

^{13}C -NMR 研究丁二烯-异戊二烯共聚合的竞聚率 和共聚物的序列分布*

郭春玲 周子南 龚 志

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 方法研究了不同配料比的丁二烯-异戊二烯本体共聚和溶液共聚物的结构, 定量计算出了共聚物二元组的浓度和数均序列长度, 采用 TUDOS 法计算出了本体共聚和溶液共聚的竞聚率, 并证明各种共聚产物的序列分布都服从一级 Markov 统计模型。

关键词 丁二烯-异戊二烯共聚, 竞聚率、序列分布、 ^{13}C -NMR

在共聚合中, 竞聚率是影响共聚物组成和结构的重要参数, 而共聚物的组成, 数均序列长度和序列分布, 直接影响到产物的性能。文献报道^[1]了用 ^{13}C -NMR 方法研究丁二烯和异戊二烯溶液共聚产物序列分布的情况, 对于具有研究价值和实际意义的丁-异戊本体共聚反应, 尚无用 ^{13}C -NMR 方法研究共聚参数和共聚物结构的报道。本工作研究了本体共聚和溶液共聚所得产物的结构, 计算出了竞聚率和数均序列长度, 并用 Bernoullian 模型和一级 Markov 模型检验了共聚物的序列分布。

实 验 部 分

1. 样品制备

本体共聚物是由 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 催化体系合成的^[2], 在低温下控制其单体转化率。

溶液共聚物是将单体以 10% 的摩尔浓度溶解在加氢汽油中, 以同样的催化剂按文献^[3]方法聚合得到的, 转化率由温度和聚合时间控制。

2. ^{13}C -NMR 测定

样品的 ^{13}C -NMR 谱是在室温下由 JEOL-FX-100 型 NMR 谱仪记录的, 在 10mm 样品管内, 以 CDCl_3 为溶剂, 样品浓度为 20% (w/v) 左右, 以 TMS 为内标。仪器的工作条件是: 观察频率 25MHz, 观察道偏置 46.6KHz, 辐照道偏置 51.4KHz, 脉冲宽度为 $5\mu\text{s}$, 重复时间 4s, 谱宽 4000Hz, 数据点 8K, NNE 去偶, 累加次数为 5104—12036 次。

* 1989 年 9 月 10 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

结 果 与 讨 论

1. 共聚物脂碳部分 ^{13}C -NMR 谱的归属

图 1 是共聚物脂肪碳部分的 ^{13}C -NMR 谱,从 9 个样品的谱图来看,不同聚合方法,不同转化率及不同投料比得到的丁-异戊共聚物,在烯碳和脂碳部分的化学位移均无明显差异,只是因投料比的不同各峰强度有所变化,其脂碳部分化学位移分裂成 8 个峰,峰号由低场向高场依次排列,其中 8 号峰属于异戊二烯单元的甲基碳。各峰的归属及其所代表的二元组的结构如表 1 所列^[1]。

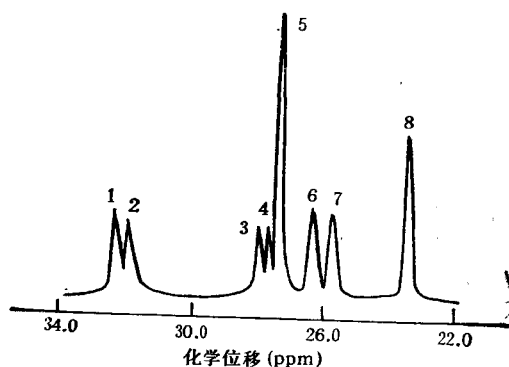


图 1 丁-异戊共聚物脂碳部分 ^{13}C -NMR 反转门控去偶放大谱

表 1 脂碳部分各峰的化学位移及归属

峰 号	化学位移 (ppm)	归 属	二元组类型
1	32.20		II
2	31.88		BI
3	27.98		IB
4	27.75		IB
5	27.40		BB
6	26.39		II
7	25.84		BI

2. 二元组浓度和共聚物组成

将图 1 中 1—7 号各峰的强度进行归一化处理, 再将代表同种二元组的峰强进行加和, 便得出共聚物中四种二元组的浓度, 在本工作中, 我们采用峰面积(放大剪纸称重求得)代表强度的计算方法, 算得各共聚物样品中二元组的浓度如下:

表 2 共聚物中二元组的浓度 (mol 分数)

样品编号	BB	BI	IB	II
82	0.058	0.175	0.161	0.606
84	0.362	0.173	0.235	0.230
86	0.580	0.147	0.183	0.090
102	0.056	0.142	0.157	0.644
104	0.270	0.193	0.302	0.235
106	0.539	0.165	0.192	0.104
102'	0.071	0.113	0.186	0.630
104'	0.280	0.202	0.268	0.250
106'	0.525	0.176	0.201	0.097

由测得的二元组浓度通过下式可计算出共聚物中两种单体单元的浓度 (mol 分数):

$$[\text{B}] = [\text{BB}] + \frac{1}{2}[\text{BI}] + \frac{1}{2}[\text{IB}] \quad (1)$$

$$[\text{I}] = [\text{II}] + \frac{1}{2}[\text{BI}] + \frac{1}{2}[\text{IB}] = 1 - [\text{B}] \quad (2)$$

表 3 列出了共聚物中丁二烯链节含量与单体配料比的关系。

表 3 共聚物中丁二烯链节含量与单体配料比的关系

样品编号	聚合方法	单体转化率(%)	单体配料比 F_B	共聚物组成 F_B
82	本体聚合	48.0	0.200	0.226
84		3.5	0.500	0.566
86		4.6	0.700	0.745
102	溶液聚合	5.0	0.200	0.206
104		8.5	0.500	0.517
106		13.0	0.700	0.717
102'	溶液聚合	16.0	0.200	0.220
104'		59.0	0.500	0.515
106'		54.0	0.700	0.714

从表 3 可以看出, 在不同聚合方法和不同转化率下, 丁二烯链节在共聚物中的浓度都略大于它在单体原料中的浓度, 由此推断在我们所讨论的转化率范围内, 两种单体中丁二烯更容易聚合。

3. 竞聚率的计算

本工作采用 TüDO'S 等人所修正的公式进行竞聚率的计算^[4]。由共聚物组成计算 TüDO'S 公式中各参数,计算结果列于表 4。

表 4 TüDO'S 法求竞聚率的各参数

No.	x	y	W(%)	ξ_2	ξ_1	Z	F	α	G	ξ	η
82	0.2500	0.2925	48.0	0.4669	0.5463	1.2564	0.1853	0.5845	-0.5631	0.2407	-0.7315
84	1.0000	1.3023	3.5	0.0309	0.0402	1.3072	0.7620	0.5845	0.2310	0.5659	0.1716
86	2.3333	2.9262	4.6	0.0395	0.0495	1.2597	1.8440	0.5845	1.5291	0.7593	0.6296
102	0.2500	0.2594	5.0	0.0497	0.0516	1.0393	0.2402	0.7135	-0.7126	0.2519	-0.7473
104	1.0000	1.0717	8.5	0.0824	0.0883	1.0750	0.9274	0.7135	0.0667	0.5652	0.0407
106	2.3333	2.5386	13.0	0.1230	0.1338	1.0994	2.1195	0.7135	1.4059	0.7481	0.4962
102'	0.2500	0.2825	16.0	0.1566	0.1770	1.1438	0.2162	0.6638	-0.6273	0.2457	-0.7129
104'	1.0000	1.0623	59.0	0.5742	0.6100	1.1029	0.8733	0.6638	0.0565	0.5681	0.0368
106'	2.3333	2.4965	54.0	0.5165	0.5526	1.1068	2.0379	0.6638	1.3521	0.7543	0.5005

表 5 TüDO'S 法求得的竞聚率

编 号	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
1 (本体聚合 82,84,86)	1.27	0.76	0.97
2 (溶液聚合 102,104,106)	1.12	0.98	1.10
3 (溶液聚合 102',104',106')	1.07	0.85	0.91

以丁二烯为单体 1, 异戊二烯为单体 2, 则 ξ 和 μ 两参数之间有下列关系式成立:

$$\eta = [r_1 + (r_2/\alpha)]\xi - r_2/\alpha \tag{3}$$

将算出的每组 η, ξ 值,以 η 对 ξ 作图(图 2),得三条直线,直线的斜率为 $r_1 + r_2/\alpha$, 截距为 $-r_2/\alpha$, 由此可求出每组两种单体在共聚合中的竞聚率 r_1 和 r_2 。表 5 列出了通过 TüDO'S 法求出的 r_1 和 r_2 值及二者的乘积。

