

К ВОПРОСУ О МИКРОСТРУКТУРЕ ПОЛИПИПЕРИЛЕНА, ПОЛУЧЕННОГО КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

© 2006 В.А. Розенцвет¹, А.С. Хачатуров², В.П. Иванова²

¹ Институт экологии Волжского бассейна РАН, г. Тольятти

² Институт каучука им. С.В. Лебедева, г. Санкт-Петербург

The microstructure of stereoregular 1,4-trans- and 1,4-cis- polypiperylene as well as polymers produced from E- and Z- isomers of piperylene by cationic polymerization using $TiCl_4$, was studied by the method of high resolution ^{13}C -NMR-spectroscopy (125 MHz). The cationic polypiperylene obtained from E-isomer predominantly contains 1,4-trans- and 1,2-trans-units. The polypiperylene obtained by cationic polymerization of Z-isomer, shows more varied macrochain morphology, i.e. higher level of 1,2-cis-units, as well as 1,4-trans-units "irregular" (head to head and tail to tail) types of addition.

Одним из способов эффективного использования крупнотоннажного побочного продукта нефтехимии – пиперилена (пентадиена 1-3), является его каталитическая полимеризация с получением полимеров разнообразной структуры [1]. Для прогнозирования свойств полученного полимера важное значение имеет количественное определение его микроструктуры. Сложность этой задачи состоит в том, что полипиперилен может иметь как минимум пять структурных конформаций звена в полимерной цепи: 1,4-цис-, 1,4-транс-, 1,2-цис-, 1,2-транс- и 3,4-звенья, а также их сочетание (рис. 1).

Для расчета микроструктуры полипиперилена до настоящего времени используется комбинированный метод. Методом ИК-спектроскопии определяется 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} [2, 3]. Раздельное определение содержания 1,4-транс- и 1,2-транс-звеньев проводится по 1H - или ^{13}C -ЯМР спектрам [4, 5, 6].

Нам представляется, что количественное определение микроструктуры полипиперилена методом ИК-спектроскопии является не

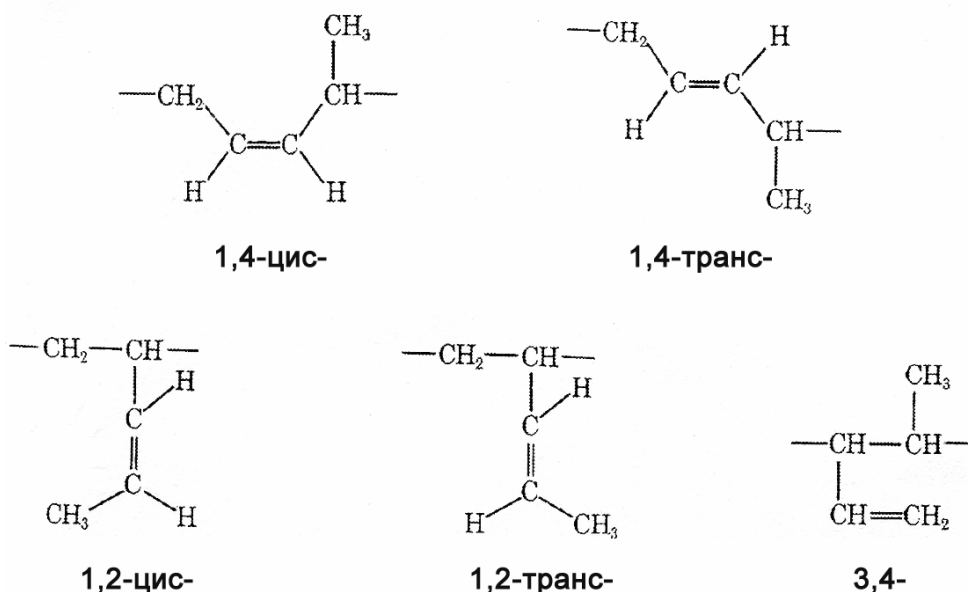


Рис. 1. Строение полипиперилена

корректным. Во-первых, приведенные значения мольных коэффициентов экстинкции в различных работах имеют существенный разброс [4, 7, 8]. Во-вторых, полоса поглощения 910 см^{-1} в ИК-спектрах полипиперилена соответствует суммарному значению поглощений $=\text{CH}_2$ звена, которое может находиться в составе полимера как в 3,4-звене, так и на концах макромолекулы. При низких молекулярных массах анализируемого полимера, например, для катионного полипиперилена [9], вклад концевых $=\text{CH}_2$ групп в общую интенсивность полосы поглощения при 910 см^{-1} может быть доминирующим.

