

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

СМОЛЕНЦЕВА Ирина Ирановна

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОПРЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ
СТРУКТУРЫ ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ МЕТОДОМ ^1H -ЯМР
СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Научный руководитель: д.х.н., доцент Короткова Е.И.

ТОМСК 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Нормативные ссылки	4
Обозначения и сокращения	5
Введение	6
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Галогенированные бутилкаучуки как объекты исследования.....	10
1.1.1 Общая информация о структуре и свойствах галогенированных бутилкаучуков.....	10
1.1.2 Саженаполненный галогенированный бутилкаучук.....	16
1.1.3 Хлорбромбутилкаучуки – новые объекты для исследования.....	18
1.2 Методы определения структурных особенностей полимеров.....	19
1.2.1 Методы исследования галогенированных бутилкаучуков	19
1.2.2. Современное состояние ЯМР-спектроскопии.....	31
1.2.3 Особенности ЯМР-спектроскопии полимеров. Влияние различных факторов на ЯМР-спектры полимеров.....	39
1.3 Постановка задачи исследования.....	44
Глава 2. Объекты и методы исследования	45
2.1 Объекты исследования.....	45
2.2 Методы исследования.....	46
Глава 3. Выбор оптимальных условий для количественного определения изопреновых фрагментов структуры галобутилкаучуков и их модифицированных аналогов методом ЯМР-спектроскопии	51
Глава 4. Методика количественного определения структурных фрагментов ГБК методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения. Метрологическая оценка. Применение методики к ГБК, содержащим примеси	59
4.1 Методика количественного определения структурных фрагментов ГБК	

методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения.....	59
4.2 Применение методики к ГБК, содержащим технический углерод.....	72
Глава 5. Разработка способа количественного определения смесей	
галогенированных бутилкаучуков.....	75
Выводы	87
Список литературы	88
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	95
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	97
ПРИЛОЖЕНИЕ 3.....	100
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	102
ПРИЛОЖЕНИЕ 5.....	104
ПРИЛОЖЕНИЕ 6.....	105
ПРИЛОЖЕНИЕ 7.....	106

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В диссертации использованы следующие нормативные документы:

ASTM D3958	Test Methods for Rubber-Evaluation of BIIR and CIIR (Halogenated Isobutene-Isoprene Rubber)
ГОСТ 7885-86	Углерод технический для производства резины. Технические условия

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В диссертации использованы следующие обозначения и сокращения:

БК	бутилкаучук
ГБК	галогенированный бутилкаучук
ББК	бромбутилкаучук
ХБК	хлорбутилкаучук
ЯМР	ядерный магнитный резонанс
ИК	инфракрасный
ДБФ	дибутилфталат
ДФГ	дифенилгуанидин
м.д.	миллионная доля
ОАО НКНХ	Открытое акционерное общество «Нижекамскнефтехим»
ТУ	технический углерод
мас.	массовый
мол.	мольный
ТМС	тетраметилсилан
ВЭЖХ	высокоэффективная жидкостная хроматография

ВВЕДЕНИЕ

Галобутилкаучуки (ГБК) являются полимерами важного промышленного значения, находя широкое применение в шинной промышленности, а также в медицине, строительстве и автомобилестроении. ГБК представляют собой производные бутилкаучука (БК), полученные с помощью ионного галогенирования двойных связей изопреновых фрагментов, в качестве заместителей при этом используются бром или хлор. Для таких продуктов обычно массовое содержание брома находится на уровне 2%, а хлора 1,3%. В результате галогенирования получают различные замещенные формы изопреновых звеньев. Количественное содержание данных форм в ГБК незначительно (менее 3%), однако определяет такие важные характеристики каучука как скорость вулканизации и конечные физико-механические свойства получаемых продуктов. В этой связи качественное и количественное содержания галогенированных форм в ГБК представляется особенно важным, так как позволяет установить возможные характеристики продуктов. В настоящее время характеристики ГБК определяются рядом косвенных методов, не позволяющих однозначно судить о структуре. Поэтому в данной работе использовалась ЯМР-спектроскопия как наиболее информативный метод.

При производстве бромбутилкаучука (ББК) мировыми производителями используется растворная технология бромирования, имеющая ряд недостатков, а именно: многостадийность процесса, высокий уровень энергетических затрат, а также неблагоприятное влияние на окружающую среду.

Одним из способов решения вышеперечисленных проблем может стать разработка твердофазной технологии бромирования. Определение структурных характеристик образцов ББК, полученных галогенированием в твердой фазе, адекватно возможно только методом ЯМР, вследствие высокого содержания углерода в таких образцах.

Другие замещенные бутилкаучуки (БК) не получили пока такого широкого применения, как галогенированные БК. Однако следует отметить бромхлорированный (хлорбромированный) каучук как один из перспективных. Так, хлорбромированный БК, содержащий 1,6-1,8% (масс) Br_2 и 0,18-0,20 (масс) Cl_2 , превосходит ХБК по способности к совулканизации с высоконепредельными каучуками и ББК по стабильности к отщеплению галогенводорода.

В связи с этим представляет интерес попытка применения метода ^1H ЯМР спектроскопии для совместного качественного и количественного определения хлора и брома в бутилкаучуке.

Цель работы: Разработка способа количественного определения изопреновых фрагментов в структуре галобутилкаучуков, раскрытие их структурных особенностей методом ^1H ЯМР спектроскопии.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- Исследование влияния различных факторов на спектральные характеристики ЯМР-спектров ГБК. Выбор оптимальных условий для количественного определения изопреновых фрагментов структуры ГБК методом ЯМР-спектроскопии;
- Разработка методики количественного определения мольных долей различных изопреновых фрагментов в структуре ГБК методом ^1H ЯМР спектроскопии;
- Изучение влияния примеси в виде технического углерода в образцах галобутилкаучуков на аналитический сигнал ^1H ЯМР спектра;
- Разработка способа количественного анализа смесей галогенированных бутилкаучуков, содержащих хлор и бром одновременно.

Научная новизна:

1. Впервые установлены условия количественного определения основных форм в ГБК (1,4 изопрен, экзо-форма), и его основных характеристик в виде общей и остаточной непредельности, содержания галогена методом ^1H ЯМР: подобраны зоны интегрирования для расчетов, выведены формулы

расчета основных характеристик ГБК.

2. Разработаны методики расчета общей неопределенности, остаточной неопределенности, экзо-формы и содержания галогена в структуре галобутилкаучуков с использованием ^1H ЯМР спектра.
3. Разработан способ совместного определения хлор- и бромсодержащих фрагментов в смеси каучуков или образцах, полученных при комбинированном галогенировании, методом ^1H ЯМР спектроскопии.
4. Впервые исследовано влияние примеси (технического углерода) в образцах на величину аналитического сигнала. Показано, что его присутствие не мешает количественной обработке ^1H ЯМР спектра и не влияет на достоверность результатов.

Практическая значимость:

На основании полученных результатов разработана методика количественного определения мольных долей различных изопреновых фрагментов в структуре ГБК методом ^1H ЯМР спектроскопии высокого разрешения. Проведена метрологическая оценка методики. Методика аттестована в Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) ФГУП «УНИИМ». Свидетельство об аттестации методики измерений № 224.0275/01.00258.2010.

Методика предназначена для использования в испытательно-лабораторном центре ООО «НИОСТ» г. Томск и может быть рекомендована для других лабораторий и производственных предприятий, занимающихся производством галобутилкаучуков.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования влияния различных факторов на спектральные характеристики ЯМР-спектров ГБК; оптимальные условия для количественного определения изопреновых фрагментов структуры ГБК методом ЯМР-спектроскопии.

2. Методики расчета общей неопределенности, остаточной неопределенности, экзо-формы изопреновых фрагментов и содержания галогена в структуре галобутилкаучуков с использованием ^1H ЯМР спектра.
3. Результаты исследования влияния примеси технического углерода в образцах галобутилкаучуков на аналитический сигнал ^1H ЯМР спектра.
4. Результаты количественного анализа смесей ГБК при совместном присутствии хлора и брома.

Достоверность полученных данных обусловлена достаточным объемом экспериментов, проведенных с применением современных аналитических методов. Метрологическая обработка результатов показывает хорошую сходимость полученных экспериментальных данных, которые также хорошо согласуются с литературными данными.

Апробация работы. Результаты работы представлены на Международной конференции EUROMAR 2011, Magnetic Resonance Conference (Франкфурт-на-Майне, Германия 2011); на XI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», г.Томск, 22-25.04.2014г., на XXXII-XXXIII Международной заочной научно-практической конференции «Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии», сентябрь 2015г., на XLIII Международная заочная научно-практическая конференция «Научная дискуссия: инновации в современном мире», ноябрь 2015г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 6 работ, из них 2 в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка использованной литературы, содержит 106 страниц, включает 27 рисунков, 18 таблиц, 7 приложений и список использованной литературы из 65 наименований.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Галогенированные бутилкаучуки как объекты исследования

1.1.1 Общая информация о структуре и свойствах галогенированных бутилкаучуков

Галобутилкаучуки (ГБК) являются химическими производными бутилкаучука (БК), получаемыми методом ионного галогенирования двойных связей изопреновых фрагментов. В качестве галогенов используют бром или хлор для получения бромбутилкаучка (ББК) или хлорбутилкаучука (ХБК), соответственно. Получающиеся ГБК имеют важное промышленное значение [1, 2].

ХБК находит наибольшее применение в шинной промышленности. Большая часть каучука применяется для изготовления герметизирующего слоя бескамерных шин. Для обеспечения максимальной прочности связи этого слоя с каркасом шины обычно используется комбинация ХБК с высоконенасыщенным эластомером. Низкая газопроницаемость герметизирующего слоя из ХБК позволяет понизить давление воздуха в каркасе шины, что уменьшает разрушение шины из-за расслоения каркаса. Высокая динамическая стойкость герметизирующего слоя в тяжелых условиях эксплуатации также способствует увеличению ходимости шин. В общем случае ходимость шин в зависимости от размера и типа увеличивается на 50-200%, при этом представляется возможным использовать герметизирующий слой из ХБК меньшей толщины [3].

При добавлении в обкладочные резины на основе каучуков общего назначения 5-10 массовых частей ХБК также можно добиться снижения внутрикаркасного давления и повышения прочности связи с полиамидным кордом [3].

ХБК находит применение также при изготовлении промежуточных или клеевых прослоек в многослойных резиновых изделиях для повышения адгезии

между слоями из БК и высоконенасыщенных каучуков. На основе ХБК изготавливают клеевые смеси для крепления резины к металлу и других целей [3].

Высокая скорость вулканизации и теплостойкость обуславливают эффективное применение ХБК для производства изделий методом литья, а теплостойкость, высокое сопротивление истиранию, высокая прочность связи с синтетическими кордами – для изготовления теплостойких транспортных лент. Благодаря химической стойкости и возможности вулканизации при низких температурах хлорбутилкаучуки находят применение при получении химически стойких обкладок емкостей, а также пробок для емкостей с фармацевтическими препаратами, в пищевой промышленности, строительстве, медицине [3].

ББК (бромбутилкаучук) применяется практически в тех же областях, что и ХБК, но в отличие от него он обладает повышенными адгезией к другим каучукам, пластмассам и металлам, химической, атмосферо- и теплостойкостью, улучшенными амортизационными свойствами. Благодаря хорошей совместимости с ненасыщенными эластомерами, он совулканизуется с натуральным каучуком, бутадиен-стирольным, хлоропреновым, тройным этиленпропиленовым, нитрильным и другими каучуками в любых соотношениях, что позволяет регулировать свойства резин в широких пределах [3].

Основным потребителем ББК также является шинная промышленность. Он используется для изготовления внутреннего слоя бескамерных шин, камер для большегрузных автомобилей, боковин шин. ББК используется также в производстве различных резинотехнических изделий, например теплостойких транспортных лент, изоляции электрических кабелей, амортизаторов, футеровок, структурирующих уплотнителей, в фармацевтической промышленности, в производстве подошв для обуви, в пищевой промышленности, медицине и т.д. [3].

Он широко применяется при изготовлении промежуточных или клеевых прослоек в многослойных резиновых изделиях, так как повышает прочность связи между слоями из бутилкаучука и ненасыщенных каучуков, при изготовлении клеев, предназначенных для крепления резины к металлу, а также в виде добавок для активации вулканизации БК алкилфенолоформальдегидными смолами.

Перспективно применение ББК также для получения самозатухающих изделий, используемых в строительстве, производстве деталей автомобилей [3].

Впервые бромбутилкаучук был получен в лаборатории фирмы BF Goodrich в США в 1952 г., а хлорбутилкаучук – в 1955 г. в лаборатории фирмы Exxon Mobil. Процесс получения и свойства полученного бромированного бутилкаучука были изучены и описаны в патентах и статьях R. T. Morrissey и его коллегами [4, 5, 6]. Под авторством F. P. Baldwin и сотрудников фирмы Esso представлены первые работы по получению хлорированного бутилкаучука [7, 8]. В 1961 году компания Exxon Mobil начала коммерческое производство хлорбутилкаучука. Уже через десять лет, в 1971-1972 гг., была запущена установка получения ХБК в Англии, а в 1973-1974 гг. – в Японии. В 1979 г. Было запущено производство хлорбутилкаучука в Канаде и в 1980 г. - в Бельгии [3]. Бромированный бутилкаучук был впервые получен фирмой «B.F. Goodrich Chemical Co.» (США), под торговой маркой Хайкар 2202. Полученный продукт, однако, отличался низкой стабильностью при хранении и высокой стоимостью, поэтому не получил широкого распространения.

В 1971 г. компания «Polymer Corporation Ltd., of Sarnia» в Канаде разработала новый процесс получения бромбутилкаучука под торговой маркой Полисар Бромбутил Х-2, который по ряду эксплуатационных свойств превосходил хлорбутилкаучук [9].

В настоящее время совокупные объемы производства бутилкаучука и галобутилкаучуков занимают четвертое место в мире среди всех синтетических каучуков.

Структура галобутилкаучуков, представляющая особый интерес при объяснении ценных свойств, которые бутилкаучук приобретает после модификации, была исследована в середине 80-х годов 20-го века. Определяемая в первое время озонолизом с последующим изучением структуры концевых групп, позднее структура ГБК была подтверждена методом ЯМР высокого разрешения [10]. Было установлено, что макромолекулы ГБК состоят из нескольких структурных единиц, процентное соотношение которых зависит от

условий синтеза. В линейной цепи полиизобутилена имеются беспорядочно расположенные изопреновые звенья, более 90% из которых присоединены в положении 1,4 (Рис.1)

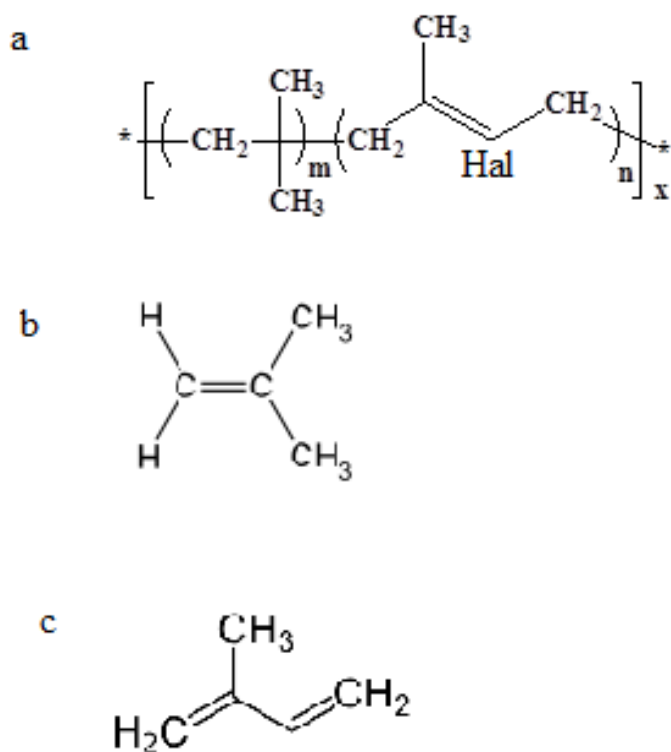


Рис. 1

а – структура ГБК

б – структура мономера изобутилена

с – структура мономера изопрена

Процесс галогенирования протекает таким образом, что атомы галогенов присоединяются в основном в α-положение к двойным связям изопреновых звеньев макромолекулы. Как следствие, подвижные в аллильном положении атомы хлора и брома получают способность участвовать в вулканизации. Этим объясняется повышенная скорость вулканизации галобутилкаучков (особенно

бромбутилкаучука), обуславливающая их способность к совулканизации как с натуральными, так и с ненасыщенными синтетическими каучуками [11].

В процессе бромирования на одно изопреновое звено каучука возможно ввести до двух атомов брома. Введение первого атома брома по реакции замещения занимает менее 1 минуты, введение второго атома осуществляется продолжительное время и требует избытка брома. При этом увеличение количества подаваемого брома с целью повышения конверсии изопреновых звеньев приводит к отрицательным результатам, поскольку при превышении «критической» концентрации происходит взаимодействие с галогеном также и изобутиленовых звеньев. В результате наблюдается процесс деструкции полимера [11].

Количество хлора, вводимое в полимер при галогенировании, зависит от исходной ненасыщенности каучука. «Критическая» концентрация, выше которой наблюдается деструкция полимера и ухудшаются эксплуатационные характеристики бутилкаучука, составляет около 1 атома Cl на двойную связь в полимере [11].

В получаемых галобутилкаучуках реакционноспособными являются, как было сказано выше, атомы галогена в изопреновых фрагментах, однако помимо этого, повышается также реакционная активность двойных связей изопреновых звеньев, за счёт чего галобутилкаучуки обладают повышенной функциональностью [11, 12].

Вследствие того, что энергия связи C - Br ниже, чем C - Cl, наблюдается повышенная активность двойных связей в ББК. Поэтому по реакционной способности бромированный бутилкаучук превосходит хлорированный [11, 12].

Содержание различных замещенных формы изопреновых звеньев, получаемых в процессе галогенирования, составляет около 1,5-2.0 на 100 мономерных звеньев [11, 12, 13] (рис. 1). Несмотря на низкое содержание (не более 3% мас.) изопреновых звеньев в каучуке, более 50% их при производстве галобутилкаучука должна быть галогенирована. Экзо-форма галогенированного изопренового звена является основным структурным фрагментом ГБК [11, 12]

(структура 2 на рис. 2). Её содержание в ГБК составляет около 80% от всех галогенированных фрагментов и определяет скорость вулканизации – важнейшую характеристику каучука. При этом в бромированном бутилкаучуке вероятность присутствия модифицированных звеньев со структурой, отличающейся от вышеприведенной, больше по сравнению с хлорированным БК.

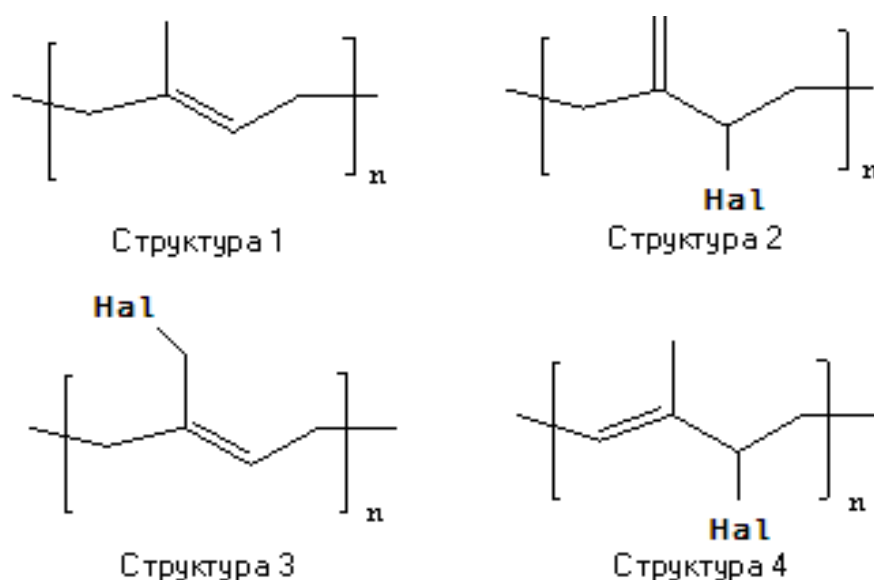


Рис.2 – Возможные формы исходного (структура 1) и галогенированных изопреновых фрагментов (структуры 2-4)

Полученный ГБК по содержанию двойных связей практически не отличается от исходного каучука.

Процентное содержание галогена значительно отличается для бромированного и хлорированного БК: 2,0-2,1% брома и 1,1-1,3% хлора. Однако лишь по процентному содержанию галогенов нельзя судить о сравнительном содержании галогенированных изопреновых звеньев в ГБК из-за большой разницы в атомной массе хлора и брома. Только показатели молярного содержания галогенов позволяют сделать заключение относительно содержания галогенированных звеньев в ББК [11, 12, 13].

1.1.2 Саженаполненный галогенированный бутилкаучук

Наполнители являются неотъемлемым и важным ингредиентом резиновых смесей практически любого назначения. Для резин на основе ББК основным наполнителем является технический углерод (ТУ). В случае поиска альтернативных способов бромирования бутилкаучука важной представляется возможность использования ТУ как посредника в реакции бромирования.

Наполнители – это вещества, которые добавляются к полимерам в количествах значительно больше 5% [14]. Тогда их применение будет эффективным.

Применение наполнителей позволяет улучшить физико-механические свойства полимеров и их перерабатываемость, а также приводит к увеличению объема материала за счет разбавления полимера, что дает возможность снизить его стоимость. Также наполнители могут выступать в качестве окрашивающих веществ в полимере.

По действию наполнители подразделяются на активные (усилители) и неактивные. Усилители используются для увеличения предела прочности при растяжении резины, сопротивления истиранию и раздиру. Высокопрочные вулканизаты ГБК не могут быть получены без активных наполнителей, ввиду того, что вулканизаты галогенированных БК без наполнителей не кристаллизуются при растяжении. Наиболее применяемым активным наполнителем является технический углерод, или сажа. В частности, технический углерод активно используется как усилитель для каучука, применяющегося в производстве автомобильных шин [15, 16].

Технический углерод образуется при сжигании или термическом разложении углеводородов, находящихся в газообразном или жидком состоянии, в результате чего получается тонкодисперсный порошок, состоящий из углерода

и некоторого количества примесей [17].

В настоящее время актуальной задачей для мировых производителей каучуков является разработка новых способов получения галобутилкаучуков. Процесс твердофазного галогенирования БК является потенциально перспективным для разработки. В этом процессе галогенирование каучука осуществляется с помощью носителя, к которому предъявляются определенные требования: он должен быть хорошо совместим с каучуком и обладать способностью вначале сорбировать заданное количество галогена, достаточное для эффективного проведения галогенирования, а затем десорбировать его в процессе реакции. С этой точки зрения перспективным представляется использование в качестве носителя технического углерода [18].

При смешении каучука с техническим углеродом наблюдается адсорбция эластомера на поверхности носителя, после чего становится невозможным полное удаление эластомера с поверхности частиц под действием растворителей – происходит хемосорбция полимера на частицах носителя. В результате образуется нерастворимый саже-каучуковый гель, содержание сорбированного полимера в котором зависит от его природы и условий смешения, а также от марки технического углерода и его содержания в смеси [19]. Таким образом, в получаемом методом твердофазного галогенирования ГБК содержится значительное количество технического углерода.

Кроме непосредственно углерода, технический углерод содержит ряд примесей: водород и серу, которые попадают в него на стадии производства из сырья; кислород, попадающий в технический углерод в результате его окисления при хранении; минеральные вещества, которые попадают в технический углерод также в процессе производства на стадии его охлаждения водой [19].

Присутствие в каучуке технического углерода, а также примесей, содержащихся в ТУ, может помешать определению основных структурных характеристик галобутилкаучуков. Поэтому разработка методики количественного анализа саженасыщенных каучуков представляет значительный практический интерес.

1.1.3 Хлорбромбутилкаучуки – новые объекты для исследования

Несмотря на то, что другие модифицированные БК не получили пока такого широкого применения, как ББК и ХБК, можно выделить ряд каучуков с высоким потенциалом применения. Так, перспективными каучуками могут являться хлорбромированный (бромхлорированный), пергалогенированный, высокохлорированный БК и другие. Представляют интерес каучуки, содержащие одновременно хлор и бром в полимерной цепи. Галогенирование с введением Cl и Br, как правило, осуществляется монохлоридом брома (BrCl) [3] или смесью хлор:бром:нефрас в соотношении 1:1,8:3,5 соответственно [20]. В полученном продукте соотношение связанных брома и хлора составляет 4:1 вместо ожидаемого 1:1. При этом наблюдающееся уменьшение вязкости полимера при галогенировании зависит от молекулярной массы исходного БК и составляет 5-15%. Вязкость по Муни хлорбромированного каучука при 127 °С составляет 40 и выше. Хлорбромированный БК, содержащий 1,6-1,8% (масс) Br₂ и 0,18-0,20 (масс) Cl₂, превосходит ХБК по способности к совулканизации с высоконепредельными каучуками и ББК по стабильности к отщеплению галогенводорода [3].

