

合成高分子量无规聚丙烯的研究

Ⅱ. 聚丙烯大分子链的微观结构*

伍 青 谢本恒 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用 ^{13}C -NMR 测定了由不同单茂基钛化合物/MAO 催化体系制备的聚丙烯大分子链的立体构型和区域结构. 结果表明所得聚丙烯是立体无规的, 其立体结构序列分布服从 Bernoulli 统计. 对三单元区域序列统计分析显示单茂基钛催化剂制备的聚丙烯大分子链具有区域嵌段结构. 催化剂茂环上甲基取代氢使所得产物的区域嵌段变短, 聚合温度下降聚丙烯产物的区域嵌段增长.

关键词 丙烯聚合, 茂基钛催化剂, 无规聚丙烯, 立体结构, 区域结构

在 I 报^[1]中我们报道了用单茂基钛化合物和 MAO 组成的催化剂合成出分子量高达 $20 \sim 100 \times 10^4$ 无规聚丙烯(PP), 研究了茂基钛化合物中茂环的取代和其它非茂配位基、MAO 结构和聚合条件对催化活性及产物分子量的影响. 本文进一步研究由这些单茂基钛化合物催化合成的 PP 大分子的立体结构和区域结构, 以期对其聚合机理以及产物的结构控制有更清晰的了解.

1 实验部分

聚丙烯样品的合成见前报^[1]. 聚丙烯的 ^{13}C -NMR 谱用 JEOL FX-90Q 仪测定. 溶剂为邻二氯苯, 浓度约为 20%, 测试温度为 110℃. 各共振峰的归属按文献[2]方法分配. 聚丙烯样品的 DSC 测试在 Perkin-Elmer DSC-7c 型差热扫描量热仪上进行, 升温速度为 20℃/min.

2 结果与讨论

2.1 PP 大分子链的立体结构

图 1 为分别由 $\text{Cp}^*(\text{OBz})_3$ 和 $\text{CpTi}(\text{OBz})_3$ (Cp 和 Cp^* 分别为环戊二烯基和 1,2,3,4,5-五甲基环戊二烯基)与 MAO 组成的催化剂制备的 PP 样品的 ^{13}C -NMR 谱图. 从甲基碳区可计算二元立体序列(m 和 r)及三元立体序列(mm、mr 和 rr)的分布, 结果列于表 1. 使用不同茂基取代的催化剂或不同聚合温度制得的 PP 其立体序列分布并没有明显的差别. 这意味着在茂环上用烷基取代氢以及所使用的聚合温度范围内对丙烯聚合的立体控制机制并没有影响. 均相茂金属催化聚合的立体定向性主要取决于茂金属化合物的分子对称性^[3~5].

* 1997-10-14 收稿, 1997-12-30 修稿; 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目

从以上三个样品的三单元序列数据得到 $mr/(2mm + mr) + mr/(2rr + mr)$ 分别等于 0.94、0.99 和 1.03, 均约为 1, 表明这些体系催化的丙烯聚合其立体控制服从 Bernoulli 统计, 即单体插入到 Ti—C 键的立体取向不受增长链最后两个链节的立体结构类型(m 或 r)的影响, 而仅受增长链末端链节立体构型(d 或 l)的控制. 数据表明单茂基钛化合物催化的丙烯聚合稍倾向于间同立构($r:m \approx 0.66:0.34$).

Table 1 Stereosequence distribution of the polypropylenes*			
	Cp* - 0	Cp* - 40	Cp - 40
m	0.36	0.33	0.34
r	0.64	0.67	0.66
mm	0.14	0.11	0.11
mr	0.43	0.44	0.46
rr	0.42	0.45	0.43
$mr/(2mm + mr)$	0.94	0.99	1.03
$+ mr/(2rr + mr)$			

* Cp* - 0 and Cp* - 40 were prepared with Cp* Ti(OBz)₃/MAO₂ at 0 and 40℃, respectively. Cp - 40 was prepared with CpTi(OBz)₃/MAO₂ at 40℃

由单茂基钛化合物与 MAQ 催化体系所制备的无规 PP 是可溶于乙醚和庚烷等溶剂, 用乙醚萃取, 可溶部分大于 95%. DSC 热分析表明所得 PP 样品在室温至 200℃ 温度范围内无明显熔点(见图 2). 这些结果与以上分析的 PP 链立体无规结构是一致的.