Представляется, что использование метода ^{13}C -ЯМР спектроскопии высокого разрешения позволит получать более детальную информацию об особенностях структуры полимера и значительно повысить точность определения соотношения структурных фрагментов в цепи.

Экспериментальная часть

Объекты исследования и методика их синтеза

1. Стереорегулярный 1,4-транс-полипиперилен – образец А.

Стереорегулярный 1,4-транс-полипиперилен получали полимеризацией транс-изомера пиперилена в растворе толуола на каталитической системе $\text{VOCl}_3\text{-TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. Триизобутилалюминий подавали на смесь VOCl_3 и TiCl_4 в две порции с промежуточной термообработкой. Мольное соотношение компонентов катализатора $\text{VOCl}_3\text{:TiCl}_4=2\text{:}1$, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{:VOCl}_3=5\text{:}1$. Условия полимеризации: 80°C , 3 час, $[\text{VOCl}_3]=5\cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8]=2$ моль/л. Среднечисленная молекулярная масса полученного полимера, определенная методом гель-проникающей хроматографии, составляет $M_n=22000$.

2. Стереорегулярный 1,4-цис-полипиперилен – образец Б.

Стереорегулярный 1,4-цис-полипиперилен получали полимеризацией транс-изомера пиперилена в растворе толуола на каталитической системе $\text{NdCl}_3\cdot 3(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$. Мольное соотношение компонентов катализатора:

$\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3\text{:NdCl}_3\cdot(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4=25\text{:}1$. Условия полимеризации: 25°C , 24 час, $[\text{NdCl}_3]=5\cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{C}_5\text{H}_8]=2$ моль/л. Полученный полимер имел среднечисленную молекулярную массу $M_n=26000$.

3. Катионный полипиперилен на основе транс-пиперилена – образец В.

Полипиперилен получали катионной полимеризацией транс-изомера пиперилена в толуоле на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$. Соотношение транс-изомера к цис-изомеру в пиперилене равно 90:10. Условия полимеризации: $(-40)^\circ\text{C}$, 2 час, $[\text{TiCl}_4]=2,5\cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}]=0,8\cdot 10^{-2}$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=8,5$ моль/л. Полученный полимер имел среднечисленную молекулярную массу $M_n=4300$.

4. Катионный полипиперилен на основе цис-пиперилена - образец Г.

Полипиперилен, получали катионной полимеризацией цис-изомера пиперилена в толуоле на каталитической системе $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$.

Соотношение цис-изомера к транс-изомеру в пиперилене равно 95:5. Условия полимеризации: $(-40)^\circ\text{C}$, 2 час, $[\text{TiCl}_4]=2,5\cdot 10^{-2}$, $[\text{H}_2\text{O}]=0,8\cdot 10^{-2}$, $[\text{C}_5\text{H}_8]=8,5$ моль/л.

Полученный полимер имел среднечисленную молекулярную массу $M_n=1800$.

Методика регистрации ЯМР-спектров

Спектры ЯМР регистрировали на ЯМР-спектрометре высокого разрешения “Bruker AM-500” с рабочими частотами 500 и 125 МГц для резонансов изотопов протонов и углерода-13 соответственно. Образцы готовились в виде 6-10% мас. растворов в CDCl_3 или C_6D_6 в ампулах диаметром 5 мм. Съемка спектров велась при комнатной температуре с числом накоплений сигналов 4000-6000, с задержкой между импульсами 8-12 с, с последующим Фурье-преобразованием. Объем памяти компьютера для протонов составлял 16К, а для углерода – 32К. Для локализации положения накладывающихся компонент ЯМР сигналов применялась математическая обработка спектров. Минимизация эффекта Оверхаузера в спектрах ЯМР-углерода в ряде случаев достигалась применением режима инверсного подавления (Inverse-gated decoupling).

Отнесение линий спектра и их компонент образцов полипиперилена производилось по литературным данным [10, 11], по спектрам модельных (стереорегулярных) образцов полимера, расчетом положений сигналов с использованием параметров системы аддитивных инкрементов, а также съемкой спектров ЯМР углерода в режиме DEPT.

