

^{13}C -NMR 研究聚丁二烯长支链支化*

赵芳儒 苏会文

(中国科学院化学研究所) (燕山石油化学总公司研究院)

苏邦瑛 张水珍 王昌瑾

(中国科学院感光化学研究所)

摘 要

本文研究了用不同催化体系制备的聚丁二烯和加氢的聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱图。结合 GPC 测定支化度的数据,提出了二种可能的支化结构。以 Ni 及 Co 催化体系聚合的试样,支化点可能位于顺-1,4 主链双键的 α -次甲基上;而由 Ni + Mo 催化体系聚合的试样,可能为 1,2-乙烯基的双键打开接长支链。

高分子的长支链支化(简称长支化)结构的研究,最成功的是利用 ^{13}C -NMR 研究聚乙烯^[1,2]。聚丁二烯(简写 PB)的长支化对物理和加工机械性能都有影响。例如,特性粘数与生胶的零切变速率本体粘度值,以及弹性记忆等^[3,4]。

目前 PB 的支化度是由光散射和凝胶渗透色谱法等测定的。但是,这些方法还不能够表征 PB 支化点的位置和结构。本文应用 ^{13}C -NMR 研究了 Ni 催化剂 I、Co 催化剂 II 和 Ni + Mo 催化剂 III,以及 Li、稀土等催化体系支化度不等的 PB,实验观察到支化度高的试样的 ^{13}C -NMR 谱图,在主链主峰 b 的两侧出现一些小峰。还观察到催化剂 I、II、III PB 试样的 ^{13}C -NMR 谱峰也不完全相同。加氢的支化 PB 试样 ^{13}C -NMR 谱结构类似于支化的聚乙烯。从 ^{13}C -NMR 实验结果分析:以此来判定结构很有帮助我们认为下列二种支化结构均属可能, I 和 II 生产的 PB 在主链双键的 α -次甲基生长出长支链;催化剂 III 生产的 PB,由 1,2-乙烯基(简写 V)双键打开生长出长支链。

实 验 部 分

试样

氢化和未氢化的试样是由燕山石油化学总公司研究院提供的。注有*的试样系由中国科学院长春应用化学研究所提供。红外光谱测试和 GPC 测定均由燕山石油化学总公司研究院完成^[5]。见表 1。

^{13}C -NMR

仪器为 Varian XL-100, ^{13}C 核观察频率 25.02 MHz, 氘锁场, 质子噪声宽带去偶, 脉

* 1981 年 6 月 11 日收到。

表 1 实验用线型、长支化 PB 试样

试样号	催化体系	红外测定组成比例 (%)			重均分子量 $\bar{M}_w(10^5)$	数均分子量 $\bar{M}_n$	分子量分布 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$	临界支化分子量 $M_c^*(10^5)$	平均支化指数 $\bar{\lambda}(10^4)$	支化重量百分数 (%)	特性粘数 $[\eta]$
		C	V	T							
1	镍	96	2	2	57.47	12.42	4.62	7.737	0.129	65	2.71
2	钴	96.7	1.7	1.6	5.12		2.62	2.5	0.25	33	2.0
3	镍加钼	94	3.2	2.4	30.4	6.02	5.1		0.369	7.5	2.0
4	镍	97	1.5	1.5	7.65	3.28	12.0	0.060	0.012	9	2.64
5	镍加钼	49	47	4	49.51	18.2	5.47				2.1
6	锂	30	30	40	50						
7	稀土	99									

冲宽度 18 微秒(相当 30° 角), 脉冲间隔 1.2 秒, 采样 0.6 秒, 扫描 15,000 次左右, 谱宽 5,000 Hz, 缩小的谱图宽度 1250 Hz

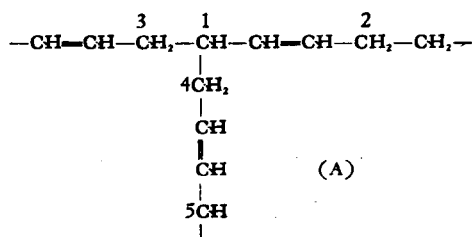
未氢化的试样的溶剂为四氯化碳, 浓度约 15%, 样品管径 12 mm, 加重水同心管内锁场, 常温。氢化试样溶剂为重氢邻二氯苯, 加热至 120°C , 待完全溶解后室温记谱。化学位移以 TMS 为零。