В литературных источниках есть сведения о проведении реакции бромирования в присутствии окислителей: перекиси водорода, перекиси *трет*-бутила, а также хлора, для повышения эффективности использования брома в процессе получения ББК [21, 22]. В случае использования в качестве окислителя хлора получаемый ГБК может содержать одновременно бром и хлор.

Из литературных данных известно, что область характеристических пиков для хлорбутилкаучука находится в области более сильных полей по сравнению с бромбутилкаучуком. Однако смещение является не столь существенным, и можно предположить, что одновременное присутствие в каучуке хлора и брома не даст

четкой картины разделенных, не перекрывающихся друг с другом пиков, что в свою очередь затруднит проведение количественного анализа совместно галогенированных каучуков. В связи с этим представляет интерес попытка применения метода ^1H ЯМР спектроскопии для совместного качественного и количественного определения хлора и брома в бутилкаучуке.

1.2 Методы определения структурных особенностей полимеров

1.2.1 Методы исследования галогенированных бутилкаучуков

Изучение структуры бутилкаучука и его галогенсодержащих производных является предметом исследования многих исследовательских групп в России и за рубежом [10, 13, 23-34]

Из известных методов определения содержания галогена в ГБК можно выделить сжигание образца в колбе Шонигера, абсорбцию выделяющихся газов с последующим химическим титрованием раствора. Подробно этот метод описан в главе 2.2 настоящей диссертации.

В литературных источниках [35] описан также турбидиметрический метод определения малых количеств хлора в хлорбутилкаучуке и других хлорсодержащих полимерах, с предварительным сжиганием образца в заполненной кислородом колбе.

Турбидиметрические методы определения хлорид-ионов, представляющие собой определение концентрации частиц в коллоидных растворах путем измерения оптической плотности растворов, отличаются достаточно высокой чувствительностью: с использованием данных методов можно определить 0,1-5,0 мкг иона Cl^- в 5-100 мл раствора, относительная ошибка при этом составит 5-6% [35].

Однако турбидиметрические методы определения хлорид-ионов обладают существенными недостатками. Это и невысокая точность вследствие плохой воспроизводимости результатов из-за неустойчивости взвеси AgI . Недостатком метода является также его невысокая избирательность: определению хлора мешают все ионы, способные образовывать в кислой среде осадки с ионами серебра [35].

Методом сжигания в колбе с кислородом лучше определять бром, так как в данном случае поправки на холостой опыт носят более постоянный характер, по сравнению с определением хлора, поэтому для анализа достаточно малых количеств образца. Тем не менее, поскольку при таком способе разложения образуется не только HBr , но и бром в другой степени окисления, перед определением содержания брома необходимо проводить дополнительную реакцию. При содержании брома в образце не менее 10 мкг проведение этой реакции вызывает ошибки анализа [35].

Остаточную ненасыщенность в ХБК также определяют по методу, основанному на взаимодействии двойных связей изопреновых звеньев с йодом в присутствии ацетата ртути и трихлоруксусной кислоты [31]. Среди инструментальных физико-химических методов можно выделить термогравиметрию, пиролитическую ГХ, ИК-спектроскопию, рентгено-флуоресцентный анализ.

Газохроматографический метод определения галогенов был впервые предложен Мамарилом и Мелоном. Содержание хлора и брома в органических соединениях определяли после сжигания образца в токе кислорода по модифицированному методу Прегля. Образовавшуюся воду удаляли адсорбентом, затем галогены вымораживали жидким азотом, после чего вытесняли носителя) и разделяли на колонке с хромосорбом Р. Жидкой фазой являлось силиконовое масло, использовался детектор по теплопроводности [35]. Метод определения галогенов в полимерах, включая галогенированные бутилкаучуки, регулируется также стандартом РФ [36]. Данный метод, однако,

позволяет определять лишь общее содержание галогена в полимере и не дает возможности определения параметров структуры ГБК.

Деннштедт впервые разработал специальную технику гравиметрического определения хлорид-ионов. Взвешенную лодочку с тонкодиспергированным серебром помещали в трубку для сжигания. Пробу сжигали в кислороде в закрытой системе, при этом происходило поглощение выделяющегося хлора серебром с образованием хлорида серебра. содержание хлора в образце определяли по увеличению массы лодочки с серебром. Этот метод нельзя применять для определения брома [35].

В рентгенофлуоресцентной спектроскопии полимерная проба облучается полихроматическим излучением рентгеновской трубки, при этом возникает вторичное излучение. Получаемый в результате спектр флуоресцентного излучения регистрируется на детекторе. Метод является недеструктирующим и позволяет определять даже следовые количества элементов в твердых образцах. Несмотря на указанные преимущества, метод имеет и серьёзные недостатки применительно к решению нашей задачи: для проведения количественного анализа требуется предварительное построение калибровочных кривых с использованием стандартных образцов, а также использование данного метода позволяет определить только общее количество галогена в ГБК [37].

Пример использования метода ИК-спектроскопии для изучения структуры, подобной ГБК, предложен в работе [34]. Основные затруднения, возникающие при попытках детального анализа структурных характеристик бутилкаучука и галогенированных бутилкаучуков, связаны с невысоким (менее 3%) содержанием в них изопреновых фрагментов, тогда как именно эти фрагменты обеспечивают необходимые потребительские свойства каучука. Поэтому в данной работе использовалось модельное вещество с повышенной концентрацией изопреновых звеньев и известной структурой, что значительно упростило интерпретацию ЯМР спектров.

В этой же работе был синтезирован бутилкаучук с повышенным содержанием изопреновых звеньев, и показана невозможность его использования

в качестве модельного соединения для исследования свойств промышленного бутилкаучука. Спектры ЯМР ^{13}C для такого бутилкаучука отличались наличием дополнительных сигналов, что, по-видимому, обусловлено более сложной структурой по сравнению с промышленными образцами БК.

Поэтому в качестве исследуемого вещества был использован 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонен, формула которого приведена на рисунке 3. Как видно из структурной формулы, модельное соединение представляет собой аналог изопренового звена бутилкаучука, окруженного двумя изобутиленовыми фрагментами.

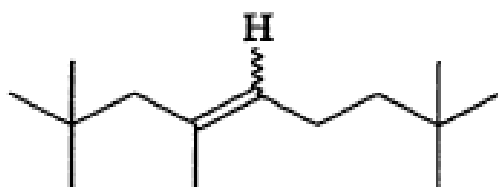


Рис. 3 – Структурная формула 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена (волнистая линия означает возможность существования экзо- и эндо-изомеров)

Продукт изучался методом ЯМР-спектроскопии (^1H , 400 МГц). Результаты интерпретации ЯМР-спектров (рис.4) показаны в табл.1.

Табл.1 – Интерпретация ЯМР-спектра (^1H , 400 МГц) модельного соединения – 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена

Химический сдвиг пика (м.д.)	Мультиплетность	Отнесение
0,9	Мультиплет	<i>трет</i> -Бутильная группа
1,2	Мультиплет	CH_2
1,6	Синглет	CH_3 , экзо-изомер
1,7	Синглет	CH_3 , эндо-изомер
1,8-2,0	Мультиплет	$2 \times \text{CH}_3$, экзо-изомер $2 \times \text{CH}_3$, эндо-изомер
5,1	Триплет	Олефиновый протон, экзо-изомер
5,2	Триплет	Олефиновый протон, эндо-изомер

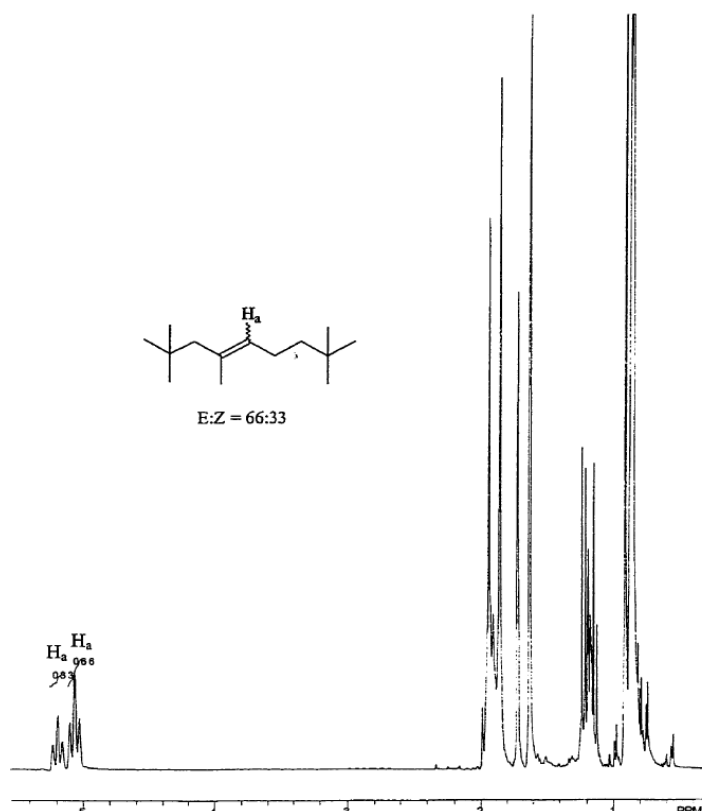


Рис. 4 – ^1H – ЯМР – спектр 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена (400 МГц, CDCl_3)

Это же модельное соединение подвергалось бромированию в работе [34] с последующим исследованием продукта бромирования.

Результаты бромирования, а также соотнесение структуры бромированного 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена представлены ниже на рисунке 3 и в табл.2.

В данной работе также приведены данные 2D-спектроскопии COSY ^1H - ^1H (рис. 5). Отчетливые кросс-пики 4,1/5,76; 4,38/5,4 и 5,03/5,4, являющиеся результатом спин-спинового взаимодействия ядер, позволяют судить о наличии эндо- и экзо-изопреновых звеньев в каучуке.

В отличие от ЯМР-спектров промышленного каучука, спектры бромированного 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена показывают наличие в продуктах реакции значительного количества бромметильной формы. Процесс изомеризации происходит при определенной температуре. Так, при понижении температуры синтеза выделения продукта до минус 40°C наблюдается понижение доли бромметильной формы с 54% до 10%.

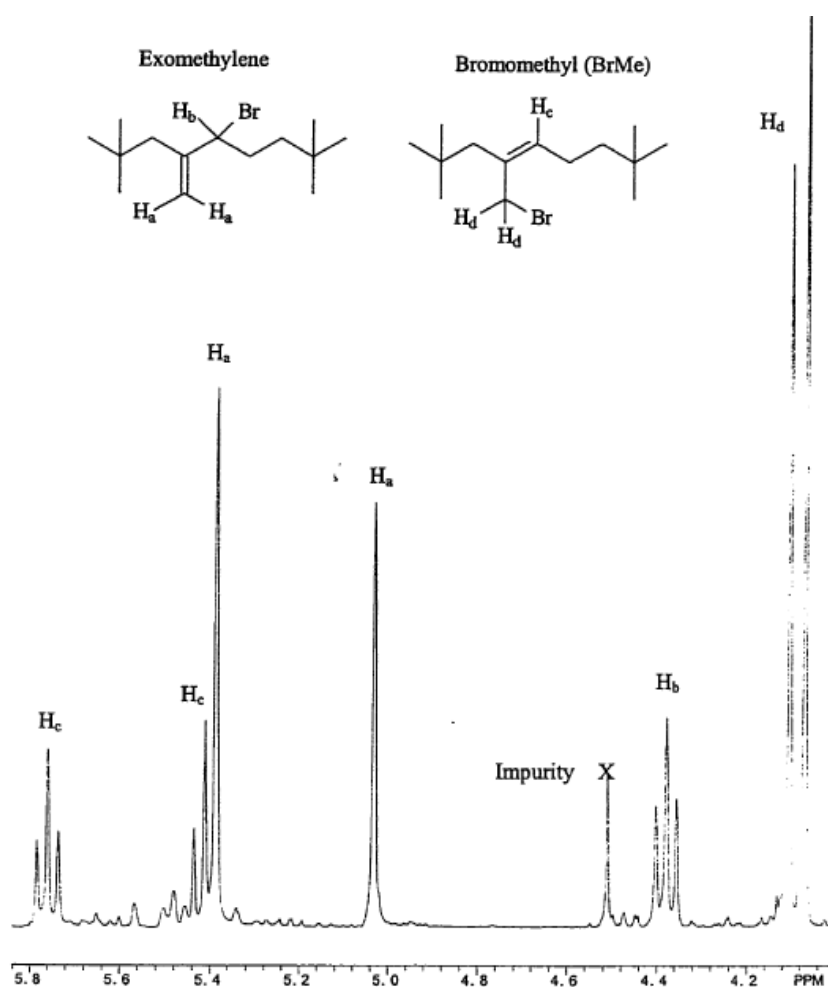


Рис. 5 – Фрагмент ЯМР-спектра (^1H , 400 МГц) бромированного 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена (зона отклика олефиновых протонов 4,0 – 5,8 м.д.)

Табл. 2 – Интерпретация ЯМР-спектра (^1H , 400 МГц) бромированного 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена в зоне ненасыщенности

Химический сдвиг (м.д.)	Мультиплетность	Структурная единица
4,07	Синглет	CH_2 экзо-изомер бромметила
4,1	Синглет	CH_2 эндо-изомер бромметила
4,38	Триплет	Аллильный протон, экзо-форма бромизопренила
5,03	Синглет	Олефиновый протон, экзо-форма бромизопренила

5,39	Синглет	Олефиновый протон, эндо-форма бромизопренила
5,41	Триплет	Олефиновый протон, экзо-изомер бромметила
5,76	Триплет	Олефиновый протон, эндо-изомер бромметила

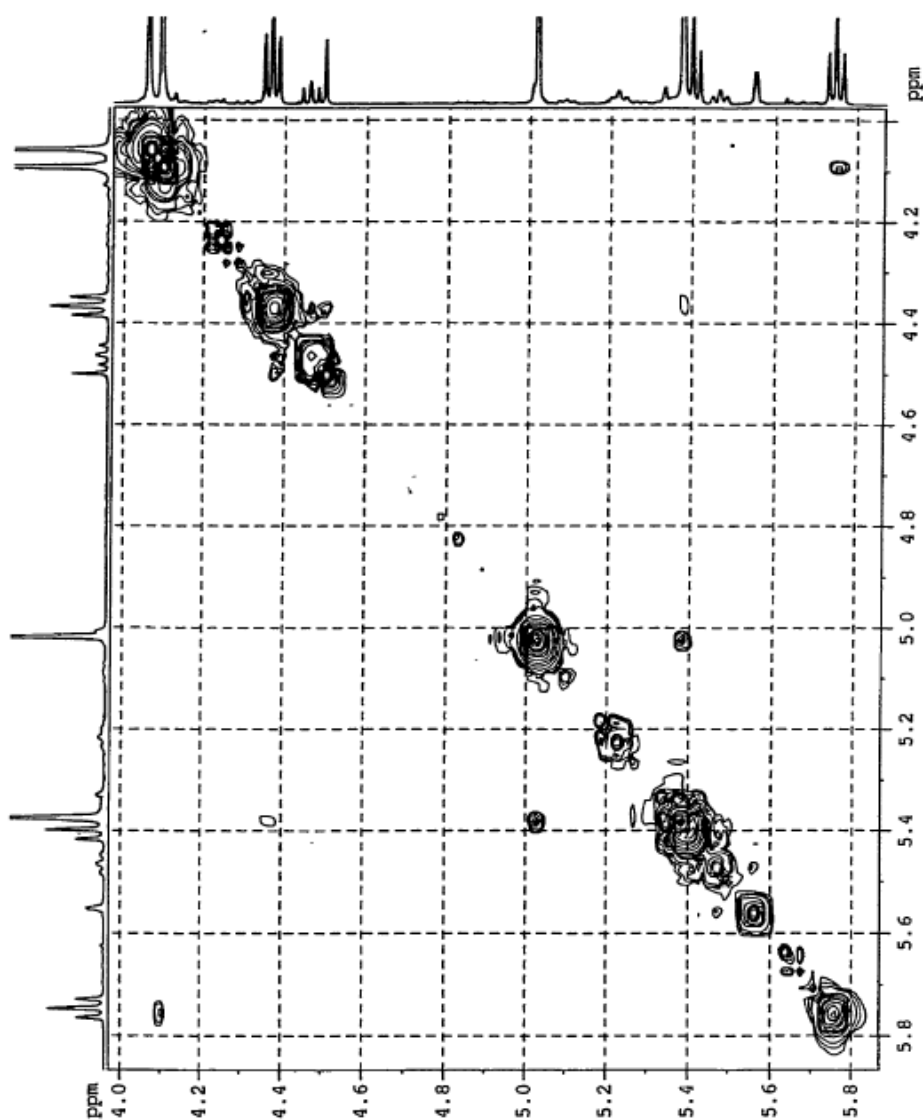


Рис. 6 – Зона ненасыщенности 4,0 – 5,8 м.д. двумерного ЯМР-спектра COSY (^1H , 300 МГц) бромированного 2,2,4,8,8-пентаметил-4-нонена

Одним из способов определения структуры бутилкаучука является ИК-спектроскопия с применением калибровочных графиков, построенных на основании данных ^1H ЯМР спектроскопии. Такой метод позволяет определить

содержание галогенированных изопреновых фрагментов в каучуковой цепи [30].

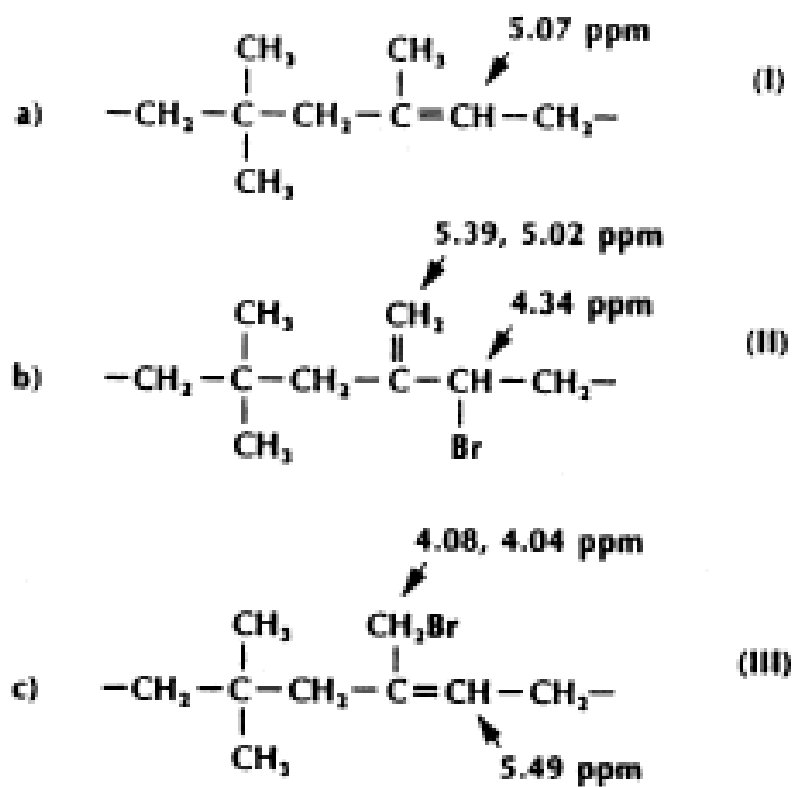


Рис. 7 – Изопреновые фрагменты в бромированном бутилкаучуке:
а) структура I; б) структура II; в) структура III

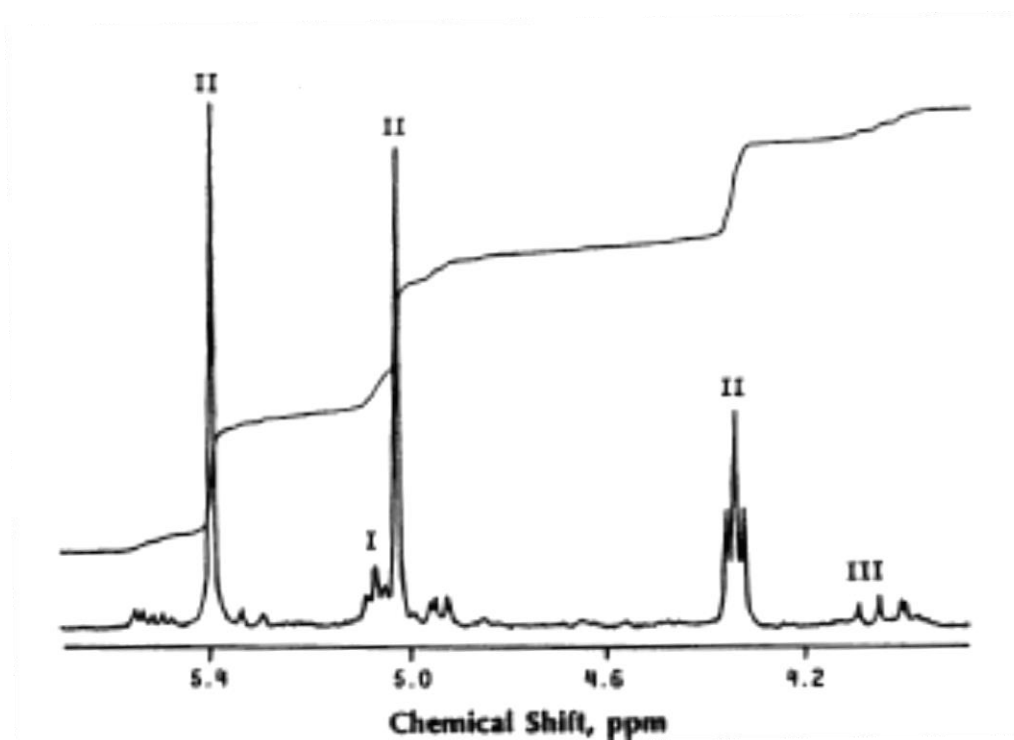


Рис. 8 – Фрагмент ^1H ЯМР-спектра бромированного бутилкаучука (зона

ненасыщенности 3,8 – 6,0 м.д.)

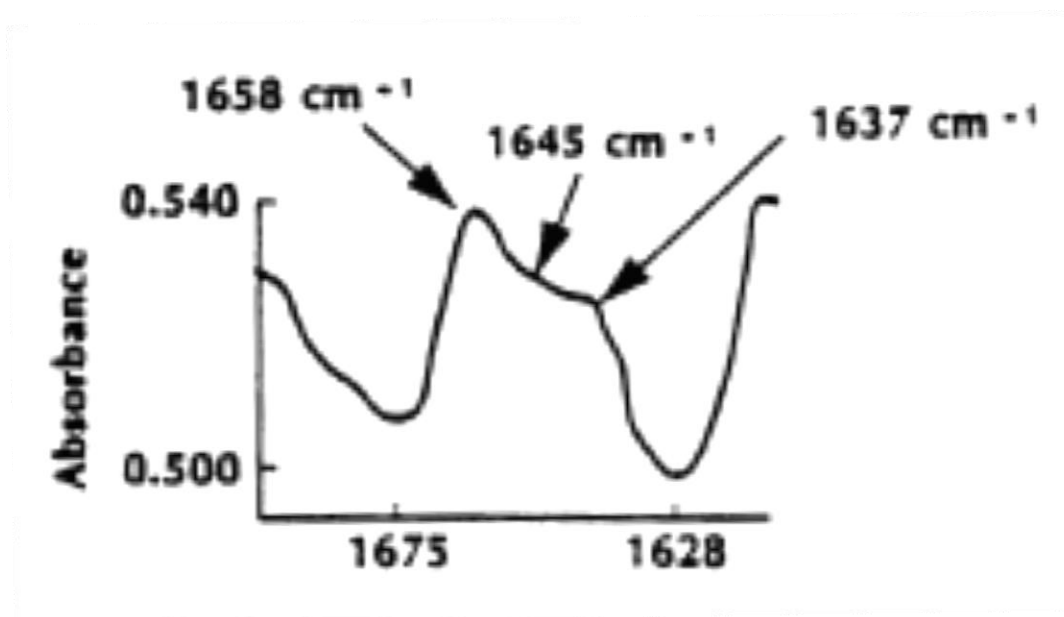


Рис. 9 – Фрагмент ИК-спектра бромированного бутилкаучука (зона характеристических пиков)

Данный метод, однако, не даёт удовлетворительных результатов при определении остаточной непредельности (структура 1, рис. 2) и структуры 3 (рис. 2) в бромбутилкаучуке, поскольку характеристические пики данных структур (1658 см^{-1} и 1645 см^{-1} , соответственно) недостаточно интенсивны для количественной обработки. Для определения названных структурных характеристик используется метод сложения спектра бромбутилкаучука со спектром бутилкаучука с заранее известной степенью ненасыщенности.