Методика регистрации ИК-спектров
ИК-спектры полипиперилена снимали на спектрометре "Perkin-Elmer" модель G-983 аналогично методикам [3, 4].

Результаты и их обсуждение

1. Стереорегулярные полимеры

На рис. 2 приведены ^{13}C -ЯМР спектры образцов стереорегулярных 1,4-транс(А)- и 1,4-цис(Б)-полипипериленов.

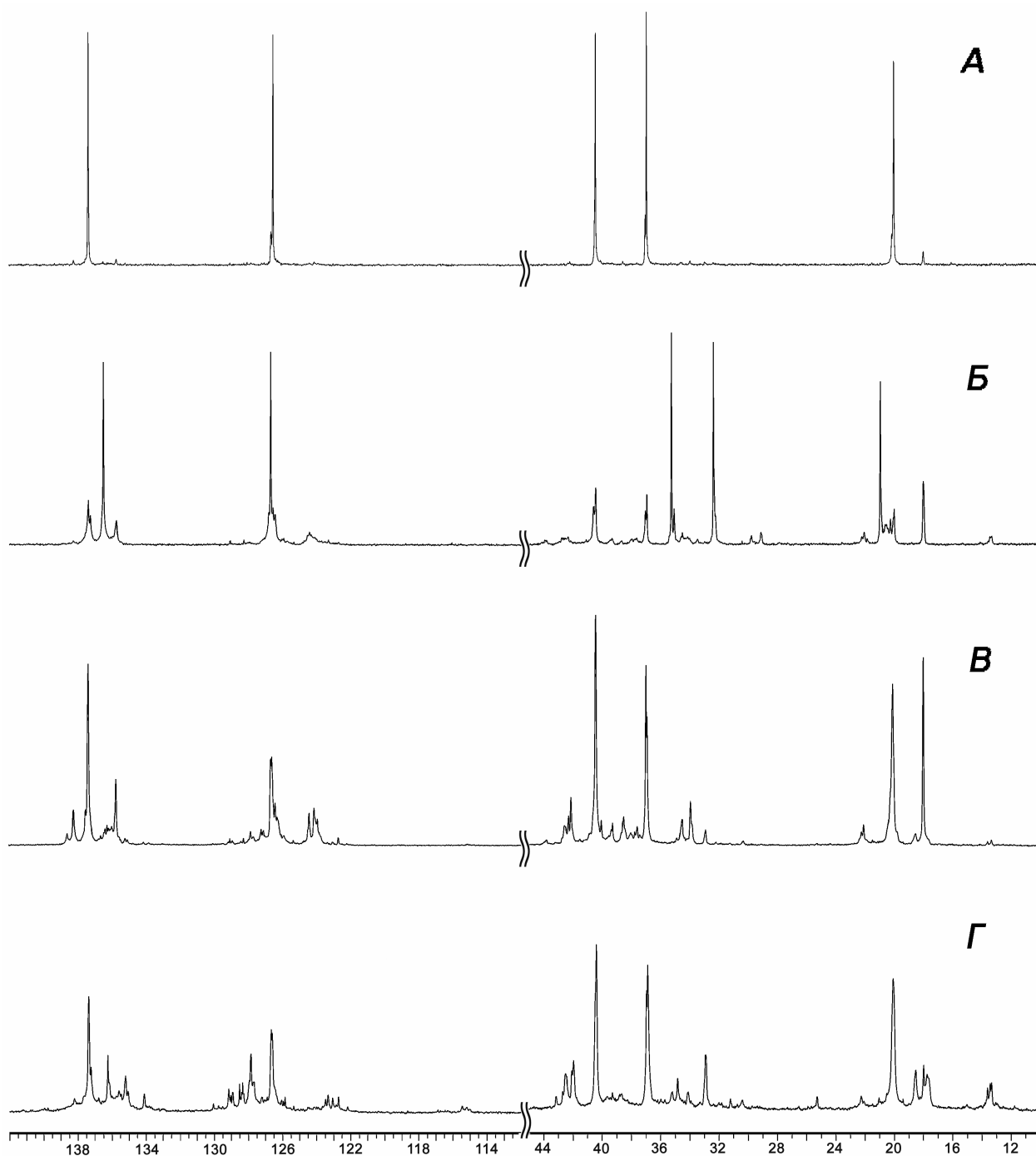
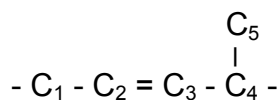


