

稀土催化丁二烯-异戊二烯共聚物的 序列分布*

谢德民 孝延文

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 方法研究了不同稀土元素聚合丁二烯-异戊二烯共聚物的序列分布。定量地求得丁-戊共聚物二元组分布及数均序列长度数据。证明以 Nd、Pr 及 Ce 为催化剂的共聚物分布较好地服从 Bernoullian 模型,以 Y、Sm、Dy 及 Gd 为催化剂的共聚物与 Bernoullian 分布有些偏离。

前文^[1]已报道了用 IR、 ^1H -NMR 方法测定稀土催化丁二烯-异戊二烯共聚物的组成。了解共聚物的序列分布,平均序列长度对解释共聚物的性能、揭示共聚合的机理将提供重要的信息。本文报道用 ^{13}C -NMR 方法测定稀土催化丁二烯-异戊二烯共聚物的序列分布。

实 验 部 分

所研究的共聚物系由氯化稀土-乙醇-三乙基铝催化体系按[2]方法聚合而得。用 JEOL-FX-100FT-NMR 谱仪,在室温下 25.05 MHz 得到质子噪声去偶的 ^{13}C -NMR 谱图。使用浓度约为 15—20% (W/V) 的四氯化碳溶液,在 10 毫米样品管内, TMS 为内标,多次扫描,脉冲重复时间 3 秒,脉冲宽度 8 微秒 (45°),谱宽为 4000 Hz, 8 K 数据点。信号的强度由打字机给出的相对高度计算。

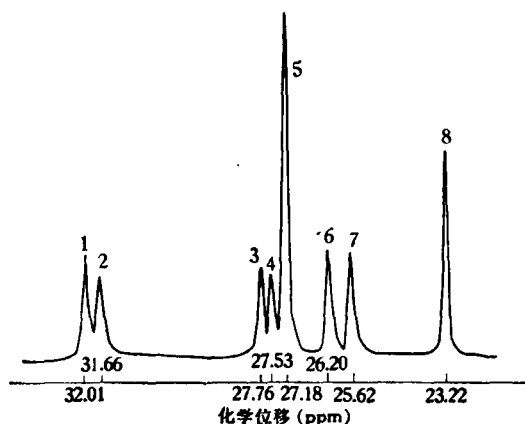
结 果 和 讨 论

从各共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图发现,脂碳和烯碳分别在较高场和较低场,很难观察到由于不同序列烯碳部分的化学位移差,而脂肪碳部分的化学位移分裂成 8 个峰。图 1 指出了一共聚物脂肪碳部分的 ^{13}C -NMR 谱。各峰从低场向高场依次标记为 1—8。

各峰的归属

前文^[1]已谈到,稀土催化的丁二烯-异戊二烯共聚物中两种单体单元均以高顺-1,4 为特征。各样品的 ^{13}C -NMR 谱也反映了这一特征。不同稀土,不同单体比各样品的对映信号,仅在强度上有所差异,而其化学位移没有变化。根据文献[3]及我们所测得的高顺-1,4

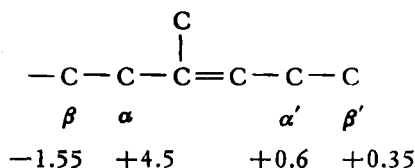
* 本刊于 1981 年 5 月 30 日收到。

图1 丁-戊共聚物脂肪碳 ^{13}C -NMR 噪声去偶放大谱

聚异戊二烯、高顺-1,4 聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱的结果, 把在 23.22 ppm 的峰 (信号 8) 归属于共聚物中顺-1,4 异戊二烯链节单元中甲基碳; 27.18 ppm (信号 5) 归属于丁二烯嵌段链节中亚甲基碳; 32.01 ppm (信号 1), 26.20 ppm (信号 6) 分别归属于异戊二烯嵌段链节

节 $\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{-(CH}_2\text{-C=C-CH-CH}_2\text{)-} & & & \\ | & | & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array}$ 中 C_1 和 C_4 。其余的四个信号 (2, 3, 4 及 7) 代表交替单体

链节中亚甲基碳。为了指认这四个信号, 我们用文献[3]给的亚甲基化参数进行计算。即是把顺-1,4 聚丁二烯 (B) 亚甲基碳原子的化学位移 (27.18 ppm) 作为出发点, 一个异戊二烯链节 [I] 取代 BBB 三元组的中心链节 BIB, 其饱和碳原子 α 、 β 、 α' 、 β' 的参数如下:



计算的 C_β 的化学位移 25.63 ppm 归属于序列 $\text{=CH-CH}_2\text{-}\bullet\text{-CH=CH}_2$, C_α 的化学位移 31.68

ppm 归属于序列 $\text{=CH-CH}_2\text{-}\bullet\text{-CH=CH}_2$, $\text{C}_{\alpha'}$ 的化学位移 27.78 ppm 归属于 $\text{=CH-CH}_2\text{-}\bullet\text{-CH=CH}_2$,

$\text{C}_{\beta'}$ 的化学位移 27.53 ppm 归属于 $\text{=CH-CH}_2\text{-}\bullet\text{-CH=CH}_2$ 。

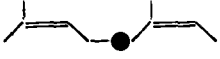
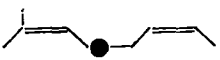
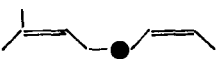
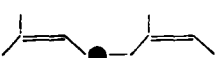
根据上面的考虑和用亚甲基化参数计算的化学位移及其归属列在表 1。

二元组浓度和数均序列长度

为进行定量计算的方便, 我们用“0”代表单体中异戊二烯链节, “1”代表丁二烯链节。二元组浓度分布可用下组式求得^[4]:

$$N_{00} = \sum_{i=0}^n i N_{10(i)11} = \frac{1}{K} I_1 \quad \text{或} \quad \frac{1}{K} I_6 \quad (1)$$

表 1 各峰的化学位移及归属

峰号	化学位移 (ppm)		归 属	强 度 公 式
	实 测	计 算		
1	32.01	—		$I_1 = K \sum_{i=0}^n i N_{10(0)_i 1}$
2	31.66	31.68		$I_2 = K \sum_{i=0}^n N_{10(0)_i 1}$
3	27.76	27.78		$I_3 = K \sum_{i=0}^n N_{10(0)_i 1}$
4	27.53	27.53		$I_4 = K \sum_{i=0}^n N_{01(1)_i 0}$
5	27.18	—		$I_5 = 2K \sum_{i=0}^n i N_{01(1)_i 0}$
6	26.12	—		$I_6 = K \sum_{i=0}^n i N_{10(0)_i 1}$
7	25.62	25.62		$I_7 = K \sum_{i=0}^n N_{01(1)_i 0}$

$$N_{01} = 2 \sum_{i=0}^n N_{01(1)_i 0} = 2 \sum_{i=0}^n N_{10(0)_i 1} - \frac{2}{K} I_2$$

或 $\frac{2}{K} I_3, \frac{2}{K} I_4, \frac{2}{K} I_7$ (2)

$$N_{11} = \sum_{i=0}^n i N_{01(1)_i 0} = \frac{1}{2K} I_5$$
 (3)

0 和 1 单元的数均序列长度可由下组式求得:

$$\bar{n}_0 = \frac{N_{00} + \frac{1}{2} N_{01}}{\frac{1}{2} N_{01}} \quad (4)$$

$$\bar{n}_1 = \frac{N_{11} + \frac{1}{2} N_{01}}{\frac{1}{2} N_{01}} \quad (5)$$

表 2 实测的与按 Bernoullian 分布计算的二元组分布及数均序列长度

样品号	催化剂	组 成 I%		二元组分布		数均序列长度	
		投料比 (mol)	实测值 (mol)	实 测	计 算	实 测	计 算
23	NdCl ₃	40	29.1	00=0.096 01=0.390 11=0.514	00=0.085 01=0.412 11=0.503	$\bar{n}_0 = 1.49$ $\bar{n}_1 = 3.64$	$\bar{n}_0 = 1.41$ $\bar{n}_1 = 3.44$
24	NdCl ₃	50	44.7	00=0.203 01=0.488 11=0.309	00=0.200 01=0.494 11=0.306	$\bar{n}_0 = 1.83$ $\bar{n}_1 = 2.26$	$\bar{n}_0 = 1.81$ $\bar{n}_1 = 2.24$
25	NdCl ₃	60	55.4	00=0.317 01=0.474 11=0.209	00=0.307 01=0.494 11=0.199	$\bar{n}_0 = 2.34$ $\bar{n}_1 = 1.88$	$\bar{n}_0 = 2.24$ $\bar{n}_1 = 1.80$
26	NdCl ₃	80	75.2	00=0.575 01=0.354 11=0.071	00=0.565 01=0.373 11=0.062	$\bar{n}_0 = 4.25$ $\bar{n}_1 = 1.40$	$\bar{n}_0 = 4.03$ $\bar{n}_1 = 1.33$
023	PrCl ₃	50	47.9	00=0.233 01=0.493 11=0.274	00=0.230 01=0.499 11=0.271	$\bar{n}_0 = 1.94$ $\bar{n}_1 = 2.11$	$\bar{n}_0 = 1.92$ $\bar{n}_1 = 2.09$
409	CeCl ₃	50	41.1	00=0.181 01=0.459 11=0.360	00=0.169 01=0.492 11=0.359	$\bar{n}_0 = 1.79$ $\bar{n}_1 = 2.57$	$\bar{n}_0 = 1.70$ $\bar{n}_1 = 2.44$
448	YCl ₃	50	43.8	00=0.238 01=0.401 11=0.361	00=0.192 01=0.492 11=0.316	$\bar{n}_0 = 2.18$ $\bar{n}_1 = 2.80$	$\bar{n}_0 = 1.78$ $\bar{n}_1 = 2.28$
437	SmCl ₃	50	42.5	00=0.206 01=0.438 11=0.356	00=0.181 01=0.489 11=0.330	$\bar{n}_0 = 1.94$ $\bar{n}_1 = 2.62$	$\bar{n}_0 = 1.74$ $\bar{n}_1 = 2.35$
1308	GdCl ₃	50	45.4	00=0.234 01=0.439 11=0.327	00=0.206 01=0.496 11=0.298	$\bar{n}_0 = 2.07$ $\bar{n}_1 = 2.49$	$\bar{n}_0 = 1.83$ $\bar{n}_1 = 2.20$
1516	DyCl ₃	50	44.6	00=0.230 01=0.432 11=0.338	00=0.199 01=0.494 11=0.307	$\bar{n}_0 = 2.06$ $\bar{n}_1 = 2.56$	$\bar{n}_0 = 1.80$ $\bar{n}_1 = 2.24$

0 和 1 单元的浓度可由下式求出：

$$[0] = (0 \ 0) + \frac{1}{2} (01) \quad (6)$$

$$[1] = (1 \ 1) + \frac{1}{2} (01) \quad (7)$$

在聚合物分析中 Bernoullian 统计模型是经常检查的几率模型，它描述了单体单元无规分布的模型，即一个单体加成的几率与前面加成的结果无关。如用 P_0 代表异戊二烯的转变几率， P_1 代表丁二烯的转变几率，且 $P_0 + P_1 = 1$ 。二元组的分布用下式给出：

$$(0\ 0) = P_0^2 \quad (8)$$

$$(0\ 1) = 2P_0(1 - P_0) \quad (9)$$

$$(1\ 1) = (1 - P_0)^2 \quad (10)$$

对所研究的各种稀土催化的丁二烯-异戊二烯共聚物实测的二元组序列分布和数均序列长度及按 Bernoullian 统计模型计算的结果示于表 2。

虽然不同稀土元素在丁二烯-异戊二烯共聚合时均得到高顺-1, 4 为特征的共聚物, 但不同稀土元素的活性表现不同^[2]。上述序列分布的结果表明, 不同稀土元素的序列分布也是不同的。对于 Nd、Pr 及 Ce 为催化剂的共聚物序列分布服从 Bernoullian 模型, 而对于 Y、Sm、Dy 及 Gd 为催化剂的共聚物序列分布与 Bernoullian 模型有些偏离。

致谢: 本文承宋襄玉、肖淑秀同志提供样品, 欧阳均、王佛松及胡振亚同志审阅, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] 谢德民、孝延文, 待发表。
- [2] 中国科学院长春应用化学研究所第四研究室著, “稀土催化合成橡胶文集”, 科学出版社, 1980 年, 161—201,
- [3] Lobach, M. I., Poletayeva, I. A., et al., *Polymer*, 18, 1196 (1977).
- [4] Randall, J. C., “Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method” Academic Press New York, San Francisco, London, (1977).

SEQUENCE DISTRIBUTION OF MONOMER UNITS IN BUTADIENE-ISOPRENE COPOLYMER PREPARED WITH LANTHANIDE CATALYSTS

Xie Demin and Xiao Yenwen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academic Sinica)

ABSTRACT

Monomer sequence distribution of copolymers of butadiene and isoprene prepared with lanthanide complexes $\text{LaCl}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ was determined by ^{13}C -NMR spectrometry.

The dyad distribution and number-average sequence length of these copolymers were quantitatively determined. The results show that sequence distribution of monomer units in copolymers prepared with Nd, Pr and Ce catalysts follow Bernoullian statistical model, while copolymers prepared with Y, Sm, Dy and Gd catalysts show some deviation from it.