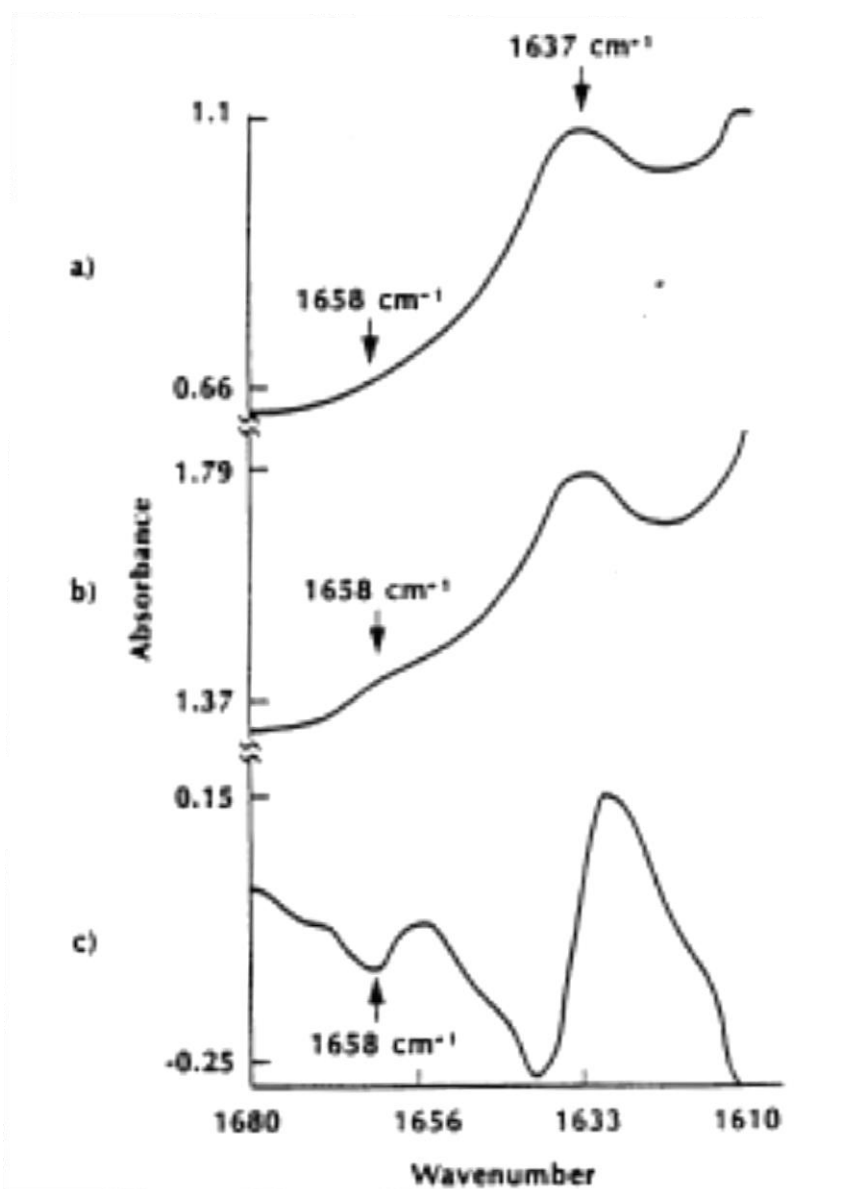


Рис. 10 – Фрагменты ИК-спектров: а) бромированного бутилкаучука; б) суммарный спектр бромбутилкаучука и бутилкаучука; в) первая производная от суммированного спектра (б)

Для определения общего содержания брома в данной работе предлагается использовать рентгенофлуоресцентный анализ и анализ сжиганием образца. Эти данные затем использовались для определения содержания Структур 2 и 3 на рис. 2 методом ИК-спектроскопии. (рис. 10)

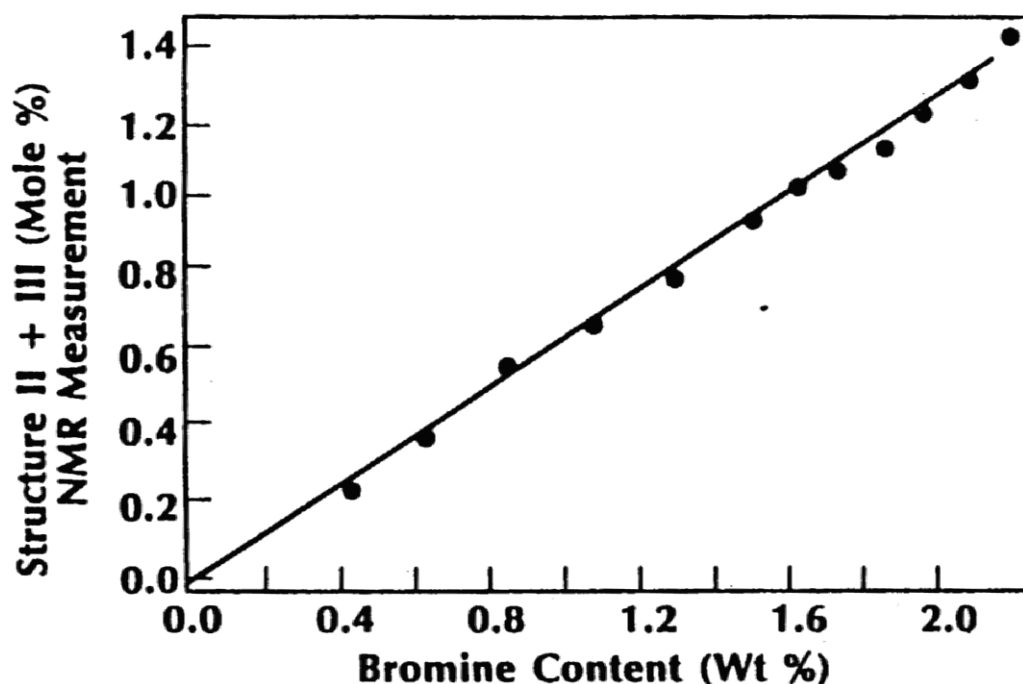


Рис. 11 – График зависимости содержания структур 2 и 3 от содержания брома, измеренного рентгенофлуоресцентным методом и сжиганием образца

В этой же работе предложена формула расчета общей неопределенности:

$$\text{Isoprene unsaturation (mole\%)} = [8A / (A + B + C) \cdot 100,$$

где A, B и C – интегральные интенсивности сигналов в областях A: 5,0 – 5,1 ppm; B: 4,9 – 5,0 ppm; C: 0,7 – 2,2 ppm (рис. 8).

Таким образом, в данной работе не описан метод прямого определения количественного содержания каждого структурного звена галобутилкаучука в отдельности.

Ряд работ посвящен изучению разветвленности в цепи бутылкаучука, за счёт 1,2-, 3,4- и 4,3- включения изопреновых звеньев в изобутиленовую цепь [29], а также исследованию соотношений E и Z изомеров 1,4-изопреновых фрагментов в галобутилкаучуке, так как вариации данных структурных особенностей могут значительным образом повлиять на способность каучука у вулканизации [27, 30]. При этом в перечисленных статьях отсутствуют формулы для расчета структуры бутылкаучука или галобутилкаучука.

Сравнительные характеристики наиболее используемых методов количественного определения хлора и брома в полимерных образцах представлены в таблице 3.

Таблица 3. Сравнительный анализ методов исследования галобутилкаучуков.

Название метода	Что позволяет определять	Недостатки
Сжигание в колбе Шонигера	Общее содержание галогена	Не определяет характеристики структуры
Турбидиметрия	Общее содержание хлора	Применим только к ХБК; не определяет характеристики структуры
Термогравиметрия	Общее содержание галогена	Не определяет характеристики структуры
Пиролитическая ГХ	Общее содержание галогена	Не определяет характеристики структуры
ИК-спектроскопия	Основные характеристики структуры	Требуется предварительного построения калибровочных графиков на основании данных других методов (например, ЯМР-спектроскопии)
Рентгено-флуоресцентный анализ	Общее содержание галогена	Не определяет характеристики структуры

Таким образом, нам не удалось найти литературных данных проведения полного количественного анализа, так же как и лабораторных методик определения структурных характеристик образцов галогенированных бутилкаучуков. Отсутствуют также статистические данные, необходимые для проведения адекватного расчета структурных характеристик галобутилкаучуков, и исчерпывающие обоснованные формулы для расчета на основании данных ЯМР спектров.

Преимуществами предлагаемого в данной работе метода ЯМР-спектроскопии для количественного определения изопреновых фрагментов в структуре галобутилкаучуков являются:

- Экспрессность метода – малое время на пробоподготовку, запись и обработку спектра;
- Возможность определения всех важнейших структурных параметров, влияющих на эксплуатационные характеристики ГБК: общей неопределенности, остаточной неопределенности, экзо-формы изопреновых фрагментов и содержания галогена, - в одном эксперименте.

1.2.2 Современное состояние ЯМР-спектроскопии

За последние годы, начиная от наблюдения магнитного резонанса воды и парафина, явление ядерного магнитного резонанса (ЯМР) трансформировалось в чрезвычайно информативный аналитический метод. Сейчас, в различных своих разновидностях, этот метод широко применяется в различных областях химии, биологии, геологии, материаловедения, медицины [39].

За более чем полувековую историю существования ЯМР был сделан ряд

ключевых открытий, которые формировали подход химиков к определению химической структуры молекул. В начале 50-х годов было найдено, что резонансная частота ядра зависит от его химического окружения, а на форму сигнала ЯМР влияют ядра, отстоящих на несколько химических связей. Запись первого спектра ЯМР высокого разрешения обнаружила прямую связь между химическими сдвигами и химической структурой молекулы [39].

В 1950-е годы спектрометры ЯМР претерпели ряд изменений: одним из важнейших стало вращение образца, обеспечивающее усреднение неоднородностей поля до нулевого значения. Результатом стало повышение разрешения спектров и возможность наблюдения тонкой структуры сигналов [39].

Позже был открыт спиновый метод развязки спин-спинового взаимодействия, что позволило устанавливать атомы, между которыми наблюдается спин-спиновое взаимодействие. В результате всех этих усовершенствований появилась возможность количественного определения химической структуры путем обработки спектра ЯМР [39].

Использование компьютеров в 60-х годах XX в. также немало способствовало развитию метода ЯМР спектроскопии. Стало возможным накапливание сигнала ЯМР и сохранение его в памяти компьютера с последующей записью усредненного спектра. Это привело к значительному повышению чувствительности метода, позволив использовать меньшее количество образца для записи спектров. Значительно снизить время накопления сигнала помог метод возбуждения сразу всей совокупности магнитных ядер в веществе наложением радиочастотного импульса и записью зависящего от времени сигнала спада свободной индукции с дальнейшим его преобразованием в частотное представление с помощью Фурье-преобразования [39].

В 60-е годы был также открыт ядерный эффект Оверхаузера, нашедший широкое применение в конформационном анализе. Первый импульсный коммерческий спектрометр с рабочей частотой 90 МГц также был создан в 60-е годы [39]. Типичный спектр ЯМР на этом приборе представлен на рис. 12.

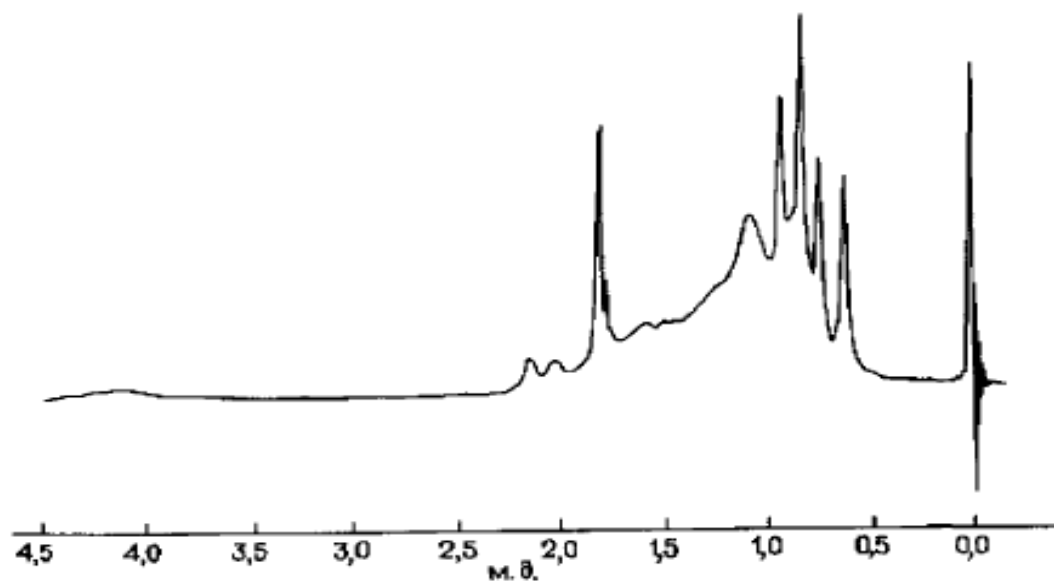


Рис. 12 – Спектр ЯМР, зарегистрированный на спектрометре с частотой 90 МГц в режиме непрерывной развертки.

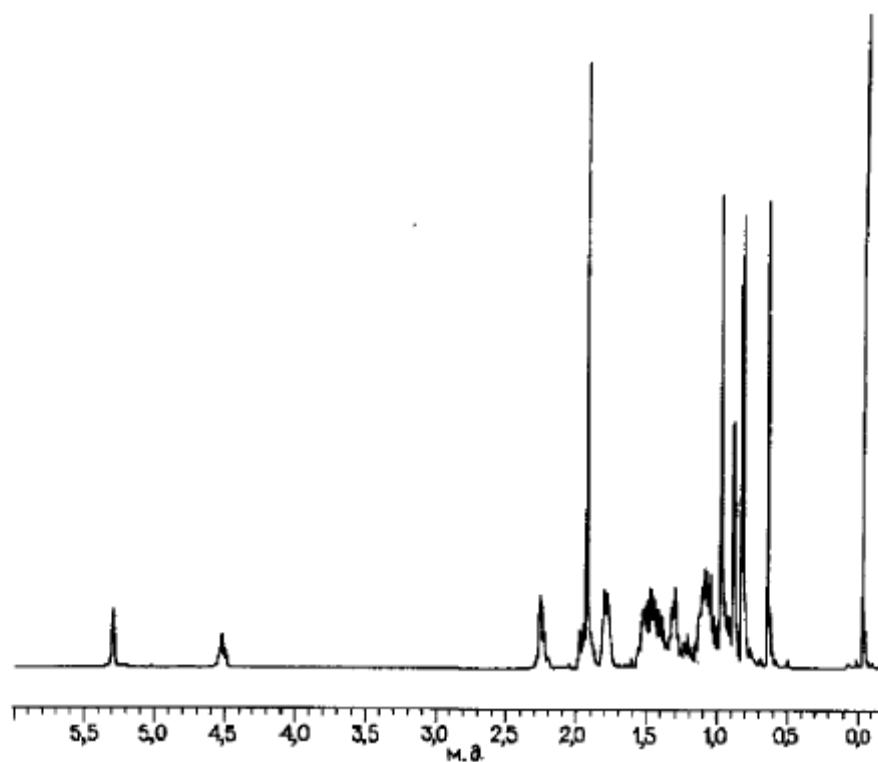


Рис. 13 – Спектр ЯМР, записанный на фурье-спектрометре с рабочей частотой 500 МГц.

Создание сверхпроводящих магнитов привело к дальнейшему развитию метода ЯМР, сделав возможным увеличение силы магнитных полей в 1970-х

годах. С появлением таких магнитов в спектрометрах с Фурье-преобразованием регистрация спектров на ядрах ^{13}C стала рутинной процедурой. Ядра, обладающие малым магнитным моментом, также стали доступны для изучения. К середине 70-х годов, с повышением стабильности работы приборов, начали разрабатываться двухмерные методики. Тогда же был разработан широкий ряд импульсных методик, позволяющих получать максимум информации о структуре вещества за минимальное время путем определения межспиновых взаимодействий [39].

В 90-е годы продолжалось развитие импульсных методов. Повысить качество спектров и значительно сократить время их записи помогли эксперименты с импульсной селекцией сигналов ЯМР, которые в этот период стали рутинными. После разработки соответствующих систем сопряжения различных приборов стало возможным применение совмещенных методов анализа, например, ВЭЖХ и ЯМР [39].

Сейчас спектроскопия ядерного магнитного резонанса является одним из наиболее информативных и экспрессных методов исследования механизмов химических превращений, молекулярной структуры, а также количественного анализа веществ различной, в том числе и сложной, структуры [40, 41, 42, 43].

Основой спектроскопии ЯМР является регистрация переходов между энергетическими уровнями атомного ядра при воздействии на них радиочастотного излучения. Наблюдаемое при этом поглощение энергии можно записать как резонансный сигнал, выражаемый через спектральную линию [39, 40].

Разность энергии двух соседних энергетических уровней является величиной постоянной для каждого конкретного ядра. Однако при возбуждении ядра под действием излучения происходит обмен энергией между ядрами и их окружением. Поэтому положение и форма полосы поглощения ядра в спектре зависит от окружения ядра, а значит, по спектральной картине можно определить строение вещества. Количество линий в спектре указывает на то, сколько в исследуемой молекуле химически различных групп [42].

Ядра всех атомов имеют характерное спиновое квантовое число I , которое принимает значения, равные или большие нуля, кратные $1/2$. Ядро не способно к проявлению ядерного магнитного резонанса при $I=0$. В таком случае ядро не имеет спина и называется ЯМР-тихим. Вызывать сигнал ЯМР могут только ядра, обладающие отличным от нуля и нечетным спиновым квантовым числом. Для органических соединений такими ядрами являются, как правило, ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{15}N , ^{17}O . Наиболее экспрессной и легкой в интерпретации результатов является спектроскопия протонного магнитного резонанса – на ядрах ^1H [42, 43].

Явление ядерного магнитного резонанса основано на наличии у ядер механического момента и магнитного момента. Механический момент вращающегося заряженного магнитного ядра и его магнитный момент связаны соотношением:

$$\mu = \gamma P$$

где γ – гиромагнитное соотношение, являющееся величиной постоянной для конкретного ядра, характеризующей величину магнитного момента ядра [39].

Поскольку механический момент и магнитный момент ядра являются векторными величинами, они характеризуются величиной и направлением. Так как энергия ядер квантована, при помещении ядра во внешнее магнитное поле B_0 магнитный момент его может ориентироваться относительно этого поля только в нескольких дискретных направлениях. Число возможных состояний для спина с магнитным квантовым числом I описывается соотношением $2I+1$. Так, для протонов, обладающих спином $1/2$, возможно существование двух состояний: $+1/2$ и $-1/2$ [39].

Для ядер со спином $1/2$ спиновые состояния бывают параллельными (α) и антипараллельными (β) внешнему полю, причем параллельное состояние характеризуется меньше энергией. Воздействие статического поля вынуждает магнитный момент ядра совершать круговые движения вокруг направления B_0 (рис.14). Это движение называется Ларморовой прецессией и описывается угловой скоростью (ω , рад/с или ν , Гц):

$$\omega = \gamma B_0, \text{ рад/с}$$

$$\nu = -\gamma B_0 / 2\pi, \text{ Гц},$$

где ν - Ларморовая частота ядра [23].

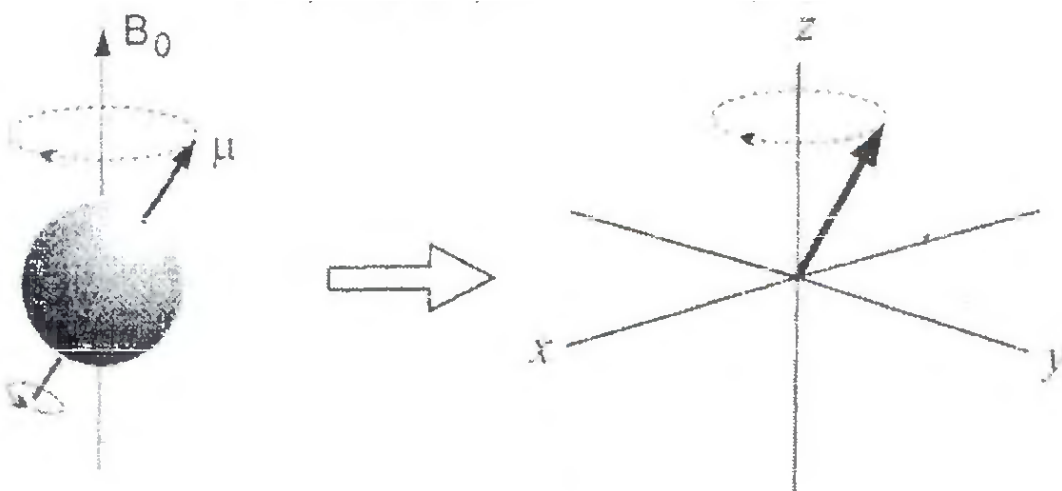


Рис.14 – Прецессия магнитного момента ядра в магнитном поле.

Ядерный магнитный резонанс наблюдается при изменении спинового состояния ядра, сопровождаемом поглощением кванта энергии:

$$\Delta E = h\nu = h\gamma B_0 / 2\pi$$

где h - постоянная Планка. То есть резонансная частота ядра равна его Ларморовой частоте. В настоящее время существуют спектрометры ЯМР высокого разрешения с напряженностью магнитного поля до 18,8 Т (Тесла), т.е. с частотой 800 МГц для протонов. Для других ядер в таком поле частота поглощения будет иной. Тем не менее, общепринятая характеристика ЯМР спектрометров – частота, при которой резонируют протоны [39].

В связи с тем, что ориентация спинов в направлении приложенного поля обладает более низкой энергией, чем ориентация против поля, по распределению Больцмана, в состоянии равновесия будет наблюдаться избыток заселенности более энергетически выгодного состояния [39, 40, 41, 42, 43].

Такой избыток заселенности можно схематично изобразить в виде набора

векторов отдельных спинов, распределенных в виде конуса прецессии и образующих таким образом вектор намагниченности M_0 вдоль направления приложенного магнитного поля (рис.6). Следовательно, в образце, находящемся во внешнем магнитном поле, не возникает поперечной намагниченности в плоскости x-y. Поэтому картина намагниченности образца во внешнем магнитном поле может быть упрощена путем замены множества векторов намагниченности для каждого ядра на один вектор намагниченности M_0 , подчиняющийся законам классической механики [39].

Для осуществления переходов между энергетическими уровнями, необходимо переменное магнитное поле с частотой, соответствующей частоте Ларморовой прецессии магнитных ядер. Это поле обозначается как B_1 [39].

При воздействии на образец радиочастотного магнитного поля вдоль оси x происходит перемещение вектора намагниченности по направлению к оси y со скоростью, пропорциональной силе поля. Вращение вектора намагниченности создает слабое наведенное напряжение в катушке, окружающей образец. Возникающий электрический сигнал детектируется и, после усиления, дает наблюдаемый сигнал ЯМР. Однако так как намагниченность в плоскости x-y возникает при неравновесной заселенности энергетических уровней, она будет стремиться к равновесию, и интенсивность вектора поперечной намагниченности будет постепенно снижаться, а вектор вектор намагниченности вдоль оси z будет возрастать. Этот процесс возвращения вектора намагниченности к первоначальному состоянию называется релаксацией и обуславливает постепенный спад сигнала ЯМР, в результате чего наблюдается экспоненциальный сигнал спада свободной индукции (ССИ, FID). Однако в таком виде частоты прецессии ядер представлены как совокупность синусоидальных колебаний, зависящих от времени. То есть сигнал ССИ представляет собой зависимость интенсивности поглощения от времени. Однако для извлечения из спектра величины частот колебаний, определяющих химическое окружение ядерных спинов, сигнал необходимо преобразовать в зависимость интенсивности поглощения от частоты [39, 40, 41, 42, 43].

Для преобразования временного представления спектра в частотное наиболее часто применяется Фурье-преобразование. В общем виде эта математическая процедура описывается формулой:

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt$$

где $f(\omega)$ – частотное представление спектра, $f(t)$ – временное представление спектра [49].

Таким образом, спектр ЯМР является зависимостью мощности поглощения электромагнитной энергии системой ядер от частоты. Интенсивность поглощения энергии данной группой ядер выражается в площади их пика поглощения в ЯМР-спектре, а значит, её величина определяется методом интегрирования соответствующего сигнала. Площадь под резонансным сигналом пропорциональна числу резонирующих ядер, что даёт возможность для проведения количественного анализа с помощью явления ядерного магнитного резонанса [39, 40, 41, 42, 43].

С использованием метода ЯМР также возможно проведение конформационного анализа и изучение механизмов и кинетики химических реакций [42, 43].

^1H ЯМР также используется для определения реологических характеристик коллоидных систем: биологических жидкостей, лосьонов, красок, кремов и т.д. Протонные спектры таких объектов показывают уширение сигналов и сложны для интерпретации, однако информацию об образце в таком случае можно получить из времени релаксации. ^1H ЯМР здесь является простым в использовании инструментом переходов от жидкости к твердому веществу путем простого мониторинга исчезновения узких линий, которые дают жидкие компоненты [44].

1.2.3 Особенности ЯМР-спектроскопии полимеров. Влияние различных факторов на ЯМР-спектры полимеров

Широкие возможности метода спектроскопии ядерного магнитного резонанса в определении расположения и чередования мономерных звеньев полимера определили его активное применение для исследования полимерных продуктов. Наибольший вклад в изучение структуры синтетических полимеров метод ЯМР-спектроскопии внес в 1960-х годах, когда использование стереоспецифичных катализаторов вызвало необходимость изучения стереорегулярной структуры полимерной цепи. Использование ЯМР-спектроскопии высокого разрешения позволило проводить количественный анализ различных структур, а также изучать конфигурацию цепи полимера. ЯМР-спектроскопия является методом количественного анализа полимеров, не требующим наличия стандартных образцов сравнения или модельных соединений. ЯМР является чрезвычайно мощным средством для определения деталей полимерной химической структуры [45, 46, 47, 48, 49]. Более того, результаты ЯМР исследований нередко используются при построении калибровочных кривых для проведения количественного анализа методом ИК-спектроскопии [50, 51].

