

УДК 543.42

АНАЛИЗ МИКРОСТРУКТУРЫ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНЫХ КАУЧУКОВ МЕТОДАМИ ^1H И ^{13}C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В.И. Машуков, И.В. Машушкина, Д.А. Максимов, Ю.М. Казаков, А.В. Егоров

ООО «Научно-исследовательская организация СИБУР-Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: mvig@niost.ru

Проведен детальный анализ микроstructures бутадиен-нитрильных каучуков с различным содержанием мономера нитрила акриловой кислоты 20...50 % методом ЯМР-спектроскопии. С помощью ^1H ЯМР-спектроскопии установлено содержание [1,2]-, [1,4]-бутадиеновых и акрилонитрильных звеньев в цепи полимера. Содержание цис-[1,4]-бутадиеновых звеньев в каучуке оценено с использованием ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Содержание акрилонитрила дополнительно подтверждено элементным (C,H,N,S) анализом.

Ключевые слова:

Бутадиен-нитрильный каучук, ЯМР-спектроскопия, микроструктура.

Key words:

Butadiene-nitrile rubber, NMR-spectroscopy, microstructure.

Бутадиен-нитрильный каучук (БНК) – синтетический полимер, продукт сополимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты. В состав БНК входят четыре основных фрагмента: акрилонитрильный (АН); [1,2]-, транс-[1,4]- и цис-[1,4] бутадиеновый (Б). Известно, что мономерный состав бутадиен-нитрильных каучуков оказывает значительное влияние на его физико-механические свойства и, следовательно, определяет свойства резиновых смесей и вулканизатов на их основе [1]. Наиболее информативным методом исследования данных объектов является ЯМР-спектроскопия на ядрах ^1H и ^{13}C , позволяющая определять не только мономерный состав сополимера и мономерную изомерию, но и композиционную неоднородность (мономерные последовательности) [2, 3]. Тем не менее, в публикуемых работах в основном приводятся отнесения сигналов в ЯМР-спектрах и нет расчетов состава каучука. В настоящей работе предложены способы количественного расчета состава БНК с использованием ЯМР-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Объектами исследования в данной работе являлись образцы каучуков разных марок типа БНК (образцы 1–5) с содержанием нитрилакрилата (НАК) в диапазоне массовых долей 18...55 %, таблица.

ЯМР-спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц при температуре 20 °С. Образцы готовили растворением БНК в CDCl_3 с массовой долей 15...20 %. Для ^1H спектров в качестве относительного сигнала использовали сигнал остаточного CHCl_3 в CDCl_3 на 7,23 м.д., для ^{13}C использовался сигнал CDCl_3 на 77,00 м.д.

Элементный состав (C,H,N,S) определяли на приборе Elementar Vario Macro с использованием стандартных процедур.

Результаты и обсуждение

В спектре ^1H -ЯМР БНК (рис. 1) можно выделить области (S_1 – S_4), соответствующие резонансам протонов различных фрагментов: S_1 (–CH=CH–, –CH=CH₂)=5,70...5,15 м.д.; S_2 (–CH=CH₂)=5,15...4,75 м.д.; S_3 (–CH₂–CH(CN)–)=2,68...2,45 м.д.; S_4 (–CH₂–)=2,45...0,95 м.д. соответственно [2].

Состав БНК рассчитывался согласно формулам:

$$\text{АН}(\%) = \frac{S_3}{S_3 + \left(S_1 - \frac{S_2}{2}\right) + \frac{S_2}{2}} \cdot 100 \%;$$

$$[1,4]\text{-Б}(\%) = \frac{S_1 - \frac{S_2}{2}}{S_3 + \left(S_1 - \frac{S_2}{2}\right) + \frac{S_2}{2}} \cdot 100 \%;$$

$$[1,2]\text{-Б}(\%) = \frac{\frac{S_2}{2}}{S_3 + \left(S_1 - \frac{S_2}{2}\right) + \frac{S_2}{2}} \cdot 100 \%.$$

В качестве дополнительного подтверждения правильности выбранного способа расчета сравнивались теоретическая и расчетная интегральная интенсивность области S_4 алифатических протонов. Во всех случаях количество протонов в алифатической области в пределах погрешности метода (5 %) соответствовало рассчитанному из областей (S_1 – S_3) составу сополимера:

$$S_{4\text{ расчет}} = 3 \cdot \frac{S_2}{2} + 4 \cdot \left(S_1 - \frac{S_2}{2}\right) + 2 \cdot S_3.$$

Расчетный мономерный состав исследуемых образцов каучуков по данным ЯМР приведен в таблице.

