

利用 ^1H -核磁共振谱计算环化丁苯橡胶的环化度和溶剂参与量

王朝阳¹, 黄学品¹, 杨继华²

(1. 华南理工大学 材料研究所, 广东 广州 510641; 2. 中国科学院 长春应用化学研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 对环化丁苯橡胶的 ^1H -核磁共振谱进行了归属分析, 并推导出计算环化度和溶剂参与量的公式。设环化丁苯橡胶的 ^1H -核磁共振谱图中化学位移为 7.0, 5.4, 4.9 和 3.0~0 处的峰强度分别为 A , B , C 和 D , 则环化丁苯橡胶中丁二烯总物质的量(X)= $(B+C+D-2A)/7.1$, 未环化的丁二烯物质的量(Y)= $B/2+C/4$, 参与反应的二甲苯物质的量(Z)= $(17.5A-B-C-D)/46.5$, 环化度(P)= $1-Y/X$, 溶剂参与量(W)= $91.6Z/X$ 。

关键词: 环化丁苯橡胶; ^1H -核磁共振; 环化度; 溶剂参与量

中图分类号: T Q333.99 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)05-0263-04

聚异戊二烯或聚丁二烯等 1,3-二烯聚合物可在路易斯酸催化剂作用下按阳离子机理进行分子内环化反应, 所得环化橡胶在光刻胶、保护膜、胶粘剂等方面得到广泛应用^[1]。70 年代, 日本人发现^[2], 在较强的卤代烃-卤代烷基铝为催化体系下可环化聚丁二烯, 环化聚丁二烯具有比环化聚异戊二烯更好的使用性能。不同二烯类聚合物环化反应能力及产物性质各不相同, 同时, 合成高分子材料中共聚物往往呈现均聚物所不具备的特殊性能。

SBR 是以丁二烯为主体与苯乙烯的共聚橡胶, 预期在合适的催化剂及环化条件下能导致其中的丁二烯链节环化, 从而生成一类新的环化产物。最近, 中国科学院长春应用化学研究所着手采用一氯二乙基铝-苄基氯体系在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下以 2%~4% 的较高质量浓度成功进行了 SBR 的环化^[3]。

环化橡胶的一个非常重要的性能指标是环化度, 无论是理论研究还是工业生产都有必要建立一套快速、准确的测定方法。有关环化聚丁二烯环化度的计算已有报道^[4], 当时认为

^1H -核磁共振谱中出现溶剂峰是产物精制不完全、残余溶剂所致。但是, 研究^[5]证明环化过程中溶剂参与了反应, 因此对环化聚丁二烯环化度的计算方法进行了改进。

本工作通过解析 SBR 的 ^1H -核磁共振谱, 得出计算环化丁苯橡胶环化度和溶剂参与量的计算公式。

1 实验

1.1 原料

环化丁苯橡胶, 自制^[3]。

1.2 试验方法

用氯仿溶解环化丁苯橡胶, 甲醇沉淀, 真空干燥。采用 VARIAN UNITY 400 MHz-核磁共振谱仪进行测试, 氘代氯仿为溶剂, 四甲基硅烷为内标。

2 结果与讨论

2.1 谱图分析

SBR 及其环化物的 ^1H -核磁共振谱见图 1。

从图 1 可以看出, 环化物的 ^1H -核磁共振谱出现了二甲苯的芳氢峰, 进一步证实 SBR 环化过程中溶剂二甲苯参与了反应。

比较 SBR 及其环化物的 ^1H -核磁共振谱可以看到, 由于二甲苯参与反应, 二甲苯的芳氢峰

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29574179)