Существует ряд методов проведения исследований полимеров в ЯМР-спектроскопии.

Метод спинового эхо предназначен для определения времен релаксации в полимерах. Это позволяет детальнее изучать молекулярные движения. Для некоторых полимеров, например, полиэтилена, при проведении анализа в расплаве, можно определить молекулярный вес и оценить ширину молекулярно-весового распределения [52].

Спектры высокого разрешения можно получить, анализируя растворы и расплавы полимеров. По важнейшим характеристикам спектра, таким как

химический сдвиг и константа спин-спинового взаимодействия, можно установить структуру макромолекулы полимера. Метод ЯМР спектроскопии также широко используется при изучении стереорегулярности полимеров. Зависимость спектра ЯМР высокого разрешения раствора полимера от температуры помогает получить информацию о характере молекулярных движений в растворе. Метод ЯМР высокого разрешения дает возможность также изучать химические реакции функциональных групп полимера, реакции ионного обмена, образование водородных связей и другие процессы в растворе полимера [52, 53, 54].

Наиболее полные данные о химической и стереохимической структуре макромолекул дает изучение спектров ЯМР высокого разрешения растворов полимеров [52, 53, 54]. Область применения этого метода ограничивается растворимостью полимеров в различных органических растворителях, доступных для ЯМР-эксперимента, причём при подборе растворителя крайне важно учитывать положение сигнала растворителя в ЯМР-спектре и следить, чтобы пик растворителя не перекрывался с сигналами полимерной цепи [50].

ЯМР высокого разрешения может применяться в исследовании полимеров для определения их химического состава, степени химической модификации, изомерного состава диеновых мономерных звеньев, последовательностей полимерных звеньев, модификаций концевых групп и т.д. Однако у этого метода есть ограничения при анализе образцов вулканизированного каучука, длинных блочных последовательностей, неоднородности цепей, нерегулярности структуры [54]. Эту проблему пытаются решить многими путями, в том числе и повышением рабочей частоты магнита. Так, применение твердотельной ЯМР спектроскопии высокого разрешения на 500-750 МГц позволило интерпретировать малоинтенсивные сигналы, получаемые от концевых групп или нерегулярных структур.

С помощью ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР спектроскопии исследуют соотношение мономерных звеньев, определяющее структуру полимера. Например, структура полибутадиена может быть измерена с помощью ^1H ЯМР с магнитным полем

выше 300 МГц или ^{13}C ЯМР с магнитным полем выше 25 МГц. Структура полиизопрена может быть проанализирована с использованием аналогичных методов что позволяет охватить большую часть полимерных объектов, так как большинство синтетических диеновых полимеров являются разновидностью сополимеров, состоящих из этих изомерных единиц [54].

Анализ конечных групп и нерегулярных структур, например, точек разветвления и точек привитой сополимеризации, является трудной задачей из-за высокой молекулярной массы полимеров. Эластомеры, как правило, имеют более высокую молекулярную массу, чем обычные пластмассы, за исключением некоторых термоэластопластов, таких как тройные блок-сополимеры S-B-S стирола и бутадиена. Для проведения анализа таких полимеров требуется ЯМР спектрометр с высокой рабочей частотой магнита, обеспечивающей высокое соотношение сигнал-шум [54].

Помимо характеристик последовательности мономерных звеньев в цепи, полимерам также свойственна характеристика неоднородности химического состава по цепи. Обычные ЯМР-методы не чувствительны к распределению химического состава, так как сигналы ЯМР отражают усредненный состав полимера. Для этой цели, как правило, применяется предварительное фракционирование методом ВЭЖХ [54].

Количественный анализ концевых групп дает информацию о средней молекулярной массе, числе точек разветвления в цепи, а также механизмы инициирования, прекращения и передачи цепи реакций. Измерение интенсивности для малых сигналов зависит от отношения сигнал-шум и динамического диапазона аналого-цифрового преобразователя (АЦП). В модельном эксперименте определение CH_3NO_2 в растворе ПММА проводилось на уровне $1/250000$, с точностью до 2.5-10.2%, с использованием ^1H ЯМР спектроскопии при 500 МГц. Тем не менее, для проведения анализа необходимо было сделать накопление из 18000 сканирований. Предел количественного измерения может быть улучшен до $1/10^6$ с использованием коаксиальной трубки, содержащей во внутренней трубе стандартный образец. Различные типы

концевых групп в ПММА были проанализированы количественно с помощью ^1H ЯМР спектроскопии при 750 МГц [56].

Структурная характеристика концевых групп цепи содержит информацию о механизме образования полимера и степени полимеризации. Например, химическая модификация концевых групп приводит к улучшению динамических свойств анионно-полимеризованного бутадиен-стирольного каучука [57, 58]. Прогресс в развитии инструментов ЯМР позволил проводить количественный анализ концевых групп в полимерах с высокой молекулярной массой. Например, анализ концевых групп позволяет проанализировать ПММА с M_n более, чем 50×10^4 с использованием ^1H ЯМР при 500 МГц [55].

Длинноцепочечное разветвление в полимерной цепи может также привести к возникновению малоинтенсивных сигналов ЯМР. Одной из основных проблем является отнесение малых сигналов. Тем не менее, использование современных ЯМР инструментов при высокочастотном магнитном поле позволило применять для отнесения очень малых сигналов различные ЯМР методы, такие как 2D-ЯМР и DEPT. Многомерный ЯМР подход позволяет расшифровывать сложные химические структуры [59].

ЯМР высокого разрешения в растворе требует, соответственно, приготовления растворов полимеров. Однако поперечно-сшитые эластомеры, как правило, не растворимы в любых растворителях. Хорошо известно, что если образец вулканизированного каучука проанализировать с помощью обычного ЯМР-спектрометра в растворе, будет получен спектр с уширенными сигналами, не поддающийся расшифровке. Таким образом, в изучении эластомеров с большим успехом применяется твердотельная ЯМР спектроскопия с вращением под магическим углом. Однако этот метод требует расширенных возможностей оборудования и высокой квалификации оператора. Разрешение спектра может также быть улучшено за счет набухания образца каучука в растворителе [60]. На рисунке 6 показаны спектры ^{13}C -ЯМР полихлоропренового каучука, полученного в растворе, твердом веществе и в набухшем состоянии. Повышенная молекулярная подвижность в набухшем каучуке обусловила улучшенное

разрешение спектра, что позволило выяснить некоторые структурные характеристики каучука, такие как присоединение мономерных звеньев в цепи: «ГОЛОВА-ХВОСТ», «ХВОСТ-ХВОСТ» и т.д. [60].

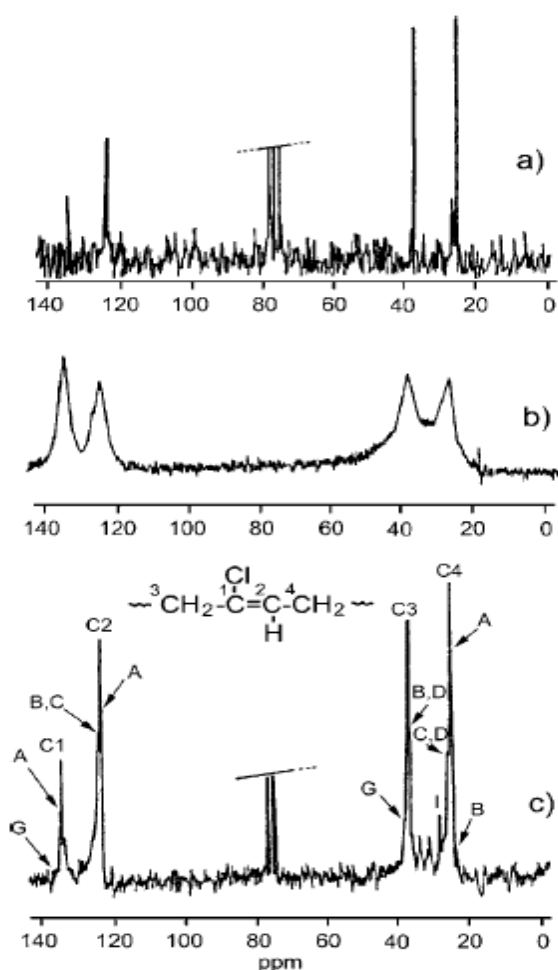


Рис. 15 – ^{13}C -ЯМР спектры полихлоропрена, полученные при 100 МГц: а – в растворе; б – твердофазный; с – в набухшем состоянии

Уширение сигналов в ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР, вызванное уменьшением молекулярной подвижности в резине при сшивке, было применено также к оценке плотности сшивок в резиновых смесях [60].

Ряд публикаций [61, 62, 63] посвящен исследованию распределения наполнителей в полимерах, в том числе и методом ЯМР-спектроскопии низкого разрешения [61, 63].

Двумерная спектроскопия ЯМР применялась также для исследования мольной фракции мономеров и распределению заместителей по полимерной цепи карбоксиметилцеллюлозы [64].

1.3 Постановка задачи исследования

В результате проведенного литературного обзора установлено, что на сегодняшний момент не описано детальное количественное определение структурных характеристик галобутилкаучуков (общая и остаточная неопределенность, содержание брома и экзо-формы галогенированных изопреновых фрагментов), а также отсутствуют аналитические методики детального и полного количественного анализа галобутилкаучука с применением одного метода.

В связи с этим, целью данной работы является разработка способа количественного определения изопреновых фрагментов в структуре галобутилкаучуков, раскрытие их структурных особенностей методом ^1H ЯМР спектроскопии.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- 1) Исследовать влияние различных факторов на спектральные характеристики ЯМР-спектров ГБК. Выбрать оптимальные условия для количественного определения изопреновых фрагментов ГБК методом ЯМР-спектроскопии;
- 2) Разработать методику количественного определения изопреновых фрагментов структуры ГБК;
- 3) Изучить влияние примеси (технического углерода) в образцах галобутилкаучуков на величину аналитического сигнала ^1H ЯМР спектра;
- 4) Разработать способ количественного анализа смесей галогенированных бутилкаучуков, содержащего хлор и бром одновременно.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследований являлись каучуки:

1. Бромбутилкаучук ББК-232 (ТУ 2294-096-05766801-2000) – представляет собой продукт химической модификации бромом бутилкаучука. Молекулярная масса 350-400 тыс. ед.



2. Бромбутилкаучук, полученный в лаборатории ООО «НИОСТ» методом твердофазного галогенирования бутилкаучука – представляет собой продукт химической модификации бромом бутилкаучука с большим содержанием (до 17%) технического углерода марки П-245 (ГОСТ 7885-86). Молекулярная масса 350 тыс. ед.



3. Хлорбутилкаучук Еххон 1068 компании ExxonMobil (Product Sales Specification EXXON[®] CHLOROBUTYL) – представляет собой продукт химической модификации хлором бутилкаучука. Молекулярная масса 350-400 тыс. ед.



4. Хлорбутилкаучук ХБК-139 (производитель ОАО «Нижнекамскнефтехим») – представляет собой продукт химической модификации хлором бутилкаучука. Молекулярная масса 350-400 тыс. ед.



Содержание связанного галогена в составе анализируемых образцов варьировалось в диапазоне 0,4-2,1 мас. %.

Растворители

Дейтерированный хлороформ (атомная доля дейтерия не менее 99,8%, количество остаточных веществ не более 0,1%, производитель ФГУП «РНЦ «Прикладная химия») – CDCl_3 . Молекулярная масса 119,38 г/моль. Температура кипения 61,1°C; температура замерзания минус 63,5°C; плотность $d_4^{20} = 1,4832$; показатель преломления $n_{d20} = 1,4459$.

Дейтерированный диметилсульфоксид (DMCO-d6) — $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$. Молекулярная масса 78,13 г/моль. Температура кипения 189°C; температура замерзания 18,5°C; плотность $d_4^{20} = 1,1014$.

2.2 Методы исследования

Определение структуры бромированных и хлорированных бутилкаучуков методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения

1. Средства измерений, оборудование и реактивы:

- Импульсный ЯМР-спектрометр модели AVANCE 400 производства Bruker, Германия, с рабочей частотой для ядер ^1H 400 МГц, пределы допускаемой относительной погрешности измерений химического сдвига сигнала, $\pm(0,2 \cdot 10^{-8})$ %, пределы допускаемой относительной погрешности измерений интенсивности сигнала $\pm 0,3$ %;

- Ампулы для ЯМР, 5- мм;

- Хлороформ дейтерированный, молярная доля дейтерия не менее 99,5 %.

2. Условия выполнения измерений

Условия выполнения измерений соответствуют условиям эксплуатации ЯМР-спектрометра:

- температура, 0C 18...28
- стабильность поддержания температуры, 0C:
 - а) в районе магнита ± 1
 - б) в районе консоли (управляющей электроники) ± 2
- влажность, % 40...80

Химические сдвиги приводятся относительно сигнала тетраметилсилана (ТМС)

3. Метод измерения

Метод измерений основан на регистрации и интегрировании одномерных спектров ЯМР на ядрах водорода. Образец галобутилкаучука растворяют в дейтерохлороформе (CDCl_3) непосредственно в ампуле и регистрируют спектр ЯМР. Полученный спектр обрабатывают (фазирование, калибровка химических сдвигов) и затем интегрируют. Пики в спектре на шкале химических сдвигов соответствуют определенным функциональным группам, а интегральная интенсивность пика пропорциональна количеству протонов данного типа (соответствующих определенным структурным группам) в образце.

4. Подготовка к выполнению измерения

Пробоподготовка, параметры эксперимента и последовательность выполнения измерений приведен в приложении 1.

Для обоснования правильности определенных в работе способов расчета состава ГБК, проводилось исследование 5 образцов каждой марки каучука по 5 экспериментов для каждого образца.

Определение общего содержания галогена в галобутилкаучуках методом сжигания в колбе Шонигера.

Колбовый метод состоит в разложении вещества сожжением навески, завернутой в фильтровальную бумагу и помещенной в платиновую сетку, находящуюся в центре колбы, наполненной кислородом. Продукты горения поглощаются щелочью, а образовавшиеся галогениды определяют меркурометрическим титрованием с дифенилкарбазоном в качестве индикатора [53].

Аппаратура и реактивы.

Колба коническая из термостойкого стекла вместимостью 500—700 мл с пришлифованной пробкой; в нижний оттянутый конец пробки впаяна платиновая проволока диаметром 0,7—0,8 мм, на конец которой прикреплена платиновая сетка 20х30 мм.

Колба мерная вместимостью 1000 мл.

Микробюретка вместимостью 10 мл с ценой деления 0,02 мл.

Пипетка вместимостью 1 мл.

Фильтры обеззоленные «белая лента» размером 20X15x40 мм специальной конфигурации.

Цилиндр мерный вместимостью 10 мл.

Дифенилкарбазон, 1% спиртовой раствор.

Гидроксид калия, хч, 0,2 н. раствор.

Азотная кислота, хч, 0,5 н. раствор (6,5 мл концентрированной кислоты разбавляют до 200 мл).

Кислород.

Пероксид водорода, 30% раствор, хч.

Хлорид натрия, хч.

Нитрат ртути (II), хч, 0,02 н. раствор.

Проведение эксперимента.

3,34 г $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ растворяли в смеси 1 мл концентрированной азотной кислоты и 2 мл дистиллированной воды в фарфоровой чашке. Добавление азотной кислоты при растворении необходимо для избегания образования солей оксида ртути. После растворения нитрата ртути содержимое чашки количественно смывали в мерную колбу вместимостью 1 л и доводили дистиллированной водой до метки. Раствор оставляли на сутки, а затем устанавливали его титр по хлориду натрия (хч). Для этого три навески по 5 мг помещали в конические колбы объемом по 100 мл. Растворяли навеску в 25 мл дистиллированной воды, добавляли по 0,5 мл 0,5 н. раствора азотной кислоты, по 5 капель (0,2 мл) раствора дифенилкарбазона и титровали до перехода желтой окраски в слабо-розовую, не исчезающую в течение 2 минут.

Выполнение анализа.

Навеску анализируемого полимера 5—10 мг заворачивали в беззольный фильтр и помещали в платиновую сетку, при этом длинный узкий конец фильтра должен быть обращен кверху.

В колбу Шонигера вливали 10 мл 0,2 н. KOH , 3 капли пероксида водорода и наполняли колбу кислородом. Выступающий конец фильтра поджигали, затем закрывали колбу пробкой. По истечении 40 мин колбу открывали, пробку и

платиновую сетку промывали дистиллированной водой, держа над колбой. Для разложения пероксида водорода содержимое колбы кипятили 1—2 мин, охлаждали, подкисляли 0,5 н. раствором HNO_3 (около 5 мл) до $\text{pH}=2,3\text{—}2,5$ по универсальной индикаторной бумаге.

Каждый раз для свежеприготовленных растворов щелочи и кислоты устанавливали их соотношение по фенолфталеину и давали 0,5 мл избытка HNO_3 . В результате общий объем жидкости в колбе перед титрованием составлял 30—35 мл. Далее проводили титрование раствора.

Глава 3. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИЗОПРЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ СТРУКТУРЫ ГАЛОБУТИЛКАУЧУКОВ И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ

В нашей работе использовались промышленные образцы бромсодержащего и хлорсодержащего бутилкаучука производства ОАО «Нижекамскнефтехим» и «ЕххонMobil», а также образцы саженаполненного бромбутилкаучука, полученные в ходе разработки метода твердофазного бромирования бутилкаучука. Молекулярная масса образцов находится в интервале 350 -400 тыс. ед.

При подборе растворителя для пробоподготовки мы использовали наиболее широко применяемые в ЯМР-спектроскопии растворители – дейтерированные хлороформ и диметилсульфоксид (ДМСО-d₆), так как их сигналы в ЯМР спектре не перекрываются с сигналами полимерной цепи.

Дейтерированная форма ДМСО, известная также как ДМСО-d₆, является удобным растворителем для ЯМР-спектроскопии, благодаря высокой растворяющей способности для широкого круга веществ, простоте своего собственного спектра, а также своей стабильности в области высоких температур. Однако галобутилкаучуки в ДМСО оказались практически нерастворимы, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с растворами каучуков в дейтерированном хлороформе.

Дейтерированный хлороформ, обладающий высокой растворяющей способностью, является наиболее широко используемым растворителем в спектроскопии ЯМР. В ЯМР-спектре дейтерированный хлороформ дает сигнал остаточных протонов виде одиночного синглета, который находится достаточно далеко (7,23 м.д.) от области сигналов галобутилкаучуков, что делает удобной

обработку спектра. Кроме того, дейтерированный хлороформ является невязким растворителем, а значит, его использование не приводит к уширению сигналов в спектре.

Поскольку в результате измерений определяют величины, являющиеся по своей сути относительными (мольные доли), массовая доля образца галобутилкаучука в достаточно широком интервале не влияет на результат измерений.

В процессе пробоподготовки предпринимались попытки приготовления растворов с концентрациями от 0,5 до 4 %. Поскольку галобутилкаучуки являются труднорастворимыми объектами, приготовление раствора с концентрацией 2% занимает много времени, а при концентрации более 2% вместо раствора образуется гель. В то же время, расчет по спектрам растворов с концентрацией менее 1% приводил к неудовлетворительным значениям показателей прецизионности вследствие недостаточной интенсивности пиков в спектре. Таким образом, для записи спектров нами использовались растворы с массовой долей от 1 до 2 %, поскольку такое содержание галобутилкаучука в растворе было найдено оптимальным с точки зрения удобства пробоподготовки и чувствительности метода.

В спектрах ^1H ЯМР исследованных каучуков (рис. 16 и 17) можно выделить два интенсивных сигнала в алифатической зоне (1,09 и 1,39 м.д.) отвечающих сигналам протонов изобутиленовых звеньев. В составе исследуемых галогенированных фрагментов имеются непредельные группы, сигналы протонов которых располагаются в зоне 4,0 - 5,8 м.д. и не перекрываются с сигналами изобутиленовых звеньев. Поэтому данная зона является характеристической для проведения количественных расчетов. Принципиальных отличий в спектрах для использованных марок каучуков не наблюдается, и зоны интегрирования практически совпадают. Для исследуемых образцов сигналы метиновых протонов бромсодержащей экзо-формы сдвинуты на 0,14 м.д. в сторону более слабого поля относительно сигналов хлорсодержащей экзо-формы.

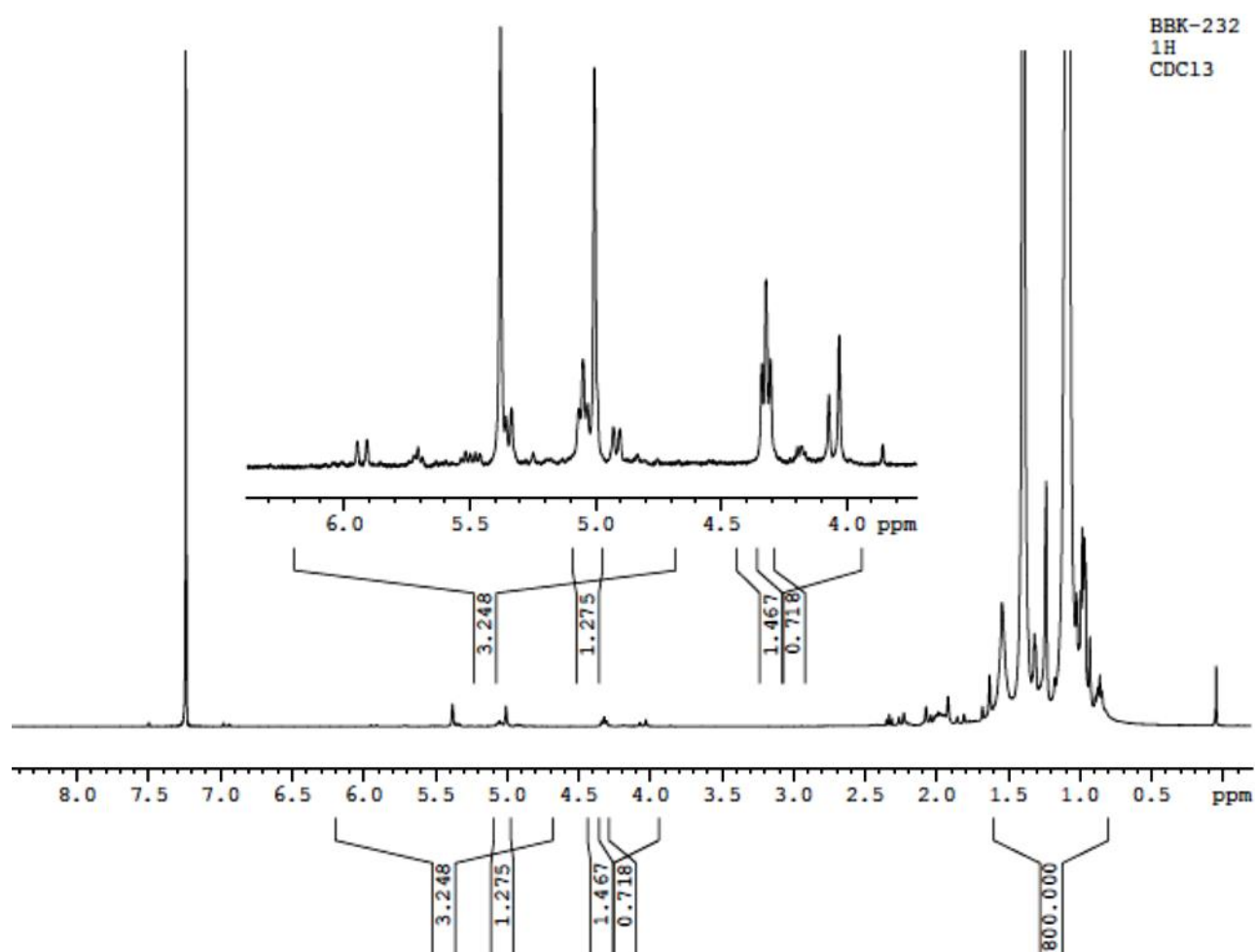


Рис. 16 – ^1H -ЯМР спектр бромбутилкачука (образец ББК-232, пр-во Россия)

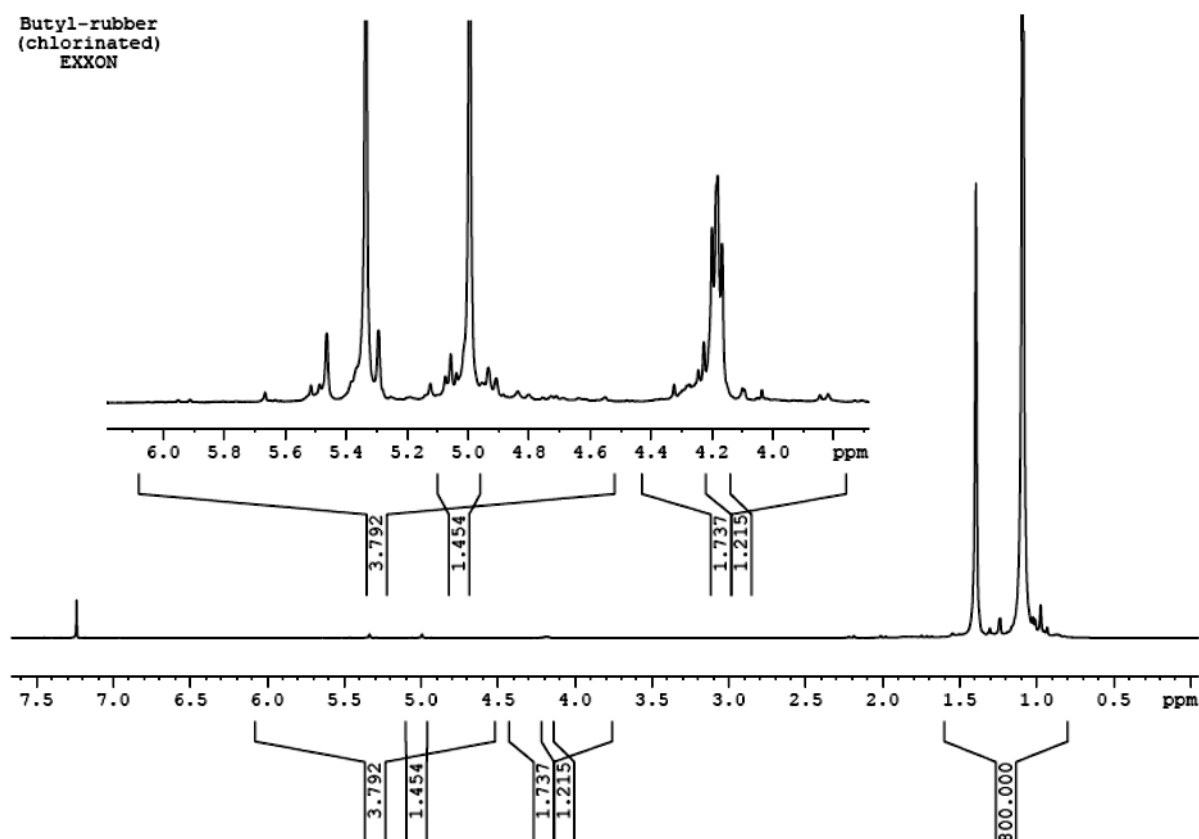


Рис. 17 – ^1H -ЯМР спектр хлорбутилкаучука (образец Exxon 1068 компании ExxonMobil)

Тот же диапазон концентраций, что и для промышленных галобутилкаучуков, был использован при исследовании структуры бромбутилкаучука, содержащего технический углерод, и для смесей галобутилкаучуков.

