

不同催化体系制备的乙烯丙烯共聚物的¹³C-NMR 研究*

王 立 封麟先 徐君庭 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

李 赜 冰

(浙江大学测试中心, 杭州, 310027)

摘 要

本工作利用样品¹³C-NMR波谱的全部数据,把它们分成六组,考虑丙烯反插的情况,建立三元共聚模型计算了各类催化体系得到的乙烯丙烯共聚物的序列分布,动力学参数.结果和实测值吻合得很好.该计算模型既适用于反插丙烯存在的情况也适用于反插丙烯不存在的情况,对于分辨率较差的谱图也可直接从组峰面积进行计算,既避开了分峰的困难,也避免了勉强分峰带来的误差,可得到良好的结果.

关键词 复合载体催化剂、乙丙共聚物、核磁共振、序列分布

乙丙共聚物无规性能的优劣直接影响着共聚物的性能,因此近年来利用¹³C-NMR谱对乙丙共聚物已开展了较多的研究并取得了很大的进展^[1-4].为了解析谱图也已建立一些聚合模型,但这些模型的建立过程都有些特定的假设,有的假设反插丙烯不存在,有的要求谱图有较高的分辨率,有的则利用几个分得较好但强度很小的峰来计算这样容易引进误差,对于用钒系复合载体催化剂合成的乙丙共聚物,反插丙烯的量是不能不考虑的,而且谱图重叠严重,分峰困难,已有的一些处理方法难以应用.

基于此,我们建立了新的处理方法,利用全部的波谱数据,将它们分成六组,考虑反插丙烯的存在,以三元共聚为模型,一级马尔科夫统计模型为基础,对各类催化体系得到的实物的¹³C-NMR谱进行理论计算,结果和实验谱吻合得很好,说明我们的方法是切实可行的,利用该方法得到了一些有意义的结果.

实验部分

1. 催化剂的组成

Tab.1 The composition of catalysts

| No. | Composition | No. | Composition |
|-----------|---|--------------------------------|--|
| 91-4-23-1 | VOCl ₃ /MgCl ₂ /Al ₂ Et ₃ Cl ₃ | Homogenous vanadium catalystry | VOCl ₃ /Al ₂ Et ₃ Cl ₃ |
| 91-4-23-2 | VOCl ₃ /MgCl ₂ /NaY/Al ₂ Et ₃ Cl ₃ | Supported Ti catalyst | TiCl ₄ /MgCl ₂ /Al (iBu) ₃ |

* 1991年9月22日收到; 国家自然科学基金资助项目

2. 聚合反应条件

Tab. 2 The conditions of polymerization

| No. | $T(^{\circ}\text{C})$ | $t(\text{min})$ | E/P | Al/V |
|-------------------------------|-----------------------|-----------------|-----|-----------|
| 91-4-23-1 | 20 | 20 | 2/5 | 20 |
| 91-4-23-2 | 20 | 20 | 2/5 | 20 |
| Homogeneous vanadium catalyst | 20 | 20 | 2/5 | 20 |
| Supported Ti Catalyst | 20 | 20 | 2/5 | Al/Ti=200 |

3. NMR 测试

在 JEOL FX90Q, 以氘代邻二氯苯(ODCB- d_4)为溶剂, 浓度约为 25% (W/V), 内标为六甲基二硅醚(HMDS), 测定温度 150°C , 谱仪工作频率 22.49MHz, 定量谱采用 NNE 模式, 延迟时间 5.01sec; 累加次数 8000—11000 次。

