

高分辨 $^1\text{H-NMR}$ 研究溶聚丁苯橡胶链化学结构

王 嵩^a, 罗筱烈^a, 马德柱^{a*}, 黄毅萍^b

(a. 中国科学技术大学高分子系, 合肥 230026; b. 安徽大学化学化工学院, 合肥 230039)

摘 要: 用高分辨 $^1\text{H-NMR}$ 研究了不同溶聚丁苯橡胶链化学结构的特征, 并对其中的化学组成特别是丁二烯异构体含量进行了定量计算. 揭示了轮胎工业中公认性能优良的拜尔溶聚丁苯橡胶具有较高的 *cis*-1,4 丁二烯异构体含量, 而 *trans*-1,4 丁二烯异构体含量较低, 1,2add 丁二烯异构体含量和苯乙烯含量比较适中, 而且丁二烯异构体具有一定的序列有序性. 正是这些结构因素, 决定了拜尔溶聚丁苯橡胶能够对绿色轮胎低生热、抗湿滑和耐磨性能起到了最佳平衡作用.

关键词: 溶聚丁苯; 链化学结构; 核磁共振

中图分类号: O631.1⁺2 文献标识码: A

Study on Solution-SBR Chain Chemical Structure with High-resolution $^1\text{H-NMR}$

Wang Song^a, Luo Xiaolie^a, Ma Dezhu^{a*}, Huang Yiping^b

(a. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Chemical Engineering College, Anhui University, Hefei 230026)

Abstract With a high-resolution $^1\text{H-NMR}$ the features of solution-SBRs chain structures have being analyzed and made quantitative calculations of the chemical composites, in particular, the contents of butadiene isomers have being made. It is reveal that the Bayer solution-SBR, whose performance is highly recognized in the tire industry, has a high content of *cis*-1,4 butadiene isomers, a low content of *trans*-1,4 butadiene isomers, and a medium contents of 1,2add butadiene isomers and styrene units, as well as that the butadiene isomers display orderly characteristics in the sequence. The above structural features determine that Bayer solution-SBR can play good role in the balance of the low heat building up, anti wet skip and antiwear properties of green tire.

Keywords Solution-SBR, Chain structure, $^1\text{H-NMR}$

1 引 言

生产绿色轮胎已经成为国内外轮胎工业最重要的发展趋势^[1-10]. 所谓绿色轮胎就是低生热、低滚动阻力、抗湿滑性以及耐磨性能都好, 能耗低, 对环境友好的轮胎. 对于绿色轮胎, 最关键的是实现碳黑均匀分散和均匀硫化. 为实现这一点, 首先就要求轮胎橡胶复合体系必须具备很好的混容性.

由于乳聚丁苯橡胶与天然橡胶混容性不好^[11]. 乳聚丁苯橡胶虽具有良好的耐磨性和抗湿滑性优点, 但不利于降低滚动阻力和降低生热. 而溶聚丁苯橡胶在改善轮胎耐磨和抗湿滑性的同时, 保证了低滚动阻力和低生热. 又因为溶聚丁苯橡胶与天然橡胶的混容性好, 所以, 揭示、认识和研究溶聚丁苯橡胶和天然橡胶混容性就成为十分重要的研究课题.

本工作用高分辨核磁共振方法研究了溶聚丁苯

橡胶的链化学结构并与乳聚丁苯橡胶进行了对比, 分析它们的链化学结构差别, 为认识溶聚丁苯橡胶与天然橡胶混容性好提供了依据, 为调节溶聚丁苯橡胶链化学结构提供了依据。

2 实验

2.1 实验原料

乳聚丁苯橡胶 (ESBR) 和溶聚丁苯橡胶 (SSBR (Y)) 均是燕山石化合成橡胶厂生产, 进口溶聚丁苯橡胶 (SSBR (B)) 是德国 Bayer 化学公司的产品, 都是原始工业品。

2.2 样品制备及测试

将 ESBR、SSBR (Y)、SSBR (B) 试样分别放入索氏抽提器中, 以乙醇 : 二甲苯 (7 : 3) 混合溶剂抽提 72 h。提纯后的样品置于通风橱内, 待样品大部分溶剂挥发后, 移至 50℃ 真空干燥箱中干燥至恒重。

