

单茂钛/MAO 体系催化乙烯/丙烯共聚合研究
II. 乙烯/丙烯共聚物的核磁共振分析*

谢美然** 伍 青 林尚安***
(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用¹³C-NMR 测定了由单茂基钛化合物/mMAO 催化体系制备的乙烯/丙烯共聚物大分子链的立体结构和单体序列分布,计算了单体的竞聚率 $r_1 = 7.91 \pm 0.06$, $r_2 = 0.135 \pm 0.03$, 其乘积 $r_1 r_2 \approx 1$. Fineman-Ross 计算得到的单体竞聚率与¹³C-NMR 测定值相近,即 $r_1 = 7.94$, $r_2 = 0.134$, 其乘积 $r_1 r_2 = 1.04$. 这表明共聚物是立构无规的. 共聚物经溶剂萃取后,乙醚可溶和己烷可溶两个级分中单体的序列分布和竞聚率略有不同. 乙醚可溶级分中丙烯链段稍长,而己烷可溶级分中乙烯链段稍长.

关键词 茂金属催化剂, 乙烯/丙烯共聚物, ¹³C-NMR 分析, 序列分布, 竞聚率

乙烯/丙烯共聚物一般采用钒催化剂^[1]和 Ziegler-Natta 催化剂^[2,3]来制备. 但钒催化剂催化活性低且有毒害,产品需脱除催化剂杂质;而异相 Ziegler-Natta 催化剂,存在共聚物中的单体组成分布不均,相对分子量分布宽等缺点. 茂金属催化剂可用于烯烃的共聚合^[4],共聚产物具有单体分布均一,分子量高,分子量分布窄等结构特点. 我们用新型单茂钛催化剂研究了丙烯均聚合^[5]及乙烯/丙烯共聚合^[6],得到高分子量高无规度的聚丙烯弹性体和高分子量的乙烯/丙烯共聚物弹性体. 本文报道用¹³C-NMR 方法对乙烯/丙烯共聚物进行表征和结构分析.

1 实验部分

1.1 乙烯/丙烯共聚物样品

合成方法同前文^[6]. 具体条件为: $[Ti] = 0.5 \times 10^{-3}$ mol/L, $Al/Ti = 140$ (mol/mol), $P = 0.13$ MPa, $T_p = 40^\circ C$, Toluene = 50mL, $t_p = 2$ min. E:P(mol/mol) = 10:90(Run 6)、30:70(Run 7)、50:50(Run 8)、70:30(Run 9)、90:10(Run 10).

1.2 共聚物的¹³C-NMR 分析

INOVA-500 型核磁共振仪. 测试条件:扫描频率 125.68MHz, 质子去偶, 脉冲角 90° , 延迟时间 3 秒, 累加次数 10000~12000, 样品浓度 20%, 氘代氯仿作溶剂, 测试温度为 $45^\circ C$.

2 结果与讨论

2.1 共聚物原样的¹³C-NMR 分析

乙烯/丙烯共聚物 Run 9(E:P = 70:30)的¹³C-NMR谱图,见图 1,其聚物样品 Run 7(E:P = 30:70)、Run 8(E:P = 50:50)、Run 9(E:P = 70:30)的¹³C 共振峰的命名、峰面积和化学位移的归属,参照 Carman 方法^[7]进行,结果列于表 1 中.

Table 1 ¹³C-NMR area data for ethylene/propylene copolymers of Run 7 through Run 9

Carbon type	¹³ C-NMR chemical shift(δ)	Monomer sequence	Peak areas in %		
			Run 7	Run 8	Run 9
S _{ee}	44.2~46.8	PP	10.53	7.18	4.50
S _{er}	38.1~38.4	2PEP	11.01	9.16	7.22
S _{ee}	37.2~37.5	PEE _n ≥1	6.50	9.20	10.96
S _{rr}	30.2	PEEE _n ≥1	11.70	14.70	11.58
S _{ee}	29.8	EEE _n ≥1	2.71	8.84	22.86
S _{rr}	27.2	PEE _n ≥1	6.50	9.20	10.96
S _{rr}	24.5	PEP	5.50	4.58	3.61
T _{rr}	32.8	EPE	3.04	4.49	6.88
T _{rr}	30.5	PPE	4.77	4.23	2.74
T _{rr}	27.6	PPP	9.88	6.84	2.73
P	19.8~20.4		27.89	21.58	15.00