结 果 与 讨 论

1. 关于 PB 的长支化结构的研究与表征

PB 的长支化核磁共振 ^{13}C 谱见图 1、2。

1、2、3 试样的支化重量百分数含量分别为 65、33 和 75%, 试样 4 为 9%。图 1(1)、(2)、(3)和(4)比较, 其差别是(1)、(2)、(3)图的主峰 b 两侧分别出现 b_1 、 b_2 和 b_3 峰, 而(4)则没有。试样 7 是稀土催化剂制备的高-1, 4 顺丁胶(简称 C), C 含量在 99% 以上, 只有一条 b 峰(如图 2(3))。试样 6 为 Li 系催化剂聚合的中乙烯基非支化 PB, 在 b 峰两侧同样无小峰。这可能重叠在原始 ^{13}C -NMR 谱的各峰中。为此, 我们对试样 1 采取缩小谱宽为 625 Hz, 采样点数不变, 分辨率提高 8 倍, 清楚地观察到 d 峰和 c 峰, 分辨出二重峰, 见图 1(1), 用同样方法测 Li 系线型 PB 试样, d 峰无裂分^[6]。图 1 中(1)的 b_1 和 b_2 较明显。见结构式(A)。



由主链的 α -次甲基接出的 PB 长支链 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_5 等的化学位移, 将其结构拟作饱和烷烃, 用 Lindeman 和 Grant 的经验公式及参数计算出相应的数值。双键的影响, 采取双键仅影响 α 位置碳, 忽略对 β 和 γ 位置碳影响的校正。其修正参数应用 PB ^{13}C 序列结构的参数^[7]计算。实验值与计算值列于表 2。

