

^{13}C -NMR 研究高全同立构 聚丙烯的立构缺陷*

朱善农 杨小震

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文应用 γ 效应以及 Suter-Flory 的聚丙烯构象内旋转模型, 计算了一组两端全部为全同 2 单元组 (meso), 中间为 11 单元组不同立构缺陷的高全同聚丙烯 (IPP) 分子链中心甲基碳的相对化学位移。将其与 67.8 MHz ^{13}C -NMR 观测值比较, 说明 IPP 中主要缺陷是孤立的 rr, 此外还有长间同序列的分子链混合, 而不是孤立的 rrrr 缺陷分布在 IPP 分子链上。

全同立构度是高全同立构聚丙烯 (IPP) 商品的重要质量指标之一。IPP 分子链的立构缺陷主要靠核磁共振波谱 (NMR) 观察。早期 ^1H -NMR 的结果^[1,2]认为主要是孤立的 racemo (r) 分布在以 meso (m) 为主体的分子链上。其证据是发现了 mmm 与 mrm 四单元组, 嗣后 ^{13}C -NMR 结果也支持这种看法, 认为有 mrrmm、rmmm 等五单元组^[3]。但是近年的结果指出^[4-7], IPP 的立构缺陷是以独立的 d (或 l) 构型, 分布在主体为 l (或 d) 的分子链上, 因为 ^{13}C -NMR 谱确认了 mrrm、mmrr 等五单元组的归属, 否认了缺陷是孤立的 r 的推论。然而, 一般在 IPP 的 ^{13}C -NMR 谱图中, 甲基碳共振峰提供的立构缺陷信息仍然是复杂的, 除了主要缺陷峰外, 还有一些小峰, 这些小峰给出的信息有待进一步研究。

聚丙烯立构序列 ^{13}C -NMR 谱共振峰的归属, 经历了从经验到半经验半理论阶段。早期对于无规聚丙烯 (APP) 许多作者的归属各异^[8]。后来, Provasoli^[9]、Tonelli^[10] 等认为相同碳原子在不同立体异构体中化学位移之差, 完全由 Gamma 效应 (γ) 产生。他们结合高分子统计理论, 成功地算出了 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15-七甲基十七烷 (HMHD) 的 ^{13}C -NMR 的化学位移, 与实验值符合很好。而后, Tonelli^[11] 和本文作者^[12]分别计算出 7 单元和 5 单元组的 APP 的化学位移, 也很好符合实验值。然而 IPP 的归属不能完全依照 APP。因为高于 5 单元的序列存在的差异, 造成构象几率上的差异。模型化合物 HMHD 与 APP 在化学位移上的差别也说明了这一点。

本工作设计了一组 IPP 分子链模型, 包括了几种可能产生缺陷的不同 11 单元组序列, 用 γ 效应与 Flory 的 PP 分子链内旋转模型, 计算出相对化学位移, 并与实验结果进

* 1982年9月7日收到。

行比较. 讨论了主要缺陷峰和其它小峰的归属以及缺陷的间隔问题.

实 验 部 分

IPP 试样为北京燕山化学公司向阳化工厂生产, 牌号为 S701. 分子量 3×10^5 (粘度法), 全同立构度 96% (己烷抽提法).

^{13}C -NMR 谱用日本 JEOL 公司 FX-270 型核磁共振仪 (67.80 MHz) 测定. 试样溶于邻二氯苯, 用 C_6D_6 外锁, 试管直径 10 mm, 浓度约 20%, 温度 120°C , 谱宽 14 kHz, 脉冲宽度 9 微秒 (约 45°), 脉冲周期 3 秒, 累加 2000 次, 化学位移数据由溶剂的中心共振峰信号换算成 TMS 后算出. 采样数据点为 16K.

^{13}C -NMR 谱化学位移的计算

按照 Suter 与 Flory 聚丙烯内旋转模型^[13], PP 主链 C—C 骨架可处于 t 、 t^* 、 g^* 、 g 与 \bar{g} 五种内旋转状态, 相应二面角为 15° 、 50° 、 70° 、 105° 和 -115° . 对于甲基碳而言, 只有处于 t 和 \bar{g} 状态时, 才产生 γ 效应.

