

乙丙共聚物的微结构测定及调控*

穆景山^{1**} 李悦生²

(¹ 宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 315211)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理和化学国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 研究了 [N, O] 螯合钒(Ⅲ) 催化剂 ($[\text{PhN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2a**), $[\text{PhN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2b**) 和 $[\text{PhN}=\text{CHC}(\text{Ph})=\text{CHO}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2c**)) 催化乙烯和丙烯的共聚合行为. 聚合得到了不同丙烯插入率 (0 mol% ~ 20 mol%) 和较窄分布 ($M_w/M_n < 3.0$) 的聚合物. 借助高温核磁 ^{13}C -NMR 和高温 GPC 对所得聚合物的共单体插入率、序列结构、分子量及分布进行测试. 研究表明, 助催化剂、再活化剂、聚合温度以及反应时间等条件对聚合活性、聚合物分子量以及共单体插入率有重大影响. 通过计算亚甲基序列分布 (x_i) 以及聚合物链中连续亚甲基数均序列长度 n_0 和 n_{2+} , 证实了上述条件还能够对聚合物微结构起到微调作用. 此外, 虽然催化剂的共聚合活性相当, 而且所得聚合物中共单体插入率也很接近, 但是通过比较不同催化剂所获的聚合物的 x_i , n_0 和 n_{2+} , 所得聚合物的序列结构却有明显差别, **2a** 催化体系最不容易发生单体的反向插入, 而且链结构中存在更多长的亚甲基序列. 通过 Fineman-Ross 方法计算出单体的竞聚率乘积 $r_E \times r_P \approx 1.0$, 说明共单体的插入不受链末端单体单元种类的影响, 使得 $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$, 催化剂 **2a** ~ **2c** 均能催化乙烯与丙烯共聚合得到理想的无规共聚物.

关键词 共聚合, 序列分布, 竞聚率, 无规共聚物

乙烯/丙烯共聚物或与二元烯共聚物具有杰出的耐候性能, 对氧和臭氧不敏感, 耐酸碱性强, 电性能和耐高低温性能优异. 含有少量乙烯单元的聚丙烯的结晶度比全同立构聚丙烯的结晶度低, 也大大提高了材料的抗冲强度^[1,2]. 聚乙烯结构中插入少量丙烯或乙烯/丙烯/二烯烃三元共聚物在商业上是重要的弹性体^[3]. 无定形的乙丙共聚物与全同立构聚丙烯共混也被广泛的用来改善其耐冲击性能^[4,5].

共聚物中共聚单体无规分布、具有高分子量以及窄分子量分布是聚合物具有高弹性的关键^[6,7], 而共单体长序列分布则赋予聚合物耐冲击的性能^[4,5]. 非均相的 Ziegler-Natta 催化剂制得的乙丙共聚物具有宽峰分布和长的乙烯结晶序列, 由均相的钒催化剂得到的共聚物链结构中共单体具有更无规分布的序列结构, 而茂金属催化剂结合 MAO 得到了窄分子量分布而且倾向于交替的序列结构的聚合物^[8~12].

最近, 文献报道了大量的非茂烯烃聚合催化

剂^[13~20]. 虽然这些催化剂都具有很高的乙烯均聚合和共聚合活性, 但是催化乙烯与丙烯共聚合的报道却很少^[21~26]. Soga 等^[21]报道了 MgCl_2 负载的钛金属烯烃聚合催化剂用于催化乙烯/丙烯共聚合. Coates 课题组^[22]和 Fujita 课题组^[23, 24]报道了含氟的双水杨醛亚胺钛催化剂在 MAO 助催化剂存在下催化乙烯/丙烯活性共聚合的实例. Fujita 还发现在 $i\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 做助催化剂时, 双水杨醛亚胺钛配合物能够催化乙烯和丙烯无规共聚合, 得到高分子量的乙丙共聚物 ($M_w = 1.02 \times 10^7$). 最近, Li 课题组^[27]合成了一系列的 β -二酮亚胺钛催化剂, 在 MMAO 助催化剂存在下能够较高活性的催化乙烯与丙烯共聚合, 得到高分子量、高共单体插入率的乙丙共聚物. 通过改变催化剂的结构、共单体浓度等反应条件可以对共聚物的微结构进行调节. 高温核磁表明在共聚物链结构中存在丙烯的反向插入单元, 而且发现了一定含量的丙烯单元连续插入的结构, 随着丙烯含量的增加, 连续亚甲基的序列分布降低. Li

* 2013-04-01 收稿, 2013-06-19 修稿; 宁波大学王宽诚幸福基金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: mujingshan@nbu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13111

课题组曾报道了 3 种 [N,O] 整合钒(III) 催化剂 ($[\text{PhN}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{C}(\text{Ph})\text{O}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2a**), $[\text{PhN}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{O}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2b**) 和 $[\text{PhN}=\text{CHC}(\text{Ph})=\text{CHO}]\text{VCl}_2(\text{THF})_2$ (**2c**) 高活性催化乙烯与极性单体共聚合^[33], 共单体插入率达到 13.9 mol%. 对 3 种钒催化剂进行比较, 发现共聚合的活性、所得聚合物分子量及分布以及共单体插入率仅存在细微的差别, 为了进一步探究配体结构对聚合物微结构的影响, 有必要通过亚甲基序列分布以及连续亚甲基序列长度的计算对不同 [N,O] 整合催化剂进行区分。

本文研究了 [N,O] 三齿钒(III) 催化剂 (**2a** ~ **2c**) 催化乙烯和丙烯的共聚合行为。借助高温 GPC 和高温核磁对共聚物的微结构进行表征, 通

