

·研究简报·

环化顺1,4丁二烯异戊二烯无规共聚物的表征^{*}

杨继华 逢束芬 徐正炎 孙 涛

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 顺1,4丁二烯无规共聚物、分子内环化、环化共聚物表征

已知, 聚异戊二烯或聚丁二烯等1,3-双烯聚合物可在路易斯酸催化剂作用下按阳离子型机理进行分子内环化反应, 所得“环化橡胶”, 做为可光敏固化的新材料, 在光刻胶、光保护膜、胶粘剂等方面得到广泛应用^[1]. 文献还表明, 环化顺1,4聚双烯产物比环化其它结构的聚双烯产物具更好的使用性能^[2]. 鉴于合成高分子材料中共聚物往往较均聚物呈现更优异的性能, 本工作进行了丁二烯-异戊二烯共聚物的环化研究, 其特点是环化起始物采用两种单体链节均为高顺1,4结构的丁二烯无规共聚物, 反应后得到的是两种单体链节都能参与成环的新型环化产物. 本文将主要报道以红外、核磁、裂解色谱等手段对产物表征的初步结果, 有关合成的细节将另文发表.

本工作首先利用稀土催化剂可合成高顺1,4丁二烯共聚物的特性^[3], 以环烷酸铈-一氯二乙基铝-氯化二异丁基铝体系进行丁二烯与异戊二烯的溶液共聚, 制得特性粘度 $[\eta]$ 及丁/戊组成比可调变的两种单体链节均为高顺1,4结构的丁二烯无规共聚物, 继而以它们为起始物, 按类似文献^[4]所述环化顺1,4聚丁二烯的方法(一氯二乙基铝-苄基氯体系, 于120℃二甲苯溶液中)进行反应制得相应的环化产物, 收率一般 $>90\%$.

在30℃甲苯溶液中测定共聚物及环化产物的 $[\eta]$. 以CS₂溶液涂膜法在Perkin-Elmer 599B型IR光谱仪测定样品的红外光谱, 按文献^[5]方法计算共聚物及环化产物中未环化部分的丁/戊组成比及各链节的微观结构. 在JEOL-EX-100型核磁谱仪记录样品的¹H-NMR谱(CDCl₃为溶剂, TMS为内标), 根据共聚物环化前后不饱和基团的质子峰面积与饱和烃质子峰面积的比值变化估算产物的环化程度. 以CDS Pyroprobe 190型裂解器及SP-2305型气相色谱仪测定样品的裂解色谱, 裂解温度700℃, 裂解时间5秒, 使用 $\varnothing 4\text{mm} \times 3\text{m}$ 不锈钢色谱柱, 填充20%SE-30固定相.

表1列出所合成的几种不同 $[\eta]$ 及丁/戊组成比的共聚物(BI)及相应的环化产物(CBI)的结构和性能比较. 环化产物的外观从母胶的粘弹体或弹性体(视 $[\eta]$ 大小而异), 随环化程度的增大有规律地呈下列状态: 粘弹体 \rightarrow 弹性体 \rightarrow 硬塑体 \rightarrow 脆性体. 其特性粘度较母胶有较大幅度降低, 且与环化度呈相应关系. 产物基本不含凝胶; 在有机溶剂中的溶解度也大为增加, 表明无分子间交联发生. 已初步发现这些产物具良好的成膜性及很强的

* 1992年7月25日收到; 国家自然科学基金资助项目

胶粘性.