将三种样品各取约 10 mg 溶于氘代氯仿 (CDCl₃), 制成 4% 左右的试样。利用瑞士 Bruker 公司生产的 AVANCE AE400 型高分辨核磁共振仪进行测试, 测试温度为 300 K, 分辨率为 0.45 Hz, 扫描范围为 0~20 ppm。用氘代氯仿中残留的氢锁谱 (7.268 ppm)。

3 结果与讨论

3.1 溶聚丁苯橡胶链化学结构特征

三种典型的丁苯橡胶的 ¹H-NMR 谱见图 1。由图 1 可见, 他们的 ¹H-NMR 谱都是由三个主要区域的吸收谱带构成: 7.0 ppm 以上区域的谱带是苯乙烯芳环上质子的吸收; 4.9~5.8 ppm 的谱带反映的是丁二烯各种异构体双键质子和 1,2 加成烯烃亚甲基质子的吸收; 而化学位移 1.0~2.6 ppm 的谱带主要是聚合物脂肪链上质子的吸收。

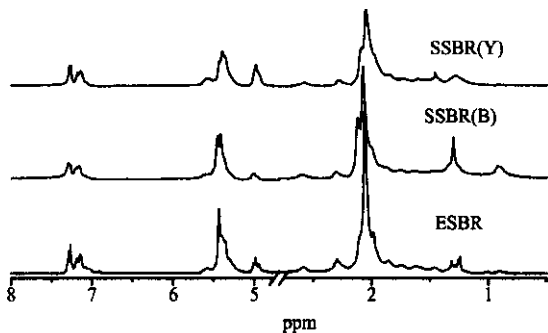


图 1 三种典型丁苯橡胶的 ¹H-NMR 谱图

Fig. 1 ¹H-NMR spectra of SBRs

丁苯橡胶中几种结构单元以及它们所含不同化学环境的氢原子示于图 2; 根据报道^[12-18]和屏蔽效应对化学位移的影响所确定的共振吸收峰归属列于表 1。

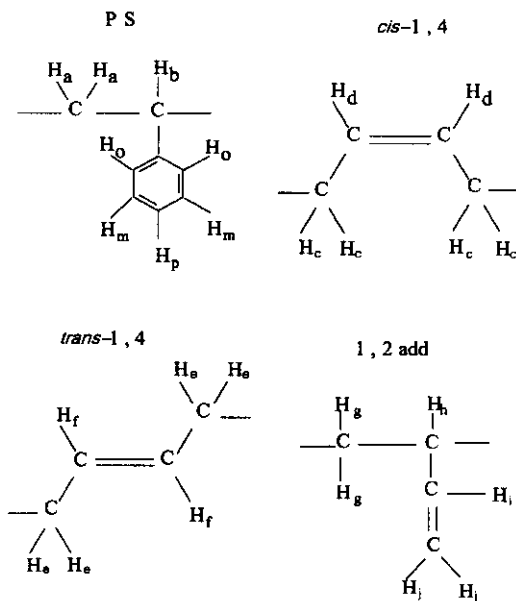


图 2 丁苯橡胶中几种结构单元以及其所含不同化学环境的氢原子

Fig. 2 The structure units of butadiene isomer and marked proton

表 1 丁苯橡胶 ¹H-NMR 谱中峰的归属

Table 1 Assignment of Resonance Bands in ¹H-NMR Spectra of SBR

Type of peak	Chemical shift /ppm	Assignment of proton
Aromatic	7.29~7.31	H _p
	7.19~7.21	H _m
	7.16	H _o
Vinyl	5.55~5.59	H _i 1,2 add
	5.45~5.41	H _f <i>trans</i> -1,4
	5.40~5.38	H _d <i>cis</i> -1,4
	4.99~4.96	H _j Vinyl methylene
	2.57~2.59	H _b
Paraffinic	2.28~2.30	H _b
	2.06~2.11	H _e Paraffinic methylene
	1.98~2.04	H _c Paraffinic methylene
	1.60~1.63	H _a Styrene methylene
	1.26~1.30	H _g Paraffinic methylene

