

研究简报

不同催化体系对乙丙共聚物序列分布的影响*

石明孝 戚国荣 杨士林 王林钿

(浙江大学化学系)

(浙江丝绸科学院)

乙丙橡胶的性能不仅取决于共聚物的组成、分子量及其分布,而且依赖于共聚物的微结构。Natta 等^[1]认为共聚物中乙烯和丙烯单体链节呈无规分布时可获得性能最好的弹性体。但因催化剂及聚合条件不同,共聚物的单体链节总是存在不同程度的无规、交替及长序列分布。本文采用红外吸收光谱研究了乙丙共聚物的组成及不同催化体系和加入添加剂后对乙丙共聚物序列分布的影响。

乙丙共聚物的合成实验见文献[2]。共聚物的组成用 Perkin-Elmer 599B 型红外分光

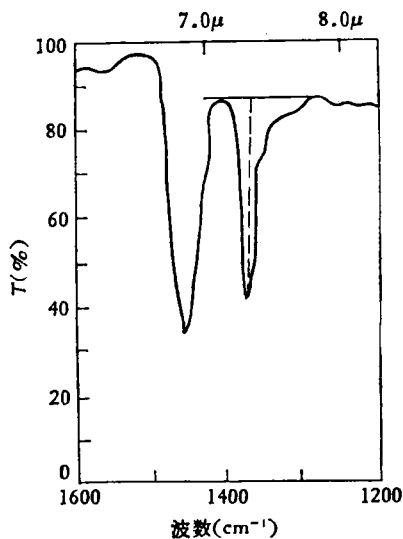


图1 乙丙共聚物组成的红外光谱

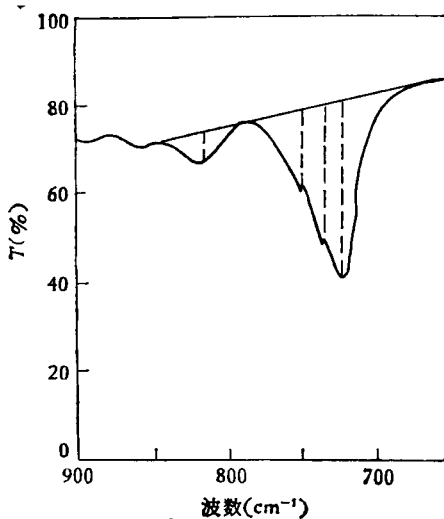


图2 乙丙共聚物序列分布的红外光谱

光度计,以 CCl_4 为溶剂,测定 CH_2 在 1380cm^{-1} 的光密度,如图1所示。按 $D_{1380} = 1.705 C_3 + 0.0198^{**}$ 计算共聚物组成。式中 C_3 为 50ml 溶液中所含丙烯链节的克数。共聚物序列分布按下法测定:将共聚物的 CCl_4 浓溶液在 NaCl 盐片上挥发成膜,绘制 $900-650\text{cm}^{-1}$ 的红外光谱,如图2。用基线法求得 D^{815} 、 D^{747} 、 D^{733} 和 D^{722} ,它们分别对应于乙丙共聚物链中 $-(\text{CH}_2)-_1$ 、 $-(\text{CH}_2)-_2$ 、 $-(\text{CH}_2)-_3$ 和 $(\text{CH}_2)_{n>3}$ 的链节。根据 Bucci^[3] 的方法,选用无规聚丙烯,2,5-二甲基己烷,鲨烷和正-十四碳烷为模型化合物,测得不同

* 1983年4月22日收到。

** 此式以无规聚丙烯作标样,实验测定 D_{1380} 与丙烯浓度之间的关系,经最小二乘法回归得到。

链节 $-(CH_2)-$ 的吸光系数 K_{815} 、 K_{747} 、 K_{733} 和 K_{722} 。由于吸收谱带互相重叠，经校正后得到下列光密度方程组：

$$\begin{aligned} D^{815}/S &= D_1 \\ D^{747}/S &= D_2 + 0.233D_3 + 0.146D_5 \\ D^{733}/S &= 0.143D_2 + D_3 + 0.337D_5 \\ D^{722}/S &= 0.0513D_2 + 0.502D_3 + D_5 \end{aligned}$$

由此方程可求得 D_1 、 D_2 、 D_3 和 D_5 的值。并根据不同 $-(CH_2)-$ 链节的吸光系数可定量计算各种催化体系下聚合所得样品序列分布。结果见表 1—3。为了便于比较，令各种 $-(CH_2)-$ 链节分布之和等于 100%^[4]，不同催化体系聚合的乙丙橡胶的差热分析如图 3。

