

LEWIS 碱对聚丙烯构型的影响*

张翠菊 杜军 肖士镜

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

用 ^{13}C -NMR 技术研究了 Lewis 碱对聚丙烯等规和无规构型、立规度和数均序列长度的影响。

关键词 Lewis 碱、 ^{13}C -NMR、构型

自从采用 Ziegler-Natta MgCl_2 载体催化剂进行丙烯聚合后, Lewis 碱成了丙烯聚合中一个重要的研究课题,内 Lewis 碱能增加催化剂活性中心浓度和立体定向性,外 Lewis 碱能大大提高催化剂的立体定向性,近年来对 Lewis 碱的作用机理已进行了广泛的研究^[1,2],随着 ^{13}C -NMR 技术的发展有力地促进了对聚丙烯构型的研究,越来越多的研究者对无规聚丙烯和全同聚丙烯的 ^{13}C -NMR 谱进行了归属^[3],对丙烯构型和聚合机理的研究^[4]提供了有力条件。本文用 ^{13}C -NMR 技术测定了四种催化剂体系聚合而成的聚丙烯 ^{13}C -NMR 谱,研究了 Lewis 碱对聚丙烯的等规和无规构型的影响,从而列出了四种催化剂体系的聚丙烯平均链结构。催化剂制备采用碾磨法,把原料按同一比例加入碾磨罐内研磨七小时,催化剂体系: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$ (简称 Ln); $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{PhCOOR-AlEt}_3$ (简称 Li); $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3/\text{PhCOOR}'$ (简称 Lo); $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{PhCOOR-AlEt}_3/t_3\text{PhCOOR}'$ (简称 Lio)。上述四种催化剂体系分别在 50°C , 常压下进行丙烯聚合,得到的聚丙烯粉末在沸腾的正庚烷中分离,庚烷不溶物为等规聚丙烯,庚烷可溶物为无规聚丙烯。采用 25MHz ^{13}C -NMR 谱仪测定,溶剂为邻二氯代苯 d_4 , 样品浓度: 75mg 等规聚丙烯/ ml 溶剂和 100mg 无规聚丙烯/ ml 溶剂。

1. Lewis 碱对丙烯聚合链构型的影响

用不同的催化剂体系进行丙烯聚合,得到的聚丙烯链结构亦有所不同,图 1—2 是四种催化剂体系聚合的无规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展谱图,明显地证实了四种不同催化剂体系进行丙烯聚合,得到的聚合物链构型存在差异,各图谱的峰形不相同,但无规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展谱有共同之处,五单元序列都具有清晰的九个分裂峰,四种体系的等规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展谱(如图 3—4)却差异更大。

图 3 中 Ln 是无 Lewis 碱的催化剂体系聚合的等规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展谱,详细地显示了五单元序列的九个分裂峰, Li 是有内 Lewis 碱无外 Lewis 碱的催化体系聚合的等规聚丙烯谱图,只出现了五个分裂峰,少了四个分裂峰,分别是 rmmr mmrm + rmrr , rmrm , mrrm 。图 4 中 Lo 是无内 Lewis 碱的等规聚丙烯谱,其

* 1987 年 9 月 11 日收到。刘燕娟和杨守荣同志参加部分工作。

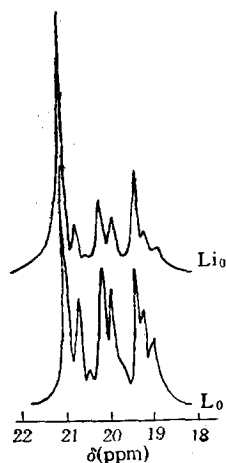
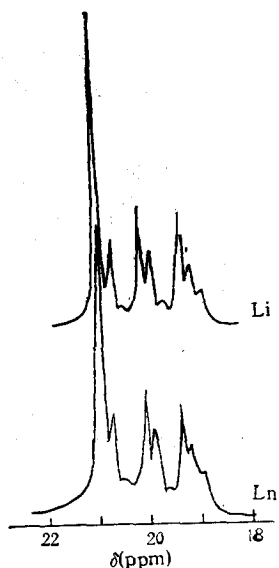


图1 Ln和Li 无规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图 图2 Lo和Lio 无规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图

