

环化聚丁二烯链结构的 NMR 研究*

周子南 杨继华 张建国 孝延文 逢束芬 王雪芹

(中国科学院长春应化所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 用 H-H COSY 谱证实环化聚丁二烯的多环序列末端存在三取代双键。解析 ^{13}C -NMR 谱表明残存的线形分子中仍然含有丁二烯的反 1,4 和 1,2-单元。利用 H-H COSY 谱提供的信息对环化聚丁二烯的 ^1H -NMR 谱峰进行了归属, 定义了参数 P , Q , 推导出环化度 X 和环化率 Y 的计算公式, 讨论了环化度 X , 环化率 Y 与参数 P , Q 之间的关系, 用上述方法处理了几个环化聚丁二烯的 ^1H -NMR 谱。

关键词 环化聚丁二烯, 核磁共振, 环化度, 环化率

环化聚双烯聚合物是一类新型高分子材料。它是通过阳离子反应机理将含不饱和双键的线形高分子经过六环缩合的分子内环化反应转变成含多环序列的线形高分子。分子内环化赋予聚合物优良的光敏性, 高的溶解性, 较好的耐热性和力学性能^[1]。环化聚丁二烯的研究开展较晚, 但初期的研究结果就表明其光敏性优于环化聚异戊二烯配制的光刻胶^[1,2]。此外它还具有明显的抗湿滑性能^[3]。作者曾报道过研究环化聚丁二烯的合成, 结构和性能的初步结果^[4~7]。Tanaka 曾用 ^1H -NMR 研究环化聚丁二烯的链结构^[8]。Priola 也曾研究过环化聚丁二烯的 ^1H -NMR 谱^[9], 因当时的谱仪磁场不够强, 分辨率低, 得到的结构信息少, 限制了这两个小组作深入的研究。

本工作应用多种 NMR 技术深入研究环化聚丁二烯的链结构, 旨在通过 H-H COSY 谱确认其链结构中存在三取代双键。同时针对环化聚丁二烯的这种多环序列结构进行演绎推导, 提出运用 ^1H 谱数据计算环化度 X 和环化率 Y 的方法。

1 实验部分

1.1 环化聚丁二烯的合成

用国产镍系顺丁胶(燕山石化总公司胜利橡胶厂生产)为原料制备环化聚丁二烯。其微结构约为: cis-1,4 96%; trans-1,4 2%; 1,2-(vinyl) 2%。合成反应在二甲苯溶液中进行。全部实验条件类似文献[4]。反应产物在氯仿溶液中重沉淀两次, 并于 40℃ 下干燥 24h, 即得所需试样。

1.2 NMR 波谱测定

UNITY 400MHz NMR 谱仪, VARIAN.

试样溶于氯仿(CDCl_3)中, $\phi 5$ 样品管, 内标 TMS.

^{13}C -NMR 实验条件为观察频率 100MHz, 谱宽 10850Hz, 数据点 8k, 65 脉冲, 脉

* 1994-02-28 收稿; 1995-06-27 修稿; 国家自然科学基金资助项目

冲间隔 1s, 累加 6000 次. 另有 DEPT 实验.

^1H -NMR 实验条件为观察频率 400MHz, 谱宽 3900Hz, 数据点 32k, 累加 16 次.

H-H COSY (绝对值谱) 实验条件为谱宽 3012Hz, 数据点: f1 512; f2 512, 脉冲间隔 2.2s, 累加 32 次, 正弦钟窗函数处理.

2 结果与讨论

2.1 环化聚丁二烯的微结构

图 1 是环化聚丁二烯的 ^{13}C -NMR 谱. 上部是 DEPT 谱, 下部是质子噪声去偶谱.