2.2 聚丙烯链节的区域选择性

从 PP 样品 ¹³C-NMR 谱图的次甲基碳区(见图 1)可发现明显量的由丙烯链节头-头相接和尾-尾相接所产生的共振峰 $T_{\beta\gamma}$ ($\delta = 31.1$)、 $T_{\alpha\beta}$ ($\delta = 35.7$)和 $T_{\alpha\gamma}$ ($\delta = 38.3$), 表明 PP 大分子链具有一定程度的区域不规则性(regioirregularity). 这是聚合中丙烯单体向活性中心 Ti—C 键插入的选向方式发生转换所致. 由于单体插入可以 1, 2(一级插入)或 2, 1(二级插入)两种方式进行, 因此链增长存在以下四个单体选向插入的基本反应^[6]:

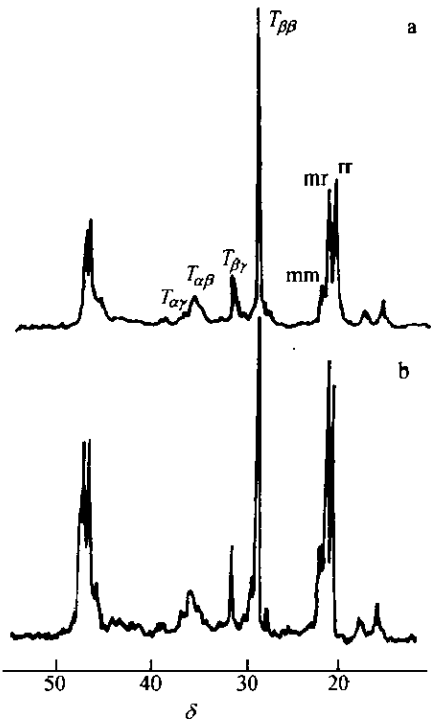


Fig. 1 ¹³C-NMR spectra of polypropylenes prepared with CpTi(OBz)₃/MAO₂ (a) and Cp* Ti(OBz)₃/MAO₂ (b)

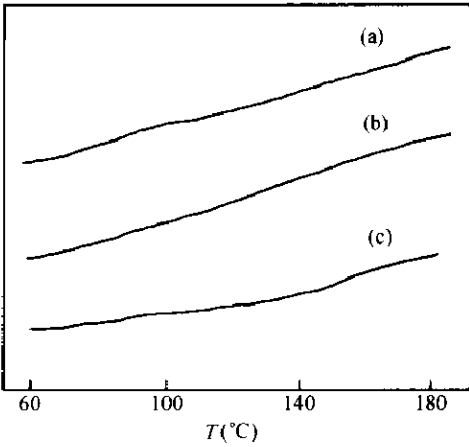


Fig. 2 DSC curves of PP samples prepared with CpTi(OBz)₃/MAO₂ at 40℃ (a) and Cp* Ti(OBz)₃/MAO₂ at 0℃ (b) and 40℃ (c)



式中 k_{ij} 是单体以 j 选向方式插入到末端链节为 i 选向的增长链的速率常数, 数字 1 和 2 分别表示 1, 2 和 2, 1 选向. 这可看作是两种不同选向单体的二元共聚. 以上反应的条件概率应为:

$$P_{11} = k_{11}/(k_{11} + k_{12}) = q \quad (5) \quad P_{22} = k_{22}/(k_{21} + k_{22}) = p \quad (7)$$

$$P_{12} = k_{12}/(k_{11} + k_{12}) = 1 - q \quad (6) \quad P_{21} = k_{21}/(k_{21} + k_{22}) = 1 - p \quad (8)$$

Table 2 Relationships between triad concentration and reaction probability

Carbon-type	Triad sequence	Expression
$T_{\beta\beta}$	[[[+]]]	$\frac{(1-q)p^2 + q^2(1-p)}{2-p-q}$
$T_{\beta\gamma}$	[[] + []]	$\frac{(1-q)(1-p)(p+q)}{2-p-q}$
$T_{\alpha\beta}$	[[[+]]]	$\frac{(1+q)(1-p)(p+q)}{2-p-q}$
$T_{\alpha\gamma}$	[[] + []]	$(1-q)(1-p)$

因此得出 ^{13}C -NMR 谱测得的三单元选向序列浓度的统计关系(见表 2). 从这些关系可计算出各条件概率, 并可按以下关系计算两种选向链节的摩尔分数 F_1 , F_2 和单体以这两种选向方式聚合的竞聚率 r_1 , r_2 以及竞聚率乘积 $r_1 r_2$:

$$F_1 = (1-p)/(2-q-p) \quad (9)$$

$$F_2 = (1-q)/(2-q-p) \quad (10)$$

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = q/(1-q) \quad (11)$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = p/(1-p) \quad (12)$$

表 3 是使用测得的三单元选向序列数据计算得到的各参数值. 计算所得参数有两组数值是由于 NMR 谱测定不能区分链节 1, 2-选向还是 2, 1-选向. 但是这两组数据是对应的, 例如 $\text{Cp}^* - 0$ 样品的 1, 2-选向链节摩尔分数如果是 0.31, 则 2, 1-选向是 0.69, 反之如果 2, 1-选向是 0.31, 则 1, 2-选向为 0.69. 其余参数类推.