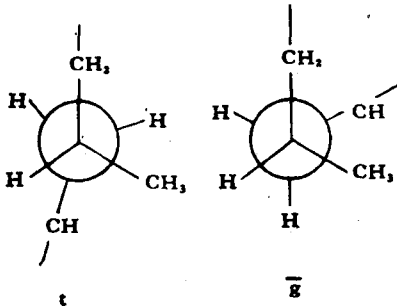


图 1 IPP 单元的 Newman 投影图在 t 和 \bar{g} 状态, 对甲基有 γ 效应

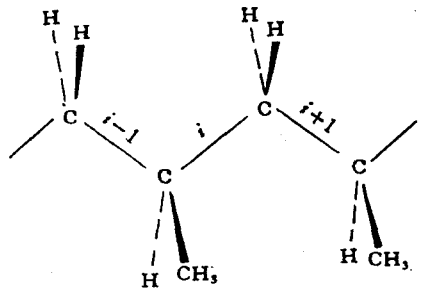


图 2 IPP 分子链的一段

所设计的 IPP 分子链, 其头和尾部均有 50 个 m, 中间段为 11²单元组. 设计了各种可能的立构缺陷, 如 mmmrm*mmmm, *指出所计算的单元的甲基碳原子. 相对化学位移

$$\Delta\delta = \sum_{\beta} \gamma \cdot P_{\beta,K}$$

下标 β 指对 γ 效应有贡献的内旋转状态, K 为指定的化学键, γ 为常数, 本文采用 -5.2 ppm. 构象几率

$$P_{\beta,K} = Z^{-1} J^* \phi \hat{H} \phi J$$

其中, $\phi = \prod_{i=1}^{50} U_i U'_i$, $J^* = [10000]$, $J = [11111]^T$. U 为 PP 链中叔碳与仲碳相连键的统计数重, 如图 2 中的 i 键; U' 为仲碳与叔碳相连键的统计数重, 如图 2 中的 $i+1$ 键. \hat{H} 为指定立构缺陷的 11 单元组统计数重. 如果 11 单元组为 mmmmm*mrmmm, 那么

$$\hat{H} = (U U'_m)' \hat{U} U'_m (U U'_m)'$$

下标 m 和 r 分别为全同与间同, \hat{U} 为 U 的偏导.

$$U = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad U_m'' = \begin{bmatrix} 0 & \eta\omega^* & 0 & \eta & 0 \\ \eta\omega^* & 0 & 0 & 0 & \tau\omega^* \\ 0 & 0 & 0 & \omega^* & \tau\omega^* \\ \eta & 0 & \omega^* & 0 & 0 \\ 0 & \tau\omega^* & \tau\omega^* & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$U_r'' = \begin{bmatrix} \eta^2 & 0 & \eta\omega^* & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \omega^* & \tau\omega^* \\ \eta\omega^* & 0 & 0 & 0 & \tau\omega^* \\ 0 & \omega^* & 0 & 1 & 0 \\ 0 & \tau\omega^* & \tau\omega^* & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

η 为 t 状态时 CH_2 与 CH 的一级相互作用统计数重因子, 120°C 时取 0.9600; τ 为 g 状态时 CH 与 CH_2 、 CH_3 的一级相互作用统计数重因子, 为 0.2109; ω^* 为混合的一级、二级相互作用统计数重因子, 为 0.1318. Z 为配分函数

$$Z = J^* \phi H \phi J$$

其中 H 与 \hat{H} 相仿, 其差别是没有偏导矩阵. 计算了十五种立构序列的化学位移, 结果见表 1.

结果与讨论

实验结果见图 3. 计算结果见表 1. 图 3 中除全同立构的主峰外, 还有六个立构缺陷峰; 按强度前三个峰, 即 a、c、f 的强度比基本符合 2:2:1, 化学位移与表 1 中 3、8、15 号的计算值也比较一致. 它们表明是 IPP 分子链上的模板式立构缺陷, 如图 4a 所示.