不同丁苯胶的同样的吸收峰化学位移略有差别, 因此, 在表 1 中列出了它们吸收峰的范围 (这是由不同样品造成的)。从拜耳溶聚丁苯的质子谱可以

看出,丁二烯异构体的特征吸收峰分辨比较清楚,同时对照顺丁橡胶质子谱,(如图3所示)结合有关推导,可以明确确认,5.40、5.45和5.55 ppm的谱带分别归属于 *cis*-1,4、*trans*-1,4 和 1,2add 丁二烯结构单元双键质子的吸收.而溶聚丁苯橡胶和乳聚丁苯橡胶丁二烯异构体的吸收谱带化学位移难以这样明确确定.这一现象表明,拜尔溶聚丁苯橡胶所采用的阴离子催化体系,使聚丁二烯异构体结构单元具有某种序列有序,即无序度比较低,没有引起丁二烯异构体吸收峰复杂裂分.这一链结构特征是拜尔溶聚丁苯橡胶重要的链化学结构特征之一.

比较三种典型丁苯橡胶的质子谱,根据前面所给出的各谱带的归属,我们可以做出初步分析:由5.40 ppm处的烯烃质子吸收峰和2.06 ppm处的烷烃亚甲基质子吸收峰可以看出,拜尔溶聚丁苯橡胶中,丁二烯 *cis*-1,4 加成结构的含量是最高的;由

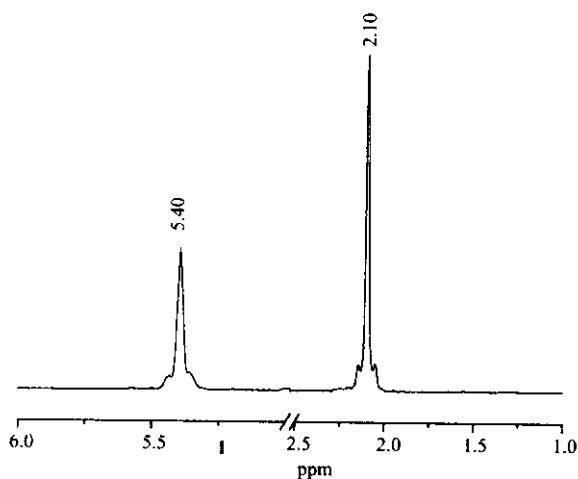


图3 纯聚丁二烯的¹H-NMR谱

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of PB

5.45 ppm处的烯烃质子吸收峰和2.06 ppm处的烷烃亚甲基质子吸收峰可以看出,在乳聚丁苯橡胶中,丁二烯 *trans*-1,4 加成结构的含量最高;而比较5.55 ppm处的烯烃质子吸收峰和4.99 ppm处的烷烃亚甲基质子吸收峰可以看出,在溶聚丁苯橡胶中,丁二烯 1,2add 结构的含量最高.

我们还可以利用以下的经验公式对其化学位移进行估算^[19]:

$$\delta_{C=C-H} = 5.28 + Z_T + Z_S + Z_F$$

其中;Z是同碳(T)、顺式(S)和反式(F)取代基对烯氢化学位移(以5.28为基数)的影响.该经验公式对三种异构体的计算结果是,*cis*-1,4 加成双键质子的

的化学位移为5.43 ppm, *trans*-1,4 加成双键质子的化学位移为5.46 ppm, 1,4-add 加成双键质子的化学位移为5.72 ppm.这个结果也显示出,顺式1,4 加成出现在高场,反式在中间,1,2 加成在低场.这与对聚丁二烯的报道基本一致.实际测试结果均较计算值向高场方向有一定位移,推测其原因是经验公式是针对小分子的,与大分子的环境有区别,而且经验公式本身也是有误差的.

再比较这三种典型丁苯橡胶的质子谱及前面所给出的各谱带的归属,结合观察7.0 ppm以上的谱带和2.57 ppm处苯乙烯 α 氢的谱带,以及各谱带的积分面积,我们估算三种丁苯橡胶中,苯乙烯含量三者的差别不大.