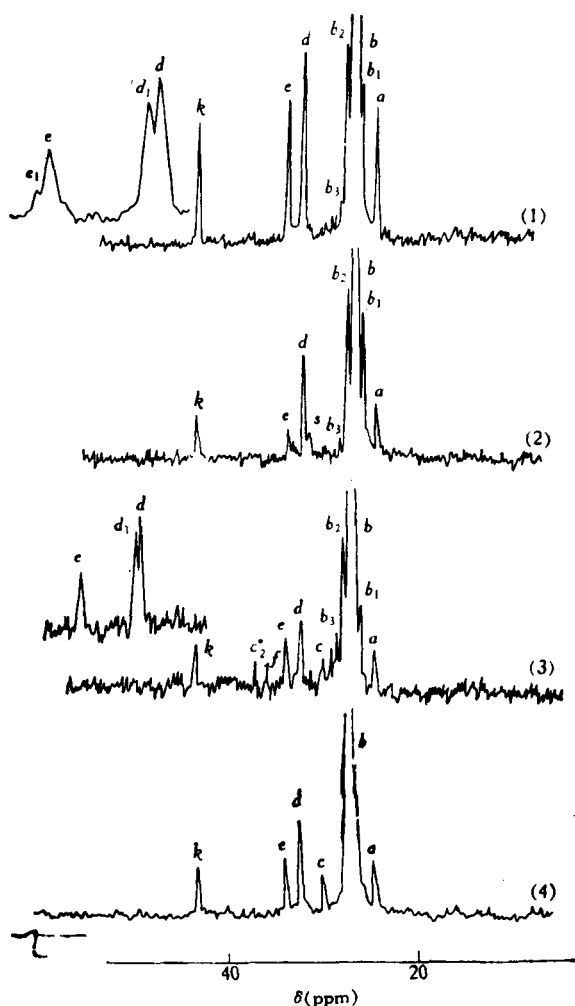


图1 其(1)、(2)、(3)和(4)分别为试样1、2、3和4的 ^{13}C -NMR 谱图

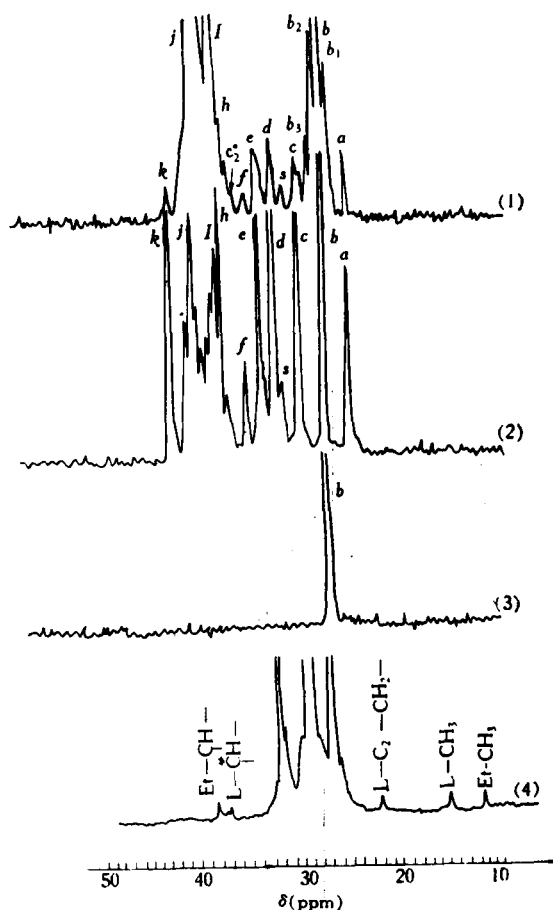


图2 其(1)、(2)和(3)分别为试样5、6和7的 ^{13}C -NMR 谱, (4)为氢化的长支化 PB ^{13}C 谱

表 2

共振峰	C_1	$\text{C}_2(\text{b}_2)$	C_3	C_4	$\text{C}_5(\text{b}_1)$
计算值 (ppm)					
Lindeman	33.9	27.5	31.4	31.4	26.8
Grant	32.5	27.5	31.6	31.6	26.9
实验值	34.0	27.8	32.4	32.4	26.5

试样3的 ^{13}C -NMR 谱即图1(3), 它和图1中(1)、(2)不同, 前者在36.9 ppm多出了 $^*\text{C}_2$ 峰, 缩小谱线为1250 Hz后, 分辨率提高4倍, d峰出现双重裂分。 $^*\text{C}_2$ 峰的化学位移与加氢饱和的长支化 PB ^{13}C 谱中支化点 -(CH)^* 峰的化学位移接近, 见图2(4)和表4。

本文提出 V 双键打开接长支化结构 (B).

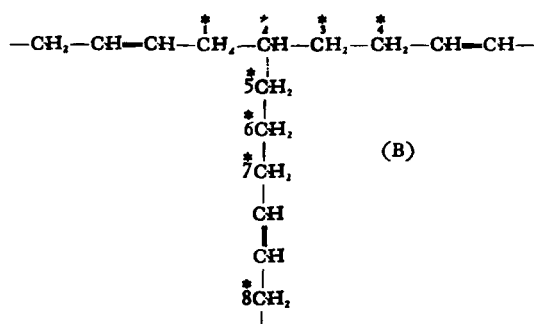


表 3

共振峰	*C ₁	*C ₂	*C ₃	*C ₄	*C ₅	*C ₆ (b ₃)	*C ₇	*C ₈
计算值 (ppm)	31.4	37.05	34.4	24.4	34.4	28.5	27.7	26.8
Lindeman								
Grant	31.6	35.34	34.7	24.7	34.7	28.1	27.5	26.7
实验值	32.4	36.9	34.0	24.6	34.0	28.3	27.8	26.9

* 号表示区别支化结构。

表 4 对加氢饱和支化烷烃 ¹³C 谱峰的归属与表征

聚 合 物	谱 峰		化 学 位 移 (ppm)		
	分 布	代 号	实 验 值	计 算 值	
				Grant 值	Lindeman 值
乙 基	支 化 点	—CH— 	38.40	37.41	39.12
	主 链	α	33.41	34.28	33.22
	主 链	β	27.30	27.69	27.52
	主 链	γ	30.0	30.29	30.21
	支 链	C ₂ —CH ₂ —	26.60	27.37	27.16
长支化烷烃	支 链	—CH ₃	11.01	11.38	11.36
	支 化 点	—CH— 	37.0	36.34	37.05
	{主 链}	{ α }	{ 33.80 }	{ 34.70 }	{ 34.47 }
	{支 链}	{ N }		{ 34.70 }	{ 34.47 }
	{主 链}	{ β }	{ 27.30 }	{ 27.80 }	{ 27.52 }
	{支 链}	{ N-1 }		{ 27.69 }	{ 27.52 }
	{主 链}	{ γ }	{ 30.0 }	{ 30.29 }	{ 30.21 }
	{支 链}	{ N-2 }		{ 30.29 }	{ 30.21 }
	{支 链}	{ L-L }	{ 29.52 }	{ 29.89 }	{ 29.96 }
	{长 度}			{ ~29.54 }	{ ~29.71 }
	支 链	C ₂ —CH ₂ —	23.10	22.54	22.65
	支 链	CH ₃	14.00	13.45	13.86

$^*\text{C}_2$ 峰归属为长支化(B)的支化点 -(CH)^* 。图 2(4), 为长支化 PB 加氢饱和后的 ^{13}C -NMR 谱, 观察到 37.0、34.0 和 14 ppm 等处出现小峰, 参照文献^[4,2]的方法, 用 Grant^[8]和 Lindeman^[9]等的参数计算归属, 37.0 ppm 峰为长支链的 -(CH)^* , 34.0 ppm 峰为连接在 -(CH)^* 上的 α 碳, 它们的化学位移实验值分别与支化结构 (B) 的 $^*\text{C}_2$ 、 $^*\text{C}_3$ 和 $^*\text{C}_5$ 相同。经计算 14 ppm 的峰为长支链的端甲基, 证明有 PB 长支化结构。数值列于表 4。

