

丁二烯丙烯腈共聚序列结构与玻璃化转变温度

车宗兴¹, 陈尚军¹, 郑浩帅¹, 郭雪¹, 李志波², 潘广勤¹

(1.青岛科技大学 环境与安全工程学院; 2. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院 山东 青岛 266100)

摘要:使用核磁共振氢谱对乳液聚合法制备的丁腈橡胶序列结构进行表征,使用差示扫描量热仪表征丁腈橡胶的玻璃化转变温度(T_g)。结果表明,对乳液聚合的丁腈橡胶,丁腈橡胶呈现ABA\BBA\BAB\BBB 4种序列结构,反应过程中随转化率的增长,ABA\BBA\BAB\BBB不同序列结构的含量也呈现规律性变化,序列结构ABA\BBA\BAB的含量逐渐下降、BBB序列结构含量呈上升趋势。对不同丙烯腈含量的丁腈橡胶序列结构进行表征发现,序列结构BAB\BBA\BAB的含量逐渐上升、BBB序列结构的含量呈下降趋势。丁腈橡胶BBB序列中的1,2-丁二烯结构含量的提高影响到丁腈橡胶的玻璃化转变温度。

关键词:丁腈橡胶;序列结构;乳液聚合;核磁共振氢谱;玻璃化转变温度

中图分类号: 文献标识码: A 文章编号: 1000-7555(2022)04-0000-

丁腈橡胶是丁二烯与丙烯腈经乳液聚合得到的共聚物,具有优异的耐磨性、耐汽油和脂肪烃类油性、耐热老化等性能,就特殊用途橡胶的消费量而言,这是最广泛应用于航天航空、汽车和国防工业的橡胶品种^[1-3]。其优异的性能不仅取决于共聚单体的组成,还取决于组成共聚单体的序列分布。核磁共振是确定序列分布最有效的分析方法之一,为了解单体序列的相对丰富度和共聚物微观结构提供了强有力的手段^[4]。Suzuki等^[5]使用220 MHz核磁共振仪研究了不同催化剂对丁腈橡胶序列结构变化的影响,Anachkov等^[6]研究了3种商用丁腈橡胶序列结构的差异。Katritzky等^[7]利用核磁共振碳谱研究了丁腈橡胶中丙烯腈与丁二烯嵌段的交替性。陈昊诚等^[8]使用核磁共振氢谱研究了序列结构对丁腈橡胶力学性能及硫化速率的影响。Li等^[9]报道了丁腈橡胶序列分布对其表面化学组成的影响。但目前尚缺少利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)对丁二烯丙烯腈聚合过程中共聚物序列结构变化规律的研究。

本文使用核磁共振氢谱表征了丁二烯丙烯腈乳液聚合过程序列结构的变化,分析了随转化率的

提高序列结构含量的变化规律。不同丙烯腈含量时丁腈橡胶序列结构的变化规律,对提升丁腈橡胶产品质量具有指导意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二烯(Bd): >99.5%,鲁东气体产品;丙烯腈(AN): >99%,上海麦克林生化科技有限公司;十二烷基硫酸钠:分析纯,国药集团;硫酸亚铁: >99%,阿拉丁;乙二胺四醋酸四钠盐:分析纯,阿拉丁;过氧化氢二异丙苯:工业级,广东翁江化学试剂有限公司。

1.2 制备过程

首先将乳化剂十二烷基硫酸钠配置成水溶液待用。对聚合釜进行抽真空、氮气置换后,加入4%的乳化剂、33%的丙烯腈、乙二胺四醋酸四钠盐及硫酸亚铁,搅拌并冷却到12℃以下后,加入67%的丁二烯与引发剂过氧化氢二异丙苯开始反应,控制反应温度5~12℃,反应时间8~12 h。反应开始后,每隔一段时间取样测其干物质,计算转化率。转化率达到控制指标后终止反应,降温出料,经脱气洗涤

