

Структурная характеристика низкомолекулярного полибутадиена, синтезированного под действием катионной иницирующей системы

В. А. Розенцвет,^{a*} Н. А. Саблина,^a Д. М. Ульянова,^a П. М. Толстой^b

^aИнститут экологии Волжского бассейна Российской академии наук — филиал Самарского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Российская Федерация, 445003 Тольятти, ул. Комзина, 10.

Факс: (848) 248 9504. E-mail: rozentsvet@mail.ru

^bСанкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034 Санкт-Петербург, Университетская наб., 7—9.

Факс: (812) 328 2000

С использованием методов одномерной спектроскопии ЯМР (^{13}C , ^{13}C с T_2 -фильтром и ^{13}C DEPT-135°) и двумерной спектроскопии ЯМР ^1H — ^{13}C (HSQC и HMBSC) исследована микроструктура полимерной цепи низкомолекулярных полибутадиенов, синтезированных под действием катионных иницирующих систем. Показано, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи состоит из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения. Впервые идентифицировано строение начальных звеньев полимеров, представляющих собой диметилпропановые фрагменты инициатора (2-хлор-2-метилбутана), связанные с 1,4-*транс*- или 1,2-звеньями полибутадиена. Установлено строение двух типов концевых хлорсодержащих звеньев с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой. Разработаны методы расчета содержания начальных и концевых звеньев, ненасыщенности и функциональности макромолекул полибутадиена по терминальным звеньям.

Ключевые слова: катионная полимеризация, структура полимерной цепи, низкомолекулярный полибутадиен, терминальные звенья макромолекул.

Низкомолекулярные полимеры сопряженных диенов (например, бутадиена или изопрена) широко используются в промышленности в качестве пластификаторов резиновых смесей, компонентов лакокрасочных, герметизирующих и антикоррозионных полимерных композиций^{1–4}. В настоящее время при производстве таких полимеров используются методы радикальной, анионной или стереоспецифической полимеризации^{5,6}. Недостатками этих методов являются невысокая скорость процесса, сложная технология производства, связанная с применением специальных способов регулирования молекулярных характеристик полимера, а также высокая стоимость инициаторов и каталитических систем^{1–5}. Для получения низкомолекулярных полимеров могут быть также использованы методы катионной полимеризации 1,3-диенов^{5–11}. Например, в наших недавних работах^{12–15} были предложены эффективные методы получения низкомолекулярных полимеров бутадиена (НМПБ) с использованием катионных иници-

рующих систем на основе TiCl_4 или алюминий-органических соединений. Преимуществами метода катионной полимеризации бутадиена являются относительно низкая стоимость иницирующих систем, высокая скорость процесса и простота регулирования молекулярных характеристик полимера. Синтезированные «катионные» низкомолекулярные полибутадиены являются перспективными компонентами лакокрасочных и кровельных композиций^{13,15}.

В нашей работе¹⁵ был описан эффективный способ получения НМПБ с использованием катионных иницирующих систем, состоящих из кислот Льюиса в сочетании с третичными алифатическими алкилгалогенидами. Так, катионная полимеризация бутадиена под действием иницирующей системы диэтилалюминийхлорид (AlEt_2Cl) — 2-хлор-2-метилбутан (ХМБ) протекает с высокой скоростью и выходом полностью растворимого низкомолекулярного полибутадиена. Однако в работе¹⁵ отсутствуют сведения о строении макромолекулярной цепи и тер-

минальных звеньев синтезированного НМПБ. Между тем такая информация важна для прогнозирования физико-химических свойств полимера, выяснения деталей механизма катионной полимеризации, а также для поиска возможных методов модификации полибутадиена.

Целью настоящей работы является изучение структуры полимерной цепи и терминальных звеньев макромолекул НМПБ, полученных на катионных иницирующих системах, состоящих из кислот Льюиса и 2-хлор-2-метилбутана, а также разработка методов количественного расчета содержания начальных и конечных звеньев в полибутадиене.

Экспериментальная часть

Образцы низкомолекулярного полибутадиена получены методом катионной полимеризации бутадиена в растворе хлористого метилена по методике, описанной в работе¹⁵.

Образец НМПБ-1 синтезирован под действием иницирующей системы $TiCl_4$ —ХМБ при следующих условиях: $-78\text{ }^\circ\text{C}$; $[C_4H_6] = 4.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $[TiCl_4] = 1.5\cdot 10^{-2}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $[ХМБ] = 1.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; продолжительность реакции 5 мин. Выход полимера 30.5 мас.%, $M_n = 2270\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w = 4760\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.1$, ненасыщенность полимера 88 мол.% от теоретической.

Образец НМПБ-2 синтезирован под действием иницирующей системы $AlEt_2Cl$ —ХМБ при следующих условиях: температура $-78\text{ }^\circ\text{C}$, $[C_4H_6] = 4.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[AlEt_2Cl] = 5.0\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[ХМБ] = 0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, продолжительность реакции 5 мин. Выход полимера 79.6 мас.%, $M_n = 4340\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w = 28800\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w/M_n = 6.6$, ненасыщенность полимера 77 мол.% от теоретической.

Образец НМПБ-3 синтезирован под действием иницирующей системы $AlEt_2Cl$ —ХМБ при следующих условиях: температура $20\text{ }^\circ\text{C}$, $[C_4H_6] = 4.0\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[AlEt_2Cl] = 5.0\cdot 10^{-3}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $[ХМБ] = 0.5\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, продолжительность реакции 1 мин. Выход полимера 70.1 мас.%, $M_n = 1820\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w = 4600\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, $M_w/M_n = 2.5$, ненасыщенность полимера 61 мол.% от теоретической.

Молекулярные характеристики полимеров (M_n и M_w — среднечисленная и среднemasсовая молекулярные массы, M_w/M_n — полидисперсность) определяли методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе «Waters-Alliance GPCV-2000», снабженном рефрактометрическим и вискозиметрическим детекторами и набором из четырех стирогелевых колонок «Waters» с размерами пор 500 (HR-2), $1\cdot 10^3$ (HR-3), $1\cdot 10^4$ (HR-4) и $1\cdot 10^5\text{ \AA}$ (HR-5). Элюент — толуол, скорость элюирования — $0.5\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$, температура $30\text{ }^\circ\text{C}$.