作者简介: 王朝阳(1972-) 男, 湖南双峰县人, 华南理工大学博士研究生, 主要从事光刻胶和水溶性聚合物的研究。

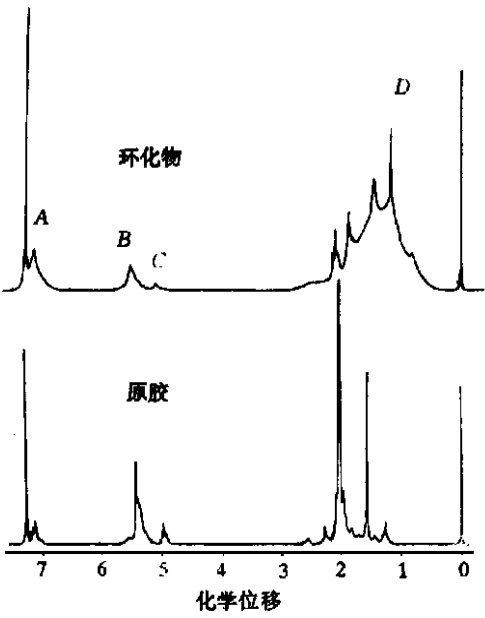


图1 SBR及其环化物的¹H-核磁共振谱

同苯乙烯单元的芳氢峰重叠, 导致环化物在化学位移为 7.0 处的峰变宽。同时丁二烯单元发生环化, 表征其双键结构在化学位移为 5.4 和 4.95 处的峰变弱。由于环化反应生成了数目不等的饱和熔凝六元环, 其上的氢原子因化学环境相似但不等价, 使其核磁共振化学位移难以区分而出现连续分布, 因此环化物在化学位移为 1.0~3.0 处的峰形变宽, 出现大包峰。

SBR 及其环化物各¹H-核磁共振谱的各峰归属情况见表 1。

表1 SBR 及其环化物¹H-核磁共振谱的归属

化学位移	峰的归属
原胶	
7.26	残余溶剂氯仿
7.0~7.2	苯乙烯的芳氢
5.05~5.65	线性链 1,4 单元烯氢, 1,2 单元双键叔氢
4.95	1,2 单元双键仲氢
1.2~2.8	线性链 1,4 单元饱和氢, 1,2 单元饱和氢, 苯乙烯饱和氢
环化物	
7.26	残余溶剂氯仿
6.7~7.2(A)	苯乙烯的芳氢, 参与反应的二甲苯芳氢
5.05~5.8(B)	线性链 1,4 单元烯氢, 1,2 单元双键叔氢
4.95(C)	1,2 单元双键仲氢
0~3.0(D)	线性链 1,4 单元饱和氢, 1,2 单元饱和氢, 苯乙烯饱和氢, 环结构饱和氢, 参与反应的二甲苯饱和氢

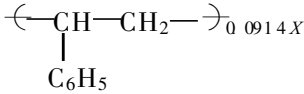
2.2 环化度和溶剂参与量计算公式推导

环化丁苯橡胶的环化度和溶剂参与量的计算公式与环化聚丁二烯的大为不同, 主要是聚苯乙烯链段中的苯环上的质子峰同参与反应的溶剂的苯环上的质子峰重叠, 成为一个宽峰, 难以区分的缘故。

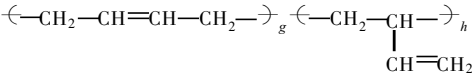
从 SBR 的¹H-核共振谱可以知道, 其苯乙烯链节和丁二烯链节的摩尔比为 0.0914, 而聚合物中苯乙烯链节不会被环化, 也就是说聚合物中苯环上的氢摩尔分数(不计参与反应的二甲苯)不随环化而改变, 因此聚合物中其它氢与苯环上氢的摩尔比为 17.5。

设环化丁苯橡胶中丁二烯总物质的量为 X, 未环化的丁二烯物质的量为 Y, 参与反应的二甲苯物质的量为 Z, 则环化丁苯橡胶聚合物链包含如下 3 种结构:

(1) 聚苯乙烯链段

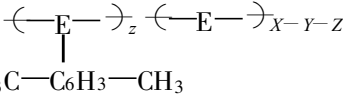


(2) 未环化的聚丁二烯链段



其中: $g + h = Y$

(3) 环化的聚丁二烯链段



(二甲苯)

其中 E 表示复杂的饱和熔凝六元环环化结构。

设化学位移在 7.0, 5.4, 4.9 和 3.0~0 处的峰强度分别为 A, B, C 和 D, 则:

$$\begin{aligned} A &= 0.0914X \times 5 + 3Z \\ B + C + D &= 0.0914X \times 5 \times 17.5 + 6Z \\ Y &= C/2 + (B - C/2)/2 \end{aligned}$$