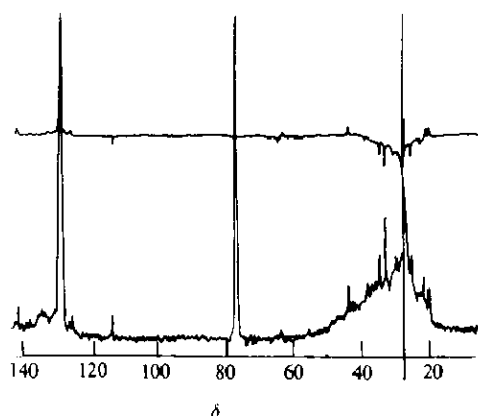


Fig.1 100MHz ^{13}C -NMR spectrum of cyclized cis 1,4 polybutadiene DEPT spectrum (upper), proton noise decoupling spectrum (down)

图谱中化学位移 $\delta=32.7$ (trans 1, 4), 43.6 (1, 2-) 两个峰与 $\delta=27.4$ (cis 1, 4) 强峰说明环化胶仍保留原料顺丁胶的结构特征^[10]. 高场中其它峰是环化聚丁二烯线链与环链中各脂碳的贡献. 它们的化学环境相近, 谱峰密集成连续分布呈宽包. 在低场方向 1, 2-单元的信息也很明显, 如 $\delta=141.8, 114.2$. 其余诸峰密集在 $\delta=129.6$ 附近, 难以区分线链的顺反构型与环链信息. 高场方向的甲基峰来自残余的二甲苯. 其信息也出现在低场中. 由于在环化聚丁二烯的 ^{13}C NMR 谱中不能区分取代环己烯的信息, 我们只能求助于 ^1H -NMR 波谱.

2.2 环化聚丁二烯 ^1H -NMR 谱的归属

图 2 是环化聚丁二烯的 400MHz ^1H -NMR 谱. 从低场至高场分别是残余的 CHCl_3 峰 ($\delta=7.22$), 残余的二甲苯峰 (a: $\delta=7.2 \sim 6.7$ ppm), 烯 H 峰 (b: $\delta=5.55 \sim 5.05$), 未知的 c 峰 (c: $\delta=4.98$), 未知的 d 峰 (d: $\delta=2.72$) 与弥散峰 e 峰 (e: $\delta=2.5 \sim 0.0$). b 峰包含烯 H 的贡献. 它们是未成环的 cis 1, 4 与 trans 1, 4 的烯 H, 1, 2-单元的烯 H 和环上烯 H. e 峰包含绝大部分脂 H 的贡献. 其中, 强峰 ($\delta=2.1 \sim 2.0$) 属于未环化丁二烯中的脂 H. c 峰和 d 峰的指认需利用 H-H COSY 谱技术.

图 3 是环化聚丁二烯的 H-H COSY 谱. 图中显现出多组交叉峰. 其中 $\delta=5.6 \sim 5.0$ 之间的一组交叉峰表示烯 H 之间的偶合. 与图 2 相比交叉峰出现在 b 峰和 c 峰之间. 在聚丁二烯的分子链中唯有 1, 2-单元的 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 才有这种可能. b 峰的峰肩 $\delta=5.6$ 属于 $-\text{CH}=\text{}$ 的质子. 逻辑推理, c 峰 ($\delta=5.00 \sim 4.98$) 自当归于 $=\text{CH}_2$. 在高场有多组交叉峰, 它们全都属于 e 峰内的交叉. 其中有线链质子之间的偶合, 环链质子之间的偶合, 或许还有线链质子与环链质子之间的偶合. 在低场和高场之间有两组交叉峰. 分别出现在 b 峰与 d 峰和 b 峰与 e 峰之间. 后者表示线链 1, 4-单元的脂 H 和烯 H 之间的偶合. 强的交叉峰表示强的偶合作用. 意指保留许多 1, 4-单元未参加环化