Рис. 2. ^{13}C -ЯМР спектры стереорегулярных 1,4-транс- (А), 1,4-цис-полипипериленов (Б) и катионных полипипериленов из транс-пиперилена (В) и цис-пиперилена (Г)

На спектре полимера А наблюдается 5 доминирующих сигналов 1,4-транс-звеньев в положениях 20,0 (C_5), 36,8 (C_1), 40,3 (C_4), 126,5 (C_2) и 137,3 м.д. (C_3) согласно структурной формуле:



Кроме основных сигналов, в области спектра метильных углеродов наблюдается 3 слабых сигнала: 13,3 м.д. - 1,2-цис-звенья (C_5), 17,9 м.д. - 1,2-транс-звенья (C_5) и 20,9 м.д. - 1,4-цис-звенья (C_5). Количественный расчет микроструктуры полипиперилена А, сделанный по интенсивностям поглощения сигналов в метильной области спектра, дает следующие результаты, % моль:

1,2-цис - 0,2;
1,2-транс - 7,1;
1,4-цис - 0,6;
1,4-транс - 92,1.

На ^{13}C -ЯМР спектре полипиперилена В присутствуют следующие пять доминирующих сигналов, соответствующие 1,4-цис-звену: 20,9 (C_5), 32,3 (C_4), 35,1 (C_1), 126,6 (C_2) и 136,4 м.д. (C_3). В области спектра метильных углеродов наблюдаются следующие миноритарные сигналы: 13,3 м.д. - 1,2-цис-звенья (C_5), 17,9 м.д. - 1,2-транс-звенья (C_5) и 22,0 м.д. - 1,4-звенья, связанные со звеном 1,2-присоединения [10]. В области 20 м.д. - наблюдается сигнал сложной формы. Слабые сигналы с хим. сдвигом 20,0 и 20,2 м.д. можно отнести к мезо- и рацемической конфигурациям 1,4-транс-звена регулярного строения ("голова-хвост") [11]. Слабый сигнал с хим. сдвигом 20,5 м.д. и сильный сигнал с хим. сдвигом 20,9 м.д. относятся соответственно к мезо- и рацемической конфигурации 1,4-цис-звена регулярного строения [11]. Соотношение 1,4-цис- к 1,4-транс-звеньям можно определить, либо непосредственно разделив вышеуказанный сложный сигнал в метильной части спектра по полосе 20,35 м.д., либо вычислить соотношение интенсивностей сигналов метиновых углеродов (C_4) при 32,3 м.д. (1,4-цис-звену) и 36,8 м.д. (1,4-транс-звену).

Количественный расчет микроструктуры полипиперилена В, сделанный по интенсивностям поглощения сигналов в метильной области спектра, дает следующие результаты, % моль:

1,2-цис- 3,4
1,2-транс- 18,3
1,4-транс- 23,4
1,4-цис- 46,0
1,4(1,2) - 8,9

2. Полипиперилены катионного синтеза

На рис. 3 приведены ^{13}C -ЯМР спектры образцов полипипериленов, полученных катионной полимеризацией транс-изомера пиперилена (образец В) и цис-изомера пиперилена (образец Г).

В метильной области спектра катионного полимера В наряду с сильным сигналом 1,4-транс-звена регулярного присоединения ("голова-хвост") при хим. сдвиге 20,0 м.д. появились новые сигналы при хим. сдвигах 17,6 м.д. (на высокопольном плече сигнала 1,2-транс-звена) и 18,5 м.д., которые относятся к метильным сигналам 1,4-транс-звеньев инверсионного присоединения 1441 ("хвост-хвост") для мезо- и рацемической конфигурации соответственно [12, 13]. Соответственно наблюдается метиленовый сигнал (C_1) инверсионного присоединения 4114 ("голова-голова") при 32,9 м.д. Кроме того, в метильной части спектра присутствуют интенсивный сигнал 1,2-транс-звеньев (17,9 м.д.), слабые сигналы 1,2-цис-звеньев (13,3 м.д.) и 1,4-звена, связанного со звеном 1,2-присоединения (22,0 м.д.). Сигналы, соответствующие 1,4-цис-звеньям отсутствуют как в метильной части спектра (20,5-20,9 м.д.), так и в других областях спектра, например для метиленового углерода (35,1 м.д.) и метинового углерода (32,3 м.д.). Результаты количественного расчета микроструктуры полимера В, сделанного по интенсивности сигналов в метильной области спектра, приведены в табл. 1.