过亚甲基序列分布以及连续亚甲基序列长度的计算进一步探讨催化剂结构等不同反应条件对聚合物序列结构的微调作用。通过 Fineman-Ross 方法计算共聚合反应竞聚率 r_E 和 r_P , 从而得到评价催化剂共聚合能力的有效参数。

1 实验部分

1.1 试剂与药品

本文所使用的溶剂经过溶剂精致装置进行除水除氧, 其它涉及药品和试剂使用前都经过干燥处理。[N,O] 双齿钒配合物 **2a** ~ **2c** 是在无水无氧条件下, 采用标准的 Schlenk 技术或手套箱(填充气体为高纯氩)中制备的, 图 1 给出相应的催化剂结构。

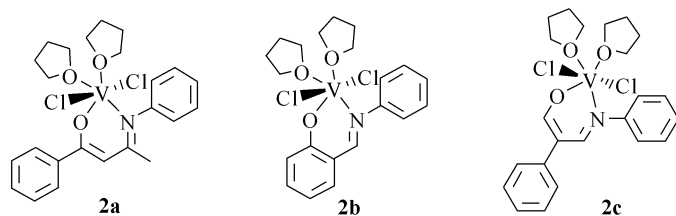


Fig. 1 Structure of vanadium (III) catalysts **2a** ~ **2c**

1.2 乙烯与丙烯共聚合方法

乙烯和丙烯混合气氛下, 在机械搅拌下, 向干燥的 150 mL 聚合瓶中依次加入无水甲苯 45 mL, 2 mol/L 的二乙基氯化铝的甲苯溶液、0.5 mol/L 的三氯代乙酸乙酯的甲苯溶液, 反应体系的总体积保持在 50 mL(不同体积可以用溶剂甲苯调节)。通过流量计调节乙烯和丙烯流量至所设定的比例, 并在设定温度下使其达到平衡。加入催化剂开始计时, 剧烈搅拌下聚合反应指定时间后加入 10 mL 乙醇终止聚合反应, 将反应产物倒入 300 mL 0.5% 盐酸的乙醇溶液中, 过滤, 用 50 mL 乙醇洗涤两次, 再用 50 mL 丙酮洗涤一次, 60 °C 真空干燥 24 h。

1.3 分析、测试与计算方法

聚合物的熔融温度 (T_m) 由 Perkin-Elmer Pyris 1 DSC 示差扫描量热仪测定, 升降温速率为 10 K/min, 二次扫描。聚乙烯的分子量用 PL-GPC 220 测定, 以 1,2,4-三氯苯为溶剂, 在 150 °C 的条件下, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯为标样, 凝胶色谱柱型号 PLgel 10 μm MIXED-B, 300 $\times$ 7.5 mm。聚合物的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 波谱由 Varian Unity-400 型核磁共振波谱仪在 120 °C 下测定, TMS 为内

标, 氘代邻二氯苯为溶剂。

丙烯在聚合物中的插入率、不同长度的亚甲基序列 x_j 的摩尔分数以及聚合物链中连续亚甲基数均序列长度 n_0 和 n_2+ 是通过 Cheng^[28] 和 Zhu^[29] 报道的公式计算得到。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对乙烯与丙烯共聚合的影响

使用催化剂 **2a** ~ **2c** 催化乙烯/丙烯共聚合, 研究了助催化剂用量、再活化剂用量、聚合温度以及聚合时间等反应条件对共聚合活性、共单体插入率、分子量及分布的影响。

需要注意的是, 保持进料组成在每次聚合过程中不发生改变是研究反应条件影响的前提。但是, 乙烯和丙烯在常压下均是气态, 因此与乙烯和其它 α -烯烃共聚合相比, 乙烯/丙烯共聚合反应操作更复杂。采用 2 个流量计分别控制 2 种气体的流量的大小, 采用连续进气和出气的方法, 并且控制聚合时间为 5 min 以避免聚合体系黏度增加对传质的影响。采用我们的方法, 既能保证每次聚合反应条件能够重复, 而且在聚合反应过程中进料比也不发生明显的改变, 是我们研究反应条件

的影响以及进一步研究反应动力学的基础。

首先研究了助催化剂用量对共聚合的影响. 如图 2 所示, 随着助催化剂 Et_2AlCl 的浓度增大, 共聚合活性开始阶段迅速提高, 助催化剂与催化剂摩尔比达到 3000 以后活性缓慢提高, 而所得共聚物中丙烯的插入率随助催化剂用量基本保持不变. 如图 3 所示, 共聚物的分子量随着体系中助催化剂含量的增大而降低, 说明体系中存在向烷基铝的链转移反应. 此外, 共聚物的分子量分布受助催化剂用量的影响很小, 在不同助催化剂浓度时仍然得到单峰分布的聚合物 ($\text{PDI} = 2.0 \sim 2.3$).