* 1999-11-02 收稿, 2000-04-24 修稿; 国家自然科学基金(基金号 2934010)和广东省自然科学基金资助项目(基金号 980327); ** 现在通讯地址: 中国科学院化学研究所, 北京, 100080; *** 通讯联系人

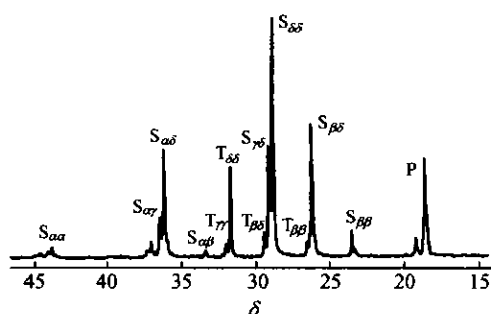


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene/propylene copolymer (Run 9)

不考虑丙烯倒反加成, 乙烯和丙烯的共聚合按二元共聚反应进行分析.

共聚物样品的二元序列分布, 按下列公式计算而得^[8]:

$$[\text{PP}] = I(S_{aa})$$

$$[\text{PE}] = I(S_{a\gamma}) + I(S_{ad})$$

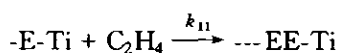
$$[\text{EE}] = 1/2[I(S_{\beta\beta}) + I(S_{\delta\delta})] + 1/4I(S_{\gamma\delta})$$

共聚物样品的单体组成, 可按下列公式进行计算:

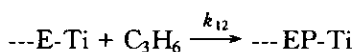
$$[\text{P}] = [\text{PP}] + 1/2[\text{PE}]$$

$$[\text{E}] = [\text{EE}] + 1/2[\text{PE}]$$

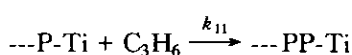
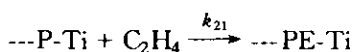
观察到的连接单体单元的序列分布, 可根据二元共聚合的一级 Markovian 过程来解释, 它包含下列四个增长步骤:



('1' referred as ethylene)



('2' referred as propylene)



假设共聚合服从统计稳态, 则可按下式计算竞聚率:

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = 2[\text{EE}]/[\text{PE}]X$$

$$r_2 = k_{22}/k_{21} = 2[\text{PP}]X/[\text{PE}]$$

$$r_1 r_2 = 4[\text{PP}][\text{EE}]/[\text{PE}]^2$$

X 为溶液中乙烯和丙烯的浓度比.

相关比按照下式计算^[9]:

$$\rho = 2[\text{E}][\text{P}]/[\text{EP}]$$

共聚物样品的单体组成、序列分布、竞聚率和相关比, 如表 2 所示. 从表 2 中看出, 各序列分布呈现出一定的规律性. 随着进料气中乙烯含量的

增加, 丙烯链节 $[\text{P}]$ 、 $[\text{PP}]$ 的浓度变小, 而乙烯链节 $[\text{E}]$ 、 $[\text{EE}]$ 的值增大; r_1 的值大于 1, 并略有减小; r_2 的值小于 1, 并略有增大. $r_1 r_2$ 和 ρ 值大小反映了聚合链段的类型, 通常当它们远大于 1 时, 得到多嵌段的序列分布; 等于或小于 1 时, 为无规序列分布; 等于 0 时, 为交替的序列分布. 表中的 $r_1 r_2$ 和 ρ 值都在 1 左右, 说明产物为无规共聚物.

利用 Fineman-Ross 方法^[10] 计算乙烯/丙烯共聚合的竞聚率 (见图 2), 得到 $r_1 = 7.74$, $r_2 = 0.134$, 其乘积 $r_1 \cdot r_2 = 1.04$. 其结果与 ^{13}C -NMR 分析相吻合, 充分说明该共聚体系为无规共聚合.

Table 2 Monomer composition, sequence distributions, reactivity ratios and persistence ratio for copolymers

Run No.	7	8	9
$[\text{P}]$	0.544	0.428	0.318
$[\text{E}]$	0.456	0.572	0.682
$[\text{PP}]$	0.299	0.188	0.105
$[\text{PE}]$	0.490	0.480	0.426
$[\text{EE}]$	0.211	0.332	0.469
r_1	7.97	7.93	7.84
r_2	0.132	0.136	0.138
$r_1 r_2$	1.05	1.08	1.08
ρ	1.01	1.02	1.02