Известно, что ненасыщенность полидиенов, полученных катионной полимеризацией, всегда ниже теоретической вследствие протекания побочных реакций разветвления и циклизации цепи [14]. Ненасыщенность

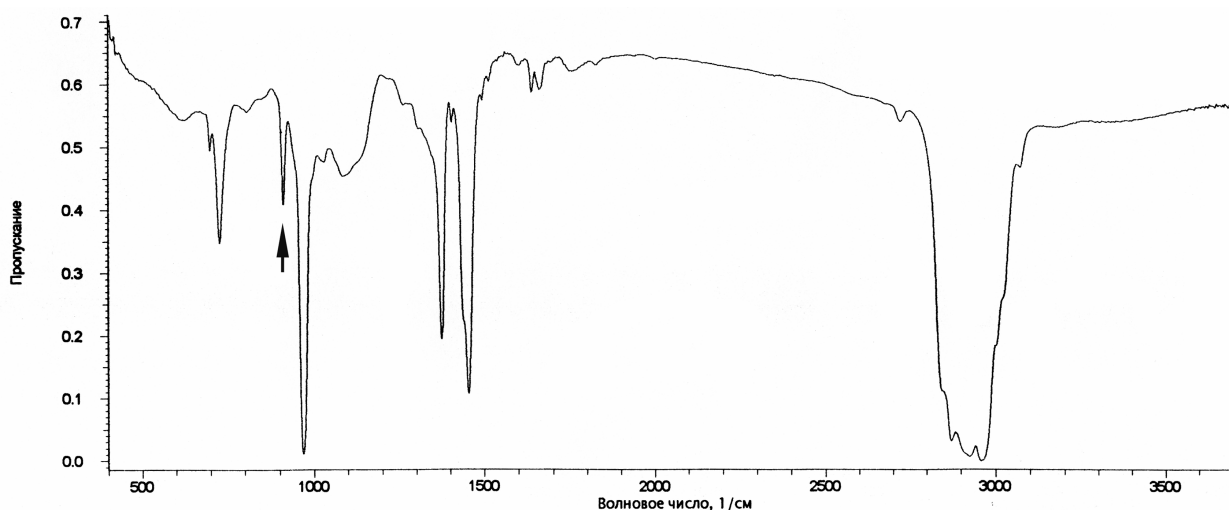


Рис. 3. ИК-спектр катионного полипиперилена (образец Г)

Таблица. Микроструктура катионных полипипериленов (образцы В и Г)

Показатели	Образец В	Образец Г
Ненасыщенность от теор., % моль		
- по спектру ^1H -ЯМР	88,7	86,3
- по спектру ^{13}C -ЯМР	81,1	77,6
Микроструктура, % моль		
1,2-цис-	2,1	13,0
1,2-транс-	26,7	9,5
1,4-цис-	0	0
1,4-транс- («голова-хвост»)	54,8	49,4
1441-транс- («хвост-хвост») - рацемический	4,2	12,8
1441-транс- («хвост-хвост») - мезо-	4,1	11,9
1,4-транс (1,2)	8,1	3,4
3,4-звено	0	следы

полипиперилена В была определена двумя методами – по ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР спектрам по известным методикам [15]. Результаты расчета также приведены в табл.

Из всех исследованных полипипериленов наиболее сложная и разнообразная морфология цепи наблюдалась в образце Г, который был получен катионной полимеризацией цис-пиперилена.

В метильной части спектра полипиперилена Г (рис. 2), как и в образце В, присутствуют как сигнал 1,4-транс- звеньев регулярного присоединения (20,0 м.д.), так и инверсионного присоединения («хвост-хвост») при 17,6 и 18,5 м.д. При этом относительная интенсивность сигналов инверсионного присоединения значительно выше, чем в образце В. Соответственно выросла интенсивность метиленового сигнала (C_1) инверсионного

присоединения 4114 («голова-голова») при хим. сдвиге 32,9 м.д.

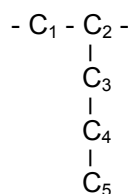
Как и в спектре образца В в метильной части спектра полипиперилена Г наблюдаются сигналы 1,2-цис-звеньев (13,3 м.д.), 1,2-транс-звеньев (17,9 м.д.) и 1,4-звеньев, связанных со звеньями 1,2-присоединения (22,0 м.д.).