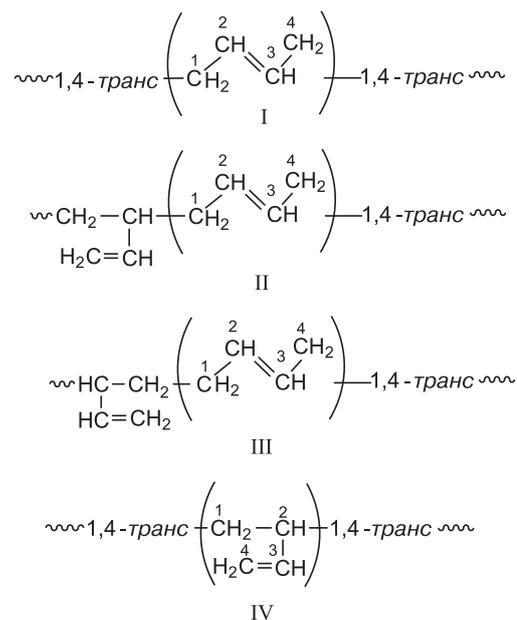
Спектры ЯМР 1H и ^{13}C , а также двумерные (2D) спектры ЯМР 1H — ^{13}C HSQC и HMBSC полибутадиене-

на (растворитель — $CDCl_3$) регистрировали в ресурсном центре «Магнитно-резонансные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета на спектрометре «Bruker Avance III 400» с рабочей частотой 400.13 МГц (1H) и 100.62 МГц (^{13}C) по методикам, описанным в работах^{16,17}. В экспериментах ЯМР ^{13}C с использованием T_2 -фильтра применяли импульсные последовательности CPMG с количественным повторением импульсов спинового эха 1522 и задержкой между импульсами 320 мкс^{13,17}. Расчет химических сдвигов сигналов атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C проводили с использованием параметров системы аддитивных инкрементов замещения¹⁸.

Обсуждение полученных результатов

На рисунках 1 и 2 для образца низкомолекулярного полибутадиена НМПБ-1 представлены алифатические и олефиновые области спектра ЯМР ^{13}C (рис. 1, *b* и 2, *b*) и спектра ЯМР ^{13}C с T_2 -фильтром (рис. 1, *a* и 2, *a*). Данный образец полибутадиена характеризуется наиболее высокой ненасыщенностью (88 мол.%), поэтому является наиболее удобным и информативным для изучения строения ненасыщенной части полимерной цепи.

Сравнительный анализ данных литературы^{14–16} и спектров ЯМР, представленных на рисунках 1, *b* и 2, *b*, позволяет сделать вывод, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи состоит из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения (структуры I–IV).



Как видно из рисунков 1, *b* и 2, *b*, наиболее интенсивные спектральные сигналы принадле-

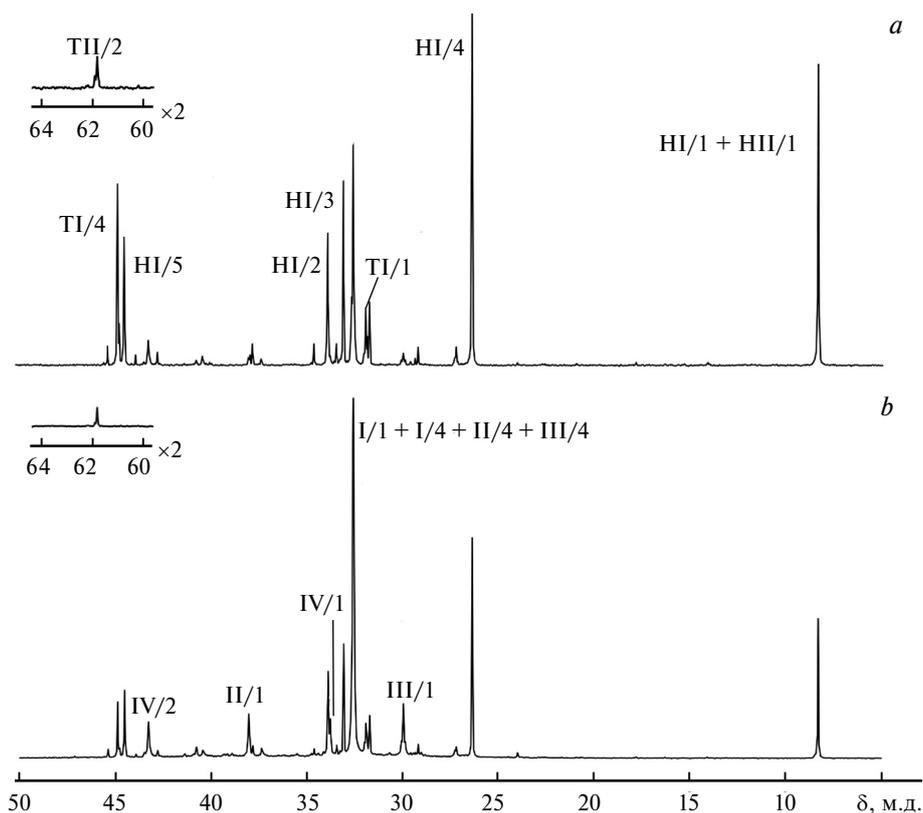


Рис. 1. Алифатические области спектров ЯМР ^{13}C полибутадиена НМПБ-1 с T_2 -фильтром (*a*) и без фильтра (*b*). На рисунке 1, *b* обозначены сигналы атомов углерода в структурных звеньях основной полимерной цепи, на рисунке 1, *a* — сигналы атомов углерода в терминальных звеньях полимера.