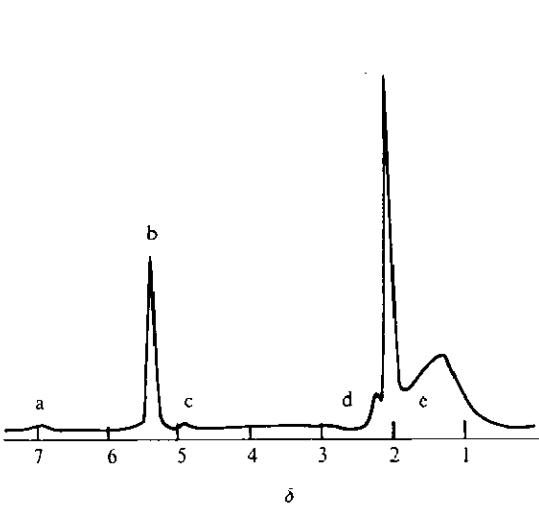


Fig.2 400MHz ¹H-NMR spectrum of cyclized cis 1,4 polybutadiene

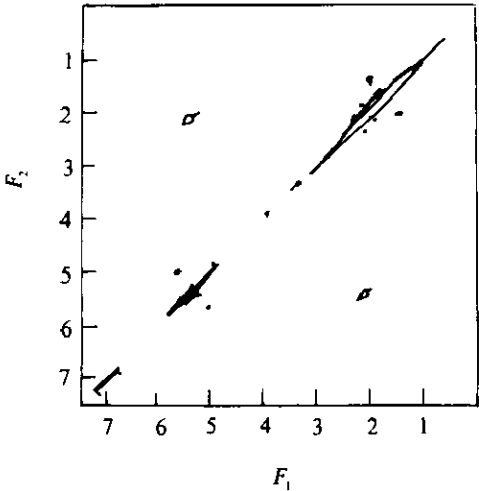


Fig.3 H-H COSY spectrum of cyclized cis 1,4 polybutadiene

反应. 前者 b 峰与 d 峰的交叉也发生在脂 H 和烯 H 之间. 这必然有另一类双键, 它的脂 H 和烯 H 发生了³J_{HH} 耦合. 在环化聚丁二烯分子中另一个可能的地方只能在环己烯结构中. d 峰属于环己烯结构中 与烯 H (=CH-) 相近的脂 H(-CH₂-).

在相邻脂 H 之间同样存在³J_{HH} 耦合. 由于彼此相近似, 不可能有上述两对交叉峰那样鲜明的表现. b 峰与 d 峰之间的交叉峰是一个重要的结果, 它提供了环化聚丁二烯多环序列末端存在三取代双键的唯一实验证据. 对环化聚丁二烯¹H-NMR 谱的归属列于表 1 中.

Tab.1 Assignment and Intensity of ¹H-NMR spectrum of cyclized cis 1,4 polybutadiene

Peak	Chemical shift	Assignment Intensity
a	7.2 ~ 6.7	aromatic hydrogen of 4KN (xylene) xylene
b	5.55 ~ 5.05	olefinic hydrogen in 2K(1-x) N(1,4)+1,4-unit (-CH=CH-); KN(1,2)+KN(1,4) 1,2-unit (-CH=CH ₂) x/(y+1) and cycle
c	4.98	olefinic hydrogen in 2KN(1,2) 1,2-unit (-CH=CH ₂)
d	2.72	aliphatic hydrogen in 2KN(1,4) x/(y+1) cycle
e	2.5 ~ 0.0	aliphatic hydrogen in 4K(1-x) N(1,4)+1,4-and 1,2-units 3KN(1,2)+6KN(xylene) and cyclized PBD. +KxN(1,4)(6y+3)/hydrogen in methyl of (y+1) xylene

2.3 环化聚丁二烯链结构的分析

Tanaka 曾对环化聚丁二烯的多环序列进行了研究. 给出了环化度 X 和环化率 Y 的

定义及相应的计算公式. 其分析与推导是针对低分辨 $^1\text{H-NMR}$ 谱的. 因此不适合本文图 2 与图 3 所揭示的情况. 我们借鉴了 Tanaka 关于环化度和环化率的概念. 环化度 X 为丁二烯单元参加成环的百分数. 环化率 Y 为多环序列的平均长度, 即彼此拼接六元环的个数. 从上一节对图 3 的分析讨论, 明确了本工作对未知 c 峰和 d 峰的归属. 定义 K 为质子共振吸收系数, $N(\text{xylene})$ 是残余二甲苯的摩尔数, $N(1, 4)$ 是参加环化反应丁二烯 1, 4-单元 (cis 和 trans) 的摩尔数, $N(1, 2)$ 则是丁二烯 1, 2-单元的摩尔数. 在表 1 中同时给出了峰 a ~ e 的峰强度计算式.