Содержания НАК в образцах дополнительно подтверждалось с помощью элементного анализа по массовому содержанию азота в образце (таблица).

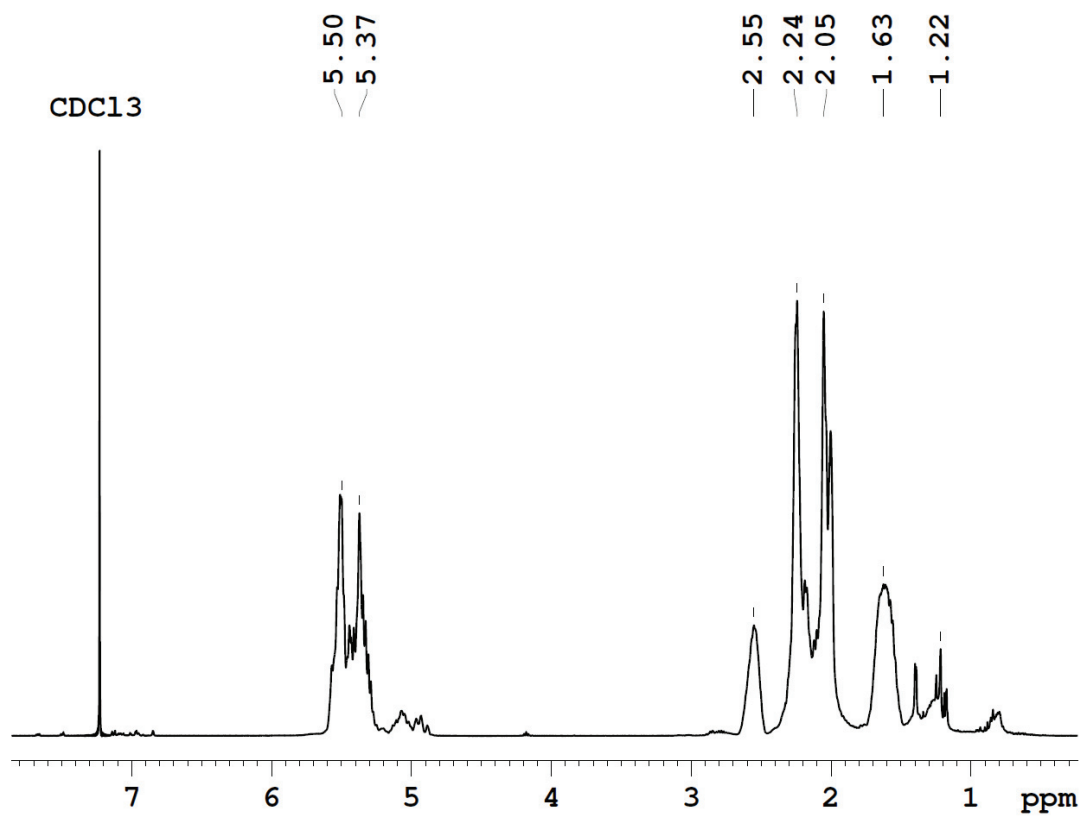


Рис. 1. ¹H ЯМР-спектр образца 2 в CDCl₃ (диапазон спектра 7...0 м.д.)