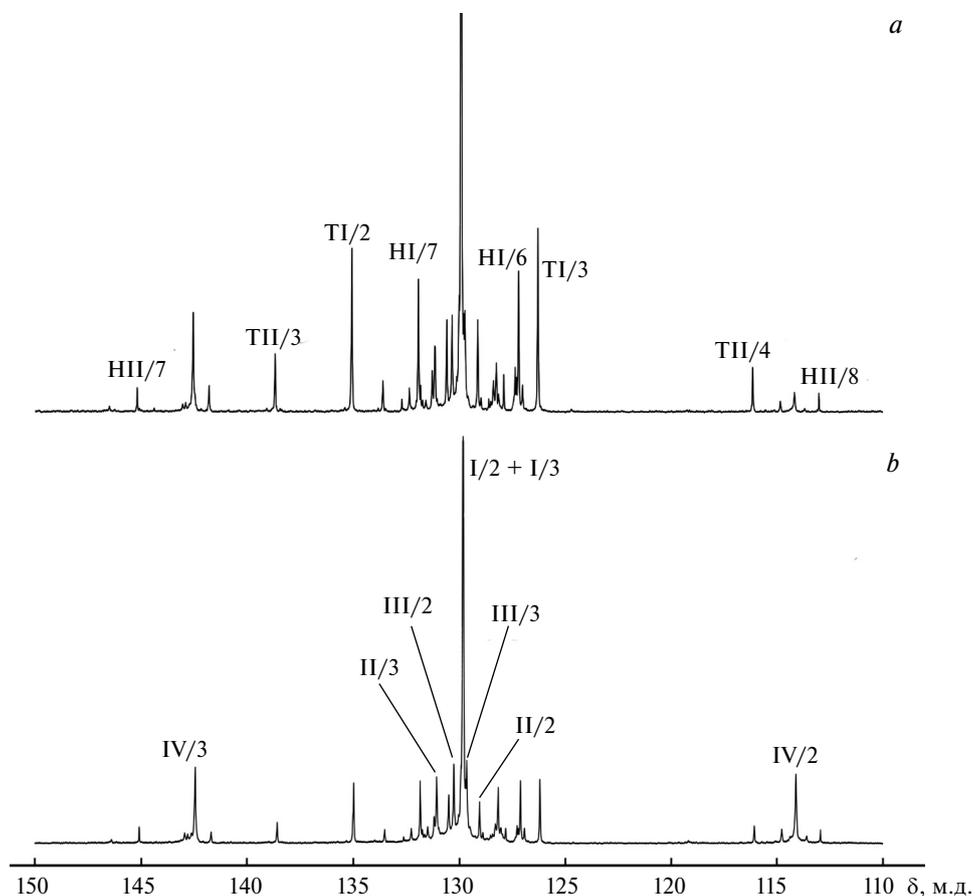


Рис. 2. Олефиновые области спектров ЯМР ^{13}C полибутадиена НМПБ-1 с T_2 -фильтром (*a*) и без фильтра (*b*). На рисунке 2, *b* обозначены сигналы атомов углерода в структурных звеньях основной полимерной цепи, на рисунке 2, *a* — сигналы атомов углерода в терминальных звеньях полимера.

жат метиленовым и метиновым атомам углерода 1,4-*транс*-звена структуры I, имеющие химические сдвиги (δ) соответственно 32.6 и 129.8 м.д. Более слабые по интенсивности сигналы с δ 38.0, 128.2, 131.1 и 32.6 м.д. принадлежат атомам углерода 1,4-*транс*-звена, связанному с метиновым атомом углерода 1,2-звена (структура II). Сигналы с δ 30.0, 130.3, 129.6 и 32.6 соответствуют атомам углерода 1,4-*транс*-звена, связанному с метиленовым атомом углерода 1,2-звена (структура III). Атомам углерода 1,2-звена, расположенного между 1,4-*транс*-звеньев (структура IV), соответствуют сигналы с δ 33.8, 43.3, 142.5 и 114.1 м.д. В полимерной цепи НМПБ-1 отсутствуют сигналы атомов углерода в 1,4-*цис*-звеньях¹⁶. Количественный расчет содержания структурных звеньев в НМПБ-1, выполненный по методике работы¹⁶, дает следующие результаты: 80 мол.% 1,4-*транс*- и 20 мол.% 1,2-звеньев.

Идентификация строения начальных звеньев в макромолекулах полибутадиена, синтезированного под действием иницирующей системы TiCl_4 –2-хлор-2-метилбутан, проведена в настоящей работе впервые. Для этого использовали спектры ЯМР ^{13}C с T_2 -фильтром (см. рис. 1, а и 2, а), спектры DEPT-135° ЯМР ^{13}C (рис. 3, б), а также 2D ЯМР ^1H – ^{13}C HSQC (рис. 4) и НМВС (рис. 5).

Известно, что применение T_2 -фильтра в экспериментах ЯМР позволяет значительно увеличить интенсивность спектральных сигналов атомов углерода в более подвижных начальных и концевых звеньях макромолекул полидиенов^{13,19–22}. Действительно, в алифатической и олефиновой областях спектра ЯМР ^{13}C с T_2 -фильтром НМПБ-1 (см. рис. 1, а; 2, а) наблюдается существенное увеличение интенсивности ряда спектральных сигналов по сравнению с их интенсивностью в «стандартном» спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 1, б; 2, б). Можно предположить, что данные сигналы принадлежат атомам углерода, расположенным в наиболее подвижных терминальных звеньях макромолекул полибутадиена.