干燥制得丁腈橡胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 ^1H -NMR 分析：采用德国 Bruker 公司 AVANCE-500 型核磁共振波谱仪进行测试。在 0.5 mL 氘代氯仿溶剂中配置 10 g/L 的样品溶液，测试频率为 400 MHz，以四甲基硅烷(TMS)为内标物，室温测试。测试前，将丁腈橡胶样品放入氯苯中浸泡 72 h，再使用甲醇沉出纯化处理。

1.3.2 差示扫描量热分析(DSC)：采用瑞士梅特勒公司 METTLER DSC1 进行测定。测定温度设置范围为 -60~200 $^{\circ}\text{C}$ ，升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，氮气氛围，50 mL/min，样品质量为 10~20 mg。

2 结果与讨论

2.1 不同转化率下序列结构的变化规律

丁二烯丙烯腈经乳液聚合得到 2 种单体的无规排列共聚物。丁二烯(B)和丙烯腈(A)链节的链接方式有 BBA, BAB, ABA, BBB, BAA 和 AAA 的 6 种序列结构，本文使用 400 MHz 核磁共振波谱仪对丁腈橡胶的丙烯腈基团、1,4-丁二烯、1,2-丁二烯及序列结构进行定量表征。在 Bd/AN 为 79%/21% (质量分数) 的乳液聚合过程中，分别在反应转化率为 35% 时取样品 A-1，反应转化率为 60% 时取样品 A-2，反应转化率为 75% 时取样品 A-3，反应转化率为 90% 时取样品 A-4。共聚物中丙烯腈基团含量、1,4-丁二烯和 1,2-丁二烯含量见 Tab. 1，序列结构分布含量见 Tab. 2。

Tab. 1 Content of acrylonitrile, 1,2-and 1,4-butadiene units at different conversions

Sample	Molar fraction of Acrylonitrile /%	Molar fraction of butadiene units /%	
		1,4- Butadiene	1,2- Butadiene
A-1	33.2	59.7	7.1
A-2	30.0	61.8	8.2
A-3	27.2	63.6	9.2
A-4	24.4	65.5	10.1

Tab. 2 Distribution of the triad sequences at different conversions

Sample	Molar fraction of triad sequence /%			
	ABA	BBA	BBB	BAB
A-1	25.7	7.9	32.6	33.8
A-2	24.1	7.6	37.5	30.8
A-3	22.2	7.8	41.8	28.2
A-4	20.5	7.2	46.8	25.5

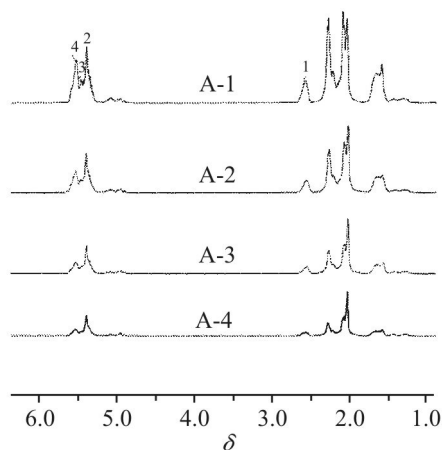


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of A-1, A-2, A-3 and A-4

Fig. 1 表示 4 种不同转化率样品 A-1, A-2, A-3 和 A-4 的核磁共振氢谱。样品的整体谱图相似，但每个峰的积分强度在细节上有所不同，表明 NBR 样品的微观结构不同，丁二烯与丙烯腈的序列结构和特征峰的化学位移归属见 Tab.3。利用 $\delta 5.20\sim 5.67$ 的双键次甲基质子的信号，获得了 1,4-丁二烯的 BBB, BBA 和 ABA 序列的定量数据。在样品中有 2 种丁二烯异构单元——1,2-丁二烯单元和 1,4-丁二烯单元。样品中 1,2-丁二烯、1,4-丁二烯和丙烯腈单元的摩尔分数可通过核磁共振氢谱计算得出。由 Tab. 2 可以看出：(1) 随着反应转化率由 35% 提高到 90%，ABA, BBA 和 BAB 的序列结构逐渐减少，BAB 减少速率最快，由 33.8% 减少到 25.5%，而 BBB 序列结构逐渐增加，且速率较快，由 32.6% 增加到 46.8%。这与 Tab.1 中丙烯腈结合量随转化率增长而逐渐降低是一致的，此时的反应为非恒比共聚；(2) BAB 序列结构的含量始终大于 ABA 序列结构，且 BBA 含量低于 BAB/ABA 含量的 2 倍。

