非茂钯催化剂催化乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合的研究

王帆¹, 石向辉^{1,2}, 南枫¹, 李红明¹, 王秋璨¹, 于洪超¹, 黄启谷^{1*}, 杨万泰¹

1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 北京 100029

2. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022

*通讯作者, E-mail: huangqg@mail.buct.edu.cn.

收稿日期: 2017-11-28; 接受日期: 2018-01-28; 网络版发表日期: 2018-05-23

国家自然科学基金(编号: U1462102)资助项目

摘要 本文探索了乙烯/丙烯/极性单体三元共聚合物的合成方法. 乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合物由于分子中引入了 ω -Cl- α -乙烯基极性单体, 改变了乙烯丙烯共聚物的化学惰性. 我们采用催化剂Cat.L-Pd配位催化乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合, 合成了极性三元无规共聚物. 探讨了催化剂结构、聚合条件对三元共聚合行为的影响, 并优化了聚合条件. 采用红外光谱(FTIR)、核磁共振碳谱(氢谱) (^{13}C (^1H) NMR)、示差扫描量热(DSC)和高温凝胶渗透色谱(GPC)等方法研究了共聚物的结构与性能. FTIR与 ^{13}C (^1H) NMR结果表明, 催化剂Cat.L-Pd能够有效催化乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合, 共聚物中 ω -氯代极性单体的插入量达3.6 mol%. 极性单体不发生均聚合反应, 但能够有效参与乙烯和丙烯的共聚合反应, 形成三元无规共聚物. 丙烯能够发生均聚合反应, 但是不能形成聚丙烯长链段, 主要发生乙烯与丙烯共聚合反应. 乙烯最易发生聚合反应, 并能够形成较长链段的聚乙烯. 共聚物的 M_w 高于 2×10^5 g/mol. 分子量分布在1.6~3.0, 说明该类催化剂催化乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合行为遵循单中心聚合机理.

关键词 非茂钯催化剂, 乙烯, 丙烯, 极性单体, 三元共聚合

1 引言

乙丙三元橡胶(EPDM)是一种饱和高聚物, 具有良好的耐老化性能、耐气候性、耐化学腐蚀性和冲击弹性, 电绝缘性能优良. 而其最主要的缺点是硫化速度慢, 与其他不饱和橡胶相容性差、自黏性和互黏性差、加工性能差. 为了克服其缺点, 须对其改性. 乙丙橡胶的改性主要是将乙丙橡胶进行溴化、氯化、磺化、接枝等, 在改性过程中使用的添加剂和有机溶剂

有毒、有害, 严重影响环境和人的身体健康. 目前氯化聚乙烯、氯化聚丙烯的生产工艺是在甲苯等溶剂中使聚乙烯或聚丙烯与氯气反应, 生产过程存在严重的环境污染和设备腐蚀问题. 在聚合过程中实现材料的高性能化和功能化是解决这些问题的有效途径. 在乙烯与丙烯共聚合时加入极性烯烃单体, 合成乙烯/丙烯/极性烯烃三元共聚物, 该类共聚物将赋予新性能, 可以克服EPDM与极性聚合物相容性差等缺点.

负载型Ziegler-Natta催化剂广泛应用于聚烯烃制

引用格式: Wang F, Shi X, Nan F, Li H, Wang Q, Yu H, Huang Q, Yang W. The investigation of terpolymerization of ethylene/propylene/ ω -cl- α -vinyl monomers catalyzed by Cat.L-Pd catalyst. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 609–619, doi: [10.1360/N032017-00199](https://doi.org/10.1360/N032017-00199)