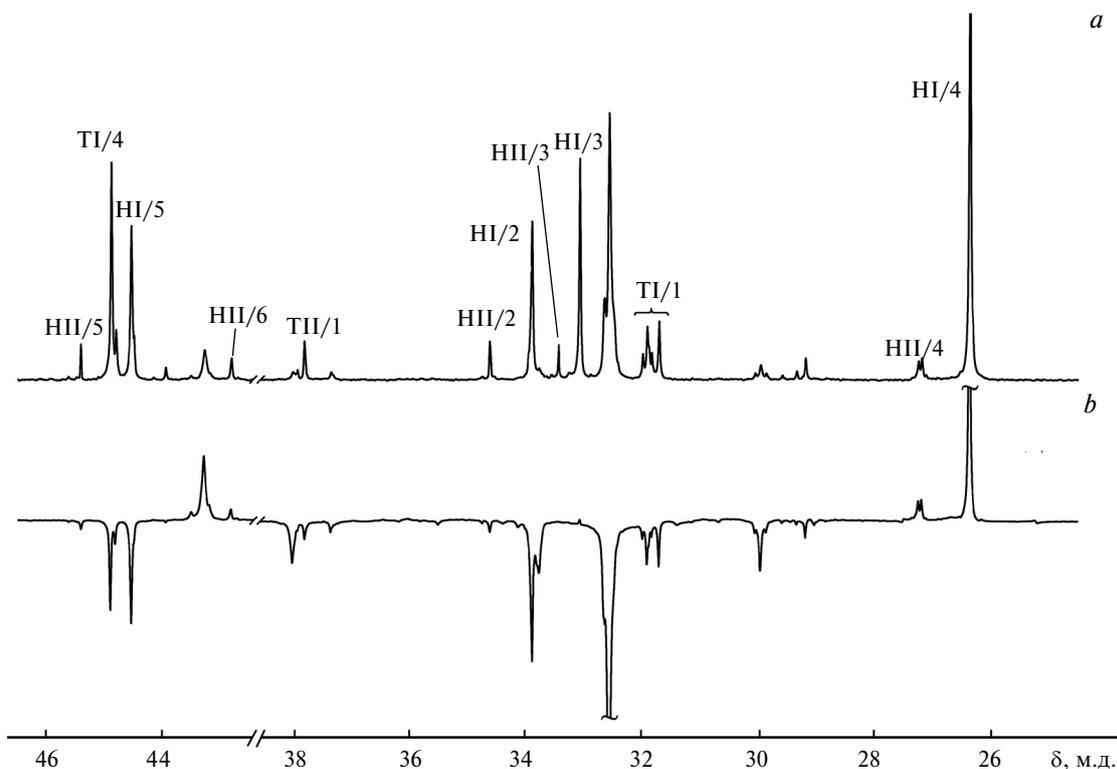
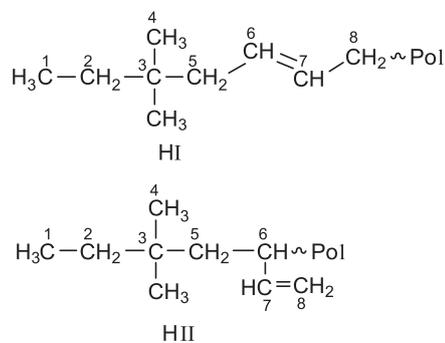


Рис. 3. Фрагменты алифатических областей спектра ЯМР ^{13}C полибутадиена НМПБ-1 с T_2 -фильтром (а) и спектра DEPT-135° ЯМР ^{13}C (б). На рисунке 3, а обозначены сигналы атомов углерода в начальных и концевых звеньях.

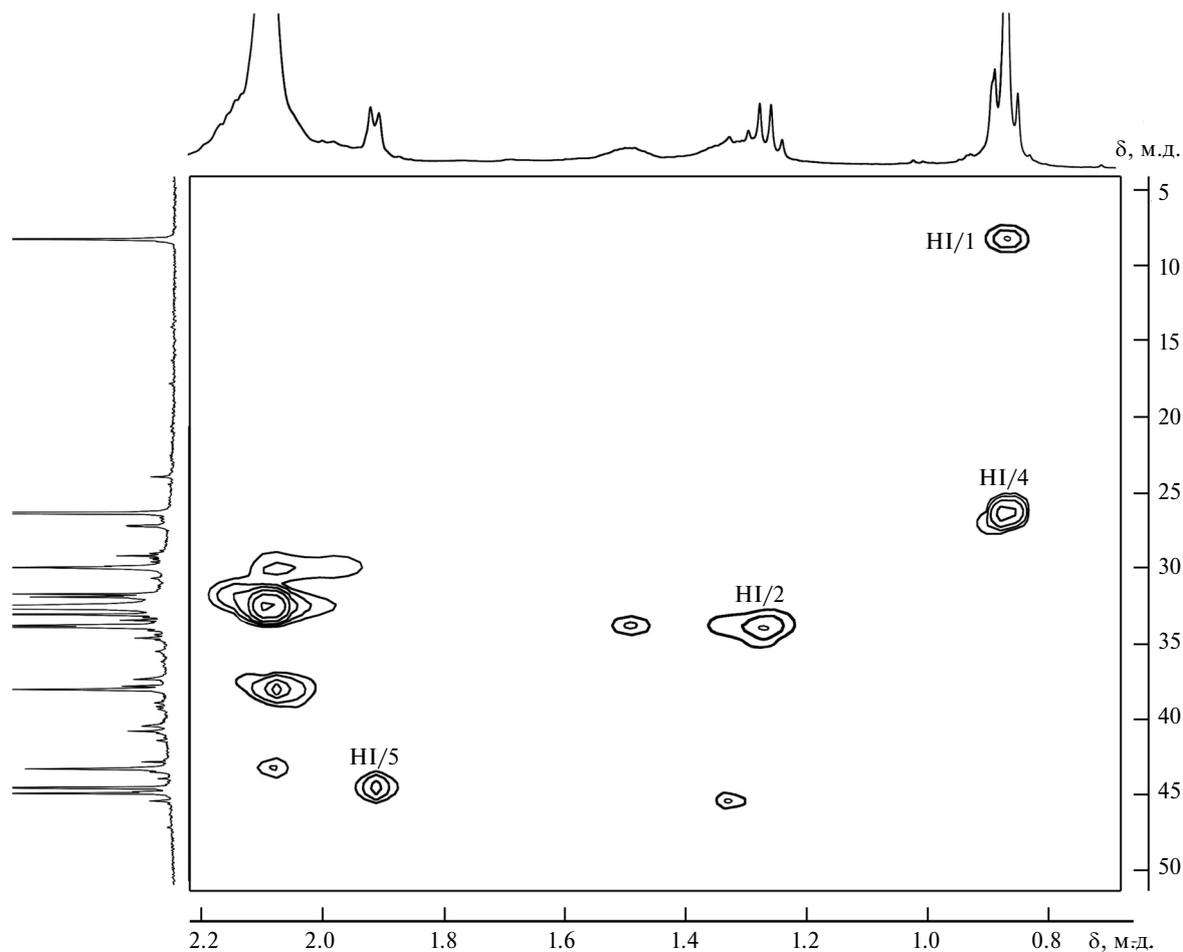


Рис. 4. Алифатическая область спектра 2D ЯМР ^1H – ^{13}C HSQC полибутадиена НМПБ-1.