$$\text{令: } I(A) = I(b) - [I(c) + I(d)] / 2 \quad (1)$$

$$I(B) = I(e) - 3[I(a) + I(c)] / 2 \quad (2)$$

$$P = I(d) / I(A) \quad (3)$$

$$Q = I(B) / I(A) \quad (4)$$

$I(A)$ 表示聚丁二烯线链 1, 4-单元中烯 H 对峰强度的贡献; $I(B)$ 表示聚丁二烯线链与环链中脂 H (除 $I(d)$ 和 1, 2-单元脂 H) 的贡献. 参数 P 是成环序列数与未成环丁二烯摩尔数之比值. 参数 Q 则代表成环质子数与未成环质子数之比值.

2.4 参数 P , Q 与环化率 Y 和环化度 X 之间的关系

将 (3) 式与 (4) 式展开得到:

$$P = x / (1-x) \times 1 / (y+1) \quad (5)$$

$$Q = 2 + 3/2 \times x / (1-x) \times (2y+1) / (y+1) \quad (6)$$

(5), (6) 两式定量地表示了参数 P , Q 与环结构参数 X , Y 之间的关系. 这些关系表示在图 4(a, b) 中. 图 4a 给出参数 P 与 X , Y 的关系. Y 分别为 1, 10 和 100. 可以见到, X

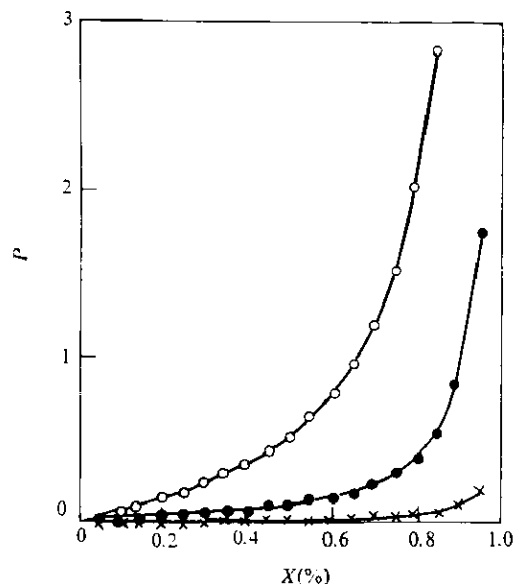


Fig.4a Parameter P as a function of Y and X of cyclized cis 1,4 polybutadiene

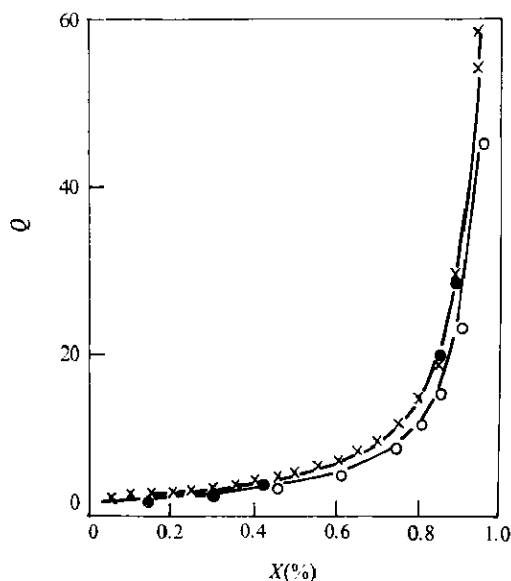


Fig.4b Parameter Q as a function of Y and X of cyclized cis 1,4 polybutadiene

越大 P 越大；而 Y 越大则 P 值越小。当 X 小于 0.50， Y 由 1 变到 100， P 的变化不大于 0.25 即对 Y 的改变不敏感。当 X 大于 0.50， P 对 Y 的改变非常敏感。当 $Y=1$ ， P 曲线几乎是直线上升；而 $Y=100$ 时， P 曲线差不多呈水平。图 4b 表示参数 Q 与 X ， Y 的关系。 Y 分别为 1、10 和 100。三条曲线彼此非常接近， Q 对 Y 的改变不敏感，只随 X 的增加而增加。这种情况由 (6) 式反映出来。当 Y 值增加到一定程度， Q 将只与 X 有关，如： $Q=2+3x/(1-x)$ 。