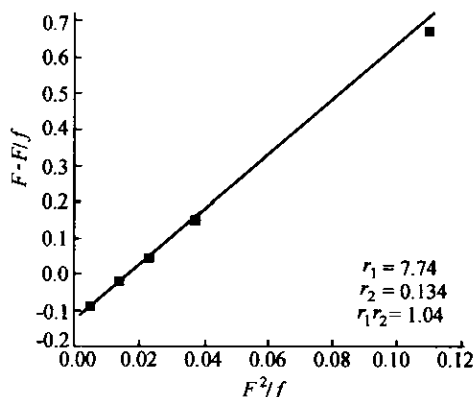


Fig. 2 Fineman-Ross plot for ethylene/propylene copolymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3/\text{mMAO-4}$ catalytic system

2.2 共聚物溶剂萃取级分的 ^{13}C -NMR 分析

共聚物样品经溶剂萃取分级后, 乙醚可溶和己烷可溶级分的 ^{13}C -NMR 谱如图 3(a) 和图 3(b) 所示. 表 3 和表 4 列出了共聚物样品各级分的共振峰的峰面积和序列分布等计算数据.

Table 3 ¹³C-NMR area data for ether soluble and hexane soluble fraction of ethylene/propylene copolymers

Carbon type	Monomer sequence	Peak areas in %					
		Run 7-1 ^a	Run 7-2 ^b	Run 8-1 ^a	Run 8-2 ^b	Run 9-1 ^a	Run 9-2 ^b
S _{αα}	PP	11.23	10.85	7.69	7.49	4.57	4.38
S _{αγ}	2PEP	10.80	10.53	11.10	10.39	7.57	7.25
S _{αδ}	PEE _n ≥1	6.23	6.47	8.23	9.77	10.47	11.41
S _{γδ}	PEEE _n ≥1	9.86	10.52	13.14	11.63	15.86	12.65
S _{δδ}	EEE _n ≥1	2.18	3.70	9.83	11.39	20.29	23.78
S _{βδ}	PEE _n ≥1	6.23	6.47	8.42	9.76	10.46	11.43
S _{ββ}	PEP	5.39	5.26	5.58	5.13	3.78	3.61
T _{δδ}	EPE	3.91	4.22	4.87	5.45	6.24	6.49
T _{βδ}	PPE	5.11	4.51	3.81	3.49	3.12	2.94
T _{ββ}	PPP	11.20	10.60	7.36	6.90	3.71	3.14
P		27.85	26.86	19.97	18.59	13.94	12.90

^a Ether soluble; ^b Hexane soluble

Table 4 Monomer composition, sequence distributions, reactivity ratios and persistence ratio for ether soluble fraction and hexane soluble fraction of copolymers

Run No.	Run 7-1	Run 7-2	Run 8-1	Run 8-2	Run 9-1	Run 9-2
[P]	0.566	0.545	0.434	0.427	0.324	0.313
[E]	0.434	0.455	0.566	0.573	0.676	0.687
[PP]	0.322	0.303	0.188	0.182	0.109	0.100
[PE]	0.488	0.484	0.492	0.490	0.430	0.426
[EE]	0.190	0.213	0.320	0.328	0.461	0.474
r ₁	7.20	8.14	7.45	7.67	7.64	7.93
r ₂	0.142	0.135	0.133	0.130	0.142	0.132
r ₁ r ₂	1.02	1.10	0.99	0.99	1.09	1.05
ρ	1.01	1.02	1.00	1.00	1.02	1.01

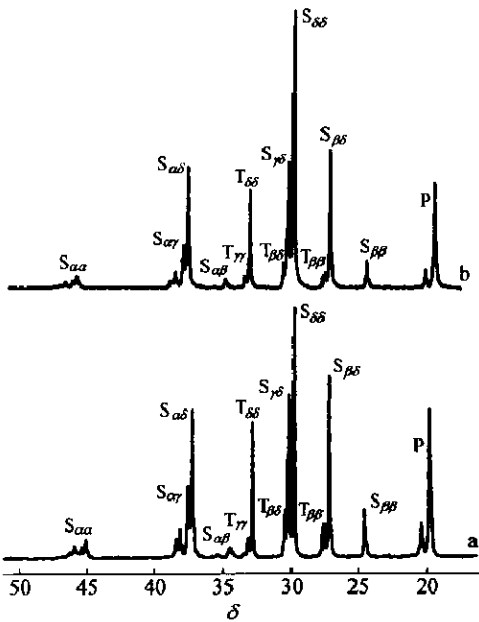


Fig. 3 ¹³C-NMR spectra of ether soluble fraction (a) and hexane soluble fraction(b) of Run 9

从谱图和计算结果来看,分级后的样品与原

样的谱图形状相似,单体序列分布、竞聚率和相关率都有相似的变化规律.