表 1 IPP 的各种立构序列 11 单元甲基碳的化学位移计算值与实验值

编号	11 单元组序列	计算值 $\Delta\delta$ (ppm)	实验值 $\Delta\delta$ *(ppm)	编号	11 单元组序列	计算值 $\Delta\delta$ (ppm)	实验值 $\Delta\delta$ *(ppm)
1	mmmmmmmmmm	0.00		9	mmmmmmrrrrm	-0.77	
2	mrrmmmmrrm	-0.12		10	mrrmmrrmm	-0.80	
3	mmmmmmrrmm	-0.22	a-0.22	11	mmmmmmrrmm	-0.92	
4	mmmmmmrrrr	-0.23		12	mmrrrrmmmm	-0.96	d-0.93
5	mmmmmmrrmm	-0.27		13	mmrrrrmmmm	-1.53	e-1.49
6	mrrmmrrmm	-0.28		14	mmmmrrrrmm	-1.79	
7	mmrrmmrrmm	-0.43	b-0.50	15	mmmmrrrrmm	-1.96	f-1.89
8	mmmmrrrrmm	-0.74	c-0.78				

* 为图 3 中共振峰的编号

较强的峰 e 是 rrrr 立构序列五单元组中间甲基碳的化学位移共振峰. 它暗示在全同链上是否还有另一种模板式立构缺陷存在, 如图 4b. 即在产生一个反常构型后接一个正常构型, 再产生一个反常构型而造成的. 如果有这种缺陷分布在全同链上, 那么, 这种缺陷将导致分裂出至少四个立构序列共振峰, 即表 1 中的 4、9、14、13 号序列, 并且其强度

关系为 2:2:2:1。但实验结果对该解释难以成全。既使前两个序列可以用观测到的 a、c 峰解释,那么 14 号序列所对应的峰也难以找寻,因为它至少具有 e 峰的两倍强度,就连 f 峰也难以胜任。所以将 e 峰做为孤立的 rrrr 缺陷分布在全同链上的解释是不合理的。那么实验给出的 rrrr 峰的强度较高, rrrr 序列与 m 相连序列的峰强度不够高的结果,只能归因于含有长间同序列的分子链贡献。由于含有长间同序列的分子链生成机理与 IPP 的模板式生成机理完全不同,它们不可能在 IPP 分子链上,只能是另一些分子链混在其中。

模板式生成机理完全不同,它们不可能在 IPP 分子链上,只能是另一些分子链混在其中。

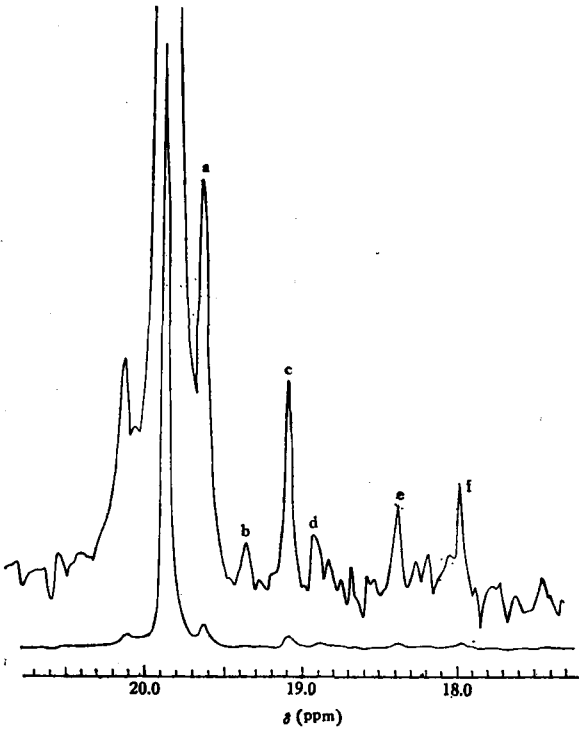


图 3 IPP 甲基碳的 ¹³C-NMR 谱 (67.8MHz)