BBB 序列结构的增加可能是由于丙烯腈与丁二烯有不同的竞聚率，当丙烯腈基团结合到丁二烯

单元中,随转化率提高,丙烯腈优先消耗,单体混合物中的丁二烯越来越丰富,并且共聚物趋向于越来越接近丁二烯均聚,所以能发现BBB序列结构随转化率提升而增长,其他序列结构在减少。在样品中没有发现BAA与AAA的序列结构,原因可能为丙烯腈与丁二烯单元的交替与共聚中单元组合的规律有关:丙烯腈自由基与丁二烯单体反应的速率常数比与丙烯腈单体反应的速率常数高约数十倍,而本实验为非极高腈配比乳液聚合,所以BAA与AAA没有出现。

Tab. 3 Results of characteristic peaks

Characteristic peaks	δ	Sequence structure	H-type
1	2.58	BAB	CH
2	5.41	BBB	=CH—
3	5.49	BBA	=CH—
4	5.54	ABA	=CH—
	2.87	BAA	
	3.05	AAA	

Tab. 4 Distribution of the triad sequences of different acrylonitrile

Molar fraction of acrylonitrile /%	Molar fraction of triad sequence/%			
	ABA	BBA	BBB	BAB
24.4	20.5	7.2	46.8	25.5
30.3	24.6	11.3	33.1	30.9
35.3	28.0	11.1	24.8	36.0
42.8	31.2	10.3	17.3	41.1

的增长速率最快,BBA增长速率最慢,而BBB序列含量却在迅速减少,从46.8%减少到17.3%。发生这一变化的原因可能是,Bd相对于AN的消耗速率更快,因为Bd更倾向与自身反应而不是与AN反应,并且AN也更易与Bd反应,当加入丙烯腈时,所得共聚物在开始时表现为含有交替丙烯腈单元的短序列嵌段丁二烯,丙烯腈倾向于均匀分布在丁二烯中,丙烯腈含量增加时,共聚物可被视为短序列丁二烯嵌段出现在交替共聚物的较长嵌段之间,所以

2.2 不同丙烯腈含量的序列结构的变化规律

通过改变初始投料Dd/AN比,保持其他反应条件一致的情况下,合成了丙烯腈含量分别为24.4%,30.3%,35.3%和42.8%的样品,4种样品的序列结构含量含见Tab. 4,核磁共振氢谱见Fig. 2。

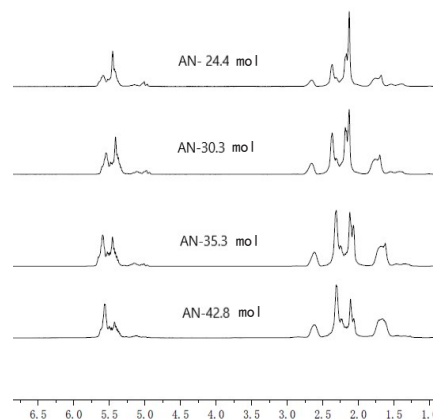


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of different acrylonitrile

从Tab. 4可以看出,随着丙烯腈含量的增加,ABA, BAB和BBA序列的含量也在增长,BAB序列

观察到随丙烯腈含量增加,ABA, BAB和BBA序列的含量在增加,BBB序列含量下降。

2.3 序列结构对玻璃化转变温度的影响

通过乳液聚合得到玻璃化转变温度(T_g)相近而丙烯腈含量有所差异的样品C-1(丙烯腈摩尔分数35.7%)、C-2(丙烯腈摩尔分数35.3%)和C-3(丙烯腈摩尔分数30.3%),其序列结构分布含量及玻璃化转变温度见Tab.5。

