

· 研究简报 ·

丙烯 / 长链 α - 烯烃共聚物的 ^{13}C -NMR 和红外光谱法测定组成*

陈 辉 王建国 景凤英 庞德仁 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

关键词 丙烯 / 长链 α - 烯烃共聚物、 ^{13}C -NMR、红外光谱法、组成测定

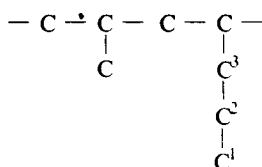
聚丙烯 (PP) 作为通用塑料品种之一, 有比重低、机械强度优异、耐腐蚀性、耐磨性和耐热性突出等优点, 但低温抗冲性能差成为影响其使用的一个极大缺点. 通过丙烯与长链 α - 烯烃共聚, 在聚丙烯链段中引入支链, 应可达到降低 PP 晶性而改进其低温韧性的目的. 对这一方面的研究有少量文献报道^[1-3]. 对丙烯 / α - 烯烃共聚物进行表征, 首要的问题是测定共聚物组成. 测定共聚物组成最直接和最有效的手段是碳 - 13 核磁共振 (^{13}C -NMR) 技术. 在 ^{13}C -NMR 谱中各峰的面积对应于聚合物中各种碳的相对含量. 故通过 ^{13}C -NMR 手段可直接得到共聚物中单体的组成和序列分布等信息. Cheng^[4] 和 Kissin^[5] 等曾分别报道了丙烯 / 辛烯 - 1 共聚物和丙烯 / 己烯 - 1 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图各峰归属和计算组成的公式. 本文研究了丙烯 / 戊烯 - 1 和丙烯 / 癸烯 - 1 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图. 由于聚烯烃的 ^{13}C -NMR 测试需在高温下才能进行, 且需要长的累加时间, 测试很不方便. 故建立由较易得到的红外光谱 (IR) 测定共聚物组成的方法有一定的意义. 本工作进行了这方面的研究.

1. 样品与测试

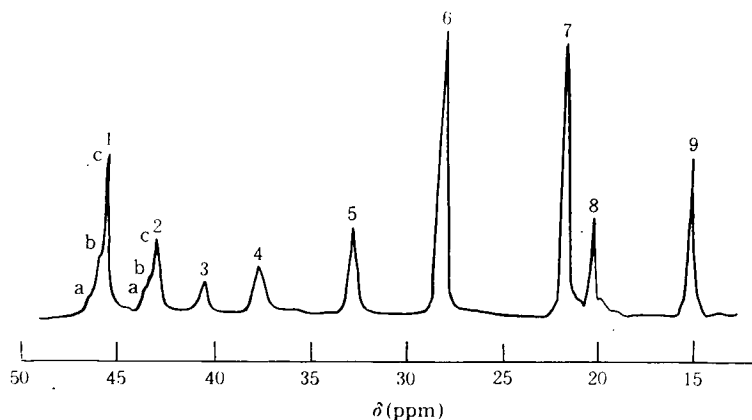
丙烯与 α - 烯烃 (戊烯 - 1, 辛烯 - 1, 癸烯 - 1) 共聚物, 以钛系 Ziegler-Natta 催化剂在无水无氧反应瓶中, 在一定温度反应一定时间制得. 使用 JEOL FX 100 型核磁共振仪测碳谱, 25.1MHz, 90°脉冲, 脉冲间隔 8s, 质子反转门控去偶, 谱宽 2000Hz, 100℃下测试. 红外测试将样品在 180℃下热压成薄膜, 使用 Perkin-Elmer 580B 型红外光谱仪, 扫描全图.