从聚苯乙烯和三种典型的丁苯橡胶的质子谱中(图4),我们可以发现,聚苯乙烯6.6 ppm处的吸收谱带在丁苯橡胶的谱图中均未出现.正如文献^[20]所指出的,6.6 ppm处的吸收谱带是聚苯乙烯中芳环上间位质子的吸收,如果聚苯乙烯链段长度较小,这个峰会向低场移动直至不出现.在丁苯橡胶的分子链中,苯乙烯结构单元无序分布,每个嵌段长度都较短,在6.6 ppm处不出现吸收峰是可以理解的.

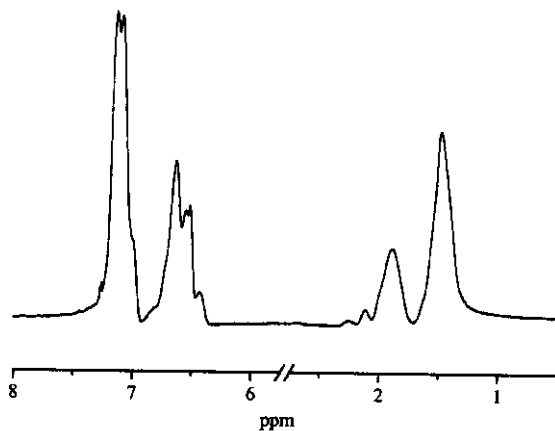


图4 纯聚苯乙烯的¹H-NMR谱

Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of PS

3.2 溶聚丁苯橡胶链化学结构的定量分析

3.2.1 丁苯橡胶中苯乙烯含量分析.由表1可知,化学位移位于7.0 ppm以上的吸收谱带是丁苯橡胶中苯乙烯芳环上5个质子的吸收,在这个位置上,丁苯橡胶链上没有其它质子有吸收.苯乙烯其余的质子以及丁二烯所有质子的吸收峰位置都处于6.0 ppm以下的较高场中.因此,我们可以根据7.0 ppm以上区域芳环质子的独立吸收峰强度,对

丁苯橡胶中苯乙烯的含量进行定量的计算。

设苯乙烯芳环质子吸收峰的积分面积为 A_1 , 其余所有质子吸收受谱带的积分面积之和定义为 A_2 , 聚苯乙烯的摩尔含量为 x , 根据 NMR 的特点, 即积分面积之比等于质子数之比, 由丁苯橡胶的分子式可以推导出:

$$\frac{A_1}{5x} = \frac{A_2}{6(1-x) + 3x}$$

根据这个公式及实验中所测得的各个谱带的积分面积, 可计算出三种 SBR 中聚苯乙烯的摩尔含量, 进而可推出质量分数, 其结果列于表 2. 表 2 的结果显示, 三种丁苯橡胶中苯乙烯含量差别不大, 如用质量分数表示, 含量差为 5%. 其中拜尔溶聚丁苯橡胶中的苯乙烯含量最低, 国产溶聚丁苯橡胶中的苯乙烯含量最高. 三种丁苯橡胶中苯乙烯含量的绝对值在 20%~25%.

表 2 三种丁苯橡胶中苯乙烯的含量

Table 2 Content of PS in SBRs

Samples	ESBR	SSBR(Y)	SSBR(B)
Content of PS/mol	14%	15%	12%
Content of PS/m	23%	25%	20%

3.2.2 丁苯橡胶链中丁二烯异构体含量的分析. 由表 1 可知, 5.0~5.8 ppm 的谱带是聚丁二烯中双键质子的吸收, 但是由于不同的异构体双键质子所处的环境有细微的差别, 因此, 吸收峰的位置也表现出细微的差别. 这种差别只有用高分辨 $^1\text{H-NMR}$ 才可以区分, 也正是由于存在这种差别, 才使定量计算可以进行.