2. 对 C. T. V. 三单元键合 PB ^{13}C 谱带的归属

以图 1(2) 为例, 对 C. T. V. 键合序列 ^{13}C 谱带的归属数据列入表 5。

表 5 对图 1(2) ^{13}C 谱峰的归属与表征

谱 峰	化学位移 (ppm)			序 列 分 布
	实 验 值		计 算 值	
	图 1	图 2		
a	24.6	24.6	24.9	$\begin{array}{c} \text{—C=C—C}^*\text{—C—C—C=C—C—} \\ \text{C-1,4} \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=C} \end{array}$
b	27.1	27.1	27.1	$\text{—C—C—C—C}^*\text{—C}^*\text{—C—C—C—C—C-1,4长序列}$
c	29.6	—	30.1	$\begin{array}{c} \text{—C=C—C}^*\text{—C—C—C—C=C—C—} \\ \text{T-1,4} \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=C} \end{array}$
$\text{g}^{[10]}$	31.7	31.7	31.7	$\begin{array}{c} \text{—C—C—C—C—C—C}^*\text{—C—C—C—C—} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{C-1,4} \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=C} \end{array}$
d	32.4	32.4	32.4	$\text{—C—C—C—C}^*\text{—C}^*\text{—C—C—C—C—T-1,4长序列}$
e	34.0	34.0	34.7	$\begin{array}{c} \text{—C—C—C—C}^*\text{—C—C—C—C—C—} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=C} \end{array}$
k	43.2	43.2	42.6	$\begin{array}{c} \text{—C—C—C—C—C}^*\text{—C—C—C—C—} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \text{C=C} \end{array}$

实验和计算数据表明, 本文所测的 PB 试样, 如上述三官能度无规长支化结构 (A) 和 (B)。 (A) 的支化点 C_1 在正常的 ^{13}C 质子噪声去偶谱图中, 它与 c 峰重叠, C_3 和 C_4 都重合于 d 峰。 (B) 的 C_6 , 有可能是 V 双键打开与 $\text{C-(CH}_2\text{)-}$ 连接成长支链的特征峰。图 1(1)、(2) 和 (3) 有 b_3 峰出现, 但强度不同。如 Co 系试样 2 ^{13}C 谱中 b_3 峰微弱; Ni 系 PB 的 b_3 比前者稍强。而 Ni+Mo 催化聚合物使 V 含量相应增高的支化 PB, b_3 峰强度较强, 见图 1(3) 和 (1)、(2)。这也许表明催化体系 (III) 为长支化结构式 (B) 的实验数据之一。据此, 分析认为催化体系 (I) 和 (II) 的试样中可能含有少量 (B) 式支化结构。

致谢: 本工作承钱人元教授指导和审阅, 朱善农同志审阅本文, 中国科学院长春应化所提供部分样品, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Randall, J. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 275 (1973).
- [2] Bovey, F. A., *Macromolecules* **9**, 76 (1976)
- [3] 钱人元, 橡胶工业, **1978**(6), 1.
- [4] 占部诚亮等, 高分子工学讲座, **1970**(7), 39.
- [5] 苏会之, 未发表.
- [6] 赵芳儒, 未发表.
- [7] 朱善农、赵芳儒, Proceedings of Chain-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics 150—154 (October 5-10, Beijing), 1979.
- [8] Grant, D. M., *J. Chem. Soc.*, **86**, 2984 (1964).
- [9] Lindeman, L. P. and Arlams, J. Q., *Anal. Chem.*, **43**, 1254 (1971).
- [10] 赵芳儒, 高分子通讯, **1981**(1), 79.

STUDY OF LONG-CHAIN BRANCHING IN POLYBUTADIENE BY ^{13}C -NMR SPECTROMETRY

Zhao Fangru

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

Su Huiwen

(*Yanshan Petroleum Chemical Company*)

Su Bangying, Zhang Shuizhen and Wang Changjing

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The long chain branching in polybutadienes and their hydrogenated samples were studied by ^{13}C -NMR spectrometry.

Two kinds of branching structures are suggested. For samples polymerized from Ni and Co catalysts systems the branching point is on the α -methylene group of the *Cis*-1,4 double bond. For samples polymerized from Ni+Mo catalysts systems, branching point is formed through the opening of the double bond of 1,2 vinyl group.