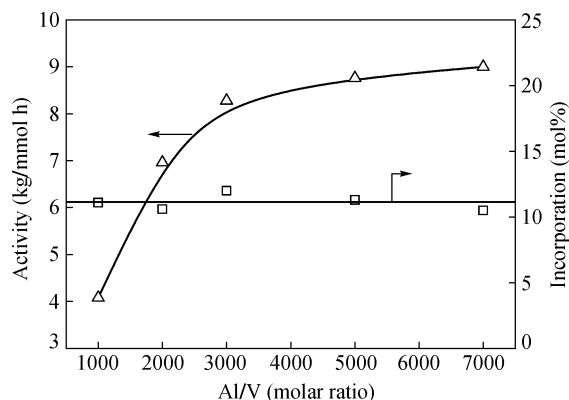


Fig. 2 Influence of cocatalyst concentration on activity and incorporation

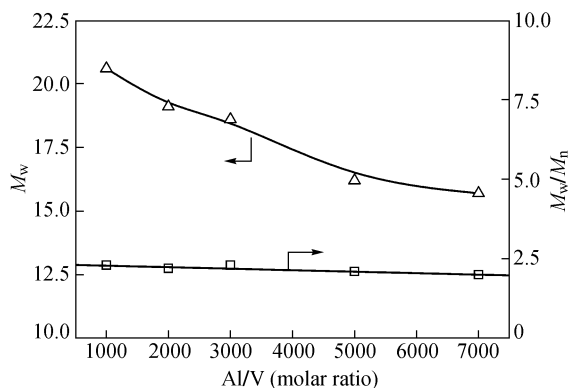


Fig. 3 Influence of cocatalyst concentration on M_w and M_w/M_n

在乙烯与丙烯的共聚合体系中, 我们发现再活化剂三氯乙酸乙酯 (ETA) 的用量对共聚合反应活性、共单体插入率以及聚合物分子量等均产生很大的影响. 如图 4 和图 5 所示, 随着 ETA 用量的增加聚合活性和丙烯的插入率均逐渐提高, 说明 ETA 用量的增加不但能够使钒金属中心保持高的价态, 而且有利于提高催化剂对丙烯的选择性, 从而提高丙烯在聚合物链中的插入速率并促

进了共聚合反应的活性. 随 ETA 用量增加聚合物的熔融温度和结晶度均降低, 说明有更多的丙烯插入到链中破坏了乙烯的结晶. 但是, 如图 6 所示, 聚合物的分子量随 ETA 用量的增加却快速降低, 一种可能的解释是由于丙烯的插入导致链转移反应的增加, 从而降低聚合物的分子量. 另一种可能的解释是体系存在向 ETA 的链转移反应, 这点是与以往的研究不同的, 通常也没有发现过向 ETA 的转移反应的报道. 聚合物分子量分布没有发生明显变化, 表明催化剂仍为单活性中心.

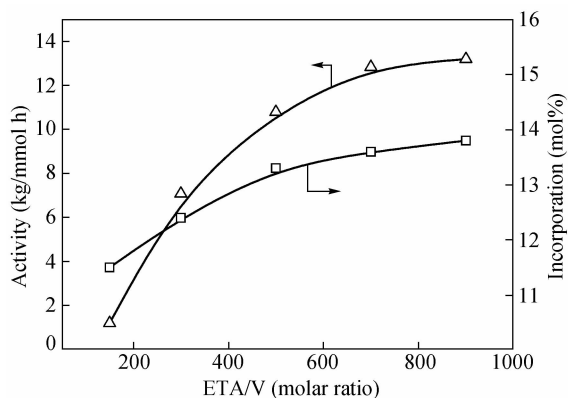


Fig. 4 Influence of ETA concentration on activity and incorporation

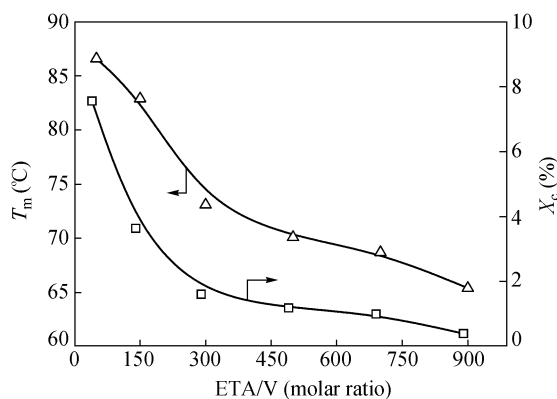


Fig. 5 The influence of ETA concentration on T_m and X_c

聚合温度是调节聚合反应的重要参数. 如图 7, 随着聚合温度升高催化剂 **2a** 的催化活性逐渐提高, 35°C 左右时达到最高活性, 之后活性下降. 丙烯的插入率随反应温度的升高而逐渐提高 (从 0°C 的 $8.50\text{ mol}\%$ 升至 70°C 的 $12.2\text{ mol}\%$). 图 8 为不同温度下聚合所得共聚物的分子量的 GPC 谱图, 可以看到随温度升高聚合物的分子量下降, 说明高温促进了链转移反应的发生. 在实验的聚合温度范围内均能得到单峰分布的共聚物, 说明

催化剂对乙烯与丙烯共聚具有较好的耐高温性能,始终为单活性中心.

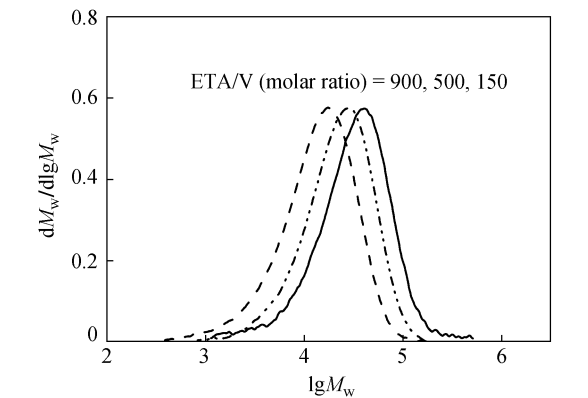


Fig. 6 The influence of ETA concentration on M_w and M_w/M_n

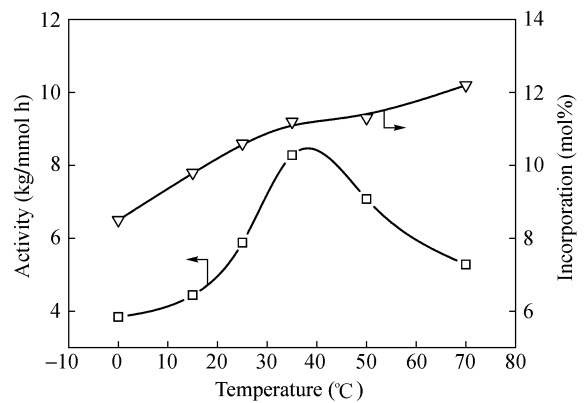


Fig. 7 The influence of temperature on activity and incorporation

如表 1 所示,将催化剂 **2a** 在 25 ℃ 的聚合时间延长至 30 min 时共聚活性由 9.36 kg/mol h 下降到 3.96 kg/mol h. 活性的降低可能是由于体系变黏导致传质困难造成的. 同时我们看到所得聚合物中丙烯的插入率有所提高,这可能是因为在共聚合过程中乙烯的反应速率快,而且传质速率减慢更加剧了活性中心周围单体浓度不平衡,最终致使丙烯插入率提高. 延长聚合时