在这一段谱带中, 位于最高场的是顺式 1,4 加成双键质子的吸收; 位于最低场谱带的则属于 1,2 加成双键质子的吸收; 处于这两者之间, 约在 5.45 ppm 的吸收峰归属于反式 1,4 加成双键质子. 我们把三种丁苯橡胶 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 5.0~5.8 ppm 放大示于图 5. 图 5 清楚地显示, 在三种丁苯橡胶中, 三种丁二烯异构体的含量有明显差别. 这在前面的链化学结构特征一节中已做了清楚的分析. 但这种差别要直接作为定量计算的依据还是不行的. 尽管我们使用了高分辨的核磁共振波谱仪, 但图 5 中丁苯橡胶中聚丁二烯三种异构体双键质子谱带的位置比较靠近, 相互有重叠, 无法直接求得它们各自的积分面积. 为了定量计算三种异构体的含量, 就要对

这一段谱带进行数学处理, 即对这一段谱带用数学的拟合方法将重叠的吸收峰分开, 然后根据分峰后各谱带的积分面积进行定量计算.

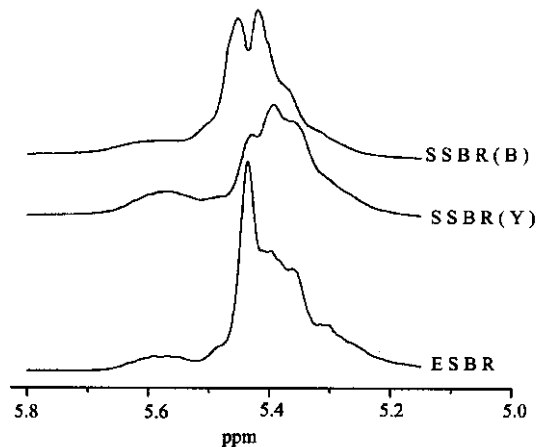


图 5 三种丁苯橡胶 $^1\text{H-NMR}$ 谱中化学位移的比较

Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of SBRs

这种分峰的方法, 在数学上已经成熟, 也被大量应用于实际工作中, 虽然在实际中分峰运算会带来一些误差, 但这种方法在处理复杂谱图中, 仍然是必要的. 我们用 Origin6.0 软件对这一段谱带进行了分峰运算, 并尝试了高斯和洛仑兹两种模型函数, 结果显示, 在这种谱图中, 洛仑兹模型函数具有较好的拟合效果, 分峰的结果列于表 3.

表 3 分峰后丁苯橡胶中各异构体对应的积分面积

Table 3 Integral area of bands after curve fitting

Samples	<i>cis</i> -1,4	<i>trans</i> -1,4	1,2add
ESBR	21.8	36.8	2.1
SSBR(Y)	22.4	23.8	10.2
SSBR(B)	29.1	18.1	8.3

由于积分面积之比并不是异构体含量之比, 所以还要对样品中不同异构体的含量进行归一化计算. 因为顺、反式双键质子 $-\text{CH}=\text{}$ 是两个, 而 1,2 加成双键质子 $-\text{CH}=\text{}$ 只有一个, 即只有一个质子的吸收峰在该讨论范围, 其末端基团 $=\text{CH}_2$ 的质子吸收出现在低于 5.0 ppm 区域, 不在分峰计算的范围内. 根据分峰的结果计算出丁苯橡胶中聚丁二烯异构体含量列于表 4. 从表 4 中可以看出, 三种丁苯橡胶的链化学组成有很大差别, 不仅仅是苯乙烯与丁二烯比例有差别, 聚丁二烯的空间有规构型含量差别也

很明显. 具体说来有如下几点: 拜尔溶聚丁苯的苯乙烯含量最低; 拜尔溶聚丁苯中顺式 1,4 丁二烯异构体含量远高于国产溶聚丁苯和乳聚丁苯; 乳聚丁苯的 1,2 加成丁二烯异构体含量最少; 拜尔溶聚丁苯和国产溶聚丁苯的反式 1,4 丁二烯异构体含量较少, 而乳聚丁苯中含量偏高.