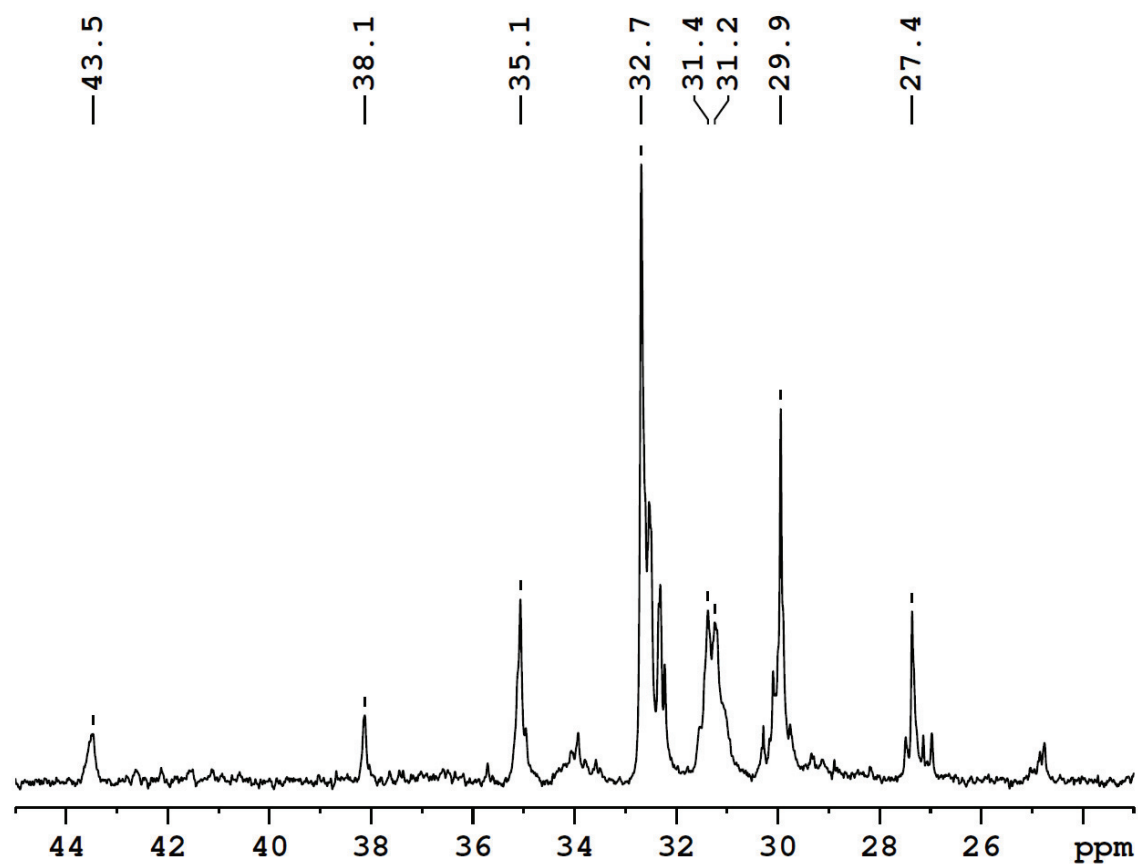


Рис. 2. ¹³C ЯМР-спектр образца 2 в CDCl₃ (диапазон спектра 45...25 м.д.)

Таблица. Расчетный состав БНК с различным массовым содержанием НАК

Образец	АН, %	[1,2]-Б, %	[1,4]-Б, %	Цис-[1,4]-Б, %	N, %
	¹ H ЯМР			¹³ C ЯМР	C, H, N, S-анализ
1	21,6	11,6	66,8	11	21,4
2	29,6	8,5	61,9	7	29,6
3	34,4	6,8	58,9	9	35,0
4	39,8	4,9	55,3	5	39,6
5	52,3	<1	47,7	4	52,5

Анализ ¹H ЯМР-спектров не позволяет оценить количество фрагментов *цис*- и *транс*-бутадиена в каучуке, поэтому дополнительно использовалась ¹³C ЯМР-спектроскопия. Согласно литературным данным [2] (рис. 2), сигналы в ¹³C ЯМР-спектре CH₂-групп (*цис*-[1,4]-Б) находятся в области (*S*₃) 24...28 м.д., а сигналы (-CH₂-, -CH-) АН в области (*S*₆) 30,5...31,8 м.д. Таким образом, с учетом одина-

кового влияния эффекта Оверхаузера на интенсивности сигналов углерода [4], содержание *цис*-[1,4]-Б можно оценить по следующей формуле с использованием ранее установленного процентного содержания НАК:

$$\text{цис}[1,4]\text{-Б}(\%) = \frac{S_3 \cdot \text{АН}(\%)}{S_6} \cdot 100 \, \%.$$

Рассчитанное таким образом содержание *цис*-[1,4]-Б звеньев (таблица) в 5...10 раз меньше содержания *транс*-[1,4]-звеньев в каучуке.

Вывод

Разработан способ расчета состава бутадиен-нитрильных каучуков методом ¹H ЯМР-спектроскопии, проведена оценка *цис*- и *транс*-изомерных [1,4]-бутадиеновых фрагментов в каучуке методом ¹³C ЯМР-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Whelan A. Polymer Technology Dictionary. – London: Springer, 1994. – 576 p.
2. Fang T. Characterization of carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile copolymers by two dimensional nuclear magnetic resonance // Macromolecules. – 1990. – № 23. – P. 2145–2152.

3. Litvinov V.M. Spectroscopy of rubber and rubber materials. – Shropshire: Rapra technology LTD, 2002. – 638 p.
4. Hatada K., Kitayama T. NMR spectroscopy of polymers. – Heidelberg: Springer-Verlag, Berlin, 2004. – 222 p.

Поступила 18.03.2010 г.