整理得:

$$\begin{aligned} X &= (B + C + D - 2A)/7.1 \\ Y &= B/2 + C/4 \\ Z &= (17.5A - B - C - D)/46.5 \end{aligned}$$

不饱和度(Q) = Y/X

环化度(P) = $1 - Q = 1 - Y/X$

溶剂参与量 (W) 用每 100 个链节中二甲苯数目表示。

$$W = Z / (X + 0.0914X) \times 100 = 91.6Z / X$$

2.3 应用
利用上述方法计算环化丁苯橡胶的环化度及溶剂参与量, 结果列于表 2。

表 2 SBR 及其环化物的环化度及溶剂参与量

试验编号	A	B	C	D	Q/%	P/%	W
K-0(原胶)	0.94	3.84	0.55	12.06	100	0	0
K-10	2.33	6.95	1.08	27.86	85.0	15.0	2.3
K-20	5.67	10.08	1.54	66.42	57.8	42.2	4.5
K-24	3.60	1.91	0.31	43.14	19.2	80.8	6.5
K-9	17.85	1.40	0	190.86	3.2	96.8	10.7

从表 2 可以看出, 随着环化产物环化度的增大, 参与反应的溶剂二甲苯数目也逐渐增大。这是由于加剧环化反应的条件同样能加剧溶剂的链转移反应的缘故。

环化产物的特性粘度 ($[\eta]$) 与环化度 (P) 呈线性关系 (见图 2), 因此可以用产物的 $[\eta]$ 表征它的 P 。

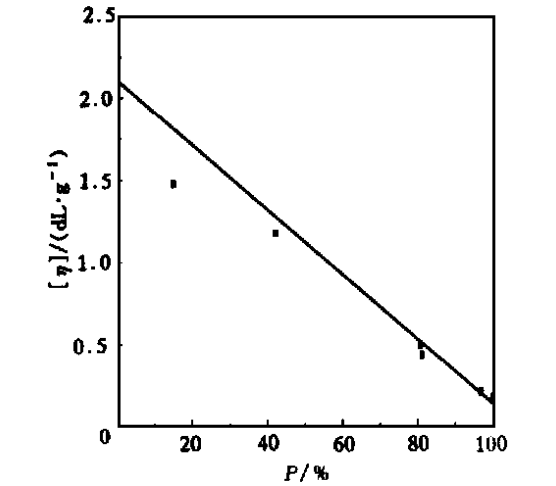


图 2 环化丁苯橡胶 $[\eta]$ - P 的关系曲线

3 结论

(1) 设环化丁苯橡胶的¹H-核磁共振谱图中

化学位移为 7.0, 5.4, 4.9 和 3.0 ~ 0 处的峰强度分别为 A, B, C 和 D , 则环化丁苯橡胶中丁二烯总物质的量 $X = (B + C + D - 2A) / 7.1$, 未环化的丁二烯物质的量 $Y = B / 2 + C / 4$, 参与反应的二甲苯物质的量 $Z = (17.5A - B - C - D) / 46.5$, 环化度 $P = 1 - Y / X$, 每 100 个链节中参与反应的二甲苯数目 $W = 91.6Z / X$ 。

(2) 环化产物的 $[\eta]$ 与 P 呈线性关系, 可以用 $[\eta]$ 表征环化物的 P 。

参考文献:

[1] 榛田善行. 环化のごム[J]. 日本ゴム協会志, 1980. 53 (7): 393.

[2] Hanita Y, Ichikawa M, Harada K, et al New photoresists of the cyclized butadiene polymers[J]. Polym. Eng. and Sci., 1977, 17 (6): 372.

[3] 杨继华 王朝阳, 逢束芬, 等. 环化丁苯橡胶的制备方法 [H]. 中国专利. CN 98116977. 5. 1998-11-12.

[4] 周子南, 杨继华, 张建国, 等. 环化聚丁二烯链结构的 NMR 的研究[J]. 高分子学报, 1996(5): 565.

[5] 杨继华, 逢束芬, 徐正炎, 等. 顺-1, 4-聚丁二烯在不同溶剂中的环化反应及其机理的研究[A]. 全国高分子年会预印集[C]. 广州, 1996. 581.