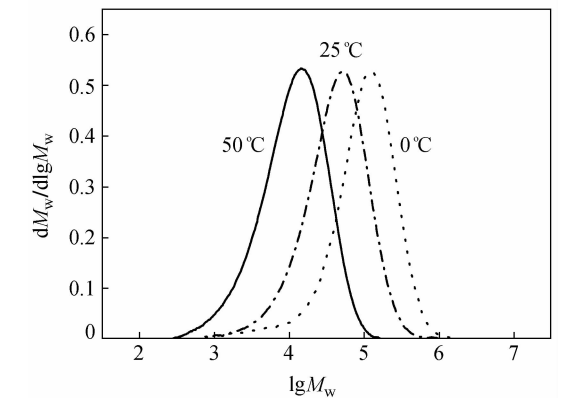


Fig. 8 The influence of temperature on M_w and M_w/M_n

间聚合物的分子量提高(表 1 第 1 ~ 3 行),而且仍能得到单峰分布的聚合物,说明催化剂对共聚具有很好的稳定性,聚合过程为单活性中心.

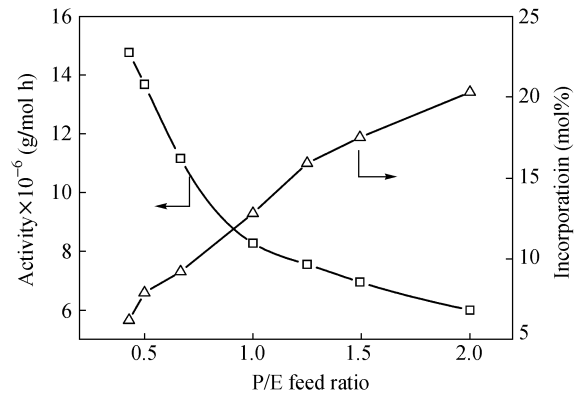


Fig. 9 Feed of ethylene and propylene on activity and incorporation

我们改变进气的流量,研究了流量比对共聚合的影响. 从图 9 可以看到,乙烯、丙烯共聚行为与 2 种气体的流量比密切相关. 随着进气中丙烯流量的提高,所得聚合物中丙烯的插入率线性增加. 共聚活性随丙烯流量增加而降低,这是由于丙烯比乙烯插入速率慢造成的. 乙烯/丙烯共聚

Table 1 The results of copolymerizations ^a								
Entry	Cat.	Time (min)	E/P feed	Activity (kg/mol h)	Incor. (mol%)	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	T_m (°C)
1	2a	5	5:5	8.28	12.0	18.6	2.3	72.0
2	2a	20	5:5	5.07	13.6	33.5	2.7	69.0
3	2a	30	5:5	3.96	14.8	35.0	2.8	62.6
4	2a	5	3:6	6.00	20.3	12.8	2.0	0
5	2a	5	6:4	11.2	9.20	20.9	2.0	80.7
6	2a	5	7:3	14.8	6.20	28.7	1.9	95.8
7	2b	5	7:3	12.6	7.40	31.7	2.0	93.5
8	2c	5	7:3	13.9	6.60	28.6	2.0	96.8

^a Conditions: 1 μmol cat., Al/V (molar ratio) = 3000, ETA/V = 500, 0.1 MPa, 5 min, 35 °C

物的熔融温度 (T_m) 随丙烯的用量增大而降低 (见表 1 中第 1, 4 ~ 6 行), 这是由于聚合物中丙烯单体的含量增多破坏了乙烯的结晶引起的. 当丙烯插入率达到 15.9 mol% 时, 聚合物的熔融温度消失, 继续提高丙烯插入率仍是如此, 这个结果说明丙烯在聚合物链结构中是无规插入, 不具有立构规整性. 如图 10 所示, 聚合物的分子量也随丙烯浓度增大而下降, 说明链转移反应更容易发生在丙烯单体插入之后. 分子量分布没有变化说明体系为单活性中心.

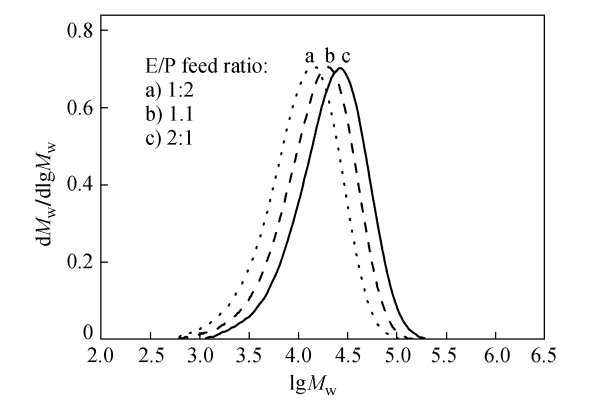


Fig. 10 Feed of ethylene and propylene on M_w and M_w/M_n

采用高温 ^{13}C -NMR 对共聚物的微结构进行分析, 图 11 为典型的乙烯/丙烯聚合物的 ^{13}C -NMR 谱图.