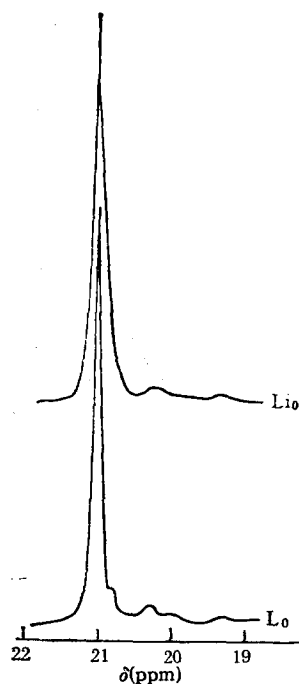
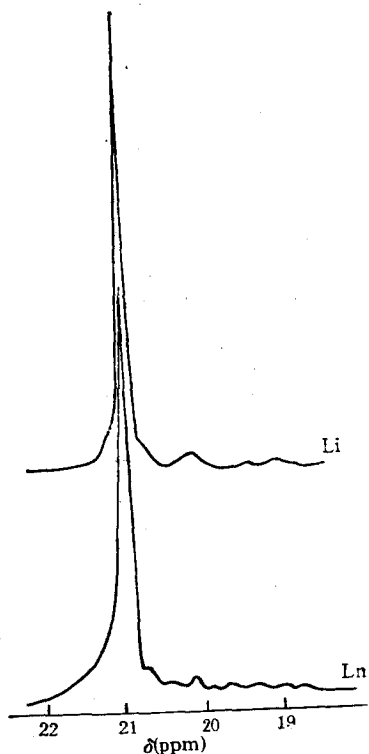


图3 Ln和Li等规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图 图4 Lo和Lio等规聚丙烯 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图

中 rmmr 、 rmrm 、 rrrr 、 mrrm 四个峰消失了,与图3中Li不同的是Li中mr序列(无规)少二个分裂峰,而Lo少了一个分裂峰,前者rr序列(间规)只少一个分裂峰,后者少了二

个分裂峰,说明在丙烯聚合催化剂体系中内 Lewis 碱对 mr 构型影响明显,外 Lewis 碱对 rr 构型影响显著, Lio 是既有内 Lewis 碱又有外 Lewis 碱的等规聚丙烯谱图,仅仅出现了三个分裂峰说明了内外 Lewis 碱大大提高了聚丙烯构型的规整性。

2. Lewis 碱对聚丙烯三单元和五单元序列立规度的影响

将 Ln、Li、Lo、Lio 四种催化剂体系聚合的无规聚丙烯的三单元和五单元序列的立规度列于表 1。表 1 表明、与无内外 Lewis 碱的催化剂体系比较,内 Lewis 碱的加入提高了等规序列的立规度,使无规序列的立规度稍有降低,间规序列的立规度降低较多,外 Lewis 碱对无规聚丙烯立规度影响不大,当催化剂体系中同时存在内外 Lewis 碱时,等规序列立规度显著提高,而无规和间规序列的立规度降低很多。

表 1 无规聚丙烯三单元和五单元序列立规度

序 列		催 化 剂 体 系							
三单元	五单元	Ln		Li		Lo		Lio	
	mmmm	0.357		0.488		0.376		0.593	
mm	mmmr	0.481	0.103	0.575	0.069	0.486	0.089	0.657	0.051
	rmmr	0.021		0.018		0.021		0.013	
	mmrr	0.172		0.150		0.133		0.100	
mr	mmrm								
	+	0.266	0.083	0.233	0.063	0.254	0.093	0.162	0.051
	rmrr								
	rmrm	0.011		0.020		0.028		0.011	
	rrrr	0.152		0.119		0.151		0.131	
rr	mrrr	0.253	0.058	0.192	0.041	0.259	0.056	0.181	0.030
	mrrm	0.043		0.032		0.052		0.020	