收稿日期: 1999-11-17

Calculation of cyclization degree and incorporated solvent content of cyclized SBR by ¹H-NMR

WANG Chao-yang¹, HUANG Xue-pin¹, YANG Ji-hua²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641; 2. Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022)

Abstract: ¹H-NMR spectra of cyclized SBR was analysed and the equations to calculate the cycliza-

tion degree and the incorporated solvent content by $^1\text{H-NMR}$ method were derived. The total butadiene content in cyclized SBR (x) = $(B + C + D - 2A)/7.1$, the uncyclized butadiene content (Y) = $B/2 + C/4$, the incorporated dimethyl benzene content (Z) = $(17.5A - B - C - D)/46.5$, the cyclization degree (P) = $1 - Y/X$ and the incorporated solvent content (W) = $91.6Z/X$, if the peak densities at the 7.0, 5.4, 4.9 and 3.0 ~ 0 chemical shifts in $^1\text{H-NMR}$ spectra of cyclized SBR were A , B , C and D respectively.

Keywords: cyclized SBR; $^1\text{H-NMR}$; cyclization degree; incorporated solvent content

润滑油改性用乙丙共聚物开发成功

中图分类号: TQ333.4 文献标识码: D

由吉化有机合成厂和吉化研究院共同承担的润滑油改性用乙丙共聚物(J-0050)研制项目于2000年1月25日通过吉化公司组织的专家验收。

乙丙共聚物作为润滑油粘度指数改进剂因具有良好综合性能而得到广泛应用,其突出的特点是热稳定性好、稠化能力强,在柴油机中积炭少、剪切稳定性好,尤其适于作柴油机气缸润滑油的粘度指数改进剂。吉化公司有机合成厂引进日本三井油化的2万 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ 的EPDM装置虽有24个牌号,但其产品均不适用于润滑油改性,国内润滑油改性用乙丙共聚物全部依赖进口。润滑油改性用乙丙共聚物(J-0050)的开发成功填补了国内空白,其产品在吉化2万 $\text{t}\cdot\text{a}^{-1}$ EPR装置上实现了工业化,已有2000余吨产品投放市场,产品质量全部合格。产品经权威部门的台架试验,各项性能达到国外同类产品水平,与美国EXXON 8921产品相当,且在价格上具有优势,可望替代进口产品改变国内润滑油长期依赖进口的状态,同时可拓宽国产EPR的应用领域。

(吉化研究院《弹性体》编辑部 韩秀山供稿)

国内外简讯 6 则

△获标准产品公司股东批准后,库珀轮胎公司完成了对标准产品公司的兼并。购买标准产品公司使库珀花费7.574亿美元,其中5.844亿美元为现金支付和股票,1.73亿美元

为偿还债务。此举使库珀成为北美最大的汽车车体密封材料生产商,而且扩大了公司在全球的影响。

RPN, 1999-11-01, P3

△美国Kardoes橡胶公司一名临时工在操纵一台四辊压延机时发生工伤,右臂受到严重损伤。事故原因是压延机安装时取掉了“保险电缆”。该临时工经诉讼获得115万美元赔偿。

RPN, 1999-11-01, P5

△全球主要NBR生产厂家的年生产能力为:瑞翁10.4万t,拜耳9万t,Paracril 4万t。

ERJ, 181[10], 9(1999)

△Mearthane制品公司可提供Durethane C导电聚氨酯制作的片材、棒材和管材。Durethane C可作原配件使用,也可用作坯料供进一步加工,其配方可按用户要求设计调整,以适应广泛的导电性和硬度要求。

RPN, 1999-11-01, P11

△奔驰材料试验仪器公司开发了一种快速、准确测量和记录胶料密度的机器,该机采用Windows 95软件运行,可记录不同组试验数据并对其进行比较。该机指导价为每台5000美元。

ERJ, 181[10], 12(1999)

△瑞典Trelleborg公司寻求进行重大兼并活动,以成为世界上最大的汽车橡胶配件生产商之一。该公司已为兼并筹集到18亿美元,以达到年产值约10亿美元的规模。

ERJ, 181[12], 2(1999)