было показано практически полное (в пределах точности измерения) отсутствие в указанном диапазоне

сигналов метильных групп, связанных с метиновыми углеродами 3,4-звена.

В спектре ЯМР ^{13}C образца Г регистрируется лишь очень слабый пик при 11.7 м.д. с относительной интенсивностью, отвечающей содержанию 0.2 мол. %, который может принадлежать метильному углероду 3,4-звена [9].

В результате, сравнение удельных площадей сигналов ЯМР метильных углеродов, относимых к 3,4-звеньям, и винильных углеродов групп $=\text{CH}_2$ (0.2 и ~3.9 мол. %, таблица) позволяет утверждать, что набор линий углерода в области 114.8–115.5 м.д. в спектре образца Г принадлежит в основном концевым винильным углеродам полимерной цепи и лишь в незначительной части – фрагментам, содержащим 3,4-структуры. Это согласуется с низкой ММ полимера ($M_n = 1.8 \times 10^3$) и представлениями [8] о протекании реакций передачи цепи в процессе синтеза образца.

Из сказанного следует, что полоса поглощения 910 cm^{-1} в ИК-спектре низкомолекулярного полипиперилена Г, полученного катионной полимеризацией (рис. 2), не является в данном случае характеристической для 3,4-звеньев, и значение ~4 мол. %, полученное из ИК-спектра, отражает суммарное содержание всех возможных фрагментов, имеющих в своем составе группу $=\text{CH}_2$.

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что спектроскопия ЯМР ^{13}C высокого разрешения предоставляет надежные и подробные сведения о сложной микроструктуре полипиперилена. Наряду с определением содержания в макромолекуле основных пяти структур спектры ЯМР ^{13}C позволяют, не прибегая к другим методам анализа, оценить присутствие как фрагментов с нерегулярным присоединением 1,4-звеньев, так и некоторых диадных сочетаний звеньев, включая мезо- и рацемические стереоконфигурации, а в случае низкомолекулярного полимера возможна также регистрация концевых групп.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Панасенко А.А., Одноков В.Н., Монаков Ю.Б., Халилов Л.М., Безгина А.С., Игнатюк В.К., Рафиков С.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1977. Т. 19. № 9. С. 656.

2. Peng J.X., Nguyen H.A., Macedo A., Cheradame H. // Europ. Polym. J. 1994. V. 30. № 1. P. 69.
3. Beebe D.H., Gordon C.E., Throckmorton M.C., Hanlon T.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1978. V. 16. P. 2285.
4. Delfour M., Bennevault-Celton V., Cheradame H. // Macromolecules, 2003. V. 36. № 4. P. 991.
5. Aubert P., Sledz J., Schue F., Prud'homme J. // Europ. Polym. J. 1980. V. 16. P. 361.
6. Hampton R.R. // Anal. Chem. 1949. V. 21. № 8. P. 923.
7. Natta G., Porri L., Valenti S. // Makromol. Chem. 1963. V. 67. P. 225.
8. Егоричева С.А., Розенцвейт В.А., Пантух Б.И., Эскрина М.В., Хачатуров А.С., Лифшиц Р.М. // Производство СК, шин и РТИ. 1985. № 11. С. 7.
9. Aubert P., Sledz J., Schue F. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1981. V. 19. № 4. P. 955.
10. Zetta L., Gatti G., Audisio G. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 4. P. 763.
11. Priola A., Corno C., Cesca S. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 475.
12. Elgert K.F., Ritter W. // Makromol. Chem. 1976. V. 177. № 7. P. 2021.
13. Денисова Т.Т., Лишинец И.А., Герштейн Е.Р. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 4. С. 880.
14. Duchemin F., Bennevault-Celton V., Cheradame H. // Macromolecules. 1998. V. 31. № 22. P. 7627.

Structure of Polypiperylene Chain Segments According to High-Resolution ^{13}C NMR Spectra

V. A. Rozentsvet^a, A. S. Khachaturov^b, and V. P. Ivanova^b

^a Volga Basin Ecology Institute, Russian Academy of Science,
ul. Komzina 10, Tolyatti, 445003 Russia

^b Lebedev Research Institute of Synthetic Rubber,
Gapsal'skaya ul. 1, St. Petersburg, 198035 Russia

Abstract—The microstructure of stereoregular 1,4-*trans*- and 1,4-*cis*-polypiperylenes, as well as polymers prepared from the *trans*- and *cis*-piperylene isomers by cationic polymerization in the presence of TiCl_4 , was studied by high-resolution ^{13}C NMR spectroscopy. Polypiperylene synthesized by the cationic polymerization of the *cis*-isomer had a more diversified morphology of the macromolecular chain; i.e., had higher relative amounts of 1,2-*cis*-units and combinations of irregular-addition 1,4-*trans*-units. It was shown that ^{13}C NMR spectra give the most comprehensive and independent information on the details of structure of the piperylene macromolecular chain.