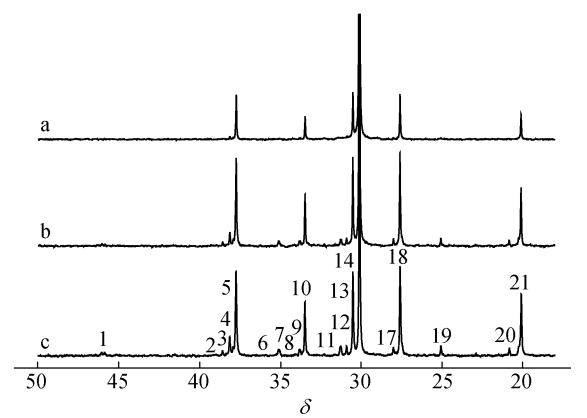


Fig. 11 ^{13}C -NMR spectra of ethylene-propylene copolymers with incorporation of (a) 6.2 mol% , (b) 15.9 mol% and (c) 20.3 mol%

根据文献的报道^[28~30], 所有核磁信号都能明确归属, 特征峰列于表 2 中. 表中 P, S 和 T 分别表示末端甲基, 亚甲基和次甲基碳. 用希腊字母 α , β , γ 和 δ 来表示指定的碳与两侧最近的次甲基碳的距离.

Table 2 ^{13}C -NMR signals of ethylene-propylene copolymers

Peak	Chemical shift (δ)	Integration limits (δ)	Carbon Type	Area
1	47.0 ~ 45.8	48.5 ~ 43.5	$S_{\alpha\alpha}$	A
2	38.9	39.8 ~ 36.1	$r\text{-}S_{\alpha\gamma}$	B
3	38.6		$r\text{-}S_{\alpha\delta}$	
4	38.1		$(m + \text{other})\text{-}S_{\alpha\gamma}$	
5	37.7		$(m + \text{other})\text{-}S_{\alpha\delta}$	C
6	35.9	36.1 ~ 34.3	$r\text{-}S_{\alpha\beta}$	
7	35.1		$(m + \text{other})\text{-}S_{\alpha\beta}$	
8	34.0	34.3 ~ 32.4	$T_{\gamma\gamma}$	D
9	33.8		$T_{\gamma\delta}$	
10	33.5		$T_{\delta\delta}$	
11	31.6	32.4 ~ 29.1	$T_{\beta\gamma}$	E
12	31.3		$T_{\beta\delta}$	
13	30.9		$S_{\gamma\gamma}$	
14	30.5		$S_{\gamma\delta}$	F
15	30.1		$S_{\delta\delta}$	
16	29.0	29.1 ~ 28.1	$T_{\beta\beta}$	
17	28.0	28.1 ~ 25.8	$S_{\beta\gamma}$	G
18	27.6		$S_{\beta\delta}$	
19	25.1	25.8 ~ 23.8	$S_{\beta\beta}$	
20	20.8	22.5 ~ 18.0	$P_{\beta\beta}(\text{mr}) + P_{\beta\gamma}(\text{m}) + P_{\beta\delta}(\text{m})$	I
21	20.1		$P_{\beta\beta}(\text{rr}) + P_{\beta\gamma}(\text{r}) + P_{\beta\delta}(\text{r}) + P_{\gamma\gamma}$	

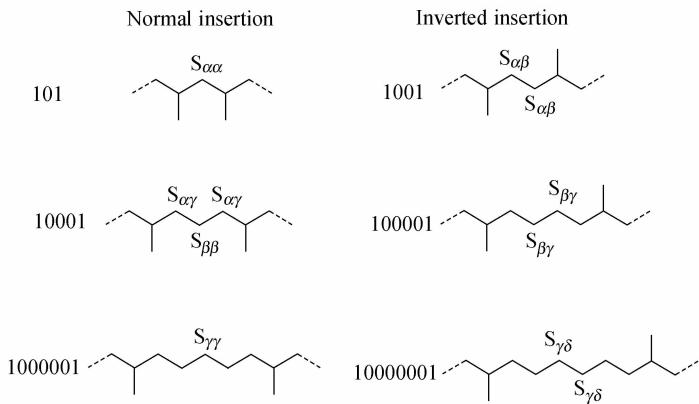


Fig. 12 The structure of reverted insertion of propylene and its feature signals

图 12 为相应的乙烯/丙烯聚合物中存在的特征序列结构. 图 12 中聚合物特征结构也可以用“0”和“1”表示,其中“0”表示亚甲基碳,“1”表示次甲基碳. 结合图 11、图 12 和表 2 可以清晰地看到,当丙烯的插入率较低时(a),聚合物链中丙烯单元完全孤立地分散在乙烯序列中间. 随着丙烯插入率的提高(b, c),在聚合物链中检测到少量丙烯连续插入的信号 $S_{\alpha\alpha}$ ($\delta = 46.0$),表明存在(101)结构. 此外,分析聚合物核磁还发现了丙烯反向插入的结构:检测到了 $S_{\alpha\beta}$ ($\delta = 35.0$), $S_{\beta\gamma}$ ($\delta = 28.0$) 的信号,表明存在(1001)和(100001)2种丙烯反向插入结构. 因为没有检测到 $T_{\alpha\beta}$ ($\delta = 40.8$) 的信号,说明由于位阻的作用不能形成丙烯尾-尾相接的(0110)结构. 反向插入结构的存在表明丙烯在链结构中无规分布.