2.5 实际应用

将 (5)，(6) 两式作变换处理便同时得到计算环化率 Y 和环化度 X 的数学式。

$$Y=(2Q-3P-4)/6P \tag{7}$$

$$X=(2Q+3P-4)/(2Q+3P-2) \tag{8}$$

几个环化聚丁二烯试样的环化率 Y 和环化度 X 经由上述方法处理给在表 2 中。

Tab.2 The cyclicity and the degree of cyclization of cyclized cis 1,4 polybutadiene

Samples No.	1	2	3	4	5	6
X	0.786	0.914	0.423	0.957	0.786	0.744
Y	9.5	12.6	13.0	13.6	17.6	20.8

在表 2 中实验数据按环化率 Y 顺序排列。其中环化度在 0.423 至 0.957 之间。环化率 Y 则由 9.5 变到 20.8。文献[9]指出环化聚丁二烯的环化率一般在 3~6 之间。文献[11]则得到平均环数在 25~45 之间的结果。表 2 中的数据代表了一种新的情况。环化聚丁二烯的环结构参数可能受反应和后处理条件的影响。表 2 中 1、5、6 三个样品是同一个环化聚丁二烯的分级级分。它们的分子量不同，环化度 X 依次略有下降，环化率 Y 则顺序增加。关于研究合成反应与后处理条件对环化聚丁二烯链结构的影响将另文报道。

参 考 文 献

[1] Harita Y, Ichikawa M, Harada K, *et al. Polym Eng Sci.* 1977, 17: 372
[2] 渡边彻. 电子材料, 1978, 17(8): 119
[3] Priola A, Paserini N, Brussone M, *et al. Angew Macromol Chem*, 1980, 88: 1
[4] 杨继华, 逢束芬, 孙 涛. 特种橡胶制品, 1992, 13(6): 24
[5] 杨继华, 逢束芬. 中国发明专利, 申请号: 92104793.2
[6] 徐正炎, 杨继华, 逢束芬. 高分子材料科学与工程, 1991, 7(3): 102
[7] 胡慧珍, 贺智端, 逢束芬等. 国际精细化学与功能高分子学术会议论文集. 中国杭州, 1992, p108: p135
[8] Tanaka Y, Sato H, Gonzalez G, *et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1979, 17: 3027
[9] Priola A, Paserini N, Brussone M, *et al. Angew Macromol Chem*, 1980, 88: 21
[10] 周子南, 谢德民, 张建国等. 高分子通讯, 1983(6): 438
[11] Kossler I, Vodehnal J, Stolka M, *et al. J Polym Sci, Part C*, 1967(16): 1311

NMR STUDY ON THE CHAIN STRUCTURE OF CYCLIZED CIS-1,4-POLYBUTADIENE

ZHOU Zinan, YANG Jihua, ZHANG Jianguo, XIAO Yanwen,
PANG Shufen, WANG Xueqin

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract It is proved clearly by using H-H COSY that there is the three-substituted bond in the end of polycyclic sequences of cyclized cis-1,4 polybutadiene. On the other hand, a little of trans-1,4 and 1,2-units of polybutadiene are comprised in the residue linear chain of cyclized cis-1,4 polybutadiene as shown in its ^{13}C NMR spectrum. Based on information provided by H-H COSY, assignment of the high-resolution ^1H NMR spectrum of cyclized cis-1,4 polybutadiene is obtained finally. In order to get the degree of cyclization (X) and the cyclicity (Y) of cyclized cis-1,4 polybutadiene two parameters P and Q are defined. In the same time, the relationship between X, Y and P, Q are discussed and the formulas calculated X and Y are provided. The method proposed in this paper is satisfactory to investigation of its microstructure and physical, physical-chemical properties.

Key words Cyclized cis-1,4 polybutadiene, NMR, Cyclicity, The degree of cyclization