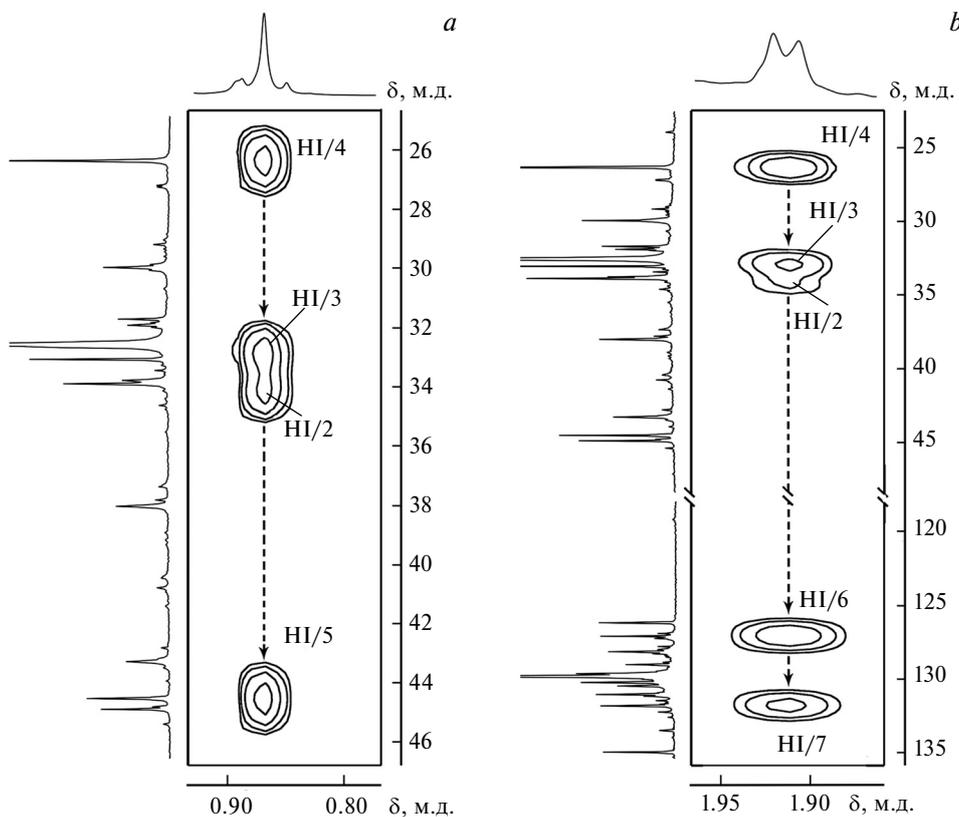


Рис. 5. Фрагменты спектра 2D ЯМР ^1H – ^{13}C НМВС полибутадиена НМПБ-1 в области δ 0.8–0.9 м.д. (a) и 1.85–1.95 м.д. (b) по протонной шкале спектра.

Предполагаемое строение начальных звеньев, образующихся в результате реакции инициирования процесса катионной полимеризации бутадиена под действием иницирующей системы $TiCl_4$ –2-хлор-2-метилбутан, представлено выше (НІ и НІІ).

Как видно, начальное звено со структурой НІ представляет собой диметилпропановый фрагмент инициатора (2-хлор-2-метилпропана), связанного с 1,4-*транс*-звеном полибутадиена, а начальное звено со структурой НІІ представляет собой такой же фрагмент инициатора, связанный с 1,2-звеном полибутадиена. Расчетные и экспериментально найденные значения химических сдвигов сигналов атомов углерода в структурах НІ и НІІ представлены в таблице 1.

Как видно из данных таблицы 1, наблюдается хорошая корреляция между расчетными и экспериментально найденными в спектрах ЯМР ^{13}C значениями химических сдвигов сигналов атомов углерода в структурах НІ и НІІ. Важно отметить, что интенсивности всех экспериментально найденных сигналов атомов углерода в начальных звеньях значительно увеличились в спектре ЯМР ^{13}C с T_2 -фильтром, по сравнению с их интенсивностями в «стандартном» спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 1 и 2). Это является одним из доказательств принадлежности данных сигналов атомам углерода в начальных звеньях.

Другим доказательством корректности идентификации строения начальных звеньев являются данные спектра DEPT-135° ЯМР ^{13}C . Например, как видно из рисунка 3, *b*, в алифатической области спектра сигналы с δ 26.4

и 27.2 м.д. имеют положительные инкременты и могут принадлежать атомам углерода метильных групп. Сигналы с δ 33.9, 34.4, 44.5 и 45.4 м.д. имеют отрицательные инкременты и принадлежат метиленовым атомам углерода, а сигналы с δ 33.1 и 33.4 м.д. на спектре отсутствуют, следовательно относятся к четвертичным атомам углерода.

Корректность идентификации строения начальных звеньев НІ и НІІ также подтверждают данные двумерных спектров ЯМР. Согласно спектру 2D ЯМР 1H – ^{13}C HSQC сигналы атомов углерода НІ/1 (8.3 м.д.) и НІ/5 (44.5 м.д.) по углеродной шкале спектра располагаются в областях 0.87 и 1.92 м.д. по протонной шкале спектра соответственно (см. рис. 4). Как видно из рисунка 5, *a*, на вертикальной линии, соответствующей сигналу с δ 0.87 м.д. по протонной шкале спектра 2D ЯМР 1H – ^{13}C HMBC, наблюдаются кросс-пики с сигналами при δ 26.4, 33.1, 33.9 и 44.5 м.д. по углеродной шкале спектра. Вместе с тем на вертикальной линии, соответствующей сигналу с δ 1.92 м.д. по протонной шкале спектра 2D ЯМР 1H – ^{13}C HMBC (рис. 5, *b*) наблюдаются кросс-пики с сигналами при δ 26.4, 33.1, 33.9, 127.1 и 131.8 м.д. Следовательно, сигналы при δ 8.3, 26.4, 33.1, 33.9, 44.5, 127.1 и 131.8 принадлежат одной структуре начального звена со структурой НІ, строение которого доказано комбинацией спектров 2D ЯМР 1H – ^{13}C HSQC и HMBC. Аналогичными методами доказано строение начального звена со структурой НІІ.

Что касается строения концевых звеньев макромолекул НМПБ-1, то в спектрах ЯМР ^{13}C обнаружены отчетливые сигналы атомов углерода

Таблица 1. Расчетные и экспериментально найденные химические сдвиги сигналов атомов углерода и водорода в начальных звеньях со структурой НІ и НІІ полибутадиена НМПБ-1.