备, 王军等^[1]研究了负载型Ziegler-Natta催化剂性能以及非邻苯二甲酸酯类内给电子体对聚丙烯催化剂的影响。但是负载型Ziegler-Natta催化剂不能有效催化烯烃与极性单体共聚合, 因为极性单体中的强给电子原子(如N、O等)易使催化剂中毒失去催化活性。钒系催化剂是目前仍然广泛使用的催化乙烯/丙烯/降冰片烯三元共聚合的催化剂, 但是催化活性很低, 需要脱灰工艺。茂金属催化剂虽能催化少数极性单体聚合或共聚合, 但是催化活性明显下降; 茂金属催化剂由于配体结构的限制, 催化剂结构改变和创新困难。非茂金属催化剂, 如二亚胺过渡金属催化剂^[2,3]、FI型催化剂^[4]等一个重要特性是其“容忍性”宽, 可催化烯烃与含X、N、O、S等杂原子的极性烯烃单体共聚合。因此, 采用非茂金属催化剂催化极性烯烃单体聚合或共聚合的研究成为了热门领域。Grubbs等^[5]指出双席夫碱Ni配合物的配体结构影响催化剂的催化活性及聚烯烃的分子量, 一般酚羟基邻位取代基位阻越大, 催化乙烯聚合时催化活性越高、聚烯烃分子量越高。采用非茂金属催化剂研究乙烯与极性烯烃单体共聚合的报道较多, Hu等^[6]采用双席夫碱Zr(Ti)化合物/MAO(TIBA)研究了乙烯与含羟基或羧基的极性烯烃单体的共聚合, 结果表明该催化剂活性高、共聚物分子量较高, 在共聚物中极性单体质量含量为6.2%。Marks等^[7]研究了FI²-Ni₂双金属催化剂催化乙烯与甲基丙烯酸甲酯(MMA)及羟基、羧基和酯基取代的降冰片烯共聚合, 共聚物中共聚单体摩尔插入量达10%以上, 但是共聚物的分子量不高, M_n 约为数千, 催化剂催化活性不高, 约为 10^3 g PE/(mol Ni h atm)。二亚胺Pd配合物^[8-10]催化乙烯与丙烯酸类单体共聚合, 得到含有双键的高支化共聚物, 共聚单体插入率分别高于20 mol%和3.6 mol%, 催化剂活性较低, 分别约为 1.6×10^2 g/(mol Pd h)和 9.2×10^2 g/(mol Pd h)。[P-SO₃]₃多齿Pd配合物^[11]、[P-SO₃]₂多齿Ni配合物^[12]以及[P₂O₅, P]₂多齿Pd配合物^[13]可催化乙烯/丙烯腈、乙烯/卤代丙烯、乙烯/丙烯醇、乙烯/丙烯酸酯、乙烯/丙烯酸胺衍生物共聚合, 得到分子量不高的共聚物。Chen等^[14]研究了 α -二亚胺Pd催化剂催化乙烯与乙烯基三乙氧基硅烷共聚合, 得到了分子量分布在1.2~1.4的聚合物, 提高了共聚单体的插入率。Chen等^[15-20]研究了一系列 α -二亚胺Ni、Pd催化剂催化

乙烯均聚以及乙烯与极性单体共聚合, 研究发现共聚物支链密度降低, 得到了高线性微观结构、高熔点、高分子量的共聚物。Chen等^[21]讨论了链行走聚合机理及其在烯烃聚合和共聚合中的意义, 研究了配体结构及极性单体种类对催化性能、聚合行为的影响。Nozaki等^[22]研究了[P-SO₃]₃Pd配合物P原子上各种烷基取代基对极性共聚烯烃分子量的影响, 当P原子上两个取代基为异丙基时, 催化剂催化乙烯与乙酸烯丙基酯共聚合, 共聚物数均分子量只有 5.2×10^3 g/mol; 当P原子上两个取代基改为薄荷基时, 共聚物数均分子量高达 1.77×10^5 g/mol。随着P原子上烷基取代基位阻增大, 共聚物分子量增大。唐勇等^[23]研究了边臂型非茂金属催化剂/甲基铝氧烷(MAO)催化体系催化乙烯与多种极性烯烃单体的共聚合, 共聚单体可在0.001~15 mol%范围内调节。非茂金属二亚胺钯催化剂^[24,25]催化丙烯/马来酸酐(MA)共聚合时, 经¹³C NMR表征酯基主要在聚丙烯连段的末端, 表明MA插入后聚合物增长链就被终止, 共聚物的分子量较高($M_n=3.7 \times 10^3$, PDI=1.8)。张京春等^[26]对丙烯/1-丁烯和丙烯/乙烯无规共聚物的结构与性能进行了研究。我们采用全杂五元环非茂Ti催化剂催化乙烯/极性单体共聚合^[27-29], 共聚物的 M_w 可达 2.7×10^5 g/mol, 共聚单体的质量插入量达22.4%, 结果表明, 配体结构中含有N、P等杂原子的非茂金属催化剂能有效催化非极性烯烃单体与极性烯烃单体共聚合。这种全杂五元环非茂Ti催化剂可以有效催化丙烯/乙烯/1-辛烯三元共聚合^[30]。Li等^[31]采用[N, N]型Hf非茂金属催化剂催化丙烯与 ω -卤代烯烃共聚合, 得到极性共聚单体插入量高、分子量高的等规聚丙烯。Nozaki等^[32,33]研究丙烯与多种极性烯类单体的二元共聚合, 共聚物的重均分子量小于 1.0×10^4 g/mol。

目前鲜见乙烯/丙烯/极性烯烃多元共聚合, 制备结构、组成可控的乙烯/丙烯/极性烯烃共聚物的报道。丙烯和极性烯烃单体共聚合时, 丙烯以1,2-插入方式为主, 极性烯烃单体存在1,2-插入和2,1-插入两种方式。在插入方式转换时会影响聚合行为, 甚至使聚合反应终止。由于乙烯单体不存在插入异构, 在聚合体系中加入乙烯单体, 有利于实现乙烯/丙烯/极性烯烃的三元共聚合。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

实验原料: 7-氯-1-庚烯、9-氯-1-壬烯和11-氯-1-十一碳烯, 含量99%, 由Acros Organics公司(日本)提供. 乙烯, 纯度为99.9%, 购自北京燕山石化公司(中国). 丙烯, 纯度为99.99%, 购自Beijing Mega Lattice (中国). MAO, 10%的甲苯溶液, 购自Albemarle (美国). 二氯化钪、四氯化锆和三氯化钪, 纯度为99%, 购自J&k Chemical (中国). 四氯化钛, 分析纯(AR), 购自Sinopharm Chemical Reagent (中国). 甲基氯化镁, 纯度为22 wt%的四氢呋喃(THF)溶液, 购自Acros Organics. 二环己基氯化膦, 纯度为99%, 购自TCI (中国).