结 果 与 讨 论

1. 谱线归属

按文献 [3] 将用负载型钒催化剂制备的乙丙共聚物的谱线归属(见图 1)。

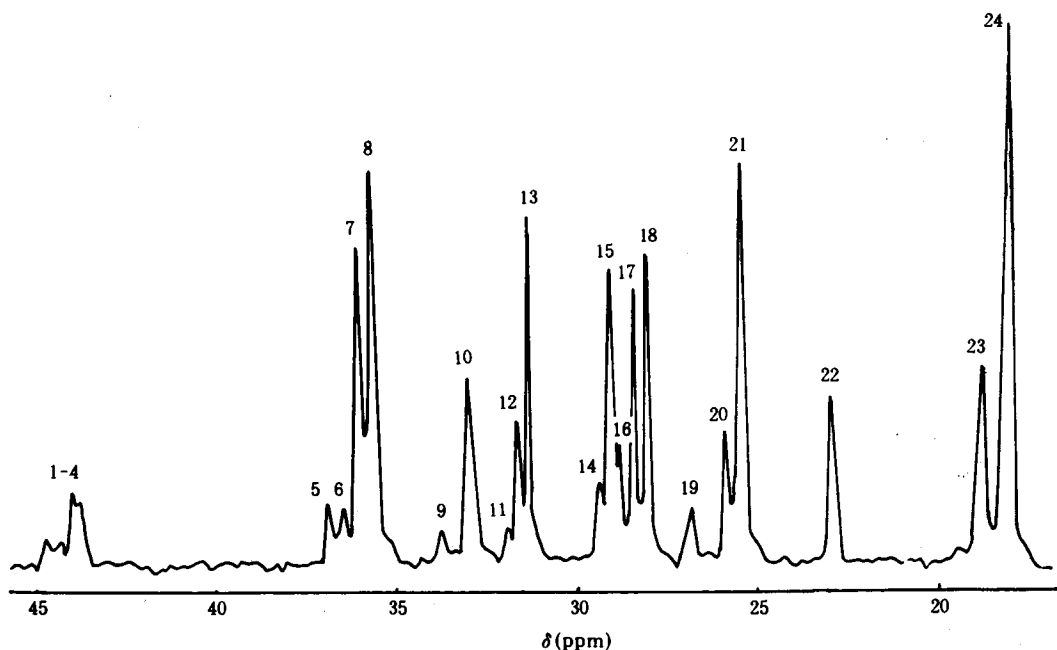
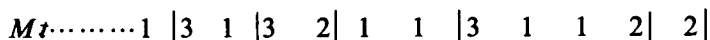


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of ethylene-propylene copolymer

2. 模型的建立

将活性链的模式看作如下:



Mt 代表金属元素, 1、2、3 分别表示乙烯、顺接和反接丙烯, 根据三元共聚理论可得

九个共聚方程:

$$P_{ij} = \frac{K_{ij}[j]}{K_{i1}[e] + K_{i2}[P] + k_{i3}[P]}$$

$$P_{i1} + P_{i2} + P_{i3} = 1$$

但其中只有六个独立的条件概率, 设 N_1 、 N_2 、 N_3 分别为活性链中三种单体存在的数目, 设 1P_1 、 1P_2 、 1P_3 分别为增长链中活性末端各单体存在的几率, 则有:

$${}^1P_1 + {}^1P_2 + {}^1P_3 = 1$$

$${}^1P_1 P_{11} + {}^1P_2 P_{21} + {}^1P_3 P_{31} = {}^1P_1$$

$${}^1P_1 P_{12} + {}^1P_2 P_{22} + {}^1P_3 P_{32} = {}^1P_2$$

$${}^1P_1 P_{13} + {}^1P_2 P_{23} + {}^1P_3 P_{33} = {}^1P_3$$

由此可解得 1P_1 、 1P_2 、 1P_3 , 而 N_1 、 N_2 、 N_3 与 1P_1 、 1P_2 、 1P_3 成正比, 结果如下:

$$N_1 = K(P_{21}P_{31} + P_{21}P_{32} + P_{23}P_{31})$$

$$N_2 = K(P_{32}P_{12} + P_{32}P_{13} + P_{31}P_{12})$$

$$N_3 = K(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23})$$

在实验图谱中由于 $T_{\alpha\beta^+}$ 峰不出现, 故认为 $P_{32} = 0$

3. 结构同条件概率之间的关系

亚甲基序列同条件概率的关系如表 3 所示

Tab. 3 Numbers of methylene sequences of different lengths

| Length | Occurrence | No in "Representative sample" |
|--------|---|--|
| 1 | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ | $S_1 = N_2 P_{22} + N_3 P_{33}$ |
| 2 | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ | $S_2 = N_2 P_{23} + N_3 P_{31} P_{12}$ |
| 3 | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ | $S_3 = N_2 P_{21} P_{12} + N_3 P_{31} P_{13}$ |
| 4 | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \end{array}$ | $S_4 = N_2 P_{21} P_{13} + N_3 P_{31} P_{11} P_{12}$ |
| $3+2n$ | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{C}-\text{C})_n \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-(\text{C}-\text{C})_n \\ \end{array}$ | $S_{3+2n} = P_{11}^n \cdot S_3$ |
| $4+2n$ | $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{C}-\text{C})_n \\ \end{array}$ and $\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-(\text{C}-\text{C})_n \\ \end{array}$ | $S_{4+2n} = P_{11}^n \cdot S_4$ |

4. 程序的建立

由于存在五个独立的条件概率($P_{32} = 0$), 另外图谱面积和条件概率之间存在一比例常数 K , 这样共有六个未知数, 因而可将整个谱图分为六组即: 第一组: $S_{\alpha\alpha}$; 第二组: $S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta^+}$; 第三组: $S_{\alpha\beta} + T_{\gamma\delta} + T_{\gamma\gamma} + T_{\delta+\delta^+}$; 第四组: $T_{\beta\gamma^+} + S_{\gamma\gamma} + S_{\gamma\delta} + S_{\delta+\delta^+}$; 第五组: $T_{\beta\beta} + S_{\beta\gamma^+} + S_{\beta\delta^+}$; 第六组: $S_{\beta\beta} + P_{\beta\gamma^+} + P_{\beta\beta} + P_{\gamma^+\gamma^+}$. 则可得六组峰与条件概率之间的定量关系:

$$f_1 = kP_{31}P_{12}(1 - P_{21} - P_{23}) + k(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23})(1 - P_{31}) - A_1$$

$$f_2 = 2[kP_{31}P_{12}P_{21} + kP_{31}(1 - P_{12})(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23})] - A_2$$

$$f_3 = kP_{31}(P_{21} + P_{23})[(1 - P_{12} - P_{13})P_{12}(P_{23} + P_{21}) + P_{13}P_{31}]$$

$$+ kP_{12}P_{31}[P_{23}(P_{31} + 2) + P_{21}P_{12}(P_{21} + P_{23})] + k(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21}$$

$$+ P_{12}P_{23})[P_{31}P_{12}(P_{21} + P_{23} + 2)] - A_3$$

$$f_4 = kP_{31}(P_{21} + P_{23})(P_{12} + P_{13} - P_{12}P_{21} - P_{12}P_{23} - P_{13}P_{31} + 2) + kP_{31}P_{12} \\ (-P_{23}^2 - P_{21}^2 - 2P_{21}P_{23} - P_{31}P_{23} - 2P_{21} + P_{23} + P_{21}P_{12}) \\ + k(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23})(P_{31}P_{13} + 2P_{12}P_{31} - 2P_{31} - P_{31}^2) - A_4 \\ f_5 = kP_{31}P_{12}[(1 - P_{21} - P_{23})^2 + 2P_{21}(1 - P_{12})] + k(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23}) \\ [(1 - P_{31})^2 + 2P_{31}(1 - P_{12} - P_{13})] - A_5 \\ f_6 = kP_{31}P_{12}(P_{21}P_{12} + 1) + k(P_{13}P_{23} + P_{13}P_{21} + P_{12}P_{23})(P_{31}P_{13} + 1) - A_6$$

