

· 研究简报 ·

钴系丁二烯苯乙烯共聚合及共聚物序列结构的研究*

陈晓农 胡力平 焦书科

(北京化工学院应用化学系, 北京)

关键词 丁二烯、苯乙烯、共聚合、序列结构

高顺式丁苯胶的合成研究已有二、三十年的历史^[1]。除了存在共聚物的苯乙烯结合量偏低以及混有一定量的均聚苯乙烯等问题外, 共聚物分子链上各结构单元偏离无规分布可能是一个重要原因。

1983年古川淳二等^[2]曾用¹³C-NMR方法对镍系高顺式丁苯共聚物分子链上顺-1, 4(C)、反-1, 4(T)、1, 2结构(V)、苯乙烯(St)四种结构单元的键接几率做过分析。例如, Ni(acac)₂-Al₂Et₃Cl₃体系制得苯乙烯结合量为21.2%(mol)的高顺式丁苯共聚物中, 与St键接的丁二烯单元(Bd)C:T:V为45:31:24, 而Bd-Bd链节中C:T:V为91:6:3。他们认为St处于前末端时返扣配位无法实现, 减少了生成C结构的几率, 使得St-Bd链节中C结构含量较低。本工作结合聚合结果, 用IR和¹³C-NMR方法对所得共聚物的结构进行初步分析, 定性描述其序列分布。

原料: 试剂及其处理方法, 聚合方法同文献[1]。共聚物经萃取除去均聚苯乙烯后, 用岛津IR-420测微观结构, 用AC-80 FT-NMR做¹³C谱表征其序列结构。

1. 钴/铝体系丁苯共聚

聚合结果列于表1。

表1 丁苯共聚结果

编号	加料顺序 ^a	Bd/St (mol)	温度 (°C)	收率 ^b (%)	备注
1	Co + Al + 20(min) + NEt ₃ + M	2.4	6	83.4	
2	Co + Al + 10(min) + M	2.4	10	30.1	另有少量油状物
3	Co + Al + 10(min) + M	2.4	10	88.5	另有少量白色粉末状物质
4	Co + Al + 15(min) + Bd + St	1.5	15	53.3	另有少量白色粉末状物质, 且主产物 $[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ\text{C}} = 1.73$
5	Co + Al + 15(min) + St + Bd	1.5	15	89.8	
6	Co + Al + 15(min) + Bd	∞	15	70.8	$[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ\text{C}} = 2.03$
7	Al + Bd	∞	15	不聚	
8	Al + Bd + St	1.5	15	55.6	未得到胶状物

* a, Co, Al, M分别表示Co(nap)₂、Al₂Et₃Cl₃、Bd和St的混合物; b, 83.4表示以单体Bd计算胶状物的收率为83.4%, 59.2表示以单体St计算粉末状物质的收率为9.2%, 其余类似; c, 聚合条件: 以甲苯为溶剂, [M] = 15g/100ml, [Co] = 0.15mmol/l, Al/Co = 70, NEt₃/Co = 20, 聚合3小时。

* 1988年10月24日收到; 国家自然科学基金资助课题。

由表 1 可知: (1)无 $\text{Co}(\text{nap})_2$ 存在时丁二烯均聚和共聚均不发生, $\text{Co}(\text{nap})_2$ 存在下丁二烯能均聚,而且产物分子量大于相同条件下的丁苯共聚物。(2)共聚时往往伴随着苯乙烯均聚,生成少量粉末状物质。先加 St 时生成的粉末状物质更多。(3) NEt_3 可有效地抑制苯乙烯的均聚。

2. 共聚物微观结构

用 IR 分析所得共聚物微观结构列于表 2。由表 2 数据可知,油状物 St 含量较大, Bd 单元的 V 和 T 含量也较大, C 含量却较低。另外, $\text{Co}(\text{nap})_2\text{-AlEtCl}_2$ 催化所得丁苯共聚物 St 含量可达 49.15% (Wt), 而 V、C、T 含量分别为 4.49%、74.53%、20.98%^[3]。

表 2 丁苯共聚物微观结构

样品	微 观 结 构 (%)				备 注
	C	T	V	St*	
2	94.81	3.31	1.88	6.17	主产物
	84.50	12.00	3.56	42.02	油状物
3	95.81	2.50	1.68	7.81	主产物
5	95.80	2.27	1.93	25.17	萃取前
	95.68	2.50	1.82	2.21	萃取后
6	94.91	2.78	2.31	0	

* St 在分子链上的重量百分率。

这些实验结果与我们在研究丁苯橡胶序列结构时发现的 St 单元更倾向于同 1, 4-Bd 单元中的 T 结构键接的现象一致^[4]。有油状物生成时总收率降低,可能是作为 α -烯烃的 St 对分子量起到调节作用,并使催化效率降低所致^[3]。

3. 共聚物序列结构特征

图 1 是 3 号试样的 ^{13}C -NMR 谱图。参照我们对无规丁苯共聚物 ^{13}C -NMR 谱峰的归属^[4],将图 1 的谱峰做了归属,见表 3。

由图 1 表 3 可知峰 2 和峰 10 的强度非常大,甚至它们的旋转边峰强度也相当大,这说明 C 单元的均聚序列是共聚物分子链的主要序列组分。表征 1.4V1.4 序列的峰 5 强度很小,而表征 CVV (或 S)、S (或 V)V1.4 序列的峰 3、峰 6 强度却更大些;峰 7 的宽度较大