В отличие от образца В, в метильной части спектра образца Г появился очень слабый сигнал при 11,7 м.д., который, согласно нашим расчетам и литературным данным [10] отвечает резонансу метильного углерода 3,4-звена. Кроме того, в спектре слабого поля появились достаточно заметные сигналы в области 114,8-115,5 м.д., отвечающие за резонанс углерода в $=\text{CH}_2$ -звене. Интенсивность сигнала метила при 11,7 м.д. составляет 0,2% моль (на уровне следового количества), а суммарная интенсивность сигналов $=\text{CH}_2$ в области 114,8-

115,5 м.д. - 2,2 % моль. Сравнение вышеприведенных сигналов свидетельствует о том, что сигналы $=\text{CH}_2$ групп в области 114,8-115,5 м.д. связаны прежде всего с концевыми углеродами полимерной цепи, а не с фрагментом 3,4-звена. Это согласуется с низкой среднечисленной молекулярной массой полипиперилена Г, равной $M_n=1800$.

На рис. 3 приведен ИК-спектр полимера Г, в котором присутствует существенное количество полосы поглощения 910 см^{-1} , отвечающей за колебания $=\text{CH}_2$ группы. Как указывалось выше, обычно расчет содержания 3,4-звеньев в полипиперилене ведут по интенсивности поглощения полосы 910 см^{-1} [3-5]. Однако, в свете полученных нами данных, эта методика расчета представляется не корректной. Так, в образце полипиперилена Г по данным ИК-спектра содержание 3,4-звеньев (910 см^{-1}) составляет 4% моль, а по данным ^{13}C -ЯМР спектроскопии содержание концевых $=\text{CH}_2$ групп в области 114,8-115,5 м.д. составляет 2,2% моль, а содержание 3,4-звеньев по метильному углероду (11,7 м.д.) - 0,2% моль. В этой связи корректный расчет содержания 3,4-звеньев в полипиперилене следует вести только по интенсивности сигнала метильных углеродов в области 11,7 м.д., а не по данным ИК-спектра или по сигналу углерода в $=\text{CH}_2$ звене в ^{13}C -ЯМР спектре, особенно для низкомолекулярных полимеров.

В работе [15] приведен хим. сдвиг метинового углерода (C_2) в стереорегулярном 1,2-цис-полипиперилене, равный 32,39 м.д.:



В образцах катионных полипипериленов В и Г, используя эксперимент DEPT-135°, мы не обнаружили в данной области сигнала метиновых углеродов, хотя содержание 1,2-цис-звеньев в образце Г находится на существенном уровне (13,0 % моль). Ближайшим сигналом в указанной области является метиленовый сигнал с хим. сдвигом 32,9 м.д.,

который относится к инверсионному присоединению 4114 (“голова-голова”) 1,4-транс-звеньев. Сигналы метинового углерода появляются только в области 33,5-35,5 м.д., что соответствует резонансу C_2 углерода 1,2-транс- и 1,2-цис-звеньев. Так как область поглощения 32,3 м.д. в спектре полимера Г (рис. 1) относительно свободна от резонанса, можно сделать вывод, что 1,4-цис-звенья в полимере отсутствуют.

Результаты количественного расчета микроструктуры образца Г по метильной части спектра, а также степени его ненасыщенности приведены в табл.

Таким образом, совокупность приведенных результатов свидетельствует о том, что ^{13}C -ЯМР спектроскопия высокого разрешения позволяет получить новые, более детальные данные о сложной микроструктуре полипиперилена, например, о наличии нерегулярного присоединения 1,4-звеньев по типу “хвост-хвост”, “голова-голова”, мезо- и рацемических конфигурациях последовательностей 1,4-звеньев.