其中 $A_1 - A_6$ 分别是组峰面积的实验值。

用 Newton-Raphson 方法进行求解, 可得条件概率, 并可根据下式求出动力学参数:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{N_1 P_{11}}{N_1(P_{12} + P_{13})F} = \frac{P_{11}}{F(P_{12} + P_{13})} \\ r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{F[N_2(P_{22} + P_{23}) + N_3(P_{32} + P_{33})]}{N_2 P_{21} + N_3 P_{31}}$$

5. 图谱处理结果

将共聚物的序列分布的实际计算值同理论计算值进行比较发现吻合得相当好, 典型的计算结果如表 4、5、6、7 所示。

Tab. 4 The calculated value and experimental value of spectrum

| Species | Calculated value | Sum | Experimental value | Difference |
|------------------------|------------------|-----------|--------------------|------------|
| S_{aa} | 7.973817 | 7.973817 | 7.4 | -0.573817 |
| S_{xy} | 12.876410 | | | |
| $S_{a\delta^+}$ | 18.538380 | 31.414790 | 31.6 | 0.1852074 |
| $S_{\alpha\beta}$ | 12.021440 | | | |
| $T_{\gamma\gamma}$ | 1.405636 | | | |
| $T_{\gamma\delta^+}$ | 5.793038 | | | |
| $T_{\delta^+\delta^+}$ | 8.734132 | 27.954250 | 26.5 | -1.454250 |
| $T_{\beta\gamma}$ | 3.417134 | | | |
| $T_{\beta\delta^+}$ | 8.153488 | | | |
| $S_{\gamma\gamma}$ | 2.767383 | | | |
| $S_{\gamma\delta^+}$ | 7.968493 | | | |
| $S_{\delta^+\delta^+}$ | 8.093620 | 30.400120 | 31.0 | 0.599882 |
| $T_{\beta\beta}$ | 2.188505 | | | |
| $S_{\beta\gamma}$ | 5.035125 | | | |
| $S_{\beta\delta^+}$ | 13.503260 | 20.726890 | 19.2 | -1.526886 |
| $S_{\beta\beta}$ | 6.438206 | | | |
| $P_{\beta\beta}$ | 2.188505 | | | |
| $P_{\beta\gamma^+}$ | 11.570620 | | | |
| $P_{\gamma^+\gamma^+}$ | 15.932810 | 36.130140 | 38.9 | 2.769859 |

Tab. 5 Kinetic parameter

| | | | |
|----------|---------------|---------------|-----------------------|
| P_{ij} | $P_{11}=0.43$ | $P_{12}=0.47$ | $P_{13}=0.10$ |
| | $P_{21}=0.61$ | $P_{22}=0.24$ | $P_{23}=0.15$ |
| | $P_{31}=0.67$ | | $P_{33}=0.33$ |
| r_{ij} | $r_{21}=0.26$ | $r_{12}=1.37$ | $r_{13}=6.42$ |
| | $r_{31}=0.32$ | | $r_{23}=1.61$ |
| | $r_1=1.13$ | $r_2=0.66$ | $r_1 \times r_2=0.75$ |

Tab. 6 The percentage distribution of methylene sequences

| Length | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 ⁺ |
|------------------------|-------|-------|-------|------|-------|----------------|
| Experimental value (%) | 26.01 | 19.68 | 22.14 | 6.85 | 14.06 | 11.25 |
| Calculated value (%) | 26.86 | 20.24 | 21.68 | 8.48 | 9.32 | 13.42 |

Tab. 7 Diad sequence distribution

| Diad | EE | PE | EP | PP | Pq |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| Calculated Value (%) | 22.55 | 25.04 | 34.77 | 12.77 | 4.87 |

6. 不同催化体系制备的乙丙共聚物的比较

(1) $MgCl_2$ 单载体(91-4-23-1)和 $MgCl_2/NaY$ 复合载体(91-4-23-2)以 $MgCl_2$ 为载体和 $MgCl_2/NaY$ 为复合载体的二催化体系合成的乙丙共聚物的 $^{13}C-NMR$ 研究结果列于表 8.