2. 丙烯 / α - 烯烃共聚物的 ^{13}C -NMR 研究

图 1 是丙烯 / 戊烯共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图, 共聚物的结构单元如下所示:



* 1993 年 8 月 4 日收到; 国家自然科学基金资助项目

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

其不同化学位移各峰分别的归属可由 Grant-Paul 方法^[6] 计算出的共聚物中的各碳化学位移而得到。由于计算方法的参数是经验归纳，故对高分子存在一定误差。共聚物中各种碳的化学位移计算值由下式得到：

$$\delta_c(\text{K}) = -2.68 + \sum A_i n_{K_i} + \sum \beta_{k(j)}$$

式中 A_i , $\beta_{k(j)}$ 为常数，由参数表查出^[7]。

Tab.1 ^{13}C -NMR Spectra assignment of propylene/1-pentene copolymers

No.	Chemical Calcd. ¹⁾	Shift (ppm) observed	Assignment ²⁾
1a	47.3	47.1	main chain $-\text{CH}_2-$ (OPPO)
1b	47.19	46.7	main chain (PPPO + OPPP)
1c	47.08	46.3	main chain (PPPP)
2a	45.12	44.3	main chain (OPOO)
2b	45.01	44.0	main chain (OPOP + PPOO)
2c	44.9	43.7	main chain (PPOP)
3	41.96	41.2	main chain (OO)
4	37.9	38.4	pentene branch C_3
5	30.9	33.3	pentene methine
6	27.21	28.7	propylene methine
7	21.69	22.0	propylene methyl
8	20.98	20.3	pentene branch C_2
9	14.16	15.1	pentene branch C_1

1) Grant-Paul method⁽⁶⁾⁻ 2) P propylene; O pentene

表 1 是由丙烯 / 戊烯共聚物中各种碳 ^{13}C -NMR 化学位移的计算值以及谱图上各峰的观察值和从而得到的各峰归属。共聚物中戊烯含量可由下式计算 (P 代表丙烯, O 代表戊烯):

$$O = \frac{OO + PO / 2}{OO + PO + PP}$$

式中 OO, PP, PO 分别为各二元组峰的积分强度或峰面积. 由于二元组都是主链 — CH²— 的碳, 故有相同的吸收因子, 用该式计算可得较好的定量结果.

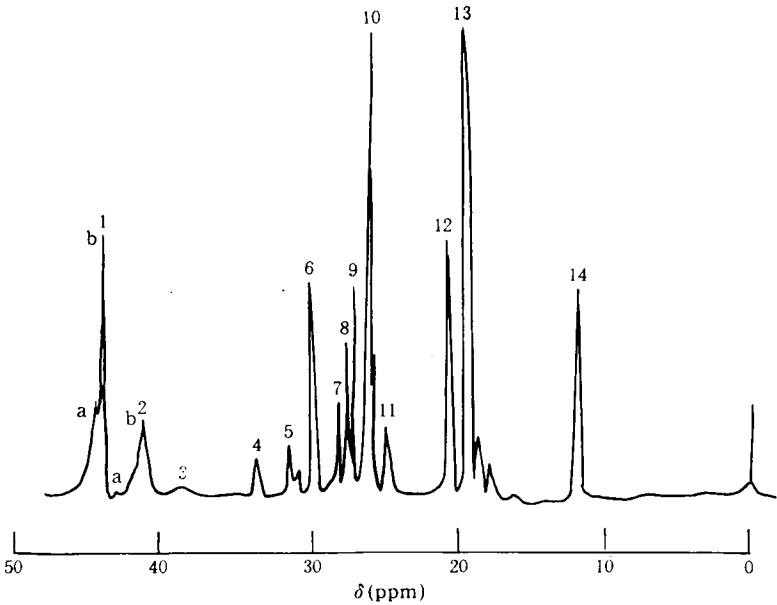


Fig.2 ^{13}C -NMR spectrum of propylene/1-decene copolymer

Tab.2 ^{13}C -NMR Spectra assignment of propylene/1-pentene copolymers

No.	Chemical shift (ppm)	Backbone carbons	Branch carbons
1a	46.55	(DPPP)	—
1b	46.24	methylene (PPPP)	—
2a	44.02	(DPDP + DPDD)	—
2b	43.71	methylene (PPDP + PPDD)	—
3	41.25	methylene (DD)	—
4	35.98	—	C ₈
5	33.61	decene methine	—
6	32.20	—	C ₃
7	30.49	—	C ₅
8	29.94	—	C ₄
9	29.63	—	C ₆
10	28.62	propene methine	—
11	27.10	—	C ₇
12	22.96	—	C ₂
13	21.79	—	propene methyl
14	14.1	—	C ₁