Введение галогена в бутилкаучук существенно улучшает его адгезионные свойства, а присутствие экзо-формы галогенированного изопренильного фрагмента улучшает способность каучука к вулканизации. Тогда как повышенное содержание двойных связей непрореагировавших изопреновых фрагментов (остаточная непредельность) ухудшает стойкость каучука к химической деструкции, например, в процессе озонолиза. Вычислив общую ненасыщенность, можно, за вычетом из неё экзо-формы, оценить содержание структур III и IV (рис.

18), содержание которых отрицательно влияет на стойкость каучука к термической деструкции.

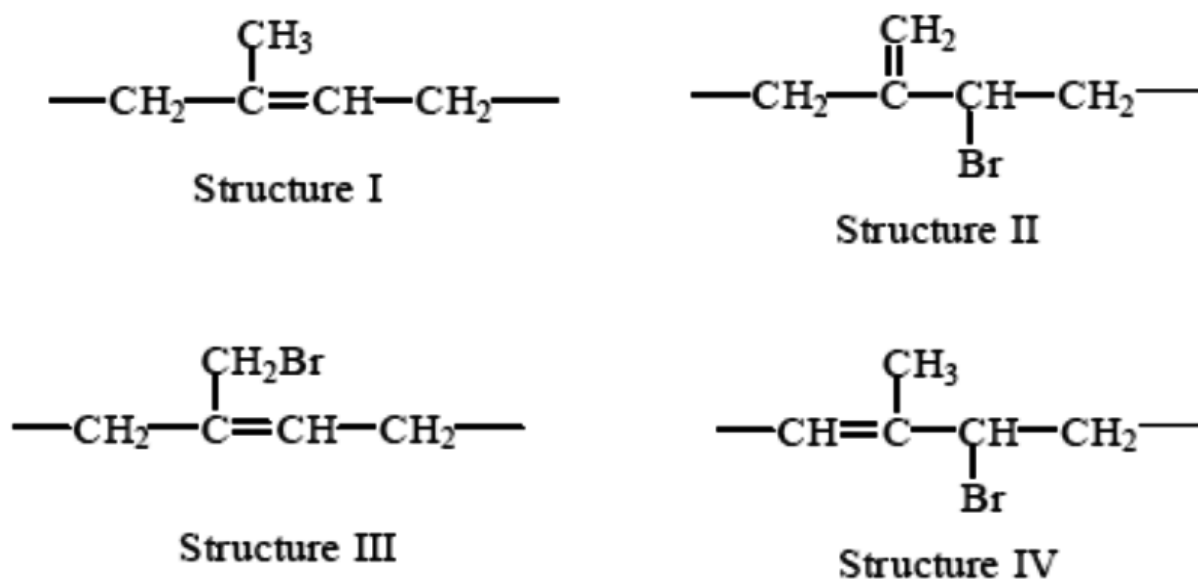


Рис. 18 – Структурные фрагменты бромбутилкаучука.

Исходя из вышенаписанного, определение структурных характеристик ГБК является важной задачей при оценке качества этих каучуков.

Использование отношений интегральных интенсивностей сигналов в ЯМР-спектрах является общеизвестным способом установления структурных характеристик при проведении количественного анализа каучуков.

В литературе предложена формула расчета для одного из параметров галобутилкаучуков – определение общей ненасыщенности [56]:

$$\text{Isoprene unsaturation (mole\%)} = [8A/(A+B+C)] \cdot 100,$$

где: Isoprene unsaturation – ненасыщенность, обусловленная наличием двойной связи в изопреновых фрагментах;

А, В и С – интегральные интенсивности сигналов в областях А: 5,0 – 5,1 ppm; В: 4,9 – 5,0 ppm; С: 0,7 – 2,2 ppm (рис.4).

Интегральную интенсивность сигнала определяемого фрагмента в данной формуле предлагается умножать на 8, так как вычисление процентного содержания данного фрагмента проводится относительно сигнала в зоне алифатических протонов, куда вносят вклад 8 протонов изобутиленового звена.

Формулы для определения других структурных фрагментов ГБК в литературе явно не прописаны.

Таким образом, нашей задачей при разработке методики количественного определения структурных характеристик ГБК являлись:

1. Проверка применимости зон интегрирования характеристичных сигналов, указанных в литературе, к количественному определению структурных параметров ГБК;
2. Проверка возможности количественного определения содержания структурных фрагментов в ГБК с использованием интегральных интенсивностей характеристичных сигналов; составление формул, определение сходимости и воспроизводимости результатов, полученных с использованием выведенных формул; определение показателей прецизионности для данных расчетов.

Формула для определения общей неопределенности:

Так, согласно литературным данным [56], в указанной выше формуле для определения общей ненасыщенности предлагается использовать интервал 4,90-5,10 м.д. Наши исследования показали, что лучше использовать весь интервал ЯМР спектра, в который попадают сигналы олефиновых протонов, т.е. 4.50-6.10 м.д. (интервал А, табл.5). При этом так как интервал А содержит дважды повторяющийся сигнал от протонов экзо-формы (структура II, рис.18), необходимо вычитать интенсивность сигнала в интервале 4,29–4,36 (4,15 – 4,22 для ХБК, интервал В, табл.5), отвечающий за протоны в от групп -CHBr- (-CHCl-) в экзо-форме, что позволяет избежать двойного учитывания содержания этой формы.

$$W_{с=с} = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100\% \quad (3.1),$$

где $W_{с=с}$ – общая неопределенность, A , B , Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (Таблица 5).

Формула для определения остаточной неопределенности (структура I, рисунок 18):

При выводе формулы использовались интервалы 4,97 – 5,09 (интервал D, табл. 5) и 4,29–4,36 (4,15 – 4,22 для ХБК, интервал B, табл.5). Так как интервал D содержит, наряду с сигналом от протонов структуры I (триплет, табл.4), сигнал от протонов бромированной экзо-формы (синглет, табл.4), при расчете остаточной неопределенности необходимо вычесть вклад экзо-формы. Это достигается вычитанием площади пика в интервале B (триплет от групп -CHBr- (-CHCl-) из интегральной интенсивности всех сигналов интервала D.

$$W_{\text{структура I}} = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100\% \quad (3.2),$$

где $W_{\text{структура I}}$ – остаточная неопределенность, B , D , Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (Таблица 5).

Формула для определения экзо-формы (структура II, рисунок 18):

При определении содержания экзо-формы логичным будет использовать интервал B, соответствующий четкому и довольно интенсивному триплету от групп -CHBr- (-CHCl-), содержащихся, как видно из рисунка 14, только в экзо-форме галогенированного изопренового фрагмента.

$$W_{\text{структура II}} = B / [B + Z/8] * 100\% \quad (3.3),$$

где $W_{\text{структура II}}$ – содержание экзо-формы, B , Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (Таблица 5).

Формула для определения содержания галогена:

Для вычисления содержания галогена целесообразно использовать интервал С. Предполагается, что этот участок ЯМР спектра соответствует всем галогенированным формам.

$$W_{\text{галоген}} = C/[C + Z/8]*100 \quad (3.4),$$

где $W_{\text{галоген}}$ – содержание галогена, С, Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (Таблица 5).

Выведенные формулы и определенные для них показатели прецизионности приведены в Главе 4.

Глава 4. МЕТОДИКА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ ГБК МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ. МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ К ГБК, СОДЕРЖАЩИМ ПРИМЕСИ

4.1 Методика количественного определения структурных фрагментов ГБК методом спектроскопии ЯМР высокого разрешения

На основании полученных массивов данных по количественному определению структуры галобутилкаучуков была разработана приведенная ниже методика определения параметров структуры ГБК: общей неопределенности, доли галогена, доли экзо-формы и остаточной неопределенности.

Назначение и область применения

На основании полученных результатов разработана методика измерений мольных долей (молярных долей) структурных фрагментов галобутилкаучуков в пробах галобутилкаучуков методом ЯМР спектроскопии высокого разрешения. Методика измерений предназначена для исследования структуры синтетических галобутилкаучуков, а именно бромбутилкаучуков и хлорбутилкаучуков с молекулярной массой 350-400 тыс.ед., которые получают сополимеризацией изобутилена и изопрена с последующим галогенированием (бромированием или хлорированием соответственно). Методика предназначена для использования в испытательно-лабораторном центре ООО «НИОСТ» г. Томск и может быть рекомендована для других лабораторий и производственных предприятий, занимающихся производством галобутилкаучуков.

Методика измерений предусматривает измерения мольных долей следующих структурных фрагментов галобутилкаучуков:

Структура $C = C$ (два атома углерода соединенные двойной связью), определяющая общую неопределенность образца;

Структура I (1,4-транс-изопрен) $—CH_2—\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CH—CH_2—$ определяющая остаточную неопределенность образца;

Структура II (экзо-форма) $—CH_2—\overset{\overset{CH_2}{||}}{C}-\underset{\underset{Hal}{|}}{CH}-CH_2—$, где Hal – галоген (атом хлора или атом брома). Экзо-форма галогенированного изопренового звена является основным структурным фрагментом среди галогенированных фрагментов, определяющим такую важную характеристику каучука, как скорость вулканизации. Её содержание в галобутилкаучуках составляет около 80% от всех галогенированных фрагментов.

Справочная информация о строении галобутилкаучуков приведена в Приложении 2.

Обработка результатов измерений

Типичный 1H -ЯМР спектр бромбутилкаучука приведен на рисунке 16, хлорбутилкаучука – на рисунке 17.

Для определения мольных долей структурных фрагментов проводят:

- отнесение сигналов в ЯМР спектрах к определяемым структурным фрагментам на основании информации Таблицы 4;
- интегрирование участков ЯМР спектров для определений мольных долей структурных фрагментов на основании информации Таблицы 5.

Таблица 4. Отнесение сигналов в 1H ЯМР спектре.

Химический сдвиг, м.д.	Мультиплетность	Функциональная группа	Структурный фрагмент
5,05	триплет	$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$	I

5,03; 5,37	синглет, синглет	-CH ₂ -C(=CH ₂)-CHBr-CH ₂ -	II (Br)
4,31	триплет	-CH ₂ -C(=CH ₂)-CHBr-CH ₂ -	II (Br)
5,00; 5,34	синглет, синглет	-CH ₂ -C(=CH ₂)-CHCl-CH ₂ -	II (Cl)
4,17	триплет	-CH ₂ -C(=CH ₂)-CHCl-CH ₂ -	II (Cl)

Таблица 5. Участки ЯМР спектра, подлежащие интегрированию и используемые для определения мольных долей структурных фрагментов.

Интервал химических сдвигов, м.д.	Описание участка ЯМР спектра	Обозначение участка ЯМР спектра
4,50 – 6,10	В данный участок ЯМР спектра попадают сигналы от структурных фрагментов I (5,05 м.д.) и II (5,00 и 5,37 м.д. или 5,0 и 5,34 м.д.). Предполагается, что в этот участок ЯМР спектра попадают сигналы олефиновых протонов структурных фрагментов III и IV и другие протоны такого типа, хотя надежно выделить такие сигналы не представляется возможным.	A
4,29 – 4,36 (4,15 – 4,22)	Соответствует четкому и довольно интенсивному триплету от групп -CHBr- (-CHCl-). Данный сигнал практически не перекрывается с другими сигналами и поэтому принимается за единичный сигнал структурных фрагментов II (экзо-формы).	B
3,80 – 4,40	Участок ЯМР спектра включает в себя пик от группы -CHBr- или -CHCl-, а также ряд гораздо менее интенсивных сигналов подобных групп в структурных фрагментах III и IV, хотя надежно выделить такие сигналы не представляется	C

	возможным. Предполагается, что участок ЯМР спектра соответствует всем галогенированным формам.	
4,97 – 5,09	Участок ЯМР спектра включает в себя триплет при 5,05 м.д. и синглет при 5,00 м.д., которые перекрываются и не могут быть проинтегрированы отдельно с достаточной точностью.	D
0,80 – 1,70 (0,80 – 1,65)	Участок ЯМР спектра содержит наиболее интенсивные сигналы, соответствующие протонам основных изобутиленовых звеньев, $[-CH_2-C(CH_3)_2-]$	Z

Примечание – В скобках указаны интервалы химических сдвигов соответствующих участков ЯМР спектра для хлорбутилкаучуков, если они отличаются от таковых для бромбутилкаучуков.

Рассчитывают мольные доли (%) структуры $C=C$ (общая неопределенность, формула 1), структуры I (остаточная неопределенность, формула 2), структуры II (экзо-форма, формула 3):

$$W_{C=C} = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100\% \quad (1)$$

$$W_{\text{структура I}} = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100\% \quad (2)$$

$$W_{\text{структура II}} = B / [B + Z/8] * 100\% \quad (3)$$

где A, B, D, Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (Таблица 5).

Интегральную интенсивность сигнала в зоне алифатических протонов, куда вносят вклад 8 протонов изобутиленового звена, необходимо разделить на 8, для приведения значений интенсивностей сигналов к таковым для одного протона.

Пример расчета

Для пробы (образца) бромбутилкаучука (образец ББК-232) (рис. 16) получено:

Участок	A	B	C	D	Z
Значение величины площади	2,93	0,90	1,67	1,30	800,00

$$W_{с=с} = (2,93 - 0,90)/(2,93 - 0,90 + 100)*100\% = 2,0\%$$

$$W_{структура I} = (1,30 - 0,90)/(1,30 - 0,90 + 100)*100\% = 0,40\%$$

$$W_{структура II} = 0,90/(0,90 + 100)*100\% = 0,89\%$$

За результат измерений мольной доли структурного фрагмента $\bar{W}$, % принимают среднее арифметическое значение результатов двух единичных измерений полученных в условиях повторяемости (параллельные определения), абсолютное расхождение между которыми не должно превышать предела повторяемости (r):

$$|W_1 - W_2| \leq \frac{r}{100} \times \left(\frac{W_1 + W_2}{2} \right), \quad (4)$$

где: r – относительное значение предела повторяемости, таблица 6, % ;

$W_1(W_2)$ – результат первого единичного (второго) измерения мольной доли структурного фрагмента, %.

Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих

Методика измерений обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблицах 6, 7.

Нормы точности измерений мольных долей структурных фрагментов галобутилкаучуков нормативными документами не установлены.

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики выполнения измерений в конкретной лаборатории.

Таблица 6. Наименования определяемых показателей, диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и внутрилабораторной прецизионности при вероятности $P=0,95$ и количестве параллельных измерений $n=5$.

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, %	Предел повторяемости*, r , %	Предел внутрилабораторной прецизионности, R_L , %
Мольная доля структуры С = С от 0,60 до 3,00 вкл.	10	10
Мольная доля структуры I от 0,15 до 1,20 вкл.	17	36
Мольная доля структуры II от 0,30 до 1,80 вкл.	8	8

* относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами единичных измерений, полученными в условиях повторяемости

** относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях внутрилабораторной прецизионности

Таблица 7. Наименования определяемых показателей, диапазоны измерений, значения показателей точности, повторяемости и внутрилабораторной прецизионности.

Наименование определяемого показателя, диапазон измерений, %	Показатель повторяемости*, σ_r , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности*, σ_{R_L} , %	Показатель точности***, $\pm \delta$, %
--	--	--	---

¹ $\delta = \delta_L$, где δ_L – значение характеристики погрешности результатов измерений, полученных по данной методике измерений в испытательно-лабораторном центре ООО «НИОСТ».

Мольная доля структуры C = C от 0,60 до 3,00 вкл.	3,5	3,5	7
Мольная доля структуры I от 0,15 до 1,20 вкл.	6	13	26
Мольная доля структуры II от 0,30 до 1,80 вкл.	3	3	6

* относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости

** относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности

*** границы относительной погрешности методики при вероятности $P=0,95$ и количестве параллельных измерений $n=5$.

Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025.

Результаты измерений мольной доли структурного фрагмента в пробе галобутилкаучука представляют в виде:

$$\bar{W} \pm \Delta, \text{ либо } \bar{W} \pm U,$$

где

$\bar{W}$ - результат измерения мольной доли структурного фрагмента, полученный в соответствии с процедурами раздела 10, % ;

Δ - характеристика погрешности измерений, %;

U - расширенная неопределенность при $k=2$, %.

Значение Δ и U рассчитываются по формулам:

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \quad U = 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X},$$

где

δ - границы относительной погрешности методики, соответствующее значению результата измерения $\bar{X}$ при $P=0,95$, %, (таблица 7);

$U_{отн}$ - расширенная неопределенность (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k=2$, %.

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

контроль исполнителем процедуры измерений (на основе оценки на основе оценки внутрилабораторной прецизионности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений на основе оценки внутрилабораторной прецизионности.

Образцами для контроля (далее – ОК) служат рабочие пробы анализируемого по методике объекта. Получают и сравнивают два результата измерений. Первичным ($\bar{W}_1$, %) является результат измерений мольной доли структурного фрагмента, полученный в соответствии с методикой измерений. Контрольным ($\bar{W}_2$, %) является результат измерений мольной доли структурного фрагмента этой же пробы, переданный на повторный анализ в шифрованном виде, полученный в соответствии с методикой измерений в условиях

внутрилабораторной прецизионности. Рассчитывают результат контрольной процедуры K_k , % по формуле :

$$K_k = |\bar{W}_1 - \bar{W}_2| ,$$

Рассчитывают норматив контроля K , % по формуле :

$$K = \frac{R_{\text{л}}}{100} \times \left(\frac{\bar{W}_1 + \bar{W}_2}{2} \right) ,$$

где $R_{\text{л}}$ – относительное значение предела внутрилабораторной прецизионности, соответствующее среднеарифметическому значению $\bar{W}_1$ и $\bar{W}_2$, Таблица 6, %.

Процедуру измерений признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_k \leq K \quad (5)$$

При невыполнении условия (5) эксперимент повторяют. При повторном невыполнении условия (5) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Периодичность контроля исполнителем процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству центра (лаборатории).

Массивы данных, по которым производился расчет основных структурных характеристик ГБК, приведены в приложениях 3 и 4. Краткие результаты экспериментов приведены в таблицах 8 и 9 ниже.

Таблица 8. Данные расчета структуры ББК.

N	общая неопределенность (доля двойных связей), мол. %			
N(Br)	бром, мол. %			
N(exo)	экзо-форма, мол. %			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная неопределенность), мол. %			
Шифр образца	N	N(Br)	N(exo)	N(1,4)
BIIR-1	2,33	1,32	0,69	0,58
BIIR-2	2,38	1,29	0,71	0,56
BIIR-3	2,28	1,28	0,69	0,55
BIIR-4	2,85	1,33	0,71	0,62
BIIR-5	2,62	1,27	0,66	0,55

Таблица 9. Данные расчета структуры ХБК.

N	общая непредельность (доля двойных связей), мол.%			
N(Cl)	хлор, мол.%			
N(exo)	экзо-форма, мол.%			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная непредельность), мол.%			
Шифр образца	N	N(Cl)	N(exo)	N(1,4)
CIIR-1	2,59	1,56	1,15	0,23
CIIR-2	2,76	1,47	1,09	0,24
CIIR-3	2,65	1,38	1,12	0,24
CIIR-4	2,91	1,66	1,17	0,24

Из расчетов видно, что общая непредельность для данных каучуков практически одинакова, что косвенно свидетельствует об отсутствии дигалогенированных форм, наличие которых должно приводить к уменьшению непредельности в каучуках. По всей видимости, для получения данных марок использовались изобутиленовые каучуки с различным содержанием изопреновых звеньев, о чем свидетельствует большая в случае бромированного ГБК остаточная непредельность, при равном содержании галогенированных форм.

Верификация определения содержания брома и хлора данным методом производилась исследованием образцов ГБК методом сжигания в колбе Шонигера.

Колбовый способ Шонигера заключается в разложении вещества путем сжигания навески, завернутой в фильтровальную бумагу специальной формы и помещенной в платиновую сетку, находящуюся в центре колбы. Сама колба при этом наполнена кислородом через шланг, вставленный в её горло. Поглощение продуктов сгорания происходит раствором, налитым на дно колбы. Конец бумаги с навеской поджигают и закрывают колбу пробкой [65].

Колба Шонигера (рис. 19) представляет собой емкость конической формы вместимостью 300–1000 мл из термостойкого бесцветного стекла. Колба имеет пришлифованную пробку со стеклянным отростком, в который впаяна платиновая проволока диаметром 1 мм. Проволока оканчивается сужающейся книзу спиралью или крючком для укрепления платиновой сетки [65].

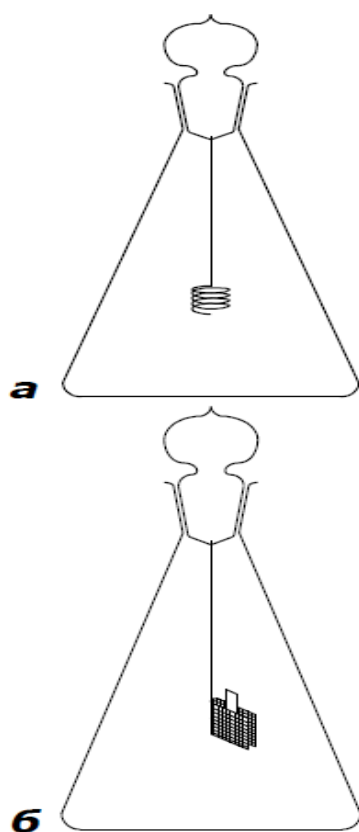


Рис.19 – Колба Шонигера с держателем:
а – в виде спирали; б – в виде сетки

Результаты определения содержания хлора и брома в образцах галобутилкаучуков приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты анализа образцов ГБК на содержание в них галогенов.

Определяемые параметры	Образец	Ед. измерения	Метод анализа	Значение	Погрешность
Массовое содержание хлора	Хлорбутилкаучук	%	Метод Шонигера	1,15	0,10
Массовое содержание брома	Бромбутилкаучук	%	Метод Шонигера	2,05	0,12

Сравнение результатов анализа методом ЯМР-спектроскопии и сжиганием в колбе Шонигера приведено в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты анализа хлор- и бромбутилкаучука, полученные методом ЯМР-спектроскопии и методом Шонигера.

Образец	Содержание галогена, мас.% (метод Шонигера)	Содержание галогена, мас.% (метод ЯМР)	δ , %
Хлорбутилкаучук	1,15	1,03	11
Бромбутилкаучук	2,05	1,85	10

$$\delta = \frac{X_2 - X_1}{\bar{X}} \cdot 100\%$$

где X_1 – содержание галогена, полученное методом Шонигера, X_2 – содержание галогена, полученное методом ЯМР, $\bar{X}$ – среднее между этими значениями.

Из представленных результатов видно, что данные, полученные с помощью сжигания, выше, чем результаты, полученные методом ЯМР-спектроскопии. Это объясняется тем, что по методу Шонигера определяется общее содержание галогенов в образце. В свою очередь, мы, рассматривая при интерпретации спектров область отклика двойных связей 3,8-6,1 м.д., определяем методом ЯМР только содержание галогена в изопреновых фрагментах. Тогда как из литературного обзора видно, что в каучуке могут содержаться дигалогензамещенные звенья, а также галогенированные изобутиленовые фрагменты. Так как целью работы является определение структуры ГБК в части изопреновых фрагментов, являющихся важнейшими звеньями, определяющими потребительские свойства каучука, можно сказать, что разработанная в данной работе методика позволяет в полной мере и эффективно определить требуемые параметры, в то время как общепринятые методики дают лишь общие результаты.