Tab. 8 Dependence of copolymerization on support

| Catalyst No. | r_1 | $n=1$ | $n=2$ | $n=4$ | $n=5$ |
|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 91-4-23-1 | 1.13 | 26.01 | 19.68 | 6.85 | 14.06 |
| 91-4-23-2 | 1.18 | 22.68 | 18.59 | 7.81 | 18.59 |
| | EE | PE | PP | Pq | P (%) |
| 91-4-23-1 | 23.84 | 23.10 | 12.08 | 5.90 | 47.54 |
| 91-4-23-2 | 23.98 | 23.28 | 11.45 | 5.45 | 46.27 |

加入 NaY 后 r_1 增大, 而丙烯含量下降, 长度为 1 和 2 的亚甲基分布减少, 长度为 4 和 5 的亚甲基分布增大, 亚甲基平均长度也略有增大. 91-4-23-2 体系中 EE, PE 二单元组分布稍多, 而 Pq, PP 二单元组分布稍少. 这些都说明复合载体催化剂中 NaY 的加入改变了配位环境不利于丙烯的插入, 即载体对聚合物的结构有调变作用, 对于 $VOCl_3/MgCl_2/Al_2Et_3Cl_3$ 和 $VOCl_3/MgCl_2/SiO_2/Al_2Et_3Cl_3$ 催化剂体系也有类似的规律.

(2) 均相和非均相钒系催化体系 均相钒系催化剂合成的聚合物例 $n_1=33.52$, $n_5=9.21$, $P\%=55.10$, 而载体化钒系催化剂合成的聚合物 $n_1=26.01$, $n_5=14.06$, $P\%=47.54$, 前者长度为 1 的亚甲基分布及丙烯百分含量远大于后者, 而较长长度亚甲基序列分布小于后者, 这表明了载体对共聚物组成, 性能是有很大的影响.

(3) 负载型钒系和负载型钛系催化剂 钛系催化体系的产物 NMR 谱中不出现 $S_{\alpha\beta}$, $S_{\beta\gamma}$, $T_{\gamma\delta+}$, $T_{\beta\gamma}$, $T_{\gamma\gamma}$ 表征反接丙烯的峰, 而大量存在“PP”结构, 这些都表明钛系的无规性比

钒系要差些, 这和文献报道的^[5]是一致的。

参 考 文 献

- [1] Grant, D. M., Paul, E. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2984
- [2] Cheng, H. N., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 135
- [3] Cheng, H. N., *Makromol.*, 1984, 17, 1950
- [4] Randall, J. C., *Makromol.*, 1978, 11, 33
- [5] Lyudimda G. Yechskaya, *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2573

THE ¹³C - NMR STUDIES ON THE COPOLYMERS OF ETHYLENE AND PROPYLENE PREPARED WITH DIFFERENT CATALYTIC SYSTEMS

WANG Li, FENG Linxiang, XU Juntong, YANG Shilin

(Zhejiang University, Department of Chemistry, HangZhou, 310027)

LI Hebing

(Centre of Analysis and Measurement of Zhejiang University, HangZhou, 310027)

ABSTRACT

By utilizing all spectra data and dividing them into six groups, in the presence of inverted propylene, a ternary copolymerization model was established to calculate the sequence distribution of copolymers prepared with different catalyst systems. The results agreed with observed values very well. This model is applicable to case both having and not having inverted propylene in chain. This method not only can be utilized in calculating the area of peaks and kinetic parameters r_1 , r_2 but also can avoid the difficulties of separating peaks and the errors caused by separating peaks reluctantly.

Key words Complex carrier catalyst, Ethylene-propylene copolymer, NMR, Sequence distribution