Структура	Наименование сигнала на рис. 1–5	δ /м.д.		
		ЯМР ^{13}C		ЯМР 1H
		расчет	эксперимент	эксперимент
НІ	НІ/1	8.2	8.3	0.87
	НІ/2	34.5	33.9	1.28
	НІ/3	33.4	33.1	—
	НІ/4	27.8	26.4	0.87
	НІ/5	45.4	44.5	1.92
	НІ/6	126.7	127.1	5.43
	НІ/7	130.9	131.8	5.41
НІІ	НІІ/1	8.3	8.3	0.87
	НІІ/2	34.7	34.4	1.26
	НІІ/3	33.9	33.4	—
	НІІ/4	28.5	27.2	0.88
	НІІ/5	46.7	45.4	1.32
	НІІ/6	41.3	42.8	2.31
	НІІ/7	144.6	145.1	5.65
	НІІ/8	113.2	112.9	4.94–5.00

Таблица 2. Структурные характеристики полимерной цепи «катионных» низкомолекулярных полибутадиенов.

Характеристики	Наименование полимеров		
	НМПБ-1	НМПБ-2	НМПБ-3
Ненасыщенность (мол.%)	88	77	61
Содержание структурных звеньев в ненасыщенной части основной полимерной цепи (мол.%):			
1,4- <i>транс</i> -звеньев	80	81	81
1,2-звеньев	20	19	19
Содержание начальных звеньев цепи (мол.%):			
структура NI (1,4- <i>транс</i> -)	7.8	7.4	10.9
структура NII (1,2-)	1.3	1.2	1.8
общее количество	9.1	8.6	12.7
функциональность макромолекул по начальным звеньям	3.4	6.2	2.4
Содержание концевых звеньев цепи (мол.%):			
структура TI (1,4- <i>транс</i> -)	6.4	5.2	7.3
структура TII (1,2-)	1.0	0.8	1.2
общее количество	7.4	6.0	8.5
функциональность макромолекул по концевым звеньям	2.6	4.1	2.2

чезает, что связано с подавлением быстрорелаксирующих сигналов «низкомобильных» атомов углерода, находящихся в разветвленных и сетчатых фрагментах основной полимерной цепи.

Методики и результаты расчетов содержания терминальных звеньев, функциональности и ненасыщенности полибутадиенов. Количественный расчет содержания начальных диметилпропановых звеньев необходимо проводить по «стандартному» спектру ЯМР ^{13}C (см. рис. 1, *b*), используя интенсивность суммарного сигнала атомов углерода NI/1 и NII/1 при δ 8.3 м.д. На первом этапе расчета по спектру ЯМР ^{13}C определяют суммарную интенсивность всех атомов углерода $I(\Sigma)$ в интервалах от δ 5 до 65 м.д. в алифатической области спектра и от δ 110 до 150 м.д. в олефиновой области спектра (см. рис. 1, *b* и 2, *b*). Поскольку начальная диметилпропановая (ДМП) группа содержит 5 атомов углерода (см. структуры NI и NII), то далее рассчитывают суммарную интенсивность всех сигналов атомов углерода в начальных группах $I(\Sigma_{\text{ДМП}})$ путем умножения интенсивности сигнала при δ 8.3 м.д. на пять. Затем определяют величину суммарной интенсивности всех сигналов атомов углерода, относящихся к полибутадиену $I(\Sigma_{\text{ПБ}})$, по формуле:

$$I(\Sigma_{\text{ПБ}}) = I(\Sigma) - I(\Sigma_{\text{ДМП}}). \quad (1)$$

Далее, вычисляют величину нормализованной интенсивности сигналов атомов углерода в полибутадиене $I^{\text{N}}(\Sigma_{\text{ПБ}})$, путем деления значения $I(\Sigma_{\text{ПБ}})$ на четыре (мономерное звено по-

либутадиена содержит четыре атома углерода) по формуле:

$$I^{\text{N}}(\Sigma_{\text{ПБ}}) = I(\Sigma_{\text{ПБ}})/4. \quad (2)$$

После этого рассчитывают величину N (ДМП) — количество звеньев мономера в полимерной цепи полибутадиена, приходящихся на одну начальную диметилпропановую группу, путем деления нормализованной интенсивности сигналов атомов углерода в полибутадиене $I^{\text{N}}(\Sigma_{\text{ПБ}})$ на интенсивность суммарного сигнала атомов углерода NI/1 и NII/1 при δ 8.3 м.д.:

$$N(\text{ДМП}) = I^{\text{N}}(\Sigma_{\text{ПБ}})/(NI/1 + NII/1) \quad (3)$$

Суммарное содержание начальных звеньев NI и NII в размерности мольный процент — M (ДМП) и массовый процент — W (ДМП), определяют по формулам:

$$M(\text{ДМП}) = 1 \cdot 100\%/N(\text{ДМП}), \quad (4)$$

$$W(\text{ДМП}) = 71 \cdot 100\%/N(\text{ДМП}) \cdot 54, \quad (5)$$

где 71 и 54 — молекулярные массы начальной диметилпропановой группы и мономерного звена полибутадиена соответственно.

Значение среднечисленной молекулярной массы полибутадиена, рассчитанное по данным спектра ЯМР ^{13}C — M_n (ЯМР ДМП), и функциональность макромолекул полибутадиена по начальным диметилпропановым звеньям — F_n (ДМП), определяют по формулам (6) и (7):

$$M_n(\text{ЯМР ДМП}) = 71 + N(\text{ДМП}) \cdot 54, \quad (6)$$

$$F_n(\text{ДМП}) = M_n(\text{ГПХ})/M_n(\text{ЯМР ДМП}), \quad (7)$$

где $M_n(\text{ГПХ})$ — среднечисленная молекулярная масса, экспериментально определенная методом гель-проникающей хроматографии.

При необходимости легко рассчитать индивидуальное содержание начальных звеньев со структурой НI и НII, используя соотношение интенсивностей спектральных сигналов атома углерода НI/4 при δ 26.4 м.д. и атома углерода НII/4 при δ 27.2 м.д. (см. рис. 1, b).

Количественный расчет содержания хлорсодержащих концевых звеньев со структурой ТI и ТII необходимо проводить по «стандартному» спектру ЯМР ^{13}C (см. рис. 1, b), используя интенсивности сигналов атомов углерода ТI/4 (δ 45.0 м.д.) и ТII/2 (δ 61.9 м.д.). Сначала определяют суммарную интенсивность сигналов атомов углерода в хлорсодержащих концевых звеньях I ($\Sigma\text{ХКЗ}$) путем умножения суммарной интенсивности сигналов при δ 45.0 м.д. и 61.9 м.д. на четыре, так как в структуре хлорсодержащих концевых звеньев содержится четыре атома углерода.