图 2 是丙烯 / 癸烯共聚物的 ¹³C - NMR 谱图. 该共聚物用 Grant - Paul 方法进行的各峰归属列在表 2. 共聚物组成由下式计算 (P, D 分别代表丙烯, 癸烯):

$$D = \frac{DD + PD/2}{DD + PD + PP}$$

式中各值分别是该共聚物二元组峰的积分强度或峰面积.

3. 红外法测定丙烯 / α - 烯烃共聚物的组成

根据 Lambert - Beer 定律: $A = \lg I_0/I = kcl$, 即样品的吸光度 A 与样品的厚度 l 和浓度 c 成正比, k 为分子消光系数. 在共聚物的红外测量中, 由于样品膜的厚度难以精确测量, 用比较法可消除厚度因素, 这就需要选择合适的分析谱带和内标谱带.

$$\frac{A}{A'} = \frac{kcl}{k'c'l} = K \frac{c}{c'}$$

这样, 用已知组分比的标准物来校正吸光度比, 就可以进行定量分析.

选择合适的表征 α - 烯烃多少的分析谱带, 可以利用 $-(CH_2)_n-$ 的特征吸收峰^[8]:

Tab.3 $-(CH_2)_n-$ Sequence length Determined by IR

n	2	3	≥ 5
$\gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	752	735	722

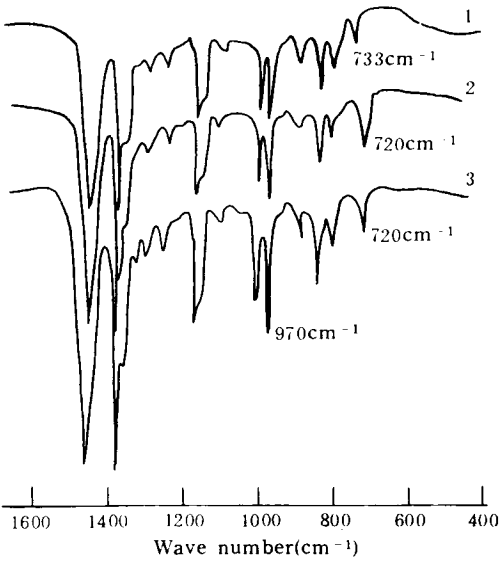


Fig.3 IR spectra of propylene/α-olefin copolymers
(1) 1-pentene (2) 1-octene (3) 1-decene copolymer

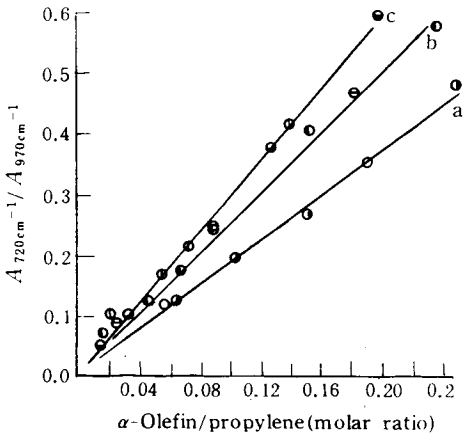


Fig.4 Calibration curves for propylene/α-olefin copolymer composition measurements by infrared method
a: ○● 1-pentene b: ⊖● 1-octene
c: ⊕● 1-decene copolymer
○⊖⊕ From ¹³C-NMR; ●●● From blend samples