由Tab.5可以看出,样品C-1和C-2具有相近的

Tab. 5 Relative content of triad sequence and glass-transition temperature

Sample	Molar fraction of triad sequence/%				$T_g/^\circ\text{C}$
	ABA	BBA	BBB	BAB	
C-1	28.1	10.8	24.6	36.3	-23.9
C-2	28.0	11.1	24.8	36.0	-23.8
C-3	24.2	11.1	33.5	31.2	-24.2

Tab. 6 Average chain length and content of 1,2-and 1,4-butadiene units

Sample	Molar fraction of $L_n\text{AN}/\%$	Molar fraction of $L_n\text{Bd}/\%$	Molar fraction of butadiene units /%	
			1,4- Butadiene	1,2- Butadiene
C1	1	1.89	58	6.2
C2	1	1.90	58.5	6.2
C3	1	2.31	61.6	8.1

ABA\BBA\BBB\BAB 序列含量,也具有相近的 T_g ,而样品 C-3 丙烯腈含量低于 C-1 和 C-2,却表现出了相似的玻璃化转变温度,通常 T_g 随丙烯腈含量的增加而提高,这种不寻常的现象与样品 C-3 的序列结构有关。

通过式(1)和式(2)得到 AN 平均链长度($L_n\text{AN}$)和 Bd 的平均链长度($L_n\text{Bd}$)^[10],平均链长度是分子链中连续单体数的平均值,式中 F_{AAA} , F_{BAB} , F_{BAA} , F_{BBB} , F_{BBA} , F_{ABA} 是各自三序列的摩尔分数,平均链长度见 Tab. 6。

$$L_n\text{AN} = \frac{F_{BAB} + F_{BAA} + F_{AAA}}{F_{BAB} + \frac{F_{BAA}}{2}} \quad (1)$$

$$L_n\text{Bd} = \frac{F_{ABA} + F_{BBA} + F_{BBB}}{F_{ABA} + \frac{F_{BBA}}{2}} \quad (2)$$

由 Tab. 6 可见,样品 C1, C2 和 C3 的 AN 平均链长度均为 1,样品 C-1 与 C-2 的 Bd 平均链长度也都相近,样品 C-3 的 Bd 平均链长度明显较高,为 2.31,这一规律与 C-3 中 BBB 序列较多相符合,样品 C3 中 1,2-丁二烯含量要高于样品 C1 与 C2, BBB 序列的 Bd 链节方式由 1,2-丁二烯、顺式 1,4-丁二烯和反式 1,4-丁二烯无规排列,1,2-丁二烯的刚性乙烯基含量会影响 T_g ,笔者认为, BBB 序列结构中有较多 1,2-丁二烯,这将损害分子链的柔顺性,从而造成玻璃化转变温度的升高,序列结构分布对玻璃化转变温度的影响主要是由于相邻单体单元之间的空间和极性相互作用。

3 结论

(1)在丁二烯丙烯腈乳液聚合过程中,非极高腈丁腈橡胶呈现 ABA, BBA, BBA 和 BBB 不同序列结构。随转化率的升高, ABA\BBA\BBA 序列结构含量也呈现规律性变化,变化趋势为 ABA\BBA\BBA 序列结构的含量逐渐下降, BAB 减

少速率最快,而 BBB 序列结构含量呈上升趋势。

(2)丙烯腈摩尔分数分别为 24.2%, 30.3%, 35.3%和 42.8%中的序列结构含量也有规律性差异,随丙烯腈含量的增加, ABA\BBA\BBA 序列结构的含量逐渐上升, BAB 序列的增长速率最快, BBA 增长速率最慢, BBB 序列结构含量呈下降趋势。