Далее рассчитывают величину $N(\text{ХКЗ})$ — количество мономерных звеньев в полибутадиене, приходящихся на одно хлорсодержащее концевое звено, по формуле:

$$N(\text{ХКЗ}) = (I(\Sigma\text{ПБ}) - I(\Sigma\text{ХКЗ}))/I(\Sigma\text{ХКЗ}), \quad (8)$$

где $I(\Sigma\text{ПБ})$ — значение суммарной интенсивности атомов углерода полибутадиена, вычисленное по формуле (1). Содержание хлорсодержащих концевых звеньев в размерности мольный процент — $M(\text{ХКЗ})$ и массовый процент — $W(\text{ХКЗ})$, вычисляют по формулам (9) и (10):

$$M(\text{ХКЗ}) = 1 \cdot 100\%/N(\text{ХКЗ}), \quad (9)$$

$$W(\text{ХКЗ}) = (89.5 \cdot 100\%)/N(\text{ХКЗ}) \cdot 54, \quad (10)$$

где 89.5 и 54 — молекулярные массы хлорсодержащего концевой звена и мономерного звена полибутадиена соответственно. Значение среднечисленной молекулярной массы полибутадиена, рассчитанное по данным спектра ЯМР ^{13}C — $M_n(\text{ЯМР ХКЗ})$, и функциональность макромолекул полибутадиена по хлорсодержащим концевым звеньям — $F_n(\text{ХКЗ})$, определяют по формулам (11) и (12):

$$M_n(\text{ЯМР ХКЗ}) = 71 + (N(\text{ХКЗ}) \cdot 54) + 89.5, \quad (11)$$

$$F_n(\text{ХКЗ}) = M_n(\text{ГПХ})/M_n(\text{ЯМР ХКЗ}). \quad (12)$$

При необходимости возможно рассчитать индивидуальное содержание хлорсодержащих концевых звеньев со структурой ТI и ТII, используя соотношение интенсивностей сигналов атомов углерода ТI/4 (δ 45.0 м.д.) и ТII/2 (δ 61.9 м.д.).

Ненасыщенность полибутадиена (H_c , мол.%) определяют по формуле (13):

$$H_c = I(110-150)/I(\Sigma\text{ПБ}) \cdot 0.5, \quad (13),$$

где $I(110-150)$ — экспериментально определенная интенсивность сигналов атомов углерода в олефиновой области спектра ЯМР ^{13}C в интервале от δ 110 до 150 м.д., коэффициент 0.5 — отражает теоретическое значение интенсивности сигналов олефиновых атомов углерода в звене полибутадиена при 100 мол.% ненасыщенности полимера.

Результаты расчетов структурных характеристик полибутадиенов НМПБ-1, НМПБ-2 и НМПБ-3 с использованием формул (1)–(13) приведены в табл. 2. Как видно из данных таблицы 2, полибутадиены НМПБ-2 и НМПБ-3, синтезированные под действием иницирующей системы $\text{AlEt}_2\text{Cl}-\text{ХМБ}$, характеризуются существенно более низкой ненасыщенностью, по сравнению с полибутадиеном НМПБ-1, полученным в системе $\text{TiCl}_4-\text{ХМБ}$.

Содержание 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев в основной полимерной цепи для всех трех образцов находится практически на одинаковом уровне. Наиболее высокое содержание начальных и концевых звеньев в полимерах наблюдается для образца НМПБ-3, который был синтезирован при температуре 20 °C и характеризуется самыми низкими значениями средних молекулярных масс полимера. Для всех полибутадиенов значение функциональности макромолекул по начальным и концевым звеньям находятся в интервале от 2.2 до 6.2 (см. табл. 2). Значения функциональности полимеров выше единицы свидетельствуют о протекании реакции передачи растущей цепи на двойную связь полибутадиена с формированием разветвленных макромолекул, в которых присутствует несколько начальных и концевых звеньев. Аналогичные результаты были получены нами ранее при исследовании структуры полимерной цепи полиизопрена, синтезированного под действием различных катионных иницирующих систем^{23,24}.

Интересно отметить, что для всех образцов НМПБ содержание начальных и концевых звеньев с 1,2-структурой (НII и ТII) находится на уровне 13–15 мол.% от их общего количества,

остальное составляют терминальные звенья с 1,4-*транс*-структурой (HI и TI) (см. табл. 2). Содержание 1,2-звеньев в основной полимерной цепи полибутадиена заметно выше и находится на уровне 19–20 мол.%. Как видно из данных таблицы 2, все образцы полибутадиена содержат существенное количество концевых хлорсодержащих звеньев (6.0–8.5 мол.%). Это расширяет возможности целенаправленной модификации макромолекул низкомолекулярного полибутадиена, полученного под действием катионных иницирующих систем.

Таким образом, с использованием различных методов спектроскопии ЯМР впервые изучено строение полимерной цепи низкомолекулярных полибутадиенов, синтезированных под действием высокоэффективных иницирующих систем, состоящих из $TiCl_4$ или $AlEt_2Cl$ в сочетании с 2-хлор-2-метилбутаном. Показано, что ненасыщенная часть основной полимерной цепи состоит из 1,4-*транс*- и 1,2-звеньев с различным типом присоединения. Впервые идентифицированы спектральные сигналы атомов углерода и водорода двух типов начальных звеньев полимерной цепи, представляющих собой диметилпропановые фрагменты инициатора (2-хлор-2-метилбутана), связанные с 1,4-*транс*- или 1,2-звеньями полибутадиена. Строение начальных звеньев доказано с применением методов одномерной спектроскопии ЯМР ^{13}C с T_2 -фильтром, ЯМР ^{13}C DEPT-135°, а также двумерной спектроскопии ЯМР 1H – ^{13}C HSQC и HMBC. Установлено строение двух типов концевых хлорсодержащих звеньев полибутадиена с 1,4-*транс*- и 1,2-структурой.