Tab. 1 Comparison between BI and corresponding CBI

Sample No.	Composition ^(a) (uncyclized) B/I(Mole%)	Microstructure (%) ^(a)			[η] ^(b) (dl/g)	Gel (%)	Appearance	Degree of cyclization ^(c) (%)
		PB		PI				
		cis-1,4	1,2	trans-1,4				
(BI-2)	(80.3/19.7)	98.0	1.0	1.0	(99.3 0.7)	(2.32)		(elastomer)
CBI-2	83.3/16.7	96.7	0.6	2.7	99.0 1.0	1.00	0.4	viscoelastomer
(BI-4)	(83.7/16.3)	(89.2	0.8	10.0)	(99.3 0.7)	(0.94)		(viscoelastomer)
CBI-4	89.7/10.3	88.7	0.8	10.5	99.3 0.7	0.51	1.4	viscoelastomer
(BI-7)	(81.3/18.7)	(91.9	1.1	7.0)	(98.8 1.2)	(1.55)		(elastomer)
CBI-7	>90/10	89.3	0.4	10.3	— —	0.31	0.6	hard plastics
(BI-5)	(44.9/55.1)	(89.0	1.4	9.6)	(96.3 3.7)	(0.90)		(viscoelastomer)
CBI-5	46.5/53.5	83.7	1.3	15.0	96.3 3.7	0.41	0.8	viscoelastomer
(BI-1)	(44.7/55.3)	(97.2	0.7	2.1)	(97.8 2.2)	(2.10)		(elastomer)
CBI-1	54.4/45.6	94.6	0.8	4.6	97.6 2.4	0.38	1.1	elastomer
(BI-8)	(46.2/53.8)	(95.4	0.9	3.7)	(97.6 2.4)	(1.41)		(elastomer)
CBI-8	70.2/29.8	90.3	0.6	9.1	95.7 4.3	0.33	0.9	hard plastics
(BI-3)	(13.5/86.5)	(96.0	0.0	4.0)	(97.0 3.0)	(2.49)		(elastomer)
CBI-3	20.9/79.1	94.4	0.0	5.6	95.3 4.7	0.67	0.3	viscoelastomer
(BI-9)	(12.5/87.5)	(95.8	0.0	4.2)	(97.0 3.0)	(1.60)		(elastomer)
CBI-9	21.3/78.7	92.5	0.0	7.5	95.4 4.6	0.30	0.4	elastomer
(BI-6)	(8.5/91.5)	(93.8	0.0	6.2)	(97.0 3.0)	(1.31)		(viscoelastomer)
CBI-6	— —	— —	— —	— —	97.0 3.0	0.12	1.6	crisp

(a) Via IR; (b) In toluene at 30°C; (c) Via ¹H-NMR

从表1由红外测得的数据可见,与共聚物母胶相比,环化产物中未环化链节的异戊二烯比例明显降低,丁二烯比例增加;同时其中丁二烯链节的顺1,4结构含量降低,反1,4含量增加(因聚异戊二烯的840cm⁻¹谱峰代表总1,4结构链节,故红外测试不易给出有关异戊二烯顺、反1,4链节变化的信息).前一现象暗示异戊二烯链节可能较丁二烯链节更多地参与了环化;后一现象则说明在环化过程中可能有双烯链节的顺、反异构化过程发生^[1].

由于可归属于丁二烯链节成环后生成的环化三取代双键的815cm⁻¹特征峰^[4],恰为聚异戊二烯的840cm⁻¹所掩盖,故从一般环化产物的红外谱图(图1a)难以得到有关环化过程的更多信息.但所示CBI-7样品因母胶的异戊二烯含量低,环化度又较高,从其谱图(图1b)明显看出840cm⁻¹峰几近消失,从而显出很强的815cm⁻¹谱峰,这可做为在本反应中丁二烯链节参与环化的很好证据.

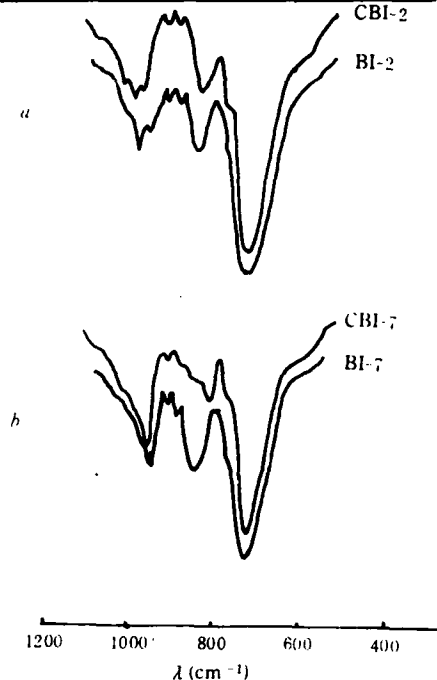


Fig. 1 IR spectrum of BI and CBI
Condition of samples; See Table 1

环化丁戊共聚胶的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图表明(图2),除了未环化的丁二烯、异戊二烯链节的位移以外(如5.39、5.15 ppm分别为线性聚丁二烯和聚异戊二烯不饱和双键上的质子位移;2.08及2.03 ppm分别为两种链节的亚甲基上的质子位移;1.69 ppm为异戊二烯甲基上的质子峰),还在0.94 ppm出现一特征峰,据信这是参与成环的异戊二烯链节上的甲基的质子位移^[1],这也是共聚物中异戊二烯链节参与环化的直接标志;同时在1.3—1.5 ppm附近出现一宽信号谱带,它归属于两种单体链节成环后的亚甲基上的不等价而又相近的质子位移.随环化程度增大,这两峰强度增大,相应的不饱和链节峰强度减少.