Кроме того, эта методика позволяет повысить точность расчета микроструктуры полимера и избежать ошибок измерения содержания 3,4-звеньев, допущенных при использовании метода ИК-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Монаков Ю.Б., Толстиков Г.А.* Каталитическая полимеризация 1,3-диенов. М.: Наука, 1990.
2. *Панасенко А.А., Одинокое В.Н., Монаков Ю.Б. и др.* ИК-, ПМР- и ЯМР- ^{13}C спектроскопия полипиперилена // Высокомолекулярные соединения. 1994. Т. Б19.
3. *Peng J.X., Nguyen H.A., Macedo A. e. a.* Polymerisation electrophile du 1.3-pentadiene amorcée par le triflate d'aluminium // Europ. Polym. J. 1994. V. 30. № 1.
4. *Beebe D.H., Jordon C.E., Thudium R.N. e. a.* Microstructure Determination of Poly-(1.3-Pentadiene) by Combination of Infrared, 60-Mhz NMR, 300-Mhz NMR, and X-Ray Diffraction Spectroscopy // J. Polym. Sci.:

- Polym. Chem. Ed., 1978. V. 16.
5. *Delfour M., Bennevault-Celton V., Cheradame H. e. a.* Cationic Polymerization of Dienes. 5. Study of the Polymerization of 1.3-Pentadiene cis/trans Isomers and Evidences of the Origins of the Insoluble Fraction // *Macromolecules*. 2003. V. 36. № 4.
 6. *Aubert P., Sledz J., Schue F. e. a.* Etude Structurale du Poly(pentadiene-1.3) par RMN du proton A 100 et 220 Mhz // *Europ. Polym. J.* 1980. V. 16.
 7. *Hampton R.R.* Infrared Analysis of Low Temperature Polymers // *Anal. Chem.* 1949. V. 21. № 8.
 8. *Natta G., Porri L., Carbonaro A. e. a.* Polymerization of Conjugated Diolefins by Homogeneous Aluminium Alkyl-Titanium Alkoxide Catalyst Systems // *Makromol. Chem.* 1963. V. 67.
 9. *Егоричева С.А., Розенцвет В.А., Пантух Б.И. и др.* Катионная олигомеризация пиперилена, катализируемая четыреххлористым титаном // *Производство СК, шин и РТИ.* 1985. № 11.
 10. *Aubert P., Sledz J., Schue F. e. a.* Etude Structurale du Polypentadiene-1.3 par Spectrometrie de RMN du ^{13}C // *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 1981. V. 19.
 11. *Zetta L., Gatti G., Audisio G.* Long-Range Steric Effects on the Carbon-13 Chemical Shift of Hydrocarbon Polymers // *Macromolecules*. 1978. V. 11.
 12. *Priola A., Corno C., Cesca S.* Cationic Copolymers of Isobutylene. 5. Copolymerization of Isobutylene and cis-1.3-Pentadiene // *Macromolecules*. 1981. V. 14.
 13. *Elgert K.F., Ritter W.* Struktur bestimmung eines 1.4-Poly(1.3-pentadien)s durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie // *Makromol. Chem.* 1976. V. 177.
 14. *Денисова Т.Т., Лившиц И.А., Герштейн Е.Р.* Катионная полимеризация пентадиена-1,3 // *Высокомолекулярные соединения.* 1974. Т. 16А. №4.
 15. *Duchemin F., Bennevault-Celton V., Cheradame H.* Cationic Polymerization of 1.3-Pentadiene Initiated by Aluminium Chloride: Determination of the Various Side Reaction // *Macromolecules*. 1998. V. 31.
 16. *Ricci G., Italia S.* Polymerization of (Z)-1.3-Pentadiene with $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$. Effect of Temperature on Polymer Structure and Mechanistic Implications // *Macromolecules*. 1994. V. 27.

STUDY OF MICROSTRUCTURE OF POLYPIPERYLENE PRODUCED BY CATIONIC POLYMERISATION

© 2006 V.A. Rozentsvet¹, A.S. Khachaturov², V.P. Ivanova²

¹ Institute of Ecology of the Volga River Basin of Russian Academy of Sciences, Togliatti

² S.V. Lebedev Synthetic Rubber Institute, St.-Petersburg

The microstructure of stereoregular 1,4-trans- and 1,4-cis- polypiperylenes as well as polymers produced from E- and Z- isomers of piperylene by cationic polymerization using TiCl_4 , was studied by the method of high resolution ^{13}C -NMR-spectroscopy (125 MHz). The cationic polypiperylene obtained from E-isomer predominantly contains 1,4-trans- and 1,2-trans-units. The polypiperylene obtained by cationic polymerization of Z-isomer, shows more varied macrochain morphology, i.e. higher level of 1,2-cis-units, as well as 1,4-trans-units "irregular" (head to head and tail to tail) types of addition.