表 4 三种丁苯橡胶中各种异构体的含量

Table 4 Content of different component of SBRs

Samples	<i>cis</i> -1,4%	<i>trans</i> -1,4%	1,2add%
ESBR	34.8	58.6	6.6
SSBR(Y)	33.6	35.7	30.6
SSBR(B)	45.7	28.4	25.9

国内外橡胶界和轮胎工业界已公认溶聚丁苯橡胶是绿色轮胎的天然橡胶复合体系所必须采用的第二橡胶组分. 同时, 研究结果已经确认, 丁苯橡胶中苯乙烯结构单元有利于改善轮胎的耐磨性, 1,2 加成的丁二烯异构体中的乙烯基团有利于改善轮胎的抗湿滑抓着能力, *cis*-1,4 异构体有利于降低轮胎的动态生热. 显然, 用阴离子聚合方法合成出的溶液聚合丁苯橡胶最主要的优越性就在于可以调节丁苯橡胶中丁二烯异构体的含量, 苯乙烯的含量以及它们的链结构(结构单元的排列), 从而可以实现低生热、低滚动阻力, 抗湿滑抓着以及耐磨性三个方面的最佳平衡. 实践表明, 拜尔溶聚丁苯橡胶在轮胎中就是起到了这样一个关键作用, 所以上面提到的拜尔溶聚丁苯橡胶的链化学结构特征和所计算出的苯乙烯和丁二烯异构体含量应该成为研究发展溶聚丁苯橡胶合成的有利参考数据. 具体来说, 拜尔溶聚丁苯橡胶 *cis*-1,4 加成异构体含量比较多, *trans*-1,4 加成异构体含量比较少, 1,2add 异构体含量和苯乙烯含量适中. 而且从谱图看来, 拜尔溶聚丁苯橡胶中丁二烯异构体并非完全无规共聚, 而是具有一定的序列有序性, 尽管本工作没有能够完全证明这一点, 然而拜尔溶聚丁苯橡胶显示出的清楚分辨的质子谱, 应该是一个不可忽视的实验证据.

参 考 文 献

[1] Chen Shichao (陈士朝). *Synthetic Rubber Industry* (合

成橡胶工业), 1997, **20**: 6

- [2] Brantley Jr H L, Day G L. *Kautsch Gummi Kunstst*, 1987, **40**: 122
- [3] Moore D G, Day G L. *Elastomerics*, 1985, **3**: 22
- [4] Guo Shuyu (郭述禹). *Elastomer* (弹性体), 2002, **12**: 67
- [5] Fumitoshi Suzuki, Wang Zhen (王真), Translated, *Tyre Industry* (轮胎工业), 1998, **18**: 475
- [6] Manley K. Wang Zhen (王真), Translated, *Tyre Industry* (轮胎工业), 1999, **19**: 357
- [7] Wang Zhen (王真), Zhao Suhe (赵素合), Zhang Jianming (张建明). *Rubber Industry* (橡胶工业), 1999, **46**: 425
- [8] Zhao Ruishi (赵瑞时). *World Rubber Industry* (世界橡胶工业), 2002, **29**: 23
- [9] Wu Shuhua (吴淑华). *Tyre Industry* (轮胎工业), 2003, **23**: 31
- [10] Sun Jian (孙健). *Synthetic Rubber Industry* (合成橡胶工业), 2002, **25**: 274
- [11] Xu Wenzong (徐文总), Hao Wentao (郝文涛), Ma Dezhu (马德柱). *Application Chemistry* (应用化学), 2001, **18**: 44
- [12] Xue Qi (薛奇). *Spectrum Method of Polymer Structure Research* (高分子结构研究中的光谱方法), Beijing (北京): Higher Education Press (高等教育出版社), 1995.
- [13] Zhu Shannong (朱善农). *Polymer Chain Structure* (高分子链结构), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1996.
- [14] Thomassin J M, Walckiers E, Warin R. *J. Polym. Sci. B*, 1973, **11**: 229
- [15] Mochel V D. *J. Polym. Sci. A-1*, 1972, **10**: 1009
- [16] Zymonas J, Santee E R Jr. *Macromolecules*, 1973, **35**: 129
- [17] Pham Q T, Petiaud R, Waton H. *Proton and Carbon NMR Spectra of Polymer*, A Wiley-interscience Publication, 1984.
- [18] Dutta N K, Choundhury N R, *et al. Rubber Chem. Tech.*, 2001, **74**: 260
- [19] Zhao Tianzeng (赵天增). $^1\text{H-NMR}$ (核磁共振氢谱), Beijing (北京): Peking University Press (北京大学出版社), 1983.
- [20] Sardelist K, Michels H J, Allen G. *Polymer*, 1984, **25**: 1011