

· 研究简报 ·

^{13}C -NMR 研究高效载体催化剂丙烯立体定向聚合反应机理*

张翠菊 章立民 肖士镜

(中国科学院化学研究所,北京)

关键词 聚丙烯、双酯催化剂、 ^{13}C -NMR、构型、立体定向性、参数

自从用 ^{13}C -NMR 技术对聚丙烯进行测定,得到了分辨力良好的聚丙烯甲基碳区域的核磁共振谱后,引起了聚丙烯研究者的极大兴趣,迅速开展了应用核磁共振技术来研究聚丙烯分子链的构型和立体定向聚合机理^[1,2]。众所周知,用不同催化剂体系进行丙烯聚合,得到的聚合物链结构不同,聚合机理也有所差别。Zambelli 等^[3]认为用 Ziegler-Natta 型催化剂体系聚合得到的聚丙烯,其聚合机理属于催化剂活性中心控制的单活性中心模型。Yoshio Inoue 等^[4]用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{AlEt}_3$ 催化剂体系进行丙烯聚合,其聚合机理属于三参数描述的双活性中心模型。这一催化剂体系采用苯甲酸乙酯为单内酯,无外酯的丙烯聚合。本文采用的催化剂体系为 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_4[\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2-\text{AlEt}_3/(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$,其特点是采用双酯作为内酯,硅酯作为外酯,催化效率和立体定向性均比 $\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5-\text{AlEt}_3$ 催化剂体系高(常压聚合实验数据比较:前者活性为 9440 gpp/gTi·h·atm,全等规度 98.5%。后者活性 5400 gpp/gTi·h·atm,全等规度 95.0%),但对于它的聚合机理尚不清楚。本文用 25 MHz ^{13}C -NMR 谱定量地测定了上述催化剂体系聚合成的聚丙烯分子链的构型,探讨了丙烯立体定向聚合机理,并定量地解释了采用双酯催化剂体系比单酯催化剂体系具有更高立体定向性的原因。

所用的样品是由本实验室用高效载体催化剂聚合的不溶于沸腾正庚烷样品(等规样品)和溶于沸腾正庚烷样品(无规样品)。

用 25 MHz ^{13}C -NMR 谱仪测定,仪器型号为 JEOLJNMF_{x-100}。测试条件:脉宽 14.5 μSEC ,温度 140°C,数据点:8192。

无规样品和等规样品 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图如图 1 和 2。根据谱图中各峰的相应面积计算了聚丙烯分子链的三单元和五单元序列的立规度,其值分别列于表 1 的实验值中。

研究立体定向聚合机理常用到二种统计模型,一种是生长链端点活性中心控制的聚合反应动力学模型,即众所周知的 Bernoullian 模型^[5]和一级、二级 Markovian 模型^[6]。另一种统计模型是由催化剂活性中心控制的聚合动力学模型^[7,8]。本文所用的高效载体催化剂体系进行丙烯定向聚合机理如服从生长链端点活性中心控制或催化剂表面活性中心控制,则按模型计算公式计算所得的相应值必等于 1。

* 1986年1月5日收到。

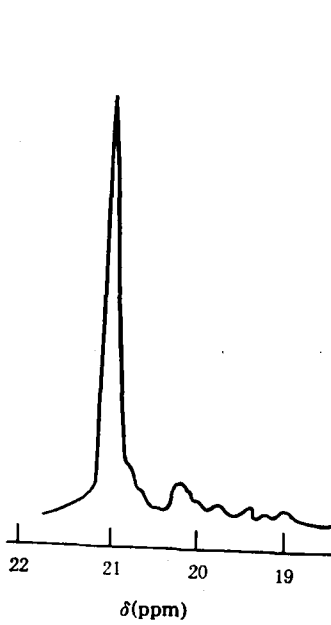
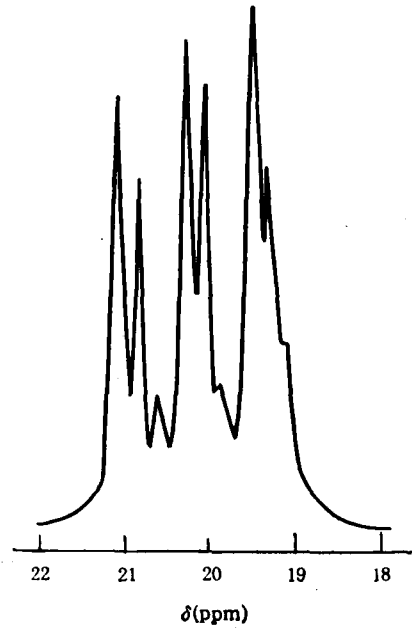
图1 等规样品 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图图2 无规样品 ^{13}C -NMR 甲基碳区域扩展图