由表 1 可知，分别用 $1/2Al_2Et_3Cl_3$ 和 $AlEt_2Cl$ 为助催化剂，发现当助催化剂相同而主催化剂不同时， $VO(OEt)Cl_2$ 比 $VOCl_3$ 增加了共聚物的无规分布程度，降低了乙烯长序列的含量。在以双环戊二烯为第三单体的三元共聚中发现，该主催化剂能大大减少凝胶含量，可能与此有关。从 C_3 组成看，以 $VO(OEt)Cl_2$ 为主催化剂时，似能增加丙烯的活性。

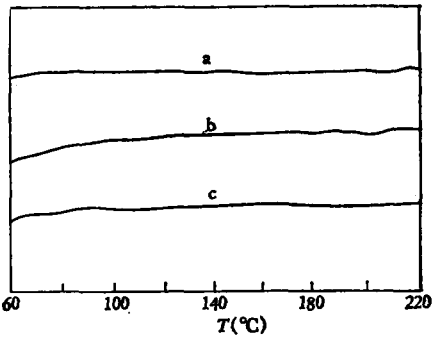


图 3 不同催化体系制备的乙丙共聚物差热分析 (DTA)

- a. $VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$ ，均相催化剂；
- b. $VOCl_3/MgCl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$ ，载体催化剂；
- c. $VOCl_3/MgCl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + MPK$ ，载体催化剂。

表 1 主、助催化剂不同对共聚物序列分布的影响

样品编号	催化体系	气相克分子比 C_3/C_2	$C_3\%$ (mol)	$-(CH_2)-_1$ ($C_3^{815}\%$)	$-(CH_2)-_2$		$-(CH_2)-_3$		$-(CH_2)-_{n>3}$ ($C_2^{722}\%$)	$\Sigma(C_3^{815} + C_2^{722})$ (mol%)
					$(C_3^{747}\%)$	$(C_2^{747}\%)$	$(C_3^{733}\%)$	$(C_2^{733}\%)$		
81-12-11	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	1:1	41.3	24.6	10.1	5.1	13.0	12.9	34.3	58.9
81-12-61	$VO(OEt)Cl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	1:1	44.0	29.3	10.4	5.2	11.9	11.9	31.4	60.7
81-12-12	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	2.5:1	42.7	25.3	9.2	4.6	11.9	11.8	37.4	62.7
81-12-62	$VO(OEt)Cl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	2.5:1	47.6	30.4	12.3	6.1	11.5	11.5	28.2	58.6
81-12-31	$VOCl_3 + AlEt_2Cl$	1:1	25.7	12.8	0	0	2.9	2.9	82.4	95.2
81-12-51	$VO(OEt)Cl_2 + AlEt_2Cl$	1:1	25.9	13.3	0	0	6.7	6.7	73.7	87.0
81-12-32	$VOCl_3 + AlEt_2Cl$	2.5:1	36.9	21.6	5.9	3.1	10.5	10.5	48.2	69.8
81-12-52	$VO(OEt)Cl_2 + AlEt_2Cl$	2.5:1	38.1	24.3	9.5	4.5	11.7	11.7	38.0	62.3
81-12-13	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	3:1	49.6	34.0	12.1	6.1	12.0	12.0	23.9	57.9
81-12-33	$VOCl_3 + AlEt_2Cl$	3:1	39.3	25.8	6.5	3.2	12.5	12.5	39.5	65.3

由表 1 还可知，当 $VOCl_3$ 为主催化剂， $1/2Al_2Et_3Cl_3$ 为助催化剂时，共聚物的无规程度较好，而 $AlEt_2Cl$ 为助催化剂时，使乙烯长序列含量明显增加，但无长嵌段链存在，因未发现相应的结晶红外吸收峰。从差热分析的结果同样得到证明（见图 3），同时共聚物中 C_2 的组成有所增加。

由表 2 可知，同一催化体系，添加不同第三组分，如在均相体体系中加入偶氮苯、对甲

表 2 添加活化剂对共聚物序列分布影响

样品编号	催化体系*	气相克分子比 C_3/C_2	$C_3\%$ (mol)	$\langle CH_2 \rangle_1$ ($C_3^{112}\%$)	$\langle CH_2 \rangle_2$		$\langle CH_2 \rangle_3$		$\langle CH_2 \rangle_{n \geq 4}$ ($C_3^{122}\%$)	$\Sigma(C_3^{112} + C_3^{122})$ (mol%)
					($C_3^{147}\%$)	($C_2^{147}\%$)	($C_3^{133}\%$)	($C_2^{133}\%$)		
82-11-1	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	2:1	38.4	20.9	10.7	5.4	9.7	9.7	43.7	64.6
82-11-2	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + AB$	2:1	41.3	23.9	13.7	6.9	13.1	13.1	29.3	53.3
82-11-3	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + Ts$	2:1	39.1	22.9	13.5	6.8	11.7	11.7	33.4	56.4
82-11-4	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + DOX$	2:1	36.5	20.6	10.7	5.4	10.0	10.0	43.3	63.9
82-11-5	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + THF$	2:1	38.2	20.8	11.0	5.5	10.4	10.4	41.9	62.7
82-11-7	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + MPK$	2:1	37.8	23.1	11.9	5.9	10.7	10.7	37.8	60.9