2.2 单体序列分布 x_i 及连续亚甲基序列长度 n_0 和 n_{2+} 的计算

由于在聚合物的链结构中存在大量的丙烯反

向插入的结构,若采用二元组或三元组的方法来分析单体的序列分布将会产生很大的误差. 因此按照 Randall^[30] 和 Zhu^[29] 报道的方法,计算了从 1 到 6 个碳原子的亚甲基序列分布. 这种方法同时考虑到了丙烯反向插入的情况,当 2 个相邻次甲基之间碳原子的个数为偶数时,说明是丙烯反向插入到链中形成的结构,而碳原子个数为奇数时说明为丙烯正向插入形成的结构. 但是这种方法只能计算碳原子个数少于等于 6 时的序列分布,当 2 个次甲基之间碳原子的个数超过 6 个时,丙烯的反向插入和正向插入无法通过核磁分辨.

我们研究了进料比,再活化剂用量以及聚合温度等反应条件对聚合物序列结构的影响,计算的单体序列分布的结果列在表 3 中.

表 3 中第 1~5 行所示,随着进气中丙烯流量的增加, x_1 , x_2 和 x_3 的摩尔分数增加,而 x_6 的摩尔分数却降低,说明聚合物中丙烯的插入率增加,而且丙烯的插入破坏了乙烯的连续插入,使得乙

Table 3 The calculation results of sequential structures in chains of ethylene-propylene copolymers^a

Entry	Catalyst	E/P (feed)	ETA/V	Temperature (℃)	Time (min)	F_p (mol%)	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_{6+}	n_0	n_{2+}
1	2a	7:3	500	35	5	6.2	0	0.01	0.04	0.41	0.08	0.47	4.96	4.96
2	2a	6:4	500	35	5	9.3	0.02	0.02	0.05	0.44	0.07	0.41	4.74	4.81
3	2a	4:5	500	35	5	15.9	0.03	0.03	0.06	0.43	0.08	0.37	4.60	4.72
4	2a	3:6	500	35	5	20.3	0.06	0.04	0.08	0.42	0.08	0.32	4.37	4.58
5	2a	5:5	500	35	5	13.6	0.03	0.02	0.05	0.43	0.08	0.39	4.68	4.79
6	2a	5:5	500	35	20	10.7	0.01	0.02	0.04	0.43	0.09	0.41	4.80	4.84
7	2a	5:5	150	35	5	11.3	0.01	0.03	0.03	0.42	0.07	0.43	4.80	4.86
8	2a	5:5	500	0	5	8.5	0	0.02	0.06	0.46	0.04	0.42	4.79	4.79
9	2a	5:5	500	25	5	10.6	0	0.03	0.05	0.44	0.07	0.41	4.78	4.78
10	2a	5:5	500	50	5	11.3	0	0.03	0.02	0.46	0.11	0.39	4.81	4.81
11	2b	7:3	500	35	5	7.4	0	0.02	0.06	0.44	0.08	0.41	4.80	4.80
12	2c	7:3	500	35	5	6.6	0	0.02	0.02	0.45	0.08	0.42	4.87	4.87

Conditions: 1 μmol cat., 35 ℃, Al/V (molar ratio) = 3000, ETA/V (molar ratio) = 500, 0.1 MPa, 5 min

烯序列长度变短。 x_2 摩尔分数的增加也说明反向插入的丙烯的结构也随着丙烯浓度的增加而提高. 我们研究了 ETA 的用量对聚合物序列结构的影响(表 3 中第 5, 7 行), 发现随着 ETA 用量增加, 丙烯插入率提高, 同时 x_1 和 x_3 的摩尔分数增加, 而 x_6 的摩尔分数降低, 说明 ETA 提高了丙烯的插入率, 而且丙烯的插入进一步破坏了乙烯的长序列. 我们还研究了不同温度对聚合物中亚甲基序列长度的影响(表 3 中第 5, 8 ~ 10 行). 我们发现高温下丙烯的插入率增加, 所以短序列的亚甲基摩尔分数应该增加, 但是结果却恰恰相反, x_3 的摩尔分数显著降低, 而 x_5 的摩尔分数显著提高, 这个结果表明高温不利于得到交替分布的乙丙共聚物(x_3). 高温下 x_3 和 x_6 的摩尔分数同时降低, 说明高温促进丙烯单元更加均匀的分散在乙烯序列中, 使得短序列和长序列同时减少.

在表 3 中, 除了计算了亚甲基序列分布, 我们还根据公式计算出聚合物链中连续亚甲基数均序列长度 n_0 和 n_2 , 数值的大小反应了共聚物的序列分布, 值小说明丙烯的插入率越高. 在表 3 第 5, 6 行, 我们发现延长聚合时间对亚甲基序列长度的影响不明显, 但是通过比较连续亚甲基数均序列长度 n_0 和 n_2 , 我们发现延长时间 n 值变小, 这与延长时间丙烯插入率增加的结果是一致的.

最后我们对 [N, O] 三齿钒催化剂 **2a** ~ **2c** 进行了比较(表 3 中第 1, 11 ~ 12 行), 虽然催化剂的催化活性相当, 而且所得聚合物中共单体插入率也很接近, 但是, 所得聚合物的序列结构却有明显不同. **2a** 催化所得的聚合物中 x_2 和 x_4 的摩尔分数最低, 说明最不容易发生单体的反向插入. 而 **2a** 所得聚合物中 x_{6+} 的摩尔分数最高, 说明聚合物中存在更多长的亚乙烯基序列.

2.3 竞聚率的计算

共聚合反应的竞聚率 r_E 和 r_P 是评价催化剂共聚合能力的一个有效参数. r 的定义为插入与链末端同种单体的链增长反应的速率常数和插入与链末端不同种单体的链增长反应的速率常数之比. 通过竞聚率的乘积可以得到聚合物链中共单体分布的方式: 乘积等于 1, 表明共单体理想无规分布; 乘积小于 1, 表明催化剂倾向于得到交替共聚物; 乘积大于 1, 表明至少有一种单体倾向于形成长序列分布. 因为在聚合物结构中发现了丙烯的反向插入结构单元, 用二元组或三元组的统计学 (Randall) 方法会产生大的误差, 因此我们采用

动力学方法 (Fineman-Ross) 来计算竞聚率.