表1 聚丙烯三单元和五单元序列立规度

三单元序列	五单元序列	等规样品				无规样品			
		实验值		计算值		实验值		计算值	
mm	mmmm		0.786		0.841	0.155			0.142
	mmmr	0.896	0.103	0.895	0.053	0.295	0.104	0.295	0.117
	rmmr		0.007		0.002		0.036		0.032
	mmrr		0.054		0.053		0.162		0.132
mr	mmrm +	0.066	0.005	0.065	0.005	0.341	0.135	0.342	0.158
	rmrr								
	rmrm		0.007		0.004		0.045		0.063
rr	rrrr		0.014		0.006		0.181		0.217
	mrrr	0.039	0.005	0.038	0.006	0.363	0.128	0.364	0.099
	mrrm		0.019		0.026		0.054		0.060

表2 动力学模型计算值

模 型	计算值		模 型	计算值	
	等规样品	无规样品		等规样品	无规样品
Bernoullian 模型	32.088	3.684	催化剂活性中心 控制模型	1.182	2.129
一级 Markouian 模型	2.240	1.509		-1.137	0.006
二级 Markouian 模型	0.640	1.827			
	2.074	2.064			
	0.016	0.807			
	10.640	0.597			

表 2 的计算值均偏离 1。因此高效载体催化剂体系的丙烯定向聚合机理既不服从 Bernoullian 和一级、二级 Markovian 生长链端点活性中心控制的动力学模型,也不服从催化剂活性中心控制的聚合动力学模型。因为前者忽视了催化剂活性位置的作用,后者忽视了链端点活性位置的作用。聚合过程的实际情况远比这两个模型复杂。所以如同时考虑这两种活性中心对高效载体催化剂体系定向聚合的影响,则聚合模型将有所改进。下面用三参数 δ_1 、 δ_2 和 w 来描述高效载体催化剂丙烯定向聚合动力学模型。这里 δ_1 为生长链端点活性中心对聚合链立规度的影响, δ_2 为催化剂对映活性中心对聚合链立规度的影响, w 是催化剂活性中心对聚合链立规度影响所占的比例。用迭代法求得三参数列于表 3。用表 3 的参数值和表 4 所列的三单元、五单元序列立规度计算公式,对样品的立规度进行了计算,结果列于表 1 的计算值中。可见三单元序列立规度的实验测定值与三参数描述的双活性中心模型的计算值相当一致,五单元序列的实验值和计算值也较接近。说明了以高效载体催化剂进行丙烯聚合的聚合机理较好地服从三参数描述的双活性中心模型。再由表 3 的三单元数均序列长度^[9],明显表示了两种活性中心对聚丙烯的数均序列长度都有影响,进一步支持了高效载体催化剂体系丙烯聚合反应机理符合双活性中心模型。高效载体催化剂是双内酯加外酯的催化剂体系,它的立体定向聚合机理虽然与单内酯无外酯^[4]催化剂体系相似,均属于三参数描述的双活性中心模型,但参数值都有所不