从表 4 中看出,随着进料气中乙烯含量的增加,丙烯链节[P]、[PP]的浓度变小,而乙烯链节[E]、[EE]的值增大,这和原样有着相同的变化规律.同时发现,进料组成比一定,丙烯链节[P]、[PP]在乙醚可溶级分中的浓度,比与之相对应的己烷可溶级分中的浓度大(Run 7-1 versus 7-2, Run 8-1 versus 8-2, Run 9-1 versus 9-2);而乙烯链节[E]、[EE]在己烷可溶级分中的浓度,比在乙醚可溶级分中的浓度略大一些(Run 7-2 versus 7-1, Run 8-2 versus 8-1, Run 9-2 versus 9-1).就是说,乙醚可溶级分中丙烯链节的量稍多一些,己烷可溶级分中乙烯链节的量稍多一些.产生这种现象的原因,除了单体扩散效应(难以完全避免)有一定的影响外,催化体系存在一种以上活性中心(除了 Ti(IV), Ti(III)也有一定的催化活性)会引起各级分中乙烯和丙烯链节含量以及竞聚率之间的差异.

应当指出,各图谱都显示出少量的丙烯倒反

加成(S_{ap} 、 T_{rr}),这也许是单茂钛催化剂的一个特点.另外,可能与制备的 MAO 的结构及其在甲苯溶剂中的溶解状况有关.少量未完全溶解的 MAO

可能起到载体的作用,造成与负载型单茂钛催化剂的相似情形^[9].对此,需要进一步研究.

REFERENCES

- 1 Cozewith C, Strate G. *Macromolecules*, 1971, 4: 482~489
- 2 Soga K, Chi S I, Ohnishi R. *Polym Bull*, 1982, 8: 473~478
- 3 Kin H J, Maria L C S. *Polymer*, 1994, 35(6): 1336~1338
- 4 Chien J C W, He D. *J Polym Sci, Part A: Polym chem*, 1991, 29: 1585~1593
- 5 Xie Meiran, Wu Qing, Lin Shangan. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 167~169
- 6 Xie Meiran(谢美然), Wu Qing(伍青), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (6): 774~778
- 7 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*, 1977, 10: 536~544
- 8 Doi Y, Ohnishi R, Soga K. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1983, 4: 169~174
- 9 Soga K, Park J R, Shiono T. *Polym Commun*, 1991, 32(10): 310~313
- 10 Fineman M, Ross S D. *J Polym Sci*, 1950, 5(2): 259~262

ETHYLENE/PROPYLENE COPOLYMERIZATION WITH HALF-TITANOCENE/MAO CATALYST II. ^{13}C -NMR ANALYSIS OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

XIE Meiran, Wu Qing, LIN Shangan

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

Abstract Stereo-structure and monomer sequence distribution of the ethylene-propylene copolymers obtained from half-titanocene catalytic system, (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) titanium triallyloxide ($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCH}_2\text{---CH=CH}_2)_3$) combined with methylaluminoxane (MAO), have been investigated by ^{13}C -NMR spectra. The monomer reactivity ratios of the copolymerization with this catalyst were calculated from the monomer sequence distribution in ^{13}C -NMR spectra, $r_1 = 7.91 \pm 0.06$ for ethylene, $r_2 = 0.135 \pm 0.03$ for propylene, and the products $r_1 r_2$ for all runs in various feeding monomer ratio are almost equal to one ($r_1 r_2 \approx 1$). The monomer reactivity ratios were also determined according to Fineman-Ross method, the values of $r_1 = 7.74$, $r_2 = 0.134$ and $r_1 r_2 = 1.04$ are very close to those of calculating above by ^{13}C -NMR analysis. These results indicated that the copolymers produced are random ones. The ethylene-propylene copolymers could be fractionated by successive solvent extraction and gave two fractions of ether-soluble and hexane-soluble. These two fractions showed slight differences in their monomer sequence distribution and monomer reactivity ratio. The ether-soluble fraction contained more propylene units, while more ethylene segments existed in the hexane-soluble fraction.

Key words Titanocene catalyst, Ethylene/propylene copolymer, ^{13}C -NMR analysis, Sequence distribution, Reactivity ratio