Table 3 Regioirregularity of the polypropylene prepared with monocyclopentadienyltitanium/MAO catalyst

Calc. parameter	$\text{Cp}^* - 0$	$\text{Cp}^* - 40$	$\text{Cp} - 40$
$T_{\beta\beta}$	0.773	0.733	0.768
$T_{\beta\gamma}$	0.105	0.122	0.108
$T_{\alpha\beta}$	0.105	0.122	0.108
$T_{\alpha\gamma}$	0.017	0.023	0.016
q	0.806(0.911)	0.794(0.888)	0.842(0.900)
p	0.911(0.806)	0.888(0.794)	0.900(0.842)
F_1	0.31(0.69)	0.35(0.65)	0.39(0.61)
F_2	0.69(0.31)	0.65(0.35)	0.61(0.39)
r_1	4.2(10.2)	3.9(7.9)	5.3(9.0)
r_2	10.2(4.2)	7.9(3.9)	9.0(5.3)
$r_1 r_2$	43	31	48

从这些参数可以得到关于 PP 分子链区域选择性(regioselectivity)很有意义的结果. 首先是了解到两种选向链节的含量均较高, 其中一种选向方式仅约为另一种选向方式的两倍, 说明这些单茂基钛催化剂对单体插入选向的控制能力较弱. 其次是 r_1 和 r_2 均大于 1, $r_1 r_2$ 远大于 1, 表明插入单体的选向倾向于与增长链末端链节选向一致, 形成区域嵌段(regioblock)结构. 此外, 在相同聚合条件下, 茂环上烷基取代氢使催化剂的区域选择性转换更易, 即嵌段变短($r_1 r_2$ 变小). 使用相同的 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 催化剂, 聚合温度下降使选向

转换减慢,嵌段增长(r_1 和 r_2 都增大),这是由于区域选择转换反应(反应(2)和(3))比区域选择一致(反应(1)和(4))需要更高的能量,因此温度下降, k_{11}/k_{12} 以及 k_{22}/k_{21} 增大。

对由单茂基钛化合物/MAO 催化剂制备的 PP 的结构分析表明其大分子链是立体无规及存在一定程度的区域不规则性。这样的链微观结构使聚合物难以结晶,处于无定形态,当 PP 具有足够高的分子量(如用 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化体系制备),呈现良好的弹性。

REFERENCES

- 1 Xie Benheng(谢本恒), Wu Qing(伍青), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1999, (1):15~19
- 2 Asakura T, Ando I, Nishioka A. *Makromol Chem*, 1977, 178: 791~801
- 3 Ewen J A, Elder M J, Jones R L. In: Keii T, Soga K, *Catalytic Olefin Polymerization*, Tokyo: Kodansha Ltd, 1990. 439~482
- 4 Gupta V K, Satish S, Bhardwaj I S. *J Macromol Sci, Rew Macromol Chem Phys*, 1994, C34(3): 439~514
- 5 Huang J, Rempel G L. *Prog Polym Sci*, 1995, 20: 459~526
- 6 Koenig J L. *Chemical Microstructure of Polymer Chain*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 273~303

SYNTHESIS OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT ATACTIC POLYPROPYLENE II . MICROSTRUCTURE OF THE MACROMOLECULAR CHAIN

WU Qing, XIE Benheng, LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Chemical microstructure of the atactic polypropylenes prepared with cyclopentadienyltitanium tribenzoyl oxide/methylaluminoxane and pentamethylcyclopentadienyltitanium tribenzoyl oxide/methylaluminoxane catalysts has been investigated by ^{13}C -NMR spectra. Both catalysts give the polymers with similar stereo-structure distributions. A satisfaction of Baernoullian statistics, by $\text{mr}/(2\text{mm} + \text{mr}) + \text{mr}(2\text{rr} + \text{mr}) \approx 1$, indicates that the propylene polymerizations are stereochemically obedient to a chain end control. The present polymers are regioirregular and contain a nonnegligible proportion of propylene units arranged in head to head and tail to tail sequences which can be observed in the methine carbon region of the ^{13}C -NMR spectra. From a statistical analysis of the regio-triad distribution, it was found that polypropylenes with regioblock structure can be produced with the catalysts. Considering a binary copolymerization of 1, 2-orientation monomer and 2, 1-orientation monomer, the reactivity ratios, r_1 and r_2 , were calculated. The relations of $r_1 > 1$, $r_2 > 1$ and $r_1 r_2 \gg 1$ indicate that the incoming monomers tend to insert into the metal-carbon bonds with the same orientation as the end units. By substituting methyl group for hydrogen in the cyclopentadienyl ring, the titanocene catalyst affords a polypropylene containing shorter regioblocks. The length of the regioblocks increases with reducing the polymerization temperature.

Key words Propylene polymerization, Titanocene catalyst, Atactic polypropylene, Regio-structure, Stereo-structure