* AB: 偶氮苯; Ts: 对甲基苯磺酰氯; DOX: 二氧六环; THF: 四氢呋喃; MPK: 苯乙酮

基苯磺酰氯等,不但能提高催化效率 5—10 倍,而且对共聚物的序列分布影响较大,这进一步证明作者^[2]提出的 Ts、AB 等活化剂对活性中心钒的活化机理。该类活化剂的加入不仅使失去活性的 V^{2+} 氧化成 V^{3+} ,增加了活性中心的浓度,提高了催化效率^[5],且对阴离子配位的化学环境也发生了变化,故对共聚物链结构影响较大。而二氧六环、四氢呋喃和苯乙酮等添加剂的加入,不仅产率增加较小,而且对链结构影响不大。

由表 3 可知,载体型催化体系合成的样品与均相体系的进行比较,发现共聚物中乙烯长序列含量显著增加,无规程度下降。通过红外吸收光谱与电镜对载体催化剂制备过程的各阶段进行跟踪测试,认为 $VOCl_3$ 和载体 $MgCl_2$ 之间不是单纯的物理吸附,可能发生了络合反应^[6]。它改变了钒离子周围的配位环境,使催化效率有所提高,序列分布发生明显变化,且使乙烯长序列含量增加。由红外光谱和差热分析证明大分子链中并未出现结晶的长链嵌段。

表 3 载体型催化体系对共聚物序列分布的影响

样品编号	催化体系	气相克分子比 C_3/C_2	$C_3\%$ (mol)	$\langle CH_2 \rangle_1$ ($C_3^{112}\%$)	$\langle CH_2 \rangle_2$		$\langle CH_2 \rangle_3$		$\langle CH_2 \rangle_{n \geq 4}$ ($C_3^{122}\%$)	$\Sigma(C_3^{112} + C_3^{122})$ (mol%)
					($C_3^{147}\%$)	($C_2^{147}\%$)	($C_3^{133}\%$)	($C_2^{133}\%$)		
81-12-11	$VOCl_3 + 1/2Al_2Et_3Cl_3$	1:1	41.3	24.6	10.1	5.1	13.0	12.9	34.3	58.9
81-4-6	$VOCl_3/MgCl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + MPK$	1:1	30.2	23.1	4.2	2.1	9.3	9.2	52.2	75.3
81-4-13	$VOCl_3/MgCl_2 + 1/2Al_2Et_3Cl_3 + EAC^*$	1:1	28.2	21.3	3.8	1.9	8.5	8.4	56.1	77.4

* EAC 为乙酸乙酯

参 考 文 献

- [1] Natta, G., Sartori, G., Valvassori, A., et al., *Hydrocarbon Process. Petrol refiner*, **1962**, 41(8), 103.
- [2] 杨士林、封麟先等,高等学校化学学报, **1981**, 2 365.
- [3] Bucci, G., Simonazzi, T., *J. Polym. Sci., Part C*, **1964**, 7, 203.
- [4] 武上善信、铃木俊光、近藤俊彦、三谷胜男,高分子化学, **1972**, 29(3), 199.
- [5] Gumboldt, A., Helberg, J. and Schleitzer, G., *Makromol. Chem.*, **1967**, 101, 229.
- [6] 杨士林等,未发表工作。

EFFECT OF VARIOUS CATALYST SYSTEMS ON SEQUENCE DISTRIBUTION OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS

Shi Mingxiao, Qi Gourong and Yang Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

Wang Lindian

(Silk Research Institute, Zhejiang)

ABSTRACT

The compositions of ethylene-propylene copolymers prepared in this work were determined by infrared spectroscopy. Atactic polypropylene with head-to-tail linking, 2,5-dimethylhexane, squalane and tetradecane were used as model compounds to determine the sequence distribution of ethylene-propylene copolymers according to the method used by Bucci et al.. The effects of various catalyst systems, with or without organic compounds as activators, on the sequence distribution of ethylene-propylene copolymers have been discussed.