Методика была аттестована ФГУП «УНИИМ» в 2010 году.



0319

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)**

**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)**

Государственный научный метрологический институт

**СВИДЕТЕЛЬСТВО
об аттестации методики (метода) измерений**

№ 224.0275/01.00258/2010

Методика измерений молярных долей структурных фрагментов галобутилкаучуков
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
в пробах галобутилкаучуков методом ЯМР спектроскопии высокого разрешения,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
предназначенная для использования в испытательно-лабораторном центре
ООО «НИОСТ», г. Томск

область использования
разработанная ООО «НИОСТ» (634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270)
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)
и содержащаяся в МВИ 1-2010 «Галобутилкаучики. Анализ структуры методом ЯМР
спектроскопии высокого разрешения»

обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод),
на 13 листах, 2010 г.

год утверждения, число страниц

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений и

экспериментальных исследований
теоретических и (или) экспериментальных исследований

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений соответствует требованиям предъявляемым

ГОСТ Р 8.563-2009

нормативно-правовой документ (при наличии). ГОСТ Р 8.563 и другие документы

Показатели точности измерений приведены в приложении на 2 л.

Зам.директора по научной работе

С.В.Медведевских

Зав.лабораторией

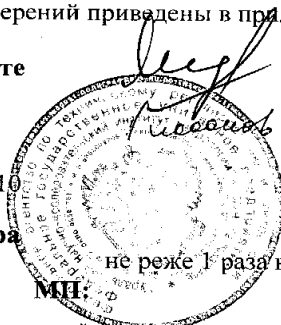
В.И. Панева

Дата выдачи:

07.12.2010

Рекомендуемый срок пересмотра
методики (метода) измерений:

не реже 1 раза в 5 лет



Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

4.2 Применение методики к ГБК, содержащим технический углерод

Образцы ГБК с высоким содержанием технического углерода были получены в рамках лабораторных исследований получения галобутилкаучуков, альтернативных промышленному способу получения ГБК. Технический углерод в таком случае выступает в роли носителя галогена и остается в готовом ББК в виде примеси. Конечная цель работы – получение каучуков, не уступающих по своим свойствам промышленным аналогам, – диктовала необходимость контроля конверсии изопренильных звеньев и доли бромированных звеньев в экзо-форме во всех экспериментах методом ЯМР-спектроскопии. Кроме того, технический углерод является одним из наиболее часто применяемых наполнителей, улучшающих потребительские свойства ГБК, в частности, позволяющих получить высокопрочные вулканизаты. В связи с этим важной задачей представляется определение возможности, а затем и точности количественного определения основных структурных характеристик галобутилкаучуков в присутствии данной примеси.

В работе были исследованы образцы с содержанием техуглерода в диапазоне 8-17%. При проведении анализа полимеров с наполнителями методом ЯМР-спектроскопии могут возникнуть трудности, связанные с повышением уровня шума в сигнале и уширением сигналов в спектре, связанным с парамагнетической природой ядер углерода в наполнителе. Однако сравнительный анализ ЯМР-спектров данных саженарполненных образцов и промышленного ББК показал возможность определения структуры бромбутилкаучуков в присутствии технического углерода в количестве до 17%. Интегральные интенсивности сигналов протонов структурных фрагментов углеродонаполненного ББК (рис.20.1) практически идентичны таковым для коммерческого образца бромбутилкаучука (рис.20.2).

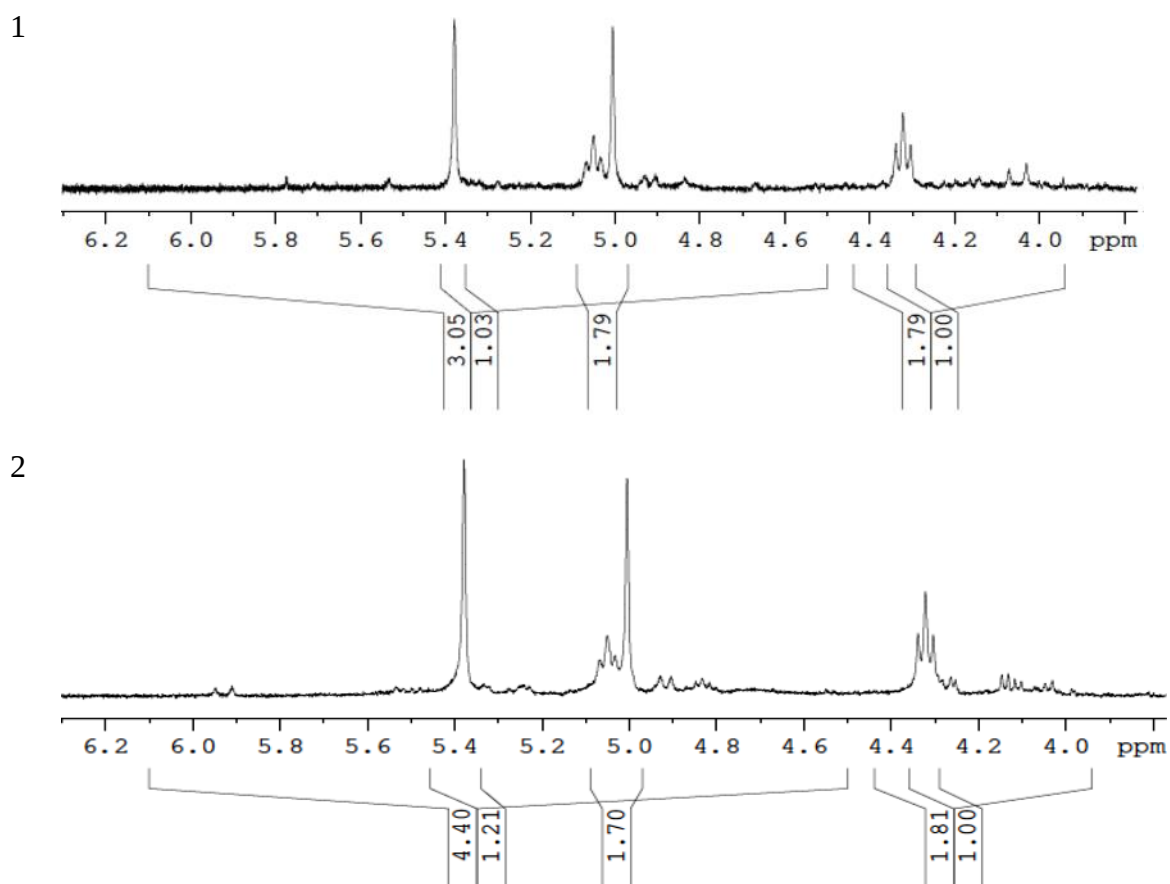


Рис. 20 – Фрагменты ЯМР-спектра (^1H , 400 МГц) твердофазного ББК (1, содержание техуглерода $\approx 17\%$) и промышленного образца ББК-232 (2) (область 3,8 - 6,3 м.д.)

Результаты расчета основных структурных характеристик саженаполненных ГБК приведены в таблице 12, где N – общая неопределенность, $N(\text{Br})$ – мольная доля брома, $N(\text{exo})$ – мольная доля экзо-формы изопренового фрагмента, $N(1,4)$ – остаточная неопределенность.

Таблица 12. Данные для расчета структуры саженаполненных ГБК.

Образец	N	$N(\text{Br})$	$N(\text{exo})$	$N(1,4)$
ВНН-1	2,34	1,23	0,70	0,58
ВНН-2	2,41	1,33	0,68	0,57

ВПР-1 (С)	2,43	1,25	0,70	0,64
ВПР-2 (С)	2,40	1,33	0,69	0,59
exp HBR 1	3,15	1,09	1,23	0,20
exp HBR 2	3,13	0,99	1,35	0,11
exp HBR 1 (С)	2,96	1,19	1,33	0,10
exp HBR 2 (С)	3,15	1,10	1,28	0,18

Примечание – саженаяполненные образцы помечены буквой «С» в скобках.

Для проверки применимости формул, указанных в разработанной методике, к исследованию саженаяполненного каучука, были проведены эксперименты по количественному определению параметров структуры промышленных и лабораторных образцов бромбутилкаучука, и образцов ББК, полученных методом твердофазного галогенирования, т.е. содержащих технический углерод в разных концентрациях. Из спектров на рис.20.1 и 20.2 и данных в таблице 12 видно, что параметры структуры саженаяполненных каучуков очень близки к таковым для ББК, полученных стандартным способом, т.е. находятся в пределах обычных для бромированных бутилкаучуков значений. Это позволяет эффективно использовать формулы, предложенные нами для расчёта параметров структуры ББК, при количественном определении структуры саженаяполненных бутилкаучуков.

Глава 5. РАЗРАБОТКА СПОСОБА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ БУТИЛКАУЧУКОВ

Наряду с бром- и хлорбутилкаучуком, в перспективным может стать хлорбромированный (бромхлорированный) бутилкаучук. Хлорбромированный БК, содержащий 1,6-1,8% (масс) Br_2 и 0,18-0,20 (масс) Cl_2 , превосходит ХБК по способности к совулканизации с высоконепредельными каучуками и ББК по стабильности к отщеплению галогенводорода. [3]. В ряде случаев для повышения эффективности использования брома при получении бромбутилкаучука [18, 19], предлагается проводить реакцию в присутствии окислителей: перекиси водорода, перекиси трет-бутила, а также хлора. В последнем случае галоидированный БК может содержать одновременно бром и хлор.

Для исследуемых образцов сигналы протонов галогенсодержащих фрагментов бромированного бутилкаучука сдвинуты на 0,14 м.д. в сторону более слабого поля относительно тех же сигналов в хлорированном бутилкаучуке. Данное обстоятельство позволило нам предположить возможность проведения анализа образцов, содержащих одновременно хлорированные и бромированные изопреновые фрагменты, с целью совместного определения данных форм в смеси каучуков или образцах, полученных при комбинированном галогенировании.

С целью проверки возможности анализа каучуков, содержащих одновременно хлорированные и бромированные изопреновые звенья, готовились модельные смеси из каучуков производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» в разных соотношениях бромированного и хлорированного каучуков.

Для приготовления растворов брали приблизительно 60-80 мг ГБК (в сумме) и растворяли навески в 4 мл дейтерированного хлороформа. Затем отбирали 500 мкл полученного раствора и производили запись ЯМР-спектра.

Для обоснования правильности определенных в работе способов расчета состава ГБК, проводилось исследование 5 образцов каждой марки каучука по 5 экспериментов для каждого образца.

В данной серии экспериментов исследовались растворы с нижеприведенными соотношениями ББК и ХБК:

1. $m_{\text{ББК}}=59,9$ мг (74,9% мас.)

$m_{\text{ХБК}}=20,1$ мг (25,1% мас.) т.е. соотношение ББК и ХБК было приблизительно 75:25, соответственно. Поэтому шифр образца – 75:25

2. $m_{\text{ББК}}=38,8$ мг (65,1% мас.)

$m_{\text{ХБК}}=20,8$ мг (34,9% мас.)

Шифр образца – 65:35

3. $m_{\text{ББК}}=31,5$ мг (50,5% мас.)

$m_{\text{ХБК}}=30,9$ мг (49,5% мас.)

Шифр образца – 50:50

4. $m_{\text{ББК}}=21,4$ мг (35,4% мас.)

$m_{\text{ХБК}}=39,0$ мг (64,6% мас.)

Шифр образца – 35:65

5. $m_{\text{ББК}}=15,4$ мг (25,5% мас.)

$m_{\text{ХБК}}=45,0$ мг (74,5% мас.)

Шифр образца – 25:75

Характеристические участки спектров растворов с содержанием каучуков ББК:ХБК $\approx$ 75:25 и ББК:ХБК $\approx$ 25:75 представлены на рисунках ниже. Видно, что пики, характерные для каждого из галобутилкаучуков, легко проинтегрировать отдельно, а их интегральные интенсивности очевидно пропорциональны содержанию соответствующего ГБК в пробе.

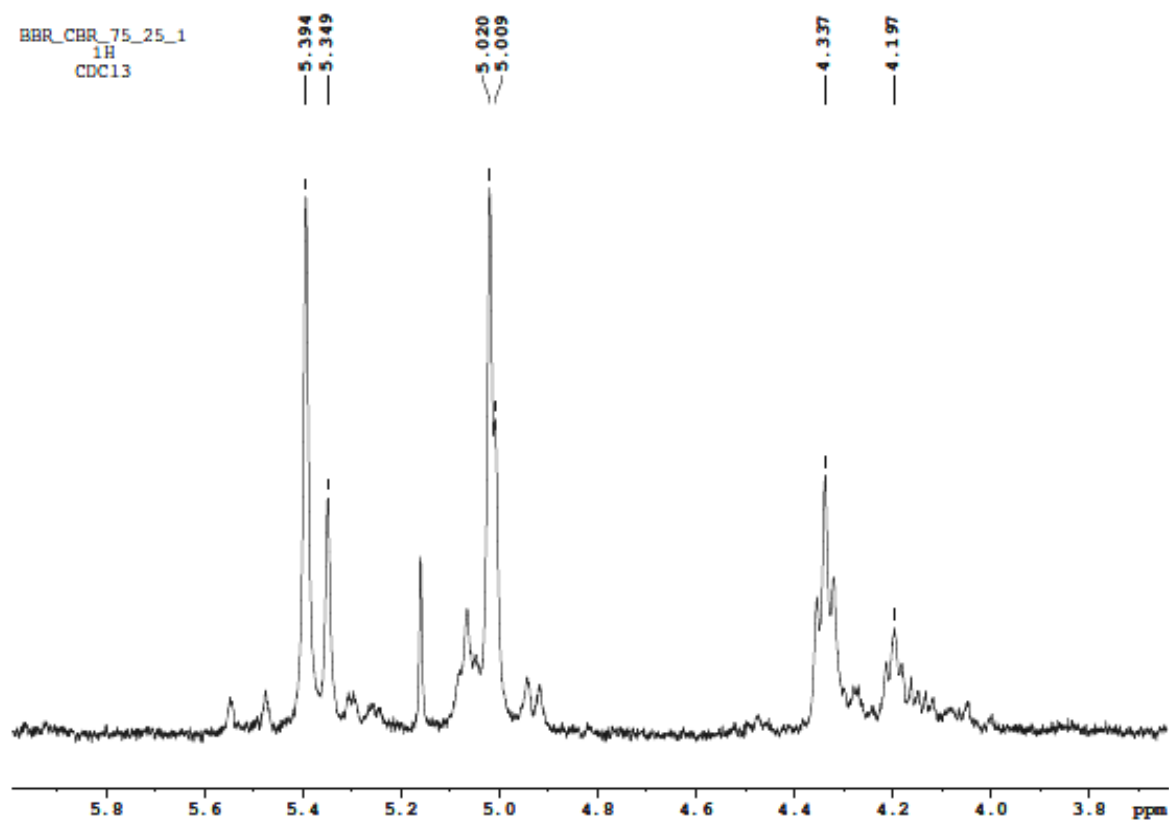


Рис.21 – Участок спектра смеси ГБК (75% мас. ББК+25% мас. ХБК); диапазон
характеристических пиков 3,6-6,0 ppm

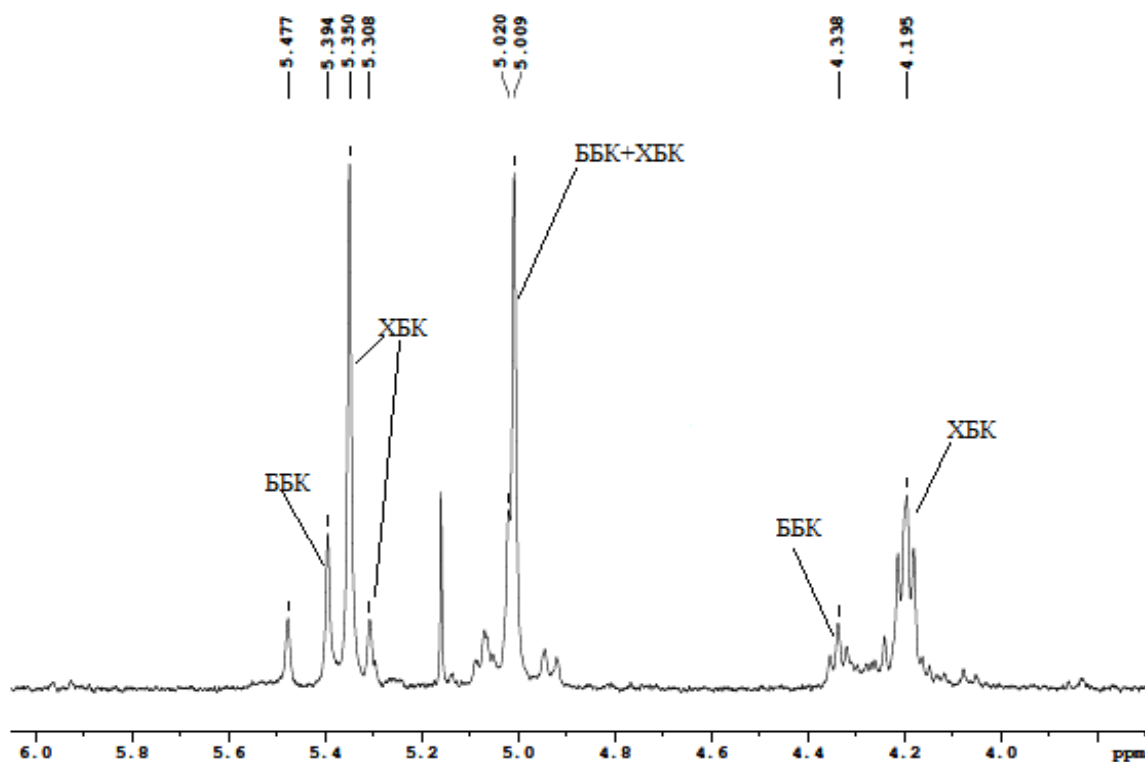


Рис.22 – Отнесение пиков в спектре раствора смеси ББК и ХБК.

Для проверки возможности достоверного определения количества бромированного и хлорированного бутилкаучуков в смеси использовались характеристические пики этих каучуков в зоне ненасыщенности, т.е. в зоне отклика изопреновых фрагментов – 3,0–6,0 ppm (Рис. 22).

На основании наличия в спектре нескольких характеристических пиков как для бромбутилкаучука, так и для хлорбутилкаучука, нами были предложены три способа расчета состава смеси.

Способ 1 (4,22-4,05 ppm и 4,40-4,22 ppm)

Для расчета состава смеси данным способом используются интегральные интенсивности пиков при 4,2 ppm (интервал X1, 4,22-4,05 ppm, ХБК) и 4,34 ppm (интервал X2, 4,40-4,22 ppm, ББК) (Рис. 23)

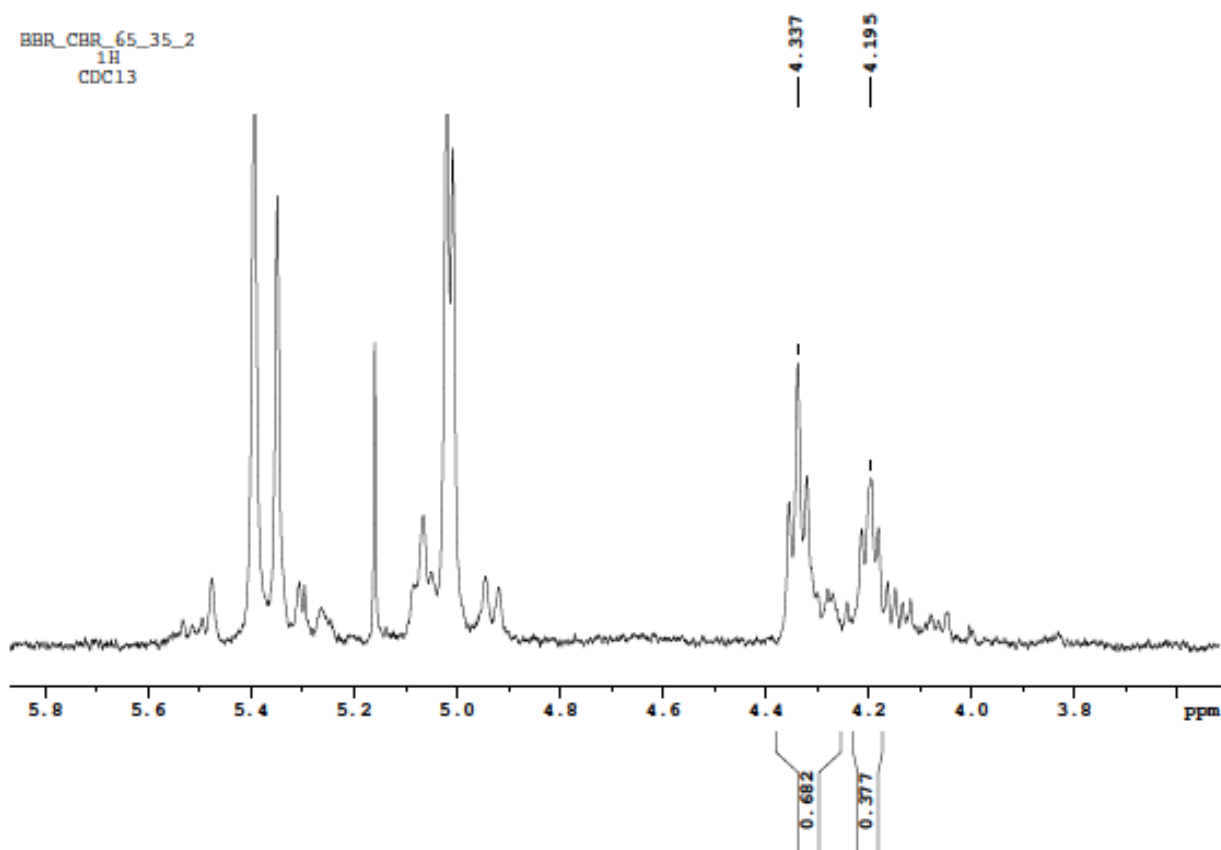


Рис. 23 – Участок ЯМР-спектра с зонами интегрирования для Способа 1 расчета состава смеси ББК+ХБК

Для расчета использовались формулы:

$$C_{\text{ХБК}} = \frac{X1}{X1+X2} \cdot 100\%$$

$$C_{\text{ББК}} = \frac{X2}{X1+X2} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{ХБК}}$ – относительное содержание ХБК, %

$C_{\text{ББК}}$ – относительное содержание ББК, %.

Способ 2 (5,20-5,37 ppm и 5,37-5,45 ppm)

В расчете данным способом использовались интегральные интенсивности в диапазонах 5,20-5,37 ppm (ХБК, пики при 5,3 и 5,35 ppm, интервал X1, 5,37-5,27 ppm), и 5,37-5,45 ppm (ББК, синглет при 5,39 ppm, интервал X2, 5,46-5,37 ppm) (Рис. 24).

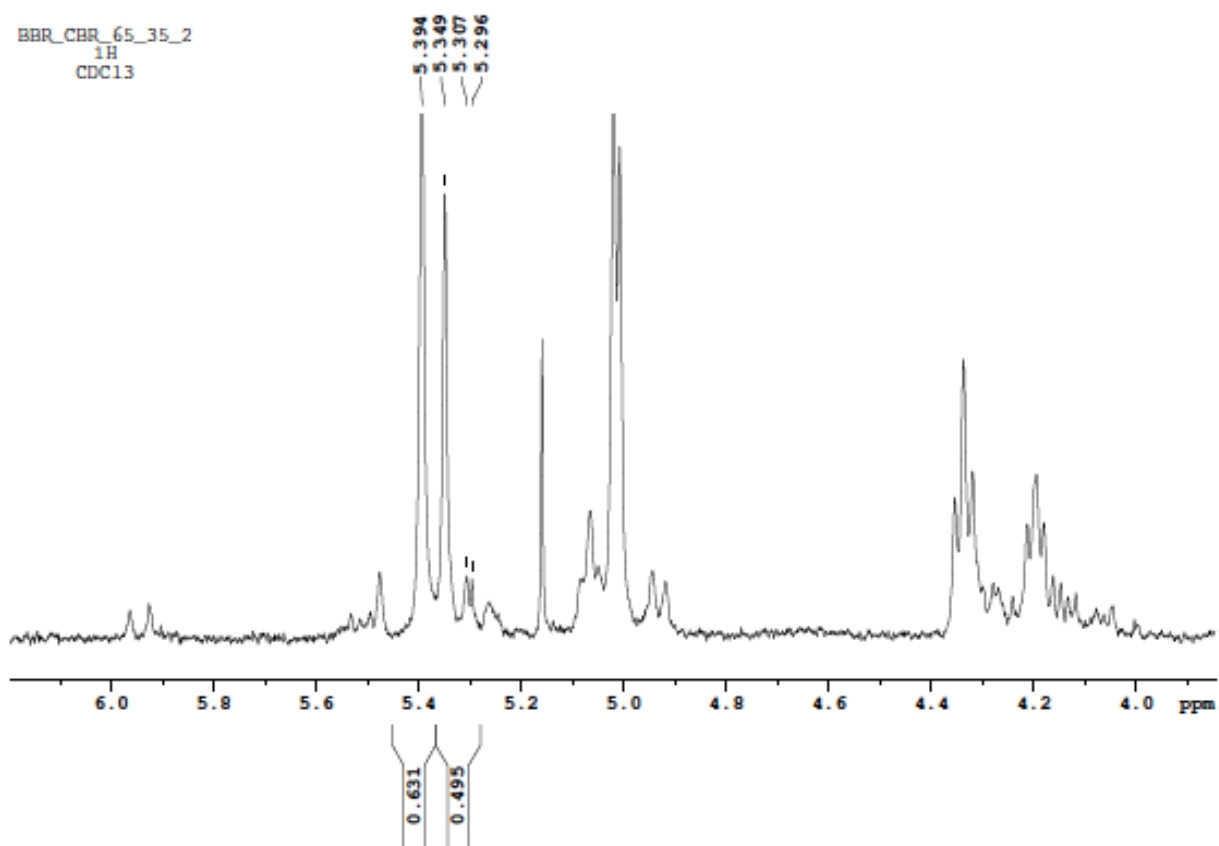


Рис.24 – Участок ЯМР-спектра с зонами интегрирования для Способа 2 расчета состава смеси ББК+ХБК

Для расчета использовались формулы:

$$C_{\text{ХБК}} = \frac{X1}{X1+X2} \cdot 100\%$$

$$C_{\text{ББК}} = \frac{X2}{X1+X2} \cdot 100\%,$$

где $C_{\text{ХБК}}$ – относительное содержание ХБК, %

$C_{\text{ББК}}$ – относительное содержание ББК, %.