2、3 两组同为溶液聚合反应,配料比相同,只有单体转化率不同,在 TüDO'S 法的处理中已扣除了转化率的影响因素,因而求得两个 r_1 和 r_2 值很接近,所以表 5 中所列的竞聚率能够反映聚合的真实情况。从 r_1 和 r_2 以及二者的乘积接近于 1,可以推测丁-异戊共聚得到的是无规共聚物。在本体聚合中,较大的体系粘度对异戊二烯单体向活性中心扩散的阻碍作用比对丁二烯单体的更大,所以使得 r_1 和 r_2 的差距比溶液聚合中

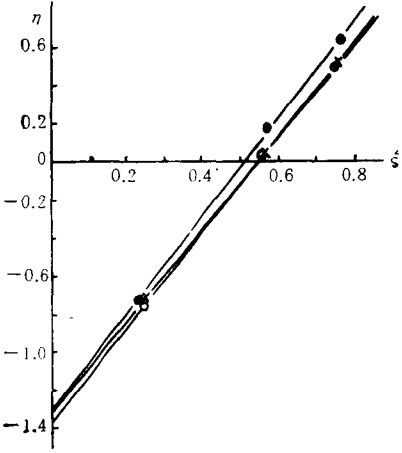


图 2 η 对 ξ 作图求竞聚率

—●— 82,84,86; —○— 102,104,106;
—×— 102',104',106'.

的大。无论是在本体聚合还是在溶液聚合中, r_1 都大于 1, 说明丁二烯容易与自身单体聚合, 而 r_2 小于 1, 说明异戊二烯单体容易与丁二烯共聚, 因而两种单体只要不是 100% 转化, 共聚物组成中丁二烯链节的比例就会大于单体原料中丁二烯的比例, 这已从表 3 所列的数据中得到了证实。

4. 共聚物的序列长度和序列分布

在聚合物分析中, 经常用来检验分布的是 Bernoullian 统计模型和一级 Markov 统计模型, 因此, 我们用这两种统计模型来检验丁-异戊共聚物的序列分布。

Bernoullian 统计模型, 也称零级 Markov 统计模型, 假定链增长反应只决定于单体的结构, 与活性中心的末端链节无关, 若以 P_B 代表丁二烯单体的反应几率, 用 P_I 代表异戊二烯单体的反应几率, 则 $P_B + P_I = 1$, 对于符合 Bernoullian 分布的共聚物二元组浓度符合下列关系式^[9]:

$$[\text{BB}] = P_B^2 \quad (4)$$

$$[\text{II}] = P_I^2 \quad (5)$$

$$[\text{BI}] + [\text{IB}] = 2P_BP_I \quad (6)$$

其数均序列长度为:

$$\bar{n}_B = \frac{1}{1 - P_B} \quad (7)$$

$$\bar{n}_I = \frac{1}{P_B} \quad (8)$$

一级 Markov 统计模型, 假定链增长反应由单体的结构和活性中心末端的结构共同决定, 假定末端是丁二烯链节的活性中心与异戊二烯单体的反应几率是 P_{BI} , 末端是异戊二烯链节的活性中心与丁二烯单体的反应几率是 P_{IB} , 则符合一级 Markov 统计模型的共聚物二元组浓度有下列关系式成立^[9]:

$$[\text{BB}] = P_{IB}(1 - P_{BI})/(P_{BI} + P_{IB}) \quad (9)$$

$$[\text{BI}] + [\text{IB}] = 2P_{IB}P_{BI}/(P_{BI} + P_{IB}) \quad (10)$$

$$[\text{II}] = P_{BI}(1 - P_{IB})/(P_{BI} + P_{IB}) \quad (11)$$

$$\bar{n}_B = \frac{1}{P_{BI}} \quad (12)$$

$$\bar{n}_I = \frac{1}{P_{IB}} \quad (13)$$

表 6 列出了二元组浓度 $[\text{BB}]$ 的实测值和按这两种统计模型的计算值, 表中列出的数均序列长度是由二元组浓度的实测值通过下列公式计算求得的:

$$\bar{n}_B = (2[\text{BB}] + [\text{BI}] + [\text{IB}])/([\text{BI}] + [\text{IB}])$$

$$\bar{n}_I = (2[\text{II}] + [\text{BI}] + [\text{IB}])/([\text{BI}] + [\text{IB}])$$