表 2 等规聚丙烯三单元和五单元序列立规度

序 列		催 化 剂 体 系							
三单元	五单元	Ln		Li		Lo		Lio	
	mmmm	0.891		0.898		0.931		0.991	
mm	mmmr	0.930	0.029	0.940	0.042	0.965	0.034	0.991	—
	rmmr	0.010		—		—		—	
	mmrr	0.028		0.033		0.024		0.007	
mr	mmrm								
	+	0.043	0.004	0.033	—	0.031	0.007	0.007	—
	rmrr								
	rmrm	0.011		—		—		—	
	rrrr	0.010		0.012		—		0.002	
rr	mrrr	0.027	0.011	0.027	0.015	0.004	0.004	0.002	—
	mrrm	0.007		—		—		—	

四种催化剂体系的等规聚丙烯三单元和五单元序列立规度测定值如表 2 所示。表中四种催化剂体系等规聚丙烯的立规度规律是等规序列: $L_n < Li < Lo < Lio$, 无规序列: $L_n > Li \sim Lo > Lio$, 间规序列: $L_n = Li > Lo > Lio$, 说明了无 Lewis 碱的催化剂体系其等规聚丙烯立规度最差, 催化剂体系中, 外 Lewis 碱比内 Lewis 碱对等规聚丙烯构型的立规度贡献大, 内外 Lewis 碱对等规聚丙烯立规度共同所作的贡献更大, 上述从链结构上分析得出的立规度规律与用沸腾正庚烷抽提法测定的聚丙烯等规度规律(表 3)一致。

表 3 沸腾正庚烷抽提法测定的聚丙烯等规度

催化剂体系	L_n	Li	Lo	Lio
聚丙烯等规度%	54.4	61.4	79.5	90.3
聚丙烯全等规度%	51.7	58.0	72.9	83.4

3. Lewis 碱对聚丙烯数均序列长度的影响

聚合物三单元数均序列长度计算公式^[9]如下:

$$\bar{n} = \frac{1}{[rr] + 1/2[mr]}, \quad \bar{n}_m = \frac{[mm] + 1/2[mr]}{1/2[mr]},$$

$$\bar{n}_r = \frac{[rr] + 1/2[mr]}{1/2[mr]}$$

式中 $\bar{n}$ 是相同构型数均序列长度, $\bar{n}_m$ 为等规排列的数均序列长度, $\bar{n}_r$ 为无规排列的数均序列长度, 将表 1、2 的数值代入上述三式得等规和无规聚丙烯的数均序列长度列于表 4。

表 4 三单元数均序列长度

样 品	无 规 聚 丙 烯				等 规 聚 丙 烯			
	L_n	Li	Lo	Lio	L_n	Li	Lo	Lio
$\bar{n}$	2.5	3.1	2.5	3.8	20.6	23.0	51.3	181.8
$\bar{n}_m$	4.6	6.0	4.8	9.1	44.3	55.4	63.3	284.1
$\bar{n}_r$	2.9	2.7	3.0	3.2	2.3	2.6	1.3	1.6
$\bar{n}_m/\bar{n}_r$	1.6	2.2	1.6	2.8	19.3	21.3	48.7	177.6

表中四种体系的聚丙烯三单元数均序列长度各不相同, 进一步说明了 Lewis 碱对聚丙烯链结构产生不同影响, 无论是内 Lewis 碱、外 Lewis 碱, 内外 Lewis 碱, 其相同构型的数均序列长度 ($\bar{n}$) 和等规排列的数均序列长度 ($\bar{n}_m$) 均比无 Lewis 碱的催化体系的相应数均序列长度增加了, 然而内 Lewis 碱减少无规聚丙烯的无规排列的数均序列长度 $\bar{n}_r$, 增加等规聚丙烯的无规排列数均序列长度 $\bar{n}_r$, 外 Lewis 碱及内外 Lewis 碱与此相反, 它们均增加无规聚丙烯 $\bar{n}_r$, 减少等规聚丙烯 $\bar{n}_r$, 又一次体现了外 Lewis 碱比内 Lewis 碱对聚丙烯构型的规整性贡献大, 从 Li 和 Lo 的 $\bar{n}_m/\bar{n}_r$ 比值也阐明了这一点(无规聚丙烯 $\bar{n}_m/\bar{n}_r$ 比值之比: $Li/Lo = 2.2/1.6 = 1.4$ 等规聚丙烯 $\bar{n}_m/\bar{n}_r$ 比值之比: $Lo/Li = 48.7/21.3 = 2.3$)。