Способ 3 (5,37-5,45 ppm и 4,98-5,03 ppm)

Расчет состава смеси галобутилкаучуков с использованием Способа 3 производился по площадям пиков ББК на 5,39 ppm (интервал X1, интегральная интенсивность в диапазоне 5,37-5,45 ppm), и совместного пика ББК+ХБК на 5,01 ppm (интервал X2, интегральная интенсивность в диапазоне 4,98-5,03 ppm) (Рис. 25).

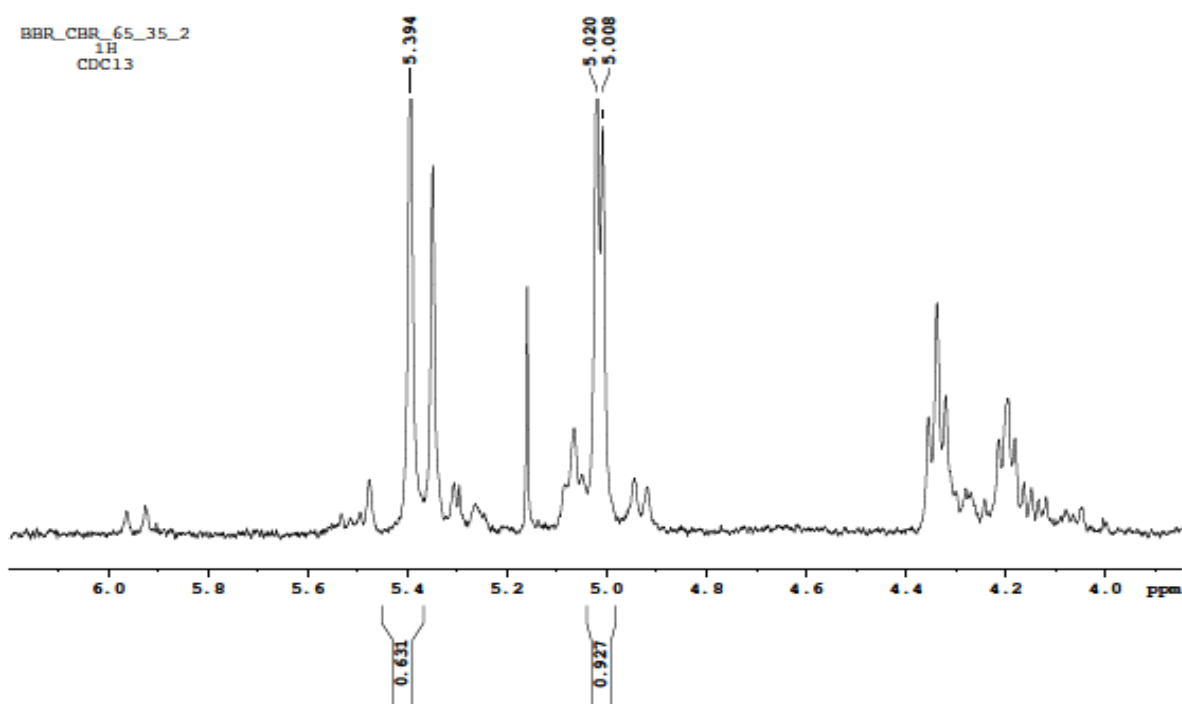


Рис.25 – Участок ЯМР-спектра с зонами интегрирования для Способа 3 расчета состава смеси ББК+ХБК

Для расчета использовались формулы:

$$C_{\text{ХБК}} = \frac{X_2 - X_1}{X_2} \cdot 100\%$$

$$C_{\text{ББК}} = \frac{X_1}{X_2} \cdot 100\% ,$$

где $C_{\text{ХБК}}$ – относительное содержание ХБК, %

$C_{\text{ББК}}$ – относительное содержание ББК, %.

Расчет состава с использованием Способа 1:

Способ 1										
Найдено	ББК, %	ХБК, %			ББК, %	ХБК, %			ББК, %	ХБК, %
75:25	74,5	25,5		65:35	65,9	34,1		50:50	50,9	49,1
75:25	74,2	25,8		65:35	65,4	34,6		50:50	50,5	49,5
75:25	74,8	25,2		65:35	65,3	34,7		50:50	50,2	49,8
75:25	74,2	25,8		65:35	65,7	34,3		50:50	50,6	49,4
75:25	74,2	25,8		65:35	65,3	34,7		50:50	50,6	49,4
Введено	74,9	25,1			65,1	34,9			50,5	49,5
ср. знач.	74,4	25,6			65,5	34,5			50,6	49,4
СКО	0,27	0,27			0,27	0,27			0,25	0,25
отн. погр.,%	0,36	1,05			0,41	0,78			0,50	0,51
Способ 1										
Найдено	ББК, %	ХБК, %			ББК, %	ХБК, %				
35:65	36,3	63,7		25:75	23,2	76,8				
35:65	36,2	63,8		25:75	24,0	76,0				
35:65	36,1	63,9		25:75	23,7	76,3				
35:65	35,8	64,2		25:75	23,9	76,1				
35:65	36,0	64,0		25:75	24,1	75,9				
Введено	35,4	64,6			25,5	74,5				
ср. знач.	36,1	63,9			23,8	76,2				
СКО	0,19	0,19			0,36	0,36				
отн. погр.,%	0,53	0,30			1,50	0,47				

Расчет состава с использованием Способа 3:

[illegible]

Найдено	ББК, %	ХБК, %			ББК, %	ХБК, %				
35:65	36,8	63,2		25:75	28,2	71,8				
35:65	37,2	62,8		25:75	28,0	72,0				
35:65	36,5	63,5		25:75	28,3	71,7				
35:65	37,0	63,0		25:75	27,5	72,5				
35:65	36,9	63,1		25:75	28,4	71,6				
Введено	35,4	64,6			25,5	74,5				
ср. знач	36,9	63,1			28,1	71,9				
СКО	0,26	0,26			0,36	0,36				
отн.погр.,%	0,70	0,41			1,27	0,50				

Таблица 13. Сравнительный анализ способов, используемых для расчета состава смеси каучуков.

Образец	Введено, %		Найдено (среднее значение), %		СКО	Доверительный интервал
	ББК	ХБК	ББК	ХБК		
75:25	74,9	25,1	Способ 1			
			74,40	25,60	0,27	±0,30
			Способ 2			
			65,70	34,30	0,65	±0,80
			Способ 3			
			77,30	22,70	0,94	±1,25
65:35	65,1	34,9	Способ 1			
			65,50	34,50	0,27	±0,30
			Способ 2			
			56,00	44,00	0,45	±0,55
			Способ 3			
			67,20	32,80	0,61	±0,75
50:50	50,5	49,5	Способ 1			
			50,60	49,40	0,25	±0,35
			Способ 2			
			43,20	56,80	0,28	±0,35
			Способ 3			
			51,80	48,20	0,89	±1,10
35:65	35,4	64,6	Способ 1			
			36,10	63,90	0,19	±0,45
			Способ 2			

			30,50	69,50	0,29	$\pm 0,40$
			Способ 3			
			36,90	63,10	0,26	$\pm 1,25$
25:75	25,5	74,5	Способ 1			
			23,80	76,20	0,36	$\pm 0,45$
			Способ 2			
			23,10	76,90	0,41	$\pm 0,55$
			Способ 3			
			28,10	71,90	0,36	$\pm 0,45$

Из таблицы 13 видно, что наиболее удовлетворительные результаты получаются при расчете процентного соотношения ГБК в смеси с использованием Способа 1. Расчетные значения содержания бромбутилкаучука и хлорбутилкаучука в смеси наиболее близки к значениям введенных долей каучуков. При этом данный способ расчета обеспечивает наиболее низкое значение среднеквадратичного отклонения и, как правило, доверительного интервала.

Следующим шагом стала проверка возможности расчета структуры каждого из галобутилкаучуков в смеси с применением расчетных формул, указанных в вышеприведенной методике. Для этой цели сначала записывались спектры индивидуальных бромбутилкаучука и хлорбутилкаучука, которые затем использовались в смесевых пробах.

Очевидно, что при расчетах смешанных образцов важно учитывать только вклад интересующего компонента. Это решается использованием интегральной интенсивности только пиков целевого ГБК (в интервалах 5,60 – 5,10; 4,40 – 3,80), а в случае перекрывания сигналов (интервал 5,09 – 4,97) – умножением интегральной интенсивности сигнала на содержание определяемого каучука в смеси:

1. При расчете интервала А учитывались только интегральные интенсивности пиков соответствующего каучука; значения интенсивностей сигналов, попадающих в интервал 5,09 – 4,97, умножались на долю соответствующего каучука (значение процентного содержания, деленного на 100);

2. При расчете интервала С (4,40 – 3,80) учитывались только интегральные интенсивности пиков соответствующего каучука;
3. При расчете интервала D значения интегральных интенсивностей сигналов, попадающих в интервал 5,09 – 4,97, умножались на долю соответствующего каучука (значение процентного содержания, деленного на 100);
4. При расчете интервала Z значения интегральных интенсивностей сигналов, попадающих в интервал 1.65-0.80, умножались на долю соответствующего каучука (значение процентного содержания, деленного на 100);

Данные для расчета структуры ББК и ХБК в их смесях приведены в приложениях 5 и 6.

В таблицах 16 и 17 приведены расчетные данные для чистых ГБК (образцы с кодом ВIIR и СIIR) и соответствующих каучуков в смесях (процентное содержание каучука в смеси указано цифрой в коде образца).

Приведенные данные показывают, что наиболее достоверно определяются общая неопределенность, процентное содержание галогена и доля экзо-формы. Определение остаточной неопределенности представляется недостоверным, по-видимому, из-за трудности учета вклада каждого из каучуков в используемый в расчете пик (интервал D, рис. 26).

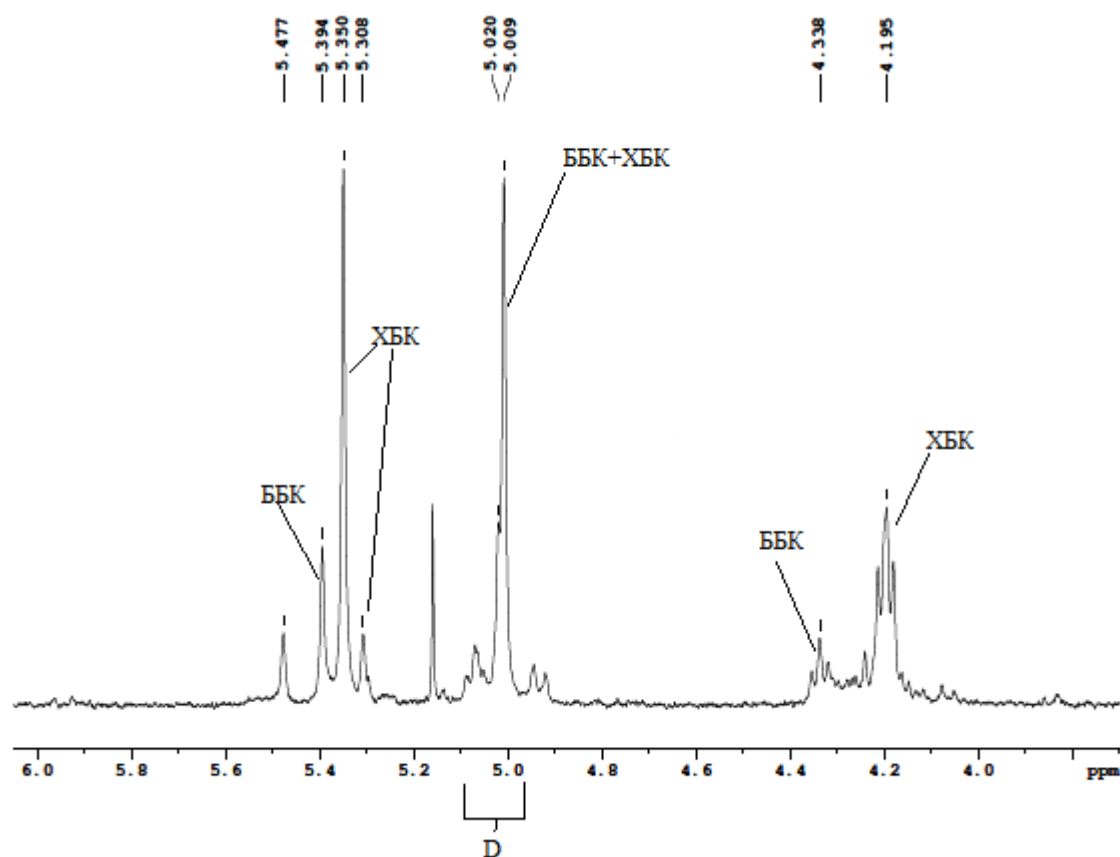


Рис.26 – D – интервал, используемый для расчета остаточной неопределенности в галобутилкаучуках.

Как видно из таблиц 16 (Приложение 5) и 17 (Приложение 6), определение структуры каждого из галобутилкаучуков в отдельности возможно только при высоком содержании соответствующего каучука. Так, общая неопределенность и содержание галогена достоверно определяются для ББК и ХБК при содержании 50-75%, а доля экзо-формы изопреновых звеньев – при 65-75% ББК или ХБК. Это накладывает ограничения на определение каучука, содержание которого в смеси менее 50%. Однако можно определить общие показатели для обоих каучуков, используя общие принципы расчета структуры ГБК, описанные в главах 3 и 4, т.е. не разделяя сигналы от каждого из галобутилкаучуков. Проведенные нами подобные расчеты показывают удовлетворительный результат (табл.20, приложение 7).

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование влияния различных факторов: природы растворителя, концентрации растворов ГБК на спектральные характеристики ЯМР-спектров галобутилкаучуков. Выбраны оптимальные условия для количественного определения изопреновых фрагментов структуры галобутилкаучуков и их модифицированных аналогов методом ^1H ЯМР-спектроскопии.

2. Разработана методика количественного анализа бромированных и хлорированных бутилкаучуков методом ^1H ЯМР спектроскопии, позволяющая определять такие важнейшие параметры ГБК, как содержание экзо-формы галогенированных изопреновых фрагментов каучука, а также как общая и остаточная неопределенность. Выбраны пределы интегрирования для каждого из характеристических пиков спектра, дающие при расчете наименьшую погрешность.

3. Исследованы образцы бромбутилкаучука, содержащие значительное количество технического углерода вследствие особенностей технологии бромирования. Показано, что содержание данной примеси не влияет на достоверность результатов количественного анализа ББК методом ЯМР, а значит, данный метод может использоваться для количественного определения изопреновых фрагментов структуры бромированных бутилкаучуков.

4. Определены условия совместного определения хлор- и бромсодержащих фрагментов в смеси каучуков или образцах, полученных при комбинированном галогенировании. Количественный анализ смеси хлор- и бромбутилкаучуков методом ^1H ЯМР спектроскопии показал достоверность результатов при их содержании в образцах в равных соотношениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kresge E.N., Schatz R.H., Wang H.C. Isobutylene Polymers. / E.N. Kresge, R.H. Schatz, H.C. Wang // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering – John Wiley and Sons, Inc. – 1987 – Vol. 8, 2nd edition – p. 423-448.
2. Химическая энциклопедия – М: Изд-во "Советская энциклопедия", 1988. – Т.1, с. 335.
3. Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена / Ю.А. Сангалов, К.С. Минскер – Уфа: Гилем, 2001. – 384 с.
4. Morrissey R.T. Butyl-Type Polymers Containing Bromine / R.T. Morrissey // Rubber Chem. Technol. – 1955. – № 28. – p. 952.
5. US Patent 2631984. Isoolefin polyolefin interpolymer derivatives and compositions comprising the same / Richard T. Morrissey et al. (The B.F. Goodrich Company). – 1953.
6. US Patent 2955103. Process of brominating butyl rubber with elemental bromine in $AlCl_3$ treated hydrocarbon solvent / F.P. Baldwin et al. (Esso research and Engineering Company). – 1960.
7. US Patent 2964489. Process of chlorinating buthyl rubber and vulcanizing the chlorinated product / F.P. Baldwin et al. (Esso research and Engineering Company). - 1960.
8. US Patent 2983705. Stabilizing chlorinated rubbery polymers / F.P. Baldwin et al. (Esso research and Engineering Company). – 1961.
9. Sun. C.C., Mark I.E. Polymer Preparation / C.C. Sun., I.E. Mark // Amer. Chem. Soc. – 1986. – Vol. 27, № 2. – p. 230-231.
10. Chia Ven Chu, Vukov R. Determination of the structure of butyl rubber by NMR spectroscopy / Chia Ven Chu, R. Vukov // Macromolecules. – 1985. – Vol. 18, № 7. – p. 1423-1430.

11. Waddell W.H., Tsou A.H. Butyl rubber. In “Rubber Compounding.Chemistry and Applications”. / W.H. Waddell, A.H. Tsou, ed. M.B. Rodgers. – New York: Marcel Dekker, Inc., 2004.
12. Fusco J.V., Hous P. Butyl and Halobutyl Rubbers. In “Rubber Technology”. / J.V. Fusco, P. Hous, ed. M. Morton. – 3rd ed. – Van Nostrand Reinhold, 1987.
13. Yibo Wu, Wenliguo, Shuxin Li, Liangfa Gong, Yuwei Shang. Study on the isomerization and dehydrobromination mechanism of brominated butyl rubber / Yibo Wu, Wenliguo, Shuxin Li, Liangfa Gong, Yuwei Shang // Polymer (Korea). – 2010. – Vol. 34, № 1. – p. 69-73.
14. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие. Пер. с англ. / Под ред. П.Г. Бабаевского. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
15. Payne A.R. Dynamic properties of heat-treated butyl vulcanizates / A.R. Payne // J. Appl. Polym. Sci. – 1963. – Vol. 7, issue 3. – p. 873-885.
16. Morton M. Rubber Technology. / M. Morton. – 3rd ed. – London: Chapman and Hall, 1995.
17. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины / Ф.Ф. Кошелев, А.Е. Корнев, А.М. Буканов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1978. – 528 с.
18. Максимов Д.А. Твердофазное бромирование бутилкаучука с использованием технического углерода. дисс. ...канд. техн. наук 05.17.06 / Максимов Денис Александрович. – Воронеж, 2011. – 122 с.
19. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 392 с.
20. Патент RU 2263682. Способ непрерывного получения галогенированных эластомеров и устройство для его осуществления. – 2001.
21. Kaszas G. Bromination of Butyl Rubber in the Presence of Electrophilic Solvents and Oxidizing Agents / G. Kaszas // Rubber Chemistry&Technology. – 2000. – Vol. 73. – p. 356-365.

22. US Patent 3018275. Halogenation of low unsaturation rubbery polymers in the presence of oxidizing agent / Delmer L. Cottle et al. (Esso research and Engineering Company). – 1962.
23. Krejsa M.R., Koenig J.L. NMR Imaging Studies of Vulcanized Butyl Rubber / M.R. Krejsa, J.L. Koenig // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1991. – Vol. 64, № 4. – p. 635-640.
24. Hu W., Ellul M.D., Tsou A.H., Datta S. Filler Distribution and Domain Size of Elastomer Compounds by Solid-State NMR and AFM / W. Hu, M.D. Ellul, A.H. Tsou, S. Datta // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2007. – Vol. 80, № 1. – p. 1-13.
25. Smith M., Berlioz S., Chailan J.F. Radiochemical ageing of butyl rubbers for space applications / M. Smith, S. Berlioz, J.F. Chailan // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98, issue 2. – p. 682-690.
26. Шмарлин В.С. Синтез, свойства и применение модифицированных бутилкаучуков. / В.С. Шмарлин. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1973. – с.80.
27. Михайлов И.А. Получение галогенсодержащих каучуков методом механохимической модификации, свойства эластомерных композиций на их основе. дисс. ...канд. хим. наук 02.00.06 / Михайлов Игорь Анатольевич. – М., 2012. – 163 с.
28. Григорук Ж.Г. Химическая модификация бутилкаучука бромсодержащими системами. дисс. ...канд. хим. наук 02.00.13 / Григорук Жанна Геннадьевна. – Самара, 2012. – 128 с.
29. Malmberg S.M., Parent J.S., Pratt D.A., Whitney R.A. Isomerization and elimination reactions of brominated poly(isobutylene-co-isoprene) / S.M. Malmberg, J.S. Parent, D.A. Pratt, R.A. Whitney // *Macromolecules*. – 2010. – Vol. 43. – p. 8456-8461.
30. Cheng D.M., Gardner I.J., Wang H.C., Frederick C.B., Dekmezian A.H. Spectroscopic Studies of the Structure of Butyl and Bromobutyl Rubbers / D.M. Cheng, I.J. Gardner, H.C. Wang, C.B. Frederick, A.H. Dekmezian // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1990. – Vol. 63, № 2. – p. 265-275.

31. White J.L., Shaffer T.D., Ruff C.J., Cross J.P. Incorporation of Isoprene in Isobutylene/Isoprene Copolymers: NMR Identification of Branching in Butyl Rubber / J.L. White, T.D. Shaffer, C.J. Ruff, J.P. Cross // *Macromolecules*. – 1995. – Vol. 28. – p. 3290-3300.
32. Kleczek M.R. Imidazolium ionomer derivatives of isobutylene-rich elastomers: Thermosets, emulsions, filler composites and clay nanocomposites. A thesis submitted to the Department of Chemical Engineering in conformity with the requirements for the degree of Doctor of Philosophy. / Kleczek Monika R. – Queen's University Kingston, Ontario, Canada, 2013.
33. Абрамова Н.В. Жидкофазное хлорирование бутилкаучука трет бутилгипохлоритом. дисс. ...канд. хим. наук 02.00.33 / Абрамова Наталья Васильевна. – Самара, 2004. – 117 с.
34. Darren J.T. The cure chemistry of brominated butyl rubber: a model compound approach / Darren James Thom. – Ontario, Canada. - 1999. – 113 p.
35. Кромптон Т. Анализ пластиков. Пер. с англ. / Т. Кромптон – М.: Мир, 1988. – 679 с.
36. ГОСТ 28614-90 Резина. Идентификация полимеров (отдельных полимеров и смесей) методом пиролитической газовой хроматографии. – М.: Стандартинформ, 2005. – 7 с.
37. Комиссаренков А.А., Андреев С.Б. Рентгенофлюоресцентный метод анализа: методические указания к лабораторным работам. – СПб: ГОУВПО СПб ГТУ РП., 2008. – 36 с.
38. Калинина Л.С., Моторина Н.А., Никитина М.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров / Л.С. Калинина, Н.А. Моторина, М.И. Никитина, Н.А. Хачапуридзе – М.: Химия, 1984. – с. 57.
39. Клэридж Т.Д.В. Современные методики ЯМР высокого разрешения в химии. Пер. с англ. / Т.Д.В. Клэридж – Киев, 2006. – 350 с.
40. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. / Ю.А. Пентин, Л.В. Вилков. – М.: Мир, 2003. – с. 417-468.