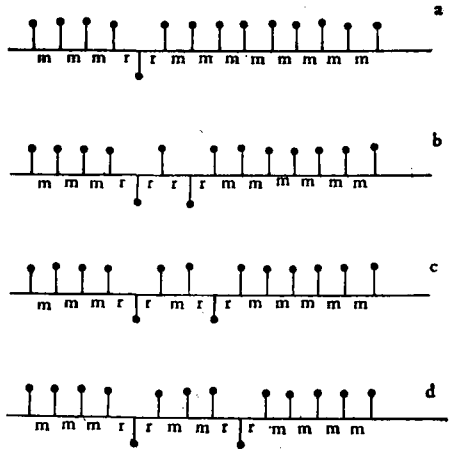


图 4 全同链上模板式立构缺陷的不同情况及间隔的模型示意

另两个小峰 b 和 d 其强度比噪音稍高,化学位移与五单元的 rmmr、rmrr、mrmr 中间的甲基碳的共振峰接近。其归属如果是后一种序列,则如前所述,不可能出现在 IPP 分子链上,只能是聚合后残留的 APP 链的贡献。如果是前两种序列,还有在 IPP 分子链上出现的可能。因为分子量为 3×10^5 ,其分子链约有 7000 个单元,当缺陷 l 为 2% 时,可达 140 个。当两个缺陷距离较近,仅隔两三个 d 构型,如图 4c、d 所示,就会产生与实验值接近的化学位移。表 1 中 12、10、7、6、2 号序列为不同缺陷间隔的模型。与之比较接近。从共振峰强度考虑,采用 Monte carlo 法进行 IPP 分子链缺陷间隔分布的电子计算机模拟。按中條^[7]提出的孤立的 l 无规分布在 d 分子链上的统计模型,计算了 10 条分子链,其中两个 l 相隔 0 至 4 个 d 构型的总几率仅占全部缺陷 (2%) 的十分之一。如此低的含量在实验上是观测不到的。至此,该两峰不可能由全同链模板式立构缺陷所造成,只能归结为,以间同为主仅有很少的 m,或者是些无规分子链。总之是残留在高全同立构分子链中的非全同立构链的贡献。

致谢 日本 JEOL 公司仪器应用中心今成司主任测试 IPP 试样的 ^{13}C -NMR 谱图:本所李人力同志对计算给予帮助。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Heatley, F., Salovey, R., Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1969, 2, 614.
- [2] Bovey, F. A., "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, 1972, Chapter 7.
- [3] Zambelli, A., Dorman, D. E., Richard Brewster, A. I., Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1973, 6, 925.
- [4] Stchling, F. C., Knox, J. R., *Macromolecules*, 1975, 8, 595.
- [5] Wolfsbruber, C., Zannoni, G., Rigamonti, E., Zambelli, A., *Makromol. Chem.*, 1975, (176), 2765.
- [6] 朱善农,杨小震,科学通报, 1980, 25, 959.
- [7] 中條利一郎,化学, 1981, 36, 420.
- [8] 朱善农,杨小震,高分子通讯, 1981, (4), 263.
- [9] Provasoli, A., Ferro, D. R., *Macromolecules*, 1977, 10, 874.
- [10] Tonelli, A. E., *Macromolecules*, 1978, 11, 565.
- [11] Schilling, F. C., Tonelli, A. A., *Macromolecules*, 1980, 13, 270.
- [12] 朱善农,杨小震,科学通报, 1981, 26, 255.
- [13] Suter, U. W., Flory, P. J., *Macromolecules*, 1975, 8, 765.

^{13}C -NMR STUDY ON THE STEREOSEQUENCE DEFECTS IN HIGH ISOTACTICITY POLYPROPYLENE

Zhu Shannong and Yang Xiaozhen

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Chemical shifts relating to methyl carbon of central group in the undecad situated within an otherwise isotactic polypropylene chain were calculated by using Gamma effects, Suter and Flory's rotational polypropylene model. All meso, single, double and tetra racemic (r) defects in the undecad were designed.

By comparing the chemical shifts calculated from experimental 67.8 MHz ^{13}C -NMR spectra data indicated that the main stereo-defects are isolated rr triads in predominantly isotactic polypropylene chain and the long $rrrr$ sequence, but do not isolated $rrrr$ pentad distributed in the isotactic polypropylene chain.