根据表 4 的 $\bar{n}$ 、 $\bar{n}_m$ 和 $\bar{n}_r$ 值, 列出四种体系聚合的无规聚丙烯可能出现的平均链结构如下:

Ln: 0000010000010111111010000001010

Li: 0000000100000001000000010111111010000000101

Lo: 00000010000001011111101000001010

Lio: 000000000001011111111010000000001011111111010111111111010

其中“0”代表 CH_3 —向上, “1”代表 CH_3 —向下。按此平均链结构计算数均序列长度 $\bar{n}$ 、 $\bar{n}_m$ 和 $\bar{n}_r$ 值如下:

Ln: $\bar{n} \approx 2.4$, $\bar{n}_m = 4.5$, $\bar{n}_r = 3.0$; Li: $\bar{n} \approx 3.1$, $\bar{n}_m = 6.0$, $\bar{n}_r = 2.6$; Lo: $\bar{n} \approx 2.5$, $\bar{n}_m \approx 4.8$, $\bar{n}_r = 3.0$; Lio: $\bar{n} \approx 3.7$, $\bar{n}_m = 9.2$, $\bar{n}_r = 3.2$.

与表 4 所列的用数均序列长度公式计算值吻合, 无规聚丙烯平均链结构以 m 排列出现的几率 Lio 体系为最大。

至于等规聚丙烯链结构由表 4 的 $\bar{n}_m/\bar{n}$ 值可知, 基本上是全同链, $\bar{n}_m$ 值相当大, $\bar{n}$ 值相当小, 在聚合链中 r 的出现相当于全同链上的缺陷, Ln、Li、Lo 和 Lio 催化剂体系的等规聚丙烯含有 r 数目和 r 位置各不相同, 含 r 缺陷以 Lio 体系最少, Ln 体系最多。

综上所述, 内 Lewis 碱、外 Lewis 碱及内外 Lewis 碱对聚丙烯构型的影响不相同。内 Lewis 碱提高无规聚丙烯链结构规整性比外 Lewis 碱作用大; 而外 Lewis 碱提高等规聚丙烯链结构规整性比内 Lewis 碱作用大; 内 Lewis 碱和外 Lewis 碱, 无论是提高无规聚丙烯链结构规整性, 或是提高等规聚丙烯链结构规整性, 共同所起的作用更大。因此, 得到规律: $\text{Lio} > \text{Lo} > \text{Li} > \text{Ln}$, 从而用聚合链结构分析解释了采用沸腾正庚烷抽提法测得的聚丙烯等规度规律: $\text{Lio} (90.3\%) > \text{Lo} (79.5\%) > \text{Li} (61.4\%) > \text{Ln} (54.4\%)$ 。

参 考 文 献

- [1] Barbe, P. C., Noristi, L. and Sohexnayber, M. A., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, 1985, 26, 368—369.
- [2] Pino, Piero; Potzinger, Bruno and Von, Achenbach; *Ednardo, Makromol. Chem., Suppl.*, 1985, 13, 105—122.
- [3] Asakura, Tetsuo; Omaki, Kazuo; Zhu, Shan-Nong; and Chujo, Riichiro, *Polymer J.*, 1984, 16, 717.
- [4] Inoue, Y., Itabashi, Y., Chujo, R. and Doi, Y., *Polymer*, 1984, 25, 1640.
- [5] Randall, J. C., In 'Polymer Sequence Determination, Carbon-13NMR Method', Academic Press, New York, 1977.

EFFECT OF LEWIS BASES IN ZIEGLER-NATTA CATALYST SYSTEM ON THE CONFIGURATIONS OF POLYPROPYLENE

ZHANG Cuiju, DU Jun and XIAO Shijing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this paper, effect of Lewis bases on the configuration of isotactic and atactic polypropylene, the tacticity of triad and pentad as well as the number average sequence length have been studied by ^{13}C -NMR spectra. The effect of Lewis bases on raising the stereospecificity of polypropylene structure for Lio, Lo, Li, Ln, has been obtained, the isotacticity measured using extraction with boiling-heptane has been explained from the configuration of polypropylene.

Key words : Lewis bases, ^{13}C -NMR spectra, Structure