(3)BBB 序列中的 1,2-丁二烯结构含量提高影响了丁腈橡胶的玻璃化转变温度,序列结构分布对玻璃化转变温度的影响主要是由于相邻单体单元之间的空间和极性相互作用。

参考文献:

- [1] Kotova S V, Mikhailov S I, Fomina A A. Features of today's nitrile-butadiene rubber market[J]. International Polymer Science and Technology, 2013, 40:11-13.
- [2] Kim D Y, Kim G H, Nam G M, *et al.* Oil resistance and low-temperature characteristics of plasticized nitrile butadiene rubber compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47851.
- [3] 王文玉, 董瑞宝, 李志波, 等. 液体低分子聚异戊二烯改性丁腈橡胶发泡材料[J]. 化工进展, 2020, 39(8): 3230-3234.
Wang W Y, Dong R B, Li Z B, *et al.* Liquid low molecular polyisoprene modified nitrile rubber foaming materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(8): 3230-3234.
- [4] Spiess H W. 50th anniversary perspective:the importance of NMR spectroscopy to macromolecular science[J]. Macromolecules, 2017, 50: 1761-1777.
- [5] Suzuki T, Takegami Y, Furukawa J, *et al.* 220-MHz NMR spectra of butadiene and acrylonitrile alternating and random copolymers [J]. Polymer Journal, 1973, 4: 657-663.
- [6] Anachkov M, Stefanova R, Rakovsky S. ¹H- NMR study of monomer sequence distributions in some commercial acrylonitrile- butadiene copolymers[J]. British Polymer Journal,

- 1989, 21:429-432.
- [7] Katritzky A R, Weiss D E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polymers. part II. determination of monomer sequence distribution in butadiene - acrylonitrile copolymer[J]. Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1974 (13): 1542-1547.
- [8] 陈昊诚,董瑞宝,王文玉,等.丁腈橡胶序列结构对其硫化速率及力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(7): 9-12.
- Chen H C, Dong R B, Wang W Y, *et al.* Effect of sequence structure of NBR on vulcanization rate and mechanical properties [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(7): 9-12.
- [9] Li L, Chan C M, Weng L T. Effects of the sequence distribution of poly(acrylonitrile butadiene) copolymers on the surface chemical composition as determined by XPS and dynamic contact angle measurements[J]. Macromolecules, 1997, 30: 3698-3700.
- [10] Ono H, Fujiwara H, Nishimura S. Influence of average monomer sequence length on molecular mobility of acrylonitrile butadiene rubber [J]. Kobunshi Ronbunshu, 2014, 71:149-158.

Sequence Structure and Glass Transition Temperature of Butadiene Acrylonitrile Copolymerization

Zongxing Che¹, Shangjun Chen¹, Haoshuai Zheng¹, Xue Guo¹, Zhibo Li², Guangqin Pan¹

(1. College of Environmental and Safety Engineering, Qingdao University of Science & Technology; 2. College of Polymer Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: The sequence structures of nitrile rubber prepared by emulsion polymerization were characterized by ¹H-NMR, and glass transition temperature (T_g) of the copolymers was characterized by differential scanning calorimetry (DSC). The results show that there are four ABA\BBA\BAB\BBB sequence structures in the emulsion polymerized NBR. With the increase of conversion rate, the contents of ABA\BBA\BAB\BBB sequence structure also show regular changes. The trend of change is that the contents of ABA\BBA\BAB sequence decrease gradually. The content of BBB sequence structure shows an upward trend. The contents of BAB\BBA\BAB sequence increase gradually and BBB sequence decreases in nitrile butadiene rubber containing acrylonitrile. The sequence structure also has a certain influence on glass transition temperature of NBR.

Keywords: nitrile butadiene rubber; sequence structure; emulsion polymerization; nuclear magnetic resonance; glass transition temperature