无论采用哪种方法计算竞聚率, 都必须知道甲苯溶液中 2 种单体的进料浓度或进料组成比. 在实验中通过调节气体的流量来控制乙烯和丙烯的进料比, 然而, 所通入 2 种气体的流量比并不是单体在溶液中的进料组成比, 所以需要通过实验或计算的方法得到 2 种单体的进料组成. 在一定温度下, 通过气相色谱法测定在不同进气流量时甲苯溶液中的 2 种单体的浓度比, 然后绘制出了进气流量比与溶液中单体浓度比之间的关系曲线, 如图 13 所示. 因此, 只要简单地通过流量计控制 2 种气体的流量, 通过换算便能得到 2 种单体在特定温度下甲苯溶液中的进料组成.

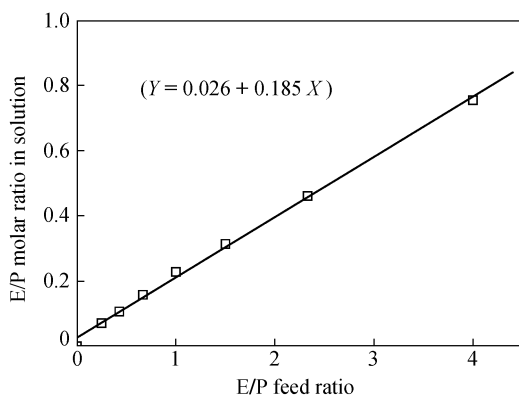


Fig. 13 The relationship of feed in solvent and gas phase

我们以催化剂 **2a** 为例, 改变乙烯和丙烯的进气组成, 采用 Fineman and Ross 方法计算了乙丙共聚合反应的竞聚率, 如图 14 所示, 等式中 $X = [M_1]/[M_2]$, 表示甲苯溶液中乙烯和丙烯的浓度比, 其数值是根据进气流量比由图 13 的关系曲线读取; 等式中 $F = d[M_1]/d[M_2]$, 表示不同进料比时对应的聚合物链中 2 种单体的摩尔比, 是通过 ^{13}C -NMR 定量计算得到. 经计算得到的直线的斜率为 $r_E = 33.8$, 截距为 $r_P = 0.036$. r_E 大于 1, 而 r_P 小于 1, 这表明无论在链末端是什么单体, 乙烯总是更容易插入到分子链中. 与非均相钒催化体系 ($r_E \times r_P > 1$, 聚合物链中存在大量聚乙烯序列) 和茂金属催化剂体系 ($r_E \times r_P < 1.0$, 倾向于形成乙丙交替共聚物) 不同, 经过计算我们发现 [N, O] 钒催化体系 **2a** 的竞聚率的乘积 $r_E \times r_P \approx 1.0$, 这说明催化剂 **2a** 催化乙丙共聚合能得到理想的无规共聚物, 共单体的插入不受链末端单元种类的影响, 使得 $k_{11}/k_{12} = k_{21}/k_{22}$, 也就是说 $r_E \times r_P = 1$. 这个结果与文献报道的 CGC 催化剂相

同^[32],而且 CGC 催化剂是第一个报道的能够得到理想无规乙丙共聚物的催化剂($r_E \times r_P = 1.2 \sim 1.3$).因此说这类钒催化剂中丙烯单元能在聚合物链中无规分布,这与核磁分析的结果和亚甲基序列的计算结果一致.

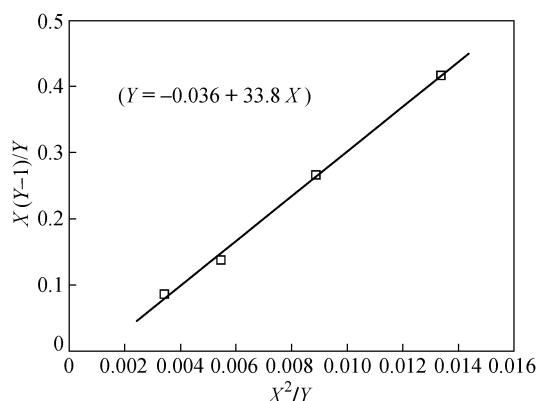


Fig. 14 The calculation of reactivity ratio by Fineman-Ross method

3 结论

含[N,O]配体钒(Ⅲ)催化剂 **2a**~**2c**,在

Et_2AlCl 和 ETA 的共同作用下,高活性催化乙烯与丙烯共聚合.虽然催化剂的活性相当,而且所得聚合物中共单体插入率也很接近,但是所得聚合物的序列结构却有明显不同.**2a** 催化所得的聚合物中 x_2 和 x_4 的摩尔分数最低,说明最不容易发生单体的反向插入.而 **2a** 所得聚合物中 x_{6+} 的摩尔分数最高,说明聚合物中存在更多长的亚甲基序列.

单体序列分布(x_i)以及连续亚甲基数均序列长度(n_0 和 n_{2+})的计算结果还表明,气体流量比、助催化剂用量、再活化剂用量以及聚合温度等反应条件不但影响共聚合活性和共单体插入率,而且对聚合物链的序列结构起到微调作用.

通过 Fineman-Ross 方法计算出单体的竞聚率的乘积 $r_E \times r_P \approx 1.0$,这说明催化剂能催化得到理想的无规共聚物,共单体的插入不受链末端单体单元种类的影响,其中丙烯单元能在聚合物链中无规分布,这与核磁分析的结果和亚甲基序列的计算结果一致.