由于 PP 链中没有这些吸收峰, 故对于丙 / 戊 ($n=3$), 丙 / 辛和丙 / 癸 ($n\geq 5$) 共聚物, 可分别用 735 cm^{-1} 和 722 cm^{-1} 峰 (图 3) 强度来表征 α - 烯烃多少。

由于随着共聚物组成的变化, 其结晶度也变化, 故选择内标峰需不受结晶因素的影响, 许多研究结果表明^[9-12] 在 PP 中 970 cm^{-1} 的甲基吸收峰反应出较短螺旋链段的存在, 这种短螺旋链段不能结晶, 受样品结晶因素的影响较小, 故本工作选择 970 cm^{-1} 峰为内标峰。

图 4 (a—c) 分别是 IR 法测定丙 / 戊, 丙 / 辛和丙 / 癸共聚物组成的工作曲线: 图中样品的组成分别是 ^{13}C -NMR 测得的共聚物组成和由聚丙烯与相应的 α - 烯烃均聚物的共混物计算所得。可以看到, 以 $A_{733\text{cm}^{-1}}/A_{970\text{cm}^{-1}}$ 或 $A_{720\text{cm}^{-1}}/A_{970\text{cm}^{-1}}$ 实验吸收比值分别对共聚物中两组分的摩尔比作图, 数据点都在一条直线上, 显示了本方法的可行性。由这几条数据线, 即可由 IR 光谱测定的吸光度值换算出丙烯与戊烯, 辛烯或癸烯三种共聚物中 α - 烯烃的摩尔含量。

参 考 文 献

- [1] Piloz, A., Pham, Q., Decroix, J., et al., *J Makromol. Sci-Chem*, 1975, A9 (4), 517
- [2] 朱勤勤、徐志康、王一青、杨士林, 高分子学报, 1991, 3, 340
- [3] Chen, H., Wang, J. G., Pang, D. R., Huang, B. T., Reprints, IUPAC Polymerization 91', Hangzhou, 1991, 156
- [4] Cheng, H. N., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 99
- [5] Kissin, Y. V., Brandolini, A., *Macromolecules*, 1991, 24, 2632
- [6] Grant, D., Paul, E., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2984
- [7] 沈其丰, 核磁共振碳谱, 北京大学出版社, 1988, 69
- [8] 黄葆同、欧阳均, 络合催化聚合合成橡胶, 北京, 科学出版社, 1981, 366
- [9] Kissin, Y. V., Tsvetkova, V. L., Chirkov, N. M., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 529
- [10] 沈德言, 化学通报, 1978, 5, 55
- [11] Luongo, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1960, 9, 302
- [12] Chien, J. C. W., Rieger, B., Martin, H., *J. Polym. Sci., Part A, Poly-Chem.*, 1990, 28, 2907

^{13}C -NMR AND IR DETERMINATION OF PROPYLENE/ α -OLEFIN COPOLYMER COMPOSITIONS

CHEN Hui, WANG Jianguo, JING Fengying,
PANG Deren, HUANG Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022)

ABSTRACT

Assignment of peaks of ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of propylene/pentene-1 and propylene/decene-1 copolymers and determination of composition of these copolymers by ^{13}C NMR method were studied. The more convenient infrared method for determining composition of these copolymers, together with that of reported propylene/octene-1 copolymers, was established by constructing curves of IR absorption ratios $A_{720\text{cm}^{-1}}/A_{970\text{cm}^{-1}}$ ($A_{733\text{cm}^{-1}}/A_{970\text{cm}^{-1}}$ for pentene copolymers) against ratios of two component of copolymer calculated from ^{13}C -NMR spectra of experimental samples and blends of PP/respective homopolymer of known compositions. Linearity of these calibration curves testifies the rationality in selecting the IR absorption peaks.

Key words Propylene/ α -olefin copolymer, ^{13}C -NMR, Infrared, determining composition