表 3 双活性中心模型的三参数及三单元数均序列长度

样 品	δ_1	δ_2	w	\bar{n}_m, δ_1^a	\bar{n}_m, δ_2^b
等 规	0.30	0.97	0.98	1.429	32.364
无 规	0.10	0.72	0.73	1.111	2.961

a. 是 δ_1 计算数的均序列长度; b. 是 δ_2 计算的数均序列长度。

表 4 双活性中心模型三单元和五单元序列立规度计算公式

公 式		比 例	w	$1 - w$
三 单 元	[mm]		$1 - 3\delta_2(1 - \delta_2)$	δ_1^3
	[mr]		$2\delta_2(1 - \delta_2)$	$2\delta_1(1 - \delta_1)$
	[rr]		$\delta_2(1 - \delta_2)$	$(1 - \delta_1)^2$
五 单 元	[mmmm]		$1 - 5\delta_2(1 - \delta_2) + 5[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	δ_1^5
	[mmmr]		$2\delta_2(1 - \delta_2) - 6[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1^4(1 - \delta_1)$
	[rmmr]		$[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$\delta_1^3(1 - \delta_1)^2$
	[mmrr]		$2\delta_2(1 - \delta_2) - 6[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1^3(1 - \delta_1)^2$
	[mmrm]		$2[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1^2(1 - \delta_1)$
	[rmrr]		$2[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1(1 - \delta_1)^3$
	[rmrm]		$2[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1^2(1 - \delta_1)^2$
	[rrrr]		$[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$(1 - \delta_1)^4$
	[mrrr]		$2[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$2\delta_1(1 - \delta_1)^3$
	[mrrm]		$\delta_2(1 - \delta_2) - 3[\delta_2(1 - \delta_2)]^2$	$\delta_1^2(1 - \delta_1)^2$

同。表征催化剂活性中心控制的 δ_2 和链端点活性中心控制的 δ_1 在上述两种催化剂体系中等规样品和无规样品的比值分别为: 双酯催化剂体系 1.35 和 3.00; 单酯催化剂体系 1.09 和 1.26。说明了双酯催化剂体系两种活性中心对立规度的贡献比单酯催化剂体系大, 这就是双酯催化剂体系具有高立规度的原因。参数 w 和 $1-w$ 等规样品和无规样品的比值分别为: 双酯催化剂体系 1.34 和 0.07; 单酯催化剂体系 1.41 和 0.03。从 w 比值可见单酯催化剂体系要比双酯催化剂体系大, 但仅增大了 0.05 倍, 从 $1-w$ 的比值看, 双酯催化剂体系比单酯催化剂体系大得多, 增大了 1.33 倍, 该数据进一步说明了本实验室研制的双酯催化剂体系具有更高的立体定向性。

参 考 文 献

- [1] Asakura, Tetsuo, Ômaki, Kazuo; Zhu, Shan-Nong and Chûjô, Riichirô, *Polymer J.*, 1984, 16, 717.
- [2] Doi, Y. and Asakura, F., *Makromo.*, 1975, 176, 507.
- [3] Zambelli, A., Dorman, D. E., Brewster, A. I. R., Bovey, F. A., *Macromolecules*, 1973, 6, 925.
- [4] Inoue, Y., Itabashi, Y., Chûjô, R. and Doi, Y., *Polymer*, 1984, 25, 1640.
- [5] Chûjô, R., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 1966, 21, 2669.
- [6] Chûjô, R., *Makromol. Chem.*, 1967, 107, 142.
- [7] Shelden, R. A. Fueno, T., Tsunetsugu, T and Furukawa, J. *Polym. Let.* 1965, 3, 23.
- [8] Chûjô, R., *Rep. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 1968, 11, 449.
- [9] Randall, J. C., in 'Polymer Sequence Determination. Carbon-13NMR Method', Academic Press, New York, 1977.

STUDY ON TACTICITY AND STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION MECHNISM OF PROPYLENE POLYMERIZATION WITH HIGH EFFECTIVE SUPPORTED CATALYST BY ^{13}C NMR SPECTRA

ZHANG Cuiju, ZHANG Limin and XIAO Shijing

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

In this paper, 25 MHz proton-decoupled ^{13}C NMR spectra of isotactic and atactic samples polymerized with high effective supported catalyst using diester, $\text{C}_6\text{H}_5[\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$, as inester and $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ as outester have been determined. The values of triad and pentad tacticity have been calculated from the expanded spectra of methyl carbon region. The kinetic models of stereospecific polymerization mechanism have been discussed. Mechanism of higher tacticity for samples using diester high effective supported catalyst system than using monoester supported catalyst system have been quantitative explained from theoretical model of three parameters.

Key words Polypropylene, Diester catalyst, Carbon-13NMR, Configuration, Stereoregularity, Parameter