

研究简报

^{13}C -NMR 研究聚丁二烯的链结构
——顺-1,4 与 1,2-乙烯基-CH-键合点的 S 峰*

赵 芳 儒

(中国科学院化学研究所)

聚丁二烯(简写 PB)是合成橡胶中的一个重要品种,它由顺式-1,4(简写 C)、反式-1,4(简写 T)和 1,2 乙烯基(简写 V)三种基本单元构成。PB 的性能不仅与上述三种结构单元的相对含量与分子量有关,还和 C、T、V 之间的连接方式,即序列结构有关。例如,高-1,4 顺丁橡胶性能有不足之处,在开展改性的 PB 新品种(如顺丁链结构中引进不同量的 T、V 链节等)的研究中,对不同催化剂制备的不同序列的 PB 进行链结构表征,从而找出有关结构与性能的关系,是十分有意义的。

^{13}C -NMR 可能是目前研究 PB 链结构最有效的手段之一。近年来,已有不少报道^[1],并对 PB 的 ^{13}C 谱中绝大部分谱带已经进行了明确的归属。我们也报道了计算 PB 序列结构单元化学位移的修正参数^[2]。但是,关于 C、T、V 三单元交替键合特征序列的 $\text{C}-(\text{CH}_2)-$ 与 $\text{V}-(\text{CH})-$ 连接点(简称 C-V_{CH})共振信号峰尚不清楚,其化学位移值究竟应该是多

少,目前存在较大分歧。例如, Suman 的计算值为 33.2 ppm^[3]; Clague 归属为 30.6 ppm^[4]; 我们的计算值为 31.7 ppm^[2]。应该指出的是,这些作者没有从实验中观察到这一吸收峰,对此, Suman 等人解释它与 d 峰(T-T 序列)完全重合了。现在人们基本以 Suman 的解释来归属 PB ^{13}C 谱峰。Clague 认为它与 C 峰(T-V_{CH} 接点)靠近。

我们改进了操作技术,从实验中观察到了分离单一的 C-V_{CH} 接点的信号峰,本文称为 S 峰(见下图),并予以解释。据此,我们表征了若干批几十个不同组成比例不同序列结构的 PB,大量实验数据证明 S 峰对研究 PB 的链结构具有一定意义。

实 验 条 件

试样是由不同催化剂聚合的不同序列结构、组成比的 PB,用 Varian-XL 100 FT-NMR 谱仪;四氯化碳作溶剂;化学位移标准以 TMS 为零 ppm;在室温测得 ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -NMR 谱。

结 果 与 讨 论

S 峰的实验观察及其解释:通常在实验中难以观察到 S 峰,这是因为在 PB 序列结构中, S 峰这种键合点的几率比较低。需将脉冲序列参数设计合理,才能观察到它。如下

* 本刊于 1980 年 6 月 11 日收到。

图,脉冲间隔 1.4 秒,采样时间 0.6 秒,脉冲延迟时间 0.8 秒,脉宽 18° 角,扫描 15,000 次。经 ^{13}C 积分 S 峰约占总峰面积的 2% 左右。仍以该试样为例,改变脉冲序列参数,其它实验条件不变,积分后 S 峰面积约占总峰面积的 0.3%。S 峰的强度与 PB 中 C、V 的含量、催化剂有关。相同催化体系聚合的含 C、V 量高的 PB, S 峰也相对增高。含 V 量低的高-1,4 顺丁胶, S 峰强度较弱,实验观察比较困难。实验证明, S 峰的强度和催化剂很有关系。例如,镍催化剂获得的 PB, S 峰强度较低。而锂及铬催化体系的试样, S 峰强度明显增高。以上述三种催化剂分别制备的含 C、V 量 30% 左右的中乙烯基 PB 为例,进行 ^{13}C 谱峰积分定量比较,镍系试样 ^{13}C 的 S 峰面积约占聚合物总峰面积的 0.5%。而锂系和铬系试样 ^{13}C 的 S 峰面积约占总峰面积的 4% 左右。

S 峰的化学位移观察值为 31.5 至 32.0 ppm,其差别是由长序列 V 的全同、无规和间同等立构序列所引起,依次分别为 31.5、31.7 和 32.0 ppm。C- V_{CH} 孤立接点 31.7ppm 如图:

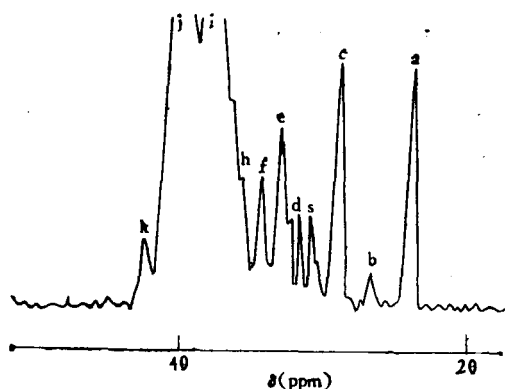


图 1 锂系中乙烯基 PB ^{13}C -NMR 谱图

从化学位移实验值的分析可以看出下列规律性: 相对应的 C、T 共振峰化学位移之差为 5 ppm。如 b 峰 (C—C 序列) 与 d 峰, a 峰与 c 峰, S 峰与 h 峰 (T- V_{CH} 接点), 各差 5 ppm。Suman 和 Clague 等人对 S 峰的化学位移计算值, 是不符合这种规律的。综上所述, 我们认为 S 峰即长期以来人们所争论的 C- V_{CH} 键合点。此峰是研究 PB 链结构的重要信息之一, S 峰的确定, 使应用 ^{13}C -NMR 研究 PB 链结构的方法更趋于准确完善。

致谢: 承钱人元教授的指导和审稿; 燕山石化总公司研究院四室提供样品; 感光化学所核磁组测定 ^{13}C 谱, 一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 田中康之, 化学增刊, 66, 121(1976).
- [2] 朱善农、赵芳儒, ^{13}C -NMR 研究聚丁二烯序列结构, 中美高分子讨论会, 论文集英文版(印刷中), 北京, 1979 年。
- [3] Suman, P. T., Werstler, D. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 1963(1975).
- [4] Clague, A. D. H., Van Broekhoven, J. A. M., Blaauw, L. P., *Macromolecules*, **7**(3), 348(1974).

STUDY OF POLYBUTADIENE CHAIN MICROSTRUCTURE BY ^{13}C -NMR

—The S-Resonance Peak of the C-1,4- V_{CH} Linkage

Zhao Fangru

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

A resonance peak of cis-1, 4 to vinyl placement in polybutadiene has been found by ^{13}C -NMR and designated as S-peak. The finding of the S-peak has further clarified the various polybutadiene microstructures, and its significance in the study of the chain microstructures of polybutadiene is pointed out.