41. Сильверстейн Р., Вебетер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. / Р. Сильверстейн, Ф. Вебетер, Д. Кимл – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 520 с.
42. Дероум Э. Современные методы ЯМР для химических исследований. Пер. с англ. / Э. Дероум – М.: Мир, 1992. – 403 с.
43. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. Пер. с англ. / Х. Гюнтер – М.: Мир, 1984. – 478 с.
44. Schmidt C. Rheo-nuclear magnetic resonance spectroscopy: a versatile toolbox to investigate rheological phenomena in complex fluids [Электронный ресурс]. / C. Schmidt // Spectroscopy Europe. – 2014. – Vol. 26, № 6. – p. 11–14. – Режим доступа: www.spectroscopyeurope.com.
45. Bovey F.A. Chain Structure and Conformation of Macromolecules. / F.A. Bovey – New York: Academic Press, 1982. – 259 p.
46. Randall J.C. Polymer Sequence Determination: Carbon-13 NMR Method. / J.C. Randall – New York: Academic Press, 1977. – 155 p.
47. Tonelli A.E. NMR Spectroscopy and Polymer Microstructure: The Conformational Connection. / A.E. Tonelli – New York: VCH Publishers, 1989. – 252 p.
48. Cheng H.N. NMR characterization of polymers. In “Modern Methods of Polymer Characterization”. / H.N. Cheng – New York: John Wiley & Sons, 1991. – 574 p.
49. Koenig J.L. Spectroscopy of Polymers. / J.L. Koenig – Washington, DC: American Chemical Society, 1992. – 328 p.
50. Sewell P.R. The Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Polymers / P.R. Sewell // Annual Reports on NMR Spectroscopy. – 1968. – Vol. 1. – p. 165–226.
51. Bovey F.A. Study of polymer chain configuration and conformation by high resolution n.m.r. spectroscopy / F.A. Bovey // Pure and Applied Chem. – 1966. – Vol. 12, issue 1. – p. 525-544.
52. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах / И.Я. Слоним, А.Н. Любимов – М.: Химия, М., 1960 г. – 340 с.

53. Saalwächter K., Reichert D. Magnetic Resonance: Polymer Applications of NMR in “Encyclopedia of Spectroscopy & Spectrometry”. / K. Saalwächter, D. Reichert. – 2nd ed., vol. 3. – Oxford: Elsevier, 2010. – p. 2221-2236.
54. Hatada K., Kitayama T. NMR Spectroscopy of Polymers / K. Hatada, T. Kitayama - Berlin, Germany: Springer-Verlag, 2004. – 142 p.
55. Litvinov V.M., Prajna P.D. Spectroscopy of Rubbers and Rubbery Materials / V.M. Litvinov, P.D. Prajna – UK: Rapra Technology Limited, 2002. – 638 p.
56. Hatada K., Kitayama T., Ute K., Terawaki Y., Yanagida T.. End-Group Analysis of Poly(methyl methacrylate) Prepared with Benzoyl Peroxide by 750 MHz High-Resolution ¹H NMR Spectroscopy / K. Hatada, T. Kitayama, K. Ute, Y. Terawaki, T. Yanagida // *Macromolecules*. – 1997. – Vol. 30. – p. 6754-6759.
57. Nagata N., Kobatake T., Watanabe H., Ueda A., Yoshioka A.. Effect of Chemical Modification of Solution-Polymerized Rubber on Dynamic Mechanical Properties in Carbon-Black-Filled Vulcanizates / N. Nagata, T. Kobatake, H. Watanabe, A. Ueda, A. Yoshioka // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1987. – Vol. 60. – p. 837-855.
58. Tsutsumi F., Sakakibara M., Oshima N. Structure and Dynamic Properties of Solution SBR Coupled with Tin Compounds / F. Tsutsumi, M. Sakakibara, N. Oshima // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1990. – Vol. 63 – p. 8-22.
59. Brandolini A.J., Hills D.D. NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives. / A.J. Brandolini, D.D. Hills – New York: Marcel Dekker, Inc. – 660 p.
60. Loadman M.J.R., Tinker A.J. The Application of Swollen-State CW-1H NMR Spectroscopy to the Estimation of the Extent of Crosslinking in Vulcanized Polymer Blends / M.J.R. Loadman, A.J. Tinker // *Rubber Chemistry and Technology*. – 1989. – Vol. 62. – p. 234-245.
61. Pazur R.J., Lee D., Walker F.J., Kasai M.. Low field 1H NMR investigation of plasticizer and filler effects in EPDM / R. J. Pazur, D. Lee, F. J. Walker, M. Kasai // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2012. – Vol. 85, № 2. – p. 295-312.
62. Kroshefsky R.D., Price J.L., Mangaraj D. Role of Compatibilization in Polymer Nanocomposites / R.D. Kroshefsky, J.L. Price, D. Mangaraj // *Rubber Chemistry and Technology*. – 2009. – Vol. 82, № 3. – p. 340-368.

63. Saalwächter K. Microstructure and molecular dynamics of elastomers as studied by advanced low-resolution nuclear magnetic resonance methods / K. Saalwächter // Rubber Chemistry and Technology. – 2012. – Vol. 85, № 3. – p. 350-386.
64. Hiroyuki Kono, Kazuhiro Oshima, Hisaho Hashimoto, Yuuichi Shimizu, Kenji Tajima. NMR characterization of sodium carboxymethyl cellulose: Substituent distribution and mole fraction of monomers in the polymer chains / Hiroyuki Kono, Kazuhiro Oshima, Hisaho Hashimoto, Yuuichi Shimizu, Kenji Tajima // Carbohydrate Polymers. – 2016. – Vol. 146. – p. 1-9.
65. Недвецкая Г.Б., Шаулина Л.П., Татарина А.А., Мамасева Т.В. Анализ органических и элементоорганических соединений: учебно-методическое пособие / Г.Б. Недвецкая, Л.П. Шаулина, А.А. Татарина, Т.В. Мамасева; под ред. В.И. Смирнова, В.В. Хахинова – Иркутск: Издательство ИГУ, 2014. – с. 11-12.

Приложение 1

Пробоподготовка, параметры эксперимента и последовательность выполнения измерений

1. Подготовка к выполнению измерения

1.1. Пробоподготовка

В стандартной ампуле для ЯМР-спектроскопии готовят раствор пробы (образца) галобутилкаучука в дейтерированном хлороформе или дейтерированном диметилсульфоксиде-d₆ с ориентировочной массовой долей галобутилкаучука от 1 до 2 % так, чтобы уровень жидкости в ампуле был не менее 5 см (для 5-мм ампулы это соответствует приблизительно 10 мг образца и 0,50 мл дейтерированного хлороформа). Ждут полного растворения пробы галобутилкаучука. Полученный раствор должен представлять собой прозрачную однородную невязкую жидкость.

1.2. Подготовка эксперимента

Ампулу с растворенной пробой (образцом) галобутилкаучука помещают в ЯМР спектрометр, после чего выполняют настройку датчика ЯМР спектрометра на частоту (тюнинг и мэтчинг), стабилизацию однородности поля (шиммирование) и стабилизацию температуры образца на уровне комнатной согласно инструкциям к ЯМР спектрометру.

1.3. Параметры эксперимента

Для эксперимента используется стандартная импульсная программа zg для одномерных экспериментов с наблюдением протонов. Параметры программы следующие:

- Импульс: 90 0
- Релаксационная задержка (D1): 4 с
- Время выборки данных (AQ): не менее 1 с
- Спектральное окно (SW): не менее 12 м.д.
- Частота передатчика (O1p): прибл. 6 м.д.
- Цифровое разрешение: не менее 0,5 Гц/точка
- Число проходов (NS): 200
- Коэффициент уширения линий (LB): 0,3 Гц

2. Выполнение измерений

Используя программное обеспечение ЯМР спектрометра, устанавливают параметры эксперимента согласно п. 8.3. Накапливают сигнал спада свободной индукции (ССИ). Затем выполняется преобразование Фурье, коррекцию фазы и коррекцию базовой линии стандартными средствами ПО «TopSpin». Калибровку химических сдвигов осуществляется по остаточному сигналу CHCl_3 в дейтерированном хлороформе CDCl_3 , пик которого соответствует 7,24 м.д., или по остаточному сигналу $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ в дейтерированном диметилсульфоксиде-d6 $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ с химическим сдвигом на 2,49 м.д. Далее производят интегрирование участков спектра, необходимых для определения мольных долей структурных фрагментов.

Для обоснования правильности определенных в работе способов расчета состава ГБК, проводилось исследование 5 образцов каждой марки каучука по 5 экспериментов для каждого образца.

Информация о строении галобутилкаучуков

Бутилкаучуки (полимерные материалы для получения галобутилкаучуков) представляют собой сополимеры изобутилена с небольшим количеством изопрена общей формулы $[-C(CH_3)_2-CH_2-]_n[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_m$ с содержанием изопрена 0,6-3,0 % (мольная доля). Считается, что изопреновые звенья расположены статистически.

Структурные фрагменты галобутилкаучуков изображены на рисунке 27 на примере бромбутилкаучука:

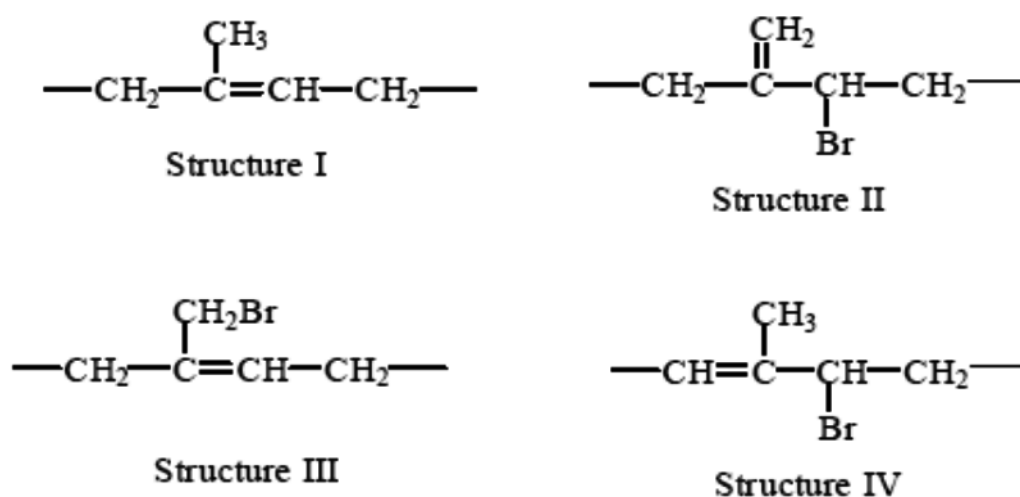


Рисунок 27. Структурные фрагменты бромбутилкаучука.

Содержание этих структурных фрагментов (мольная доля) оценивается как I – 30-40%, II – 50-60%, III – 5-15% и IV – 1-3%.

Форма I является исходной формой и представляет собой непрореагировавшие изопренильные звенья, а формы II, III-IV - продукты присоединения галогена. Содержание структурных фрагментов I, II, двойных связей (общая неопределенность) определяют вулканизационные, а также другие свойства галобутилкаучуков, при этом форма II (так называемая экзо-галогеновая

форма) является оптимальной для дальнейшего получения резиновых смесей и вулканизатов на основе галобутилкаучука, т.к. при увеличении содержания экзо-галогенированной формы изопренильных звеньев увеличивается сопротивление процессу подвулканизации.

Содержание структурных фрагментов I, II в галобутилкаучуках определяется с использованием метода ЯМР спектроскопии.

Определение содержаний структурных фрагментов III и IV в галобутилкаучуках достаточно проблематично, так как в ЯМР спектрах галобутилкаучуков нет характерных сигналов, которые могли бы надежно и однозначно отнесены к структурам III, IV.

В приведенной методике не указывается возможность определения содержания галогена в галобутилкаучуках методом ^1H ЯМР-спектроскопии. Однако в данной работе была показана возможность определения данным методом содержания галогена в изопреновых фрагментах галобутилкаучуков.

Доля галогена рассчитывается по формуле:

$$\text{галоген, мол.\%} = C/[C + Z/8] * 100\%,$$

где C, Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (таблица 5).

Мольную долю галогена можно пересчитать в массовую, если предположить, что в структуре галобутилкаучука присутствуют только звенья типа I – IV (рис. 26). Тогда

$$\text{галоген, масс.\%} = \frac{C * M(\text{Hal})}{C * M(\text{C}_5\text{H}_7\text{Hal}) + \text{остаточная неопределенность, мол.\%} / 100 * M(\text{C}_5\text{H}_8) + Z/8 * M(\text{C}_4\text{H}_8)} * 100\%$$

где C, Z – значения площадей соответствующих участков ЯМР спектра (таблица 3);

$M(\text{Hal})$, $M(\text{C}_5\text{H}_7\text{Hal})$, $M(\text{C}_5\text{H}_8)$, $M(\text{C}_4\text{H}_8)$ – молярные массы соответствующих структурных фрагментов.

Пример расчета

Для образца бромбутилкаучука (образец ББК-232) было найдено (см. рис. 16):

Участок	B	C	D	Z
Интеграл	0,90	1,67	1,30	800,00

$$\text{бром, мол.\%} = 1,67 / (1,67 + 100) * 100\% = 1,6\%$$

$$\begin{aligned} \text{остаточная неопределенность, мол.\%} &= (1,30 - 0,90) / (1,30 - 0,90 + 100) * 100\% \\ &= 0,40\% \end{aligned}$$

Пересчет мольной доли брома в массовую

$$\begin{aligned} \text{бром, масс.\%} &= 1,67 * 79,9 / [1,67 * 147,02 + 0,0040 * 68,12 + 100 * 56,11] * 100\% \\ &= 2,3\% \end{aligned}$$

Приложение 3

Таблица 14. Данные для расчета структуры ББК.

N	общая неопределенность (доля двойных связей), мол. %					N = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100%			
N(Br)	бром, мол. %					N(Br) = C / [C + Z/8] * 100%			
N(exo)	экзо-форма, мол. %					N(exo) = B / [B + Z/8] * 100%			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная неопределенность), мол. %					N(1,4) = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100%			
Шифр образца	A (6.10-4.50)	B (4.36-4.29)	C (4.40-3.80)	D (5.09-4.97)	Z (1.7-0.80)	N	N(Br)	N(exo)	N(1,4)
BIIR-1	2,880	0,669	1,211	1,246	800	2,16	1,20	0,66	0,57
BIIR-1	3,078	0,691	1,339	1,269	800	2,33	1,32	0,69	0,58
BIIR-1	2,881	0,672	1,214	1,245	800	2,16	1,20	0,67	0,57
BIIR-1	3,004	0,670	1,152	1,257	800	2,28	1,14	0,67	0,58
BIIR-1	2,888	0,658	1,057	1,246	800	2,18	1,05	0,65	0,58
BIIR-1	2,925	0,669	1,229	1,254	800	2,21	1,21	0,66	0,58
BIIR-2	3,249	0,719	1,466	1,277	800	2,47	1,44	0,71	0,55
BIIR-2	3,152	0,711	1,304	1,271	800	2,38	1,29	0,71	0,56
BIIR-2	3,146	0,686	1,186	1,254	800	2,40	1,17	0,68	0,56
BIIR-2	3,020	0,691	1,186	1,250	800	2,28	1,17	0,69	0,56
BIIR-2	3,221	0,702	1,305	1,263	800	2,46	1,29	0,70	0,56
BIIR-2	3,149	0,696	1,256	1,257	800	2,39	1,24	0,69	0,56
BIIR-3	2,959	0,687	1,257	1,237	800	2,22	1,24	0,68	0,55
BIIR-3	3,060	0,696	1,290	1,251	800	2,31	1,27	0,69	0,55
BIIR-3	3,025	0,697	1,295	1,248	800	2,28	1,28	0,69	0,55
BIIR-3	3,066	0,698	1,299	1,251	800	2,31	1,28	0,69	0,55
BIIR-3	2,954	0,691	1,254	1,242	800	2,21	1,24	0,69	0,55
BIIR-3	3,039	0,697	1,291	1,250	800	2,29	1,27	0,69	0,55
BIIR-4	3,588	0,714	1,356	1,329	800	2,79	1,34	0,71	0,61
BIIR-4	3,651	0,716	1,345	1,336	800	2,85	1,33	0,71	0,62
BIIR-4	3,425	0,691	1,186	1,307	800	2,66	1,17	0,69	0,61

BIIR-4	3,428	0,694	1,191	1,307	800	2,66	1,18	0,69	0,61
BIIR-4	3,440	0,695	1,190	1,315	800	2,67	1,18	0,69	0,62
BIIR-4	3,476	0,698	1,252	1,316	800	2,70	1,24	0,69	0,61
BIIR-5	3,271	0,662	1,227	1,216	800	2,54	1,21	0,66	0,55
BIIR-5	3,358	0,665	1,284	1,220	800	2,62	1,27	0,66	0,55
BIIR-5	3,318	0,668	1,261	1,221	800	2,58	1,24	0,66	0,55
BIIR-5	3,339	0,667	1,265	1,224	800	2,60	1,25	0,66	0,55
BIIR-5	3,305	0,661	1,244	1,214	800	2,58	1,23	0,66	0,55
BIIR-5	3,494	0,677	1,387	1,237	800	2,74	1,37	0,67	0,56
средн.	3,19	0,69	1,26	1,26		2,44	1,24	0,68	0,57
станд.откл.	0,22	0,02	0,08	0,03		0,21	0,08	0,02	0,02
отн.ст.откл.,%	7,00	2,50	6,20	2,70		8,50	6,10	2,50	4,30

Приложение 4

Таблица 15. Данные для расчета структуры ХБК.

N	общая неопределенность (доля двойных связей), мол. %					N = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100%			
N(Cl)	хлор, мол. %					N(Cl) = C / [C + Z/8] * 100%			
N(exo)	экзо-форма, мол. %					N(exo) = B / [B + Z/8] * 100%			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная неопределенность), мол. %					N(1,4) = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100%			
Шифр образца	A (6.10-4.50)	B (4.22-4.15)	C (4.40-3.80)	D (5.09-4.97)	Z (1.65-0.80)	N	N(Cl)	N(exo)	N(1,4)
CIIR-1	3,609	1,149	1,559	1,365	800	2,40	1,53	1,14	0,22
CIIR-1	3,770	1,155	1,599	1,381	800	2,55	1,57	1,14	0,23
CIIR-1	3,808	1,159	1,606	1,386	800	2,58	1,58	1,15	0,23
CIIR-1	3,818	1,160	1,588	1,388	800	2,59	1,56	1,15	0,23
CIIR-1	3,702	1,150	1,498	1,378	800	2,49	1,48	1,14	0,23
CIIR-1	3,692	1,160	1,590	1,376	800	2,47	1,57	1,15	0,22
CIIR-2	3,699	1,121	1,521	1,361	800	2,51	1,50	1,11	0,24
CIIR-2	3,940	1,102	1,490	1,345	800	2,76	1,47	1,09	0,24
CIIR-2	4,042	1,109	1,510	1,362	800	2,85	1,49	1,10	0,25
CIIR-2	4,262	1,117	1,558	1,378	800	3,05	1,53	1,10	0,26
CIIR-2	4,055	1,088	1,298	1,359	800	2,88	1,28	1,08	0,27
CIIR-2	4,039	1,093	1,315	1,359	800	2,86	1,30	1,08	0,27
CIIR-3	4,063	1,147	1,596	1,374	800	2,83	1,57	1,13	0,23
CIIR-3	3,876	1,128	1,412	1,361	800	2,67	1,39	1,12	0,23
CIIR-3	3,901	1,131	1,406	1,363	800	2,70	1,39	1,12	0,23
CIIR-3	4,143	1,162	1,677	1,399	800	2,89	1,65	1,15	0,24
CIIR-3	3,898	1,134	1,420	1,369	800	2,69	1,40	1,12	0,23
CIIR-3	3,857	1,132	1,400	1,372	800	2,65	1,38	1,12	0,24
CIIR-4	4,267	1,191	1,754	1,431	800	2,98	1,72	1,18	0,24
CIIR-4	4,313	1,178	1,644	1,435	800	3,04	1,62	1,16	0,26
CIIR-4	4,181	1,187	1,684	1,424	800	2,91	1,66	1,17	0,24
CIIR-4	4,324	1,176	1,631	1,432	800	3,05	1,60	1,16	0,26

CIIR-4	4,325	1,185	1,678	1,434	800	3,04	1,65	1,17	0,25
CIIR-4	4,367	1,187	1,709	1,443	800	3,08	1,68	1,17	0,26
CIIR-5	7,060	1,152	1,709	1,470	800	5,58	1,68	1,14	0,32
CIIR-5	7,199	1,146	1,679	1,476	800	5,71	1,65	1,13	0,33
CIIR-5	7,152	1,153	1,718	1,469	800	5,66	1,69	1,14	0,31
CIIR-5	7,148	1,152	1,710	1,464	800	5,66	1,68	1,14	0,31
CIIR-5	7,423	1,152	1,750	1,489	800	5,90	1,72	1,14	0,34
CIIR-5	7,361	1,141	1,606	1,473	800	5,86	1,58	1,13	0,33
средн.	4,00	1,15	1,55	1,39		2,77	1,52	1,13	0,24
станд.откл.	0,23	0,03	0,12	0,03		0,21	0,12	0,03	0,02
отн.ст.откл.,%	5,80	2,70	8,00	2,20		7,70	7,90	2,70	6,30

Приложение 5

Таблица 16. Массив данных для расчета структуры ББК в образцах смесей каучуков.

N	общая непредельность (доля двойных связей), мол.%					$N = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100\%$			
N(Br)	бром, мол.%					$N(Br) = C / [C + Z/8] * 100\%$			
N(exo)	экзо-форма, мол.%					$N(exo) = B / [B + Z/8] * 100\%$			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная непредельность), мол.%					$N(1,4) = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100\%$			
Шифр образца	A (6.10-4.50)	B (4.36-4.29)	C (4.40-3.80)	D (5.09-4.97)	Z (1.7-0.80)	N	N(Br)	N(exo)	N(1,4)
BIIR	2,788	0,927	1,343	1,239	800	1,83±0,09	1,33±0,03	0,92±0,01	0,31±0,01
BIIR-75 in mix	1,499	0,501	0,754	0,687	442,9	1,77±0,09	1,34±0,04	0,90±0,01	0,33±0,02
BIIR-65 in mix	1,838	0,584	0,819	0,793	520,8	1,89±0,15	1,24±0,02	0,89±0,11	0,32±0,01
BIIR-50 in mix	1,532	0,580	0,675	0,634	404	1,85±0,14	1,32±0,07	1,14±0,01	0,11±0,04
BIIR-35 in mix	1,269	0,371	0,643	0,463	283,2	2,47±0,12	1,78±0,01	1,04±0,01	0,26±0,01
BIIR-25 in mix	0,920	0,297	0,358	0,332	204	3,10±0,19	1,38±0,07	1,13±0,02	0,17±0,03

Приложение 6

Таблица 17. Массив данных для расчета структуры ХБК в образцах смесей каучуков.

N	общая непредельность (доля двойных связей), мол.%					N = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100%			
N(Cl)	хлор, мол.%					N(Cl) = C / [C + Z/8] * 100%			
N(exo)	экзо-форма, мол.%					N(exo) = B / [B + Z/8] * 100%			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная непредельность), мол.%					N(1,4) = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100%			
Шифр образца	A (6.10-4.50)	B (4.22-4.15)	C (4.40-3.80)	D (5.09-4.97)	Z (1.65-0.80)	N	N(Cl)	N(exo)	N(1,4)
CIIR	3,405	1,223	1,688	1,388	800	2,14±0,18	1,66±0,11	1,21±0,03	0,16±0,02
CIIR-75 in mix	2,598	0,914	1,247	0,968	596	2,21±0,03	1,65±0,01	1,21±0,05	0,07±0,06
CIIR-65 in mix	2,276	0,884	1,081	0,894	516,8	2,31±0,22	1,60±0,1	1,14±0,01	0,23±0,01
CIIR-50 in mix	1,779	0,560	0,800	0,622	396	2,40±0,21	1,59±0,06	1,12±0,01	0,13±0,03
CIIR-35 in mix	1,533	0,377	0,614	0,428	279,2	3,21±0,16	1,73±0,02	1,07±0,01	0,15±0,02
CIIR-25 in mix	0,844	0,203	0,314	0,230	148,43	3,34±0,14	1,66±0,04	1,08±0,02	0,15±0,03

Приложение 7

Таблица 18. Массив данных для расчета усредненных показателей структуры ГБК в образцах смесей каучуков.

N	общая неопределенность (доля двойных связей), мол. %					$N = (A - B) / [(A - B) + Z/8] * 100\%$			
N(Br)	бром, мол. %					$N(Br) = C / [C + Z/8] * 100\%$			
N(exo)	экзо-форма, мол. %					$N(exo) = B / [B + Z/8] * 100\%$			
N(1,4)	1,4-транс-изопрен (остаточная неопределенность), мол. %					$N(1,4) = (D - B) / [(D - B) + Z/8] * 100\%$			
Шифр образца	A (6.10-4.50)	B (4.36-4.29)	C (4.40-3.80)	D (5.09-4.97)	Z (1.7-0.80)	N	N(Hal)	N(exo)	N(1,4)
ББК 75:ХБК 25	2,04	0,71	0,98	0,90	580,33	1,81±0,05	1,34±0,05	0,96±0,01	0,26±0,02
ББК 65:ХБК 35	2,90	0,97	1,35	1,22	800,00	1,90±0,07	1,33±0,02	0,96±0,01	0,25±0,01
ББК 50:ХБК 50	3,05	1,09	1,43	1,28	800,00	1,92±0,11	1,41±0,01	1,08±0,06	0,19±0,04
ББК 35:ХБК 65	3,09	1,12	1,53	1,32	800,00	1,94±0,05	1,51±0,01	1,10±0,01	0,20±0,01
ББК 25:ХБК 75	3,18	1,13	1,53	1,31	800,00	2,01±0,54	1,51±0,07	1,12±0,02	0,19±0,03