由表 6 中数据可知, 按 Bernoullian 统计模型计算的结果, $[\text{BB}]$ 值除个别数据与实测值吻合外, 多数值仍有差距, 而用一级 Markov 模型算得的 $[\text{BB}]$ 值, 与实测值十分吻合。再以 102 号样品为例, 将用两种统计模型算出的共聚物中三种二元组的浓度和数均序列长度与实测值的比较列于表 7。

表 6 数均序列长度和按两种统计模型算出的 [BB] 浓度与实测值的比较

样品 编号	实 测 值			计 算 值			
	$\bar{n}_B$	$\bar{n}_I$	[BB]	Bernoullian 模型	一级 Markov 模型		
				[BB]	P_{BI}	P_{IB}	[BB]
82	1.3	4.6	0.058	0.051	0.742	0.217	0.058
84	2.8	2.1	0.362	0.320	0.361	0.470	0.362
86	4.5	1.5	0.580	0.555	0.221	0.647	0.581
102	1.4	5.3	0.056	0.042	0.727	0.189	0.056
104	2.1	1.9	0.270	0.268	0.478	0.513	0.270
106	4.0	1.6	0.539	0.515	0.249	0.632	0.539
102'	1.5	5.2	0.071	0.049	0.680	0.192	0.071
104'	2.2	2.1	0.280	0.265	0.456	0.484	0.280
106'	3.8	1.5	0.525	0.510	0.264	0.660	0.526

表 7 按两种统计模型算得的二元组浓度和数均序列长度与实测值的比较

	实测值	计 算 值	
		Bernoullian 模型 $P_I = 0.794, P_B = 0.206$	一级 Markov 模型 $P_{IB} = 0.189, P_{BI} = 0.727$
[BB]	0.056	0.042	0.056
[BI]	0.300	0.328	0.300
[II]	0.644	0.630	0.644
$\bar{n}_B$	1.4	1.3	1.4
$\bar{n}_I$	5.3	4.9	5.3

表 6 和表 7 的数据都说明,共聚物的序列分布服从一级 Markov 统计模型。在一级 Markov 统计模型的假设中,不仅考虑了单体的种类,也考虑了活性链末端链节的结构,这显然要比 Bernoullian 统计模型中只考虑单体的结构更接近于共聚合的实际情况,所以一级 Markov 模型能很好地描述了二烯和异戊二烯共聚物的序列分布。数均序列长度的值也证明得到的是无规共聚物。

参 考 文 献

- [1] 谢德民、孝延文,高分子通讯,1982,3,202.
- [2] 郭春玲、龚志、王佛松,合成橡胶工业,1990,6(13).
- [3] 中国科学院长春应用化学研究所四室,“稀土催化合成橡胶文集”,科学出版社,1980年,161页.
- [4] TüDO'S, F., KELEN, T., FÖLDES-BEREZSNICH, T., and TURCSANYI, B., *J. Macromol. Sci-Chem.*, 1976, A10(8), 1513.
- [5] Randall, J. C., "Polymer Sequence Determination Carbon-13 NMR Method", Academic Press, New York, 1977.

STUDY OF THE MONOMER REACTIVITY RATIOS AND THE SEQUENCE DISTRIBUTION IN BUTADIENE-ISOPRENE COPOLYMERS BY ^{13}C -NMR SPECTROMETRY

GUO Chunling, ZHOU Zinan and GONG Zhi

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

Butadiene and isoprene copolymers are prepared with $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ catalytic system in bulk and solution polymerization. The sequence structures of the copolymers are determined by ^{13}C -NMR spectrometry. The dyad distribution, composition and number-average sequence length of these copolymers are calculated on the basis of assignment of ^{13}C -NMR spectra. Meanwhile, the monomer reactivity ratios are obtained by using TUDOS' method which is proper to various copolymerization systems even at high conversions. The results of calculations are discussed. It is known that the sequence distribution of monomer units in all copolymers follows first-order Markov statistical model.

Key words Copolymerization of butadiene-isoprene, Sequence distribution, Monomer reactivity ratio, ^{13}C -NMR.