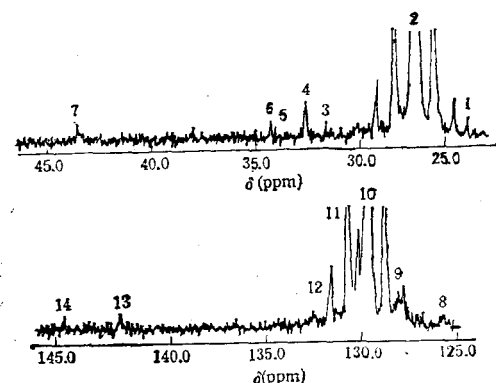


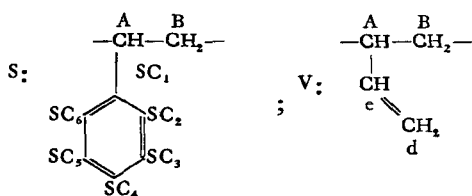
图 1 钴系丁苯共聚物 (3#) 碳谱上图为烷碳区;下图为烯碳区。

大是因为 1.4SV、1.4SS 和 SSS 的特征峰与 1.4V1.4 特征峰重叠所致。这些事实似乎可说明 S、V 单元生成 SS、VV、SV、VS 嵌段的倾向较大。在 44—46ppm 和 35—43ppm 两区域内未观察到这些嵌段结构的特征峰,是因为 St 含量(7.81%)和 V 含量(1.68%)较低,加上 V、S 单元的不同立体构型导致 SS、VV、SV、VS 结构中 CH 和 CH_2 可产生

表3 钴系丁苯共聚物碳谱谱峰归属

峰号	化学位移(ppm)	基团	序列结构*
1	25.05	CH ₂	VC _B
2	27.50	CH ₂	1.4C _{A,B} 1.4
3	31.80	CH ₂	C _A VV (或 S) m 构型
4	32.72	CH ₂	1.4T _{A,B} 1.4; C _A V1.4
5	34.10	CH ₂	1.4V _B 1.4
6	34.41	CH ₂	V (或 S)V _B 1.4 m 构型
7	43.75	CH; CH ₂	1.4V _A 1.4; SS _B S; 1.4S _A S (或 V)
8	125.80	CH	SC ₄
9	127.83-128.07	CH	SC ₂ ; SC ₃ ; SC ₅ ; SC ₆
10	129.66	CH	CC _{e,d} C
11	130.15	CH	1.4C _d V; CT _d 1.4
12	131.30	CH	1.4T _d V (或 S)
13	142.65	CH	V _e
14	145.55	=C	SC ₁

* 碳核标记 C: $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—} \\ \text{B} \end{array} \begin{array}{c} \text{c} \\ \text{CH=CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{d} \\ \text{CH}_2\text{—} \\ \text{A} \end{array}$; T: $\begin{array}{c} \text{c} \\ \text{CH} \\ \text{B} \end{array} \begin{array}{c} \text{d} \\ \text{CH} \\ \text{A} \end{array}$ 1.4 表示 C 或 T;



多个吸收峰使得诸峰强度都很小。尽管 St 含量大于 V 含量, 但 V 与 C 键接的特征峰 (峰 1) 强度却大于 S 与 C 键接的特征峰强度 (25.3ppm 处强度几乎为零), 烯碳区也只出现 C 与 V 键接的特征峰 (峰 11), 这表明与 V 相比, S 单元更不容易同 C 单元键接, 而易生成 VS 或 SS、SV 嵌段结构。

古川等^[2]研究的镍系高顺式丁苯共聚物¹³C-NMR 谱图中, CS1.4 特征峰和 CSS 特征峰的强度几乎相同, 若是无规共聚前者的强度应比后者的强度大得多。看来高顺式丁苯共聚物分子链的嵌段化倾向不仅仅在钴铝催化体系中出现。能否通过提高 T 单元含量削弱这种倾向还有待进一步研究。

参 考 文 献

- [1] 焦书科, 陈尔凡, 钴系催化剂催化丁苯共聚研究, 全国高分子论文报告会预印集, 武汉, 1987.

- [2] Eurukawa, J. & Kobayashi, E., *Eur. Polym. J.*, **1983**, 19(10/11), 871.
- [3] 李柱, 北京化工学院硕士论文, 1988.
- [4] 焦书科、陈晓农、胡力平、严宝珍, 第五届全国波谱学会议论文集, 福州, 1988.
- [5] 焦书科、胡力平, 化工学报, **1984**, 4, 357.

STUDIES ON COPOLYMERIZATION OF BUTADIENE-STYRENE BASED ON COBALT CATALYST AND SEQUENCE STRUCTURE OF THE COPOLYMER

CHEN Xiaonong, HU Liping and JIAO Shuke

(Department of Applied Chemistry, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

ABSTRACT

The copolymerization of butadiene (Bd) and styrene(St) based on $\text{Co}(\text{nap})_2\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ Catalyst under different polymerization conditions was studied. The polymerization products contained a little amount of Bd-St oligomer or St homopolymer besides high molecular weight Bd-St copolymer. The chain structure of the copolymer was determined by IR and ^{13}C -NMR.

Key words Butadiene, Styrene, Copolymerization, Sequence Structure