Разработаны методы количественного расчета содержания начальных и концевых звеньев, ненасыщенности и функциональности макромолекул полибутадиена по терминальным звеньям. Данные методы в дальнейшем могут быть использованы для изучения кинетики и механизма процессов катионной полимеризации бутадиена, а также последующей модификации полимера.

Финансирование

Работа выполнена в рамках государственных заданий (тема № 1021060107217-0-1.6.19 и № АААА-А19-119091190094).

Соблюдение этических норм

Настоящая статья не содержит описания исследований с использованием в качестве объектов животных и людей.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов в финансовой или какой-либо иной сфере.

Список литературы

1. М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов, *Жидкие углеводородные каучуки*, Химия, Москва, 1983, 200 с.
2. S. S. Choi, B. H. Park, C. Nah, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **90**, 3135; DOI: 10.1002/app.13056.
3. M. Gruendken, M. M. Velencoso, K. Hirata, A. Blume, *Polym. Test.*, 2020, **87**, 106558; DOI: 10.1016/j.polymeresting.2020.106558.
4. F. Ziaee, M. Ronagh-Baghbani, M. R. Jozaghkar, *Polym. Bull.*, 2020, **77**, 2345; DOI: 10.1007/s00289-019-02863-3.
5. Ю. Б. Монаков, Г. А. Толстикова, *Каталитическая полимеризация 1,3-диенов*, Наука, Москва, 1990, 211 с.
6. J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*, Elsevier Academic Press, Amsterdam, 2005, 762 p.
7. S. Ouardad, A. Deffieux, F. Peruch, *Pure Appl. Chem.*, 2012, **84**, 2065; DOI: 10.1351/PAC-CON-12-02-05.
8. Y. Q. Wang, W. X. Zhang, J. C. Liang, G. Y. Chen, Z. Y. Wei, L. Zhang, *Asian J. Chem.*, 2013, **25**, 2829; DOI: 10.14233/ajchem.2013.14017.
9. A. V. Radchenko, H. Bouchekef, F. Peruch, *Eur. Polym. J.*, 2017, **89**, 34, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.02.001.
10. C. G. Campbell, R. F. Storey, *Macromolecules*, 2018, **51**, 6430; DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01258.
11. G. Zhu, L. Wang, J. Kuang, G. Xu, Y. Zhang, Q. Wang, *Macromolecules*, 2021, **54**, 6109; DOI: 10.1021/acs.macromol.1c00418.
12. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, Н. А. Саблина, О. А. Стоцкая, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2018, **68**, 1419 [V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, N. A. Sablina, O. A. Stotskaya, *Russ. Chem. Bull.*, 2018, **68**, 1419; DOI: 10.1007/s11172-018-2234-0].
13. V. A. Rozentsvet, D. M. Ulyanova, N. A. Sablina, S. V. Kostjuk, P. M. Tolstoy, I. A. Novakov, *Polym. Chem.*, 2022, **13**, 1596; DOI: 10.1039/D1PY01684A.
14. В. А. Розенцвет, Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, П. М. Толстой, М. Г. Кузнецова, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2023, **72**, 2180 [V. A. Rozentsvet, D. M. Ulyanova, N. A. Sablina, P. M. Tolstoy, M. G. Kuznetsova, *Russ. Chem. Bull.*, 2023, **72**, 2180; DOI: 10.1007/s11172-023-4014-8].
15. В. А. Розенцвет, Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, Р. В. Брунилин, П. М. Толстой, *Кинетика и катализ*, 2023, **64**, 65; DOI: 10.31857/S0453881123010069 [V. A. Rozentsvet, D. M. Ulyanova, N. A. Sablina, R. V. Brunilin, P. M. Tolstoy, *Kinetics and Catalysis*, 2023, **64**, 55; DOI: 10.1134/S0023158423010068].
16. V. A. Rozentsvet, O. A. Stotskaya, V. P. Ivanova, M. G. Kuznetsova, P. M. Tolstoy, S. V. Kostjuk, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, 2018, **56**, 387; DOI: 10.1002/pola.28905.

17. В. А. Розенцвет, Н. А. Саблина, Д. М. Ульянова, С. Н. Смирнов, П. М. Толстой, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2021, **70**, 773 [V. A. Rozentsvet, N. A. Sablina, D. M. Ulyanova, S. N. Smirnov, P. M. Tolstoy, *Russ. Chem. Bull.*, 2021, **70**, 773; DOI: 10.1007/s11172-021-3150-2].
18. L. P. Lindeman, J. Q. Adama, *Anal. Chem.*, 1971, **43**, 1245; DOI: 10.1021/ac60304a002.
19. T. D. W. Claridge, *High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 1999, 382 p.
20. V. A. Rozentsvet, N. A. Sablina, D. M. Ulyanova, S. V. Kostjuk, P. M. Tolstoy, *Polym. Bull.*, 2022, **79**, 1239; DOI: 10.1007/s00289-021-03549-5.
21. В. А. Розенцвет, В. Г. Козлов, О. А. Стоцкая, С. Н. Смирнов, П. М. Толстой, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2019, **68**, 116 [V. A. Rozentsvet, V. G. Kozlov, O. A. Stotskaya, S. N. Smirnov, P. M. Tolstoy, *Russ. Chem. Bull.*, 2019, **68**, 116; DOI: 10.1007/s11172-019-2425-3].
22. В. А. Розенцвет, Д. М. Ульянова, Н. А. Саблина, М. Г. Кузнецова, П. М. Толстой, *Изв. АН. Сер. хим.*, 2022, **71**, 787 [V. A. Rozentsvet, D. M. Ulyanova, N. A. Sablina, M. G. Kuznetsova, P. M. Tolstoy, *Russ. Chem. Bull.*, 2022, **71**, 787; DOI: 10.1007/s11172-022-3479-1].
23. V. A. Rozentsvet, N. A. Korovina, O. A. Stotskaya, M. G. Kuznetsova, F. Peruch, S. V. Kostjuk, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2016, **54**, 2430; DOI: 10.1002/pola.28118.
24. V. A. Rozentsvet, D. M. Ulyanova, N. A. Sablina, S. V. Kostjuk, N. V. Sidorenko, P. M. Tolstoy, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Applied Chem.*, 2023, **60**, 705; DOI: 10.1080/10601325.2023.2257739.

Поступила в редакцию 16 июня 2023;
после доработки — 29 сентября 2023;
принята к публикации 25 октября 2023