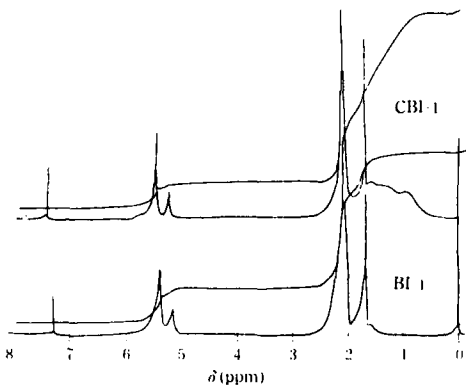


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of $^1\text{H BI}$ and CBI
Condition of samples: See Table 1

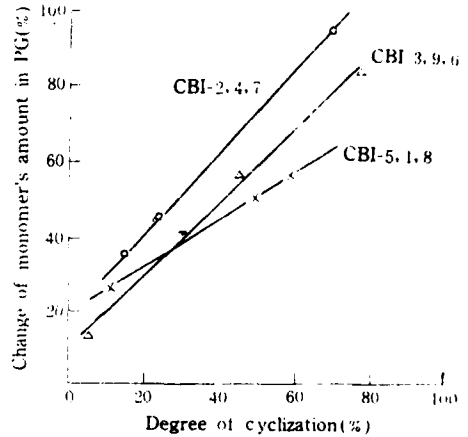


Fig. 3 Relation between change of monomer's amount in PGC and cyclization degree
Condition of samples: See Table 1

对共聚胶及其环化产物的裂解色谱研究表明,二者裂解生成的产物组成基本一致(主要有低碳烃、丁二烯、异戊二烯、丁二烯二聚体、异戊二烯二聚体及丁戊杂二聚体等),但产物分布明显不同.环化产物同母胶相比,除低碳烃量增加外,其它各主要产物量均下降,且随环化程度增加,变化量增大.据研究这是由于二者结构上的差别所决定的,故可用共聚物环化前后裂解生成的单体量的变化率(两种单体量变化率的加合)半定量地表征环化程度,图3表明相似组成的产物的二者(单体变化率与环化度)呈很好直线关系.环化产物裂解后两种单体量均有变化,表明共聚物中两种单体链节均参与了环化;但多数情况下异戊二烯变化率大于丁二烯变化率,则表明异戊二烯链节参与环化程度高于丁二烯链节,这与前述结果是一致的.

参 考 文 献

- [1] 藤田善行,日本合成橡胶会志,1980,53(7),393
- [2] Y. Harita, M. Ichikawa, K. Harada, T. Tsunoda, *Polym. Eng. Sci.*, 1977,17(6),372
- [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,北京,1980年
- [4] A. Priola, M. Bruzzone, F. Mistrali, S. Cesca, *Angew Makromol. Chem.*, 1980,88,1,21
- [5] 谢德民、孝廷文,合成橡胶工业,1982,5(4),299

CHARACTERIZATION OF CYCLIZED CIS-1,4 RANDOM COPOLYMER OF BUTADIENE AND ISOPRENE

YANG Jihua, PANG Shufen, XU Zhengyan, SUN Tao

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post Code: 130022)

ABSTRACT

The cis-1,4 random copolymers of butadiene and isoprene obtained by using a rare earth catalyst are cyclized in the presence of $\text{AlEt}_2\text{Cl-PhCH}_2\text{Cl}$ system. The cyclized products are characterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and pyrolysis gas chromatography. It was proved that the both units of butadiene and isoprene also take part in the cyclization, but the degree of cyclization of isoprene unit is more than that of butadiene unit.

Key words cis-1,4 Random copolymer of butadiene and isoprene, Intramolecular cyclization, Characterization of cyclized products