REFERENCES

- Busico V,Corradini P,De Rosa C,Di Benedetto E. Eur Polym J,1985,21:239~244
- Avella M,Martuscelli E,Volpe G D,Segre A,Rossi E,Simonazzi T. Makromol Chem,1986,187:1927~1943
- Zucchini U,Dall'Occo T,Resconi L. Indian J Technol,1993,31:247~262
- Mirabella Jr F M. Polymer,1993,34:1729~1734
- D'Orazio L,Mancarella C,Martuscelli E,Sticotti G,Massari P. Polymer,1993,34:3671~3676
- Zucchini U,Dall'Occo T,Resconi L. Indian J Technol,1993,31:247~263
- Kravchenko R,Waymouth R M. Macromolecules,1998,31:1~6
- Wang W J,Zhu S,Park S J. Macromolecules,2000,33:5770~5776
- Fan W,Waymouth R M. Macromolecules,2001,34:8619~8625
- Fan W,Leclerc M K,Waymouth R M. J Am Chem Soc,2001,123:9555~9663
- Longo P,Siani E,Praghiola S,Monaco G. J Polym Sci,Part A:Polym Chem,2002,40:3249~3255
- Rosa C D,Auriemma F,Fanelli E.,Talarico G,Capitani D. Macromolecules,2003,36:1850~1864
- Gibson V C,Spitzmesser S K. Chem Rev,2003,103:283~315
- Coates G W,Hustad P D,Reinartz S. Angew Chem Int Engl Ed,2002,41:2236~2257
- Johnson L K,Killian C M,Brookhart R. M. J Am Chem Soc,1995,117:6414~6415
- Younkin T R,Connor E F,Henderson J I,Friedrich S K,Grubbs R H,Bansleben A. Science,1999,287:460~461
- Mitani M,Furuyama R,Mohri J,Saito J,Ishii S,Terao H,Nakano T,Tanaka H,Fujita T. J Am Chem Soc,2003,125:4293~4305
- Liu I Y,Li Y S,Liu J Y,Li Z S. Macromolecules,2005,38:2559~2563
- Hu T,Tang L M,Li X F,Li Y S,Hu N H. Organometallics,2005,24:2628~2632
- Wang C,Sun X L,Guo Y H,Gao Y,Liu B,Ma Z,Xia W,Shi L P,Tang Y. Macromol Rapid Commun,2005,26:1609~1614
- Kaii E,Uozumi T,Jin J,Sano T,Soga K. J Polym Sci,Part A:Polym Chem 1998,36:2735~2740
- Tian J,Hustad P D,Coates G W. J Am Chem Soc,2001,123:5134~5135
- Ishii S,Saito J,Matsuura S,Suzuki Y,Furuyama R,Mitani M,Nakano T,Kashiwa N,Fujita T. Macromol Rapid Commun,2002,23:693~697
- Kojoh S,Matsugi T,Saito J,Mitani M,Fujita T,Kashiwa N. Chem Lett,2001,822~823
- Fetters L J, Lee J H, Mathers R T, Hustad P D, Coates G W, Archer L A, Rucker S P, Lohse D J. Macromolecules,2005,38:10061~10066

- 26 Sessa I, Csok Z, Zambelli A. *Macromol Chem Phys*, 2005, 206: 2342 ~ 2347
- 27 Tang L M, Li Y G, Ye W P, Li Y S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 5846 ~ 5854
- 28 Cheng H N. *Macromolecules*, 1984, 17: 1950 ~ 1955
- 29 Wang W J, Zhu S. *Macromolecules*, 2000, 33: 1157 ~ 1162
- 30 Randall J C. *Macromolecules*, 1978, 11: 33 ~ 36
- 31 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*, 1977, 10: 536 ~ 544
- 32 Galimberti M, Mascellani N, Piemontesi F, Camurati I. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 214 ~ 218
- 33 Mu J S, Liu J Y, Liu S R, Li Y S. *Polymer*, 2009, 50: 5059 ~ 5064

MEASUREMENTS AND CONTROL OF THE MICROSTRUCTURE OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

Jing-shan Mu¹, Yue-sheng Li²

⁽¹⁾ Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211)

⁽²⁾ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The copolymerizations of ethylene with propylene were investigated by the vanadium (Ⅲ) catalysts bearing bidentate [N, O] ligands (**2a**, [PhN = C(CH₃)CHC(Ph)O]VCl₂(THF)₂; **2b**, [PhN = CHC₆H₄O]VCl₂(THF)₂; **2c**, [PhN = CHC(Ph)CHO]VCl₂(THF)₂). Ethylene-propylene copolymers with different comonomer incorporations ($P = 0 \text{ mol\%} \sim 20 \text{ mol\%}$) and narrow molecular weight distributions ($M_w/M_n < 3.0$) were obtained. The molecular weights and molecular weight distribution of copolymers were determined by gel permeation chromatography (GPC). The incorporation of comonomer and microstructure of copolymers were confirmed by ¹³C-NMR methods. On activation with cocatalyst (Et₂AlCl) and reactive agent (ETA), catalytic activity, comonomer incorporation, and molecular weights of the resultant polymers can be controlled over a wide range by tuning reaction parameters, such as concentration of Et₂AlCl, dosage of ETA, temperature, feed composition and so on. Furthermore, the microstructures of polymer chains can also be adjusted by changing reaction parameters above, which were confirmed by calculating the monomer sequence distribution (x_i) and continuous methylene sequence length (n_0 and n_{2+}). The reactivity ratios of copolymerization ($r_1 r_2 \approx 1.0$) were evaluated by the Fineman-Ross method, indicating the insertion of comonomers will not be influenced by the kinds of the last inserted monomers, and ideal random copolymer can be obtained by catalysts **2a** ~ **2c**, which can also be proved by ¹³C-NMR and calculation of x_i , n_0 and n_{2+} .

Keywords Copolymerization, Sequence distribution, Reactivity ratio, Random copolymer