仪器与表征: 高温核磁共振分析(^{13}C (^1H) NMR): 德国布鲁克(Bruker)公司的核磁共振波谱仪(AV300型), 对共聚物进行高温液体核磁共振氢谱和碳谱(^1H NMR与 ^{13}C NMR)表征. 测试温度设定为120℃, 选用氘代邻二氯苯(内标选用六甲基二硅醚)作为溶剂. 红外光谱分析(FTIR): 美国赛默飞世尔(Thermo Fisher)科技有限公司的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700型), KBr压片法, 对共聚物进行红外光谱测试. 高温凝胶渗透色谱分析(GPC): 美国高分子实验室(Polymer Laboratories)公司的凝胶渗透色谱仪(PL-GPC 220型), 共聚物进行凝胶渗透色谱测试, 测试温度设定为150℃, 选用1,2,4-三氯苯作为溶剂, 聚苯乙烯作为标准样品. 示差扫描量热分析(DSC): 瑞士梅特勒-托利多(Mettler ETTLER-Toledo)国际有限公司的差示扫描量热仪(DSC-1型), 适用范围-80~350℃, 氮气气氛下对共聚物进行差示扫描量热测试. 测试条件: 第一次采用快升快降方法(速率80℃/min)消除热历史, 第二次由25℃加热到200℃采用10℃/min的速率, 记录此过程共聚物热熔值.

2.2 催化剂合成与结构表征

催化剂合成与结构表征: 参考文献[27,28]的合成方法和表征方法(图1).

Cat.L-Ti: 在300 mL无水无氧Schlenk瓶中, 量取40 mL二氯甲烷, 称取0.88 g (2 mmol)配体L加入Schlenk瓶中, 充分搅拌、溶解; 在冰盐浴(-15℃)条件下, 缓慢加入0.54 g (2 mmol)四氯化钛, 保持冰盐浴反应温度1 h后, 升温至30℃恒温反应3 h; 静置分层留上层液, 对滤液进行减压蒸馏, 正己烷洗涤3次, 抽滤得到

图1 催化剂的合成方法

Figure 1 The synthesis of catalysts.

层液, 对滤液进行减压蒸馏, 正己烷洗涤3次, 抽滤得到黄色固体粉末0.86 g, 产率为73.1%, 即为Cat.L-Ti.

Cat.L-Ti: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.17 (t, 4H, Ph), 6.97 (d, 2H, Ph), 6.71 (t, 4H, Ph), δ 1.08~1.90 (t, 22H, cyclohexyl), δ 0.14 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$); Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PSiTi}$ (591.88): C, 52.76; H, 6.47; N, 4.73; found: C, 52.78; H, 6.46; N, 4.72.

Cat.L-Zr: 在300 mL无水无氧Schlenk瓶中, 量取40 mL二氯甲烷, 称取0.88 g (2 mmol)配体L加入Schlenk瓶中, 充分搅拌、溶解; 在冰盐浴(-15℃)条件下, 缓慢加入0.46 g (2 mmol)四氯化锆, 保持冰盐浴反应温度1 h后, 升温至30℃恒温反应3 h; 静置分层留上层液, 对滤液进行减压蒸馏, 正己烷洗涤3次, 抽滤得到淡青色粉末0.98 g, 产率为77.6%, 即为Cat.L-Zr.

Cat.L-Zr: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.16 (t, 4H, Ph), 6.96 (d, 2H, Ph), 6.70 (t, 4H, Ph), δ 1.08~1.91 (t, 22H, cyclohexyl), δ 0.14 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$); Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{PSiZr}$ (635.24): C, 49.16; H, 6.03; N, 4.41; found: C, 49.19; H, 6.01; N, 4.40.

Cat.L-Pd: 在300 mL无水无氧Schlenk瓶中, 取用40 mL二氯甲烷, 再称取0.88 g (2 mmol)配体L加入Schlenk瓶中, 充分搅拌、溶解; 在冰盐浴(-15℃)条件下, 缓慢加入0.54 g (2 mmol)二氯化钯, 保持冰盐浴反应温度1 h后, 升温至30℃恒温反应3 h; 静置分层留上层液, 对滤液进行减压蒸馏, 正己烷洗涤3次, 抽滤得到固体粉末0.70 g, 产率为60.7%, 即为Cat.L-Pd.

Cat.L-Pd: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.16 (t, 4H, Ph), 6.96 (d, 2H, Ph), 6.71 (t, 4H, Ph), δ 1.07~1.89 (t, 22H, cyclohexyl), δ 0.14 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$); Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{ClN}_2\text{PSiPd}$ (579.53): C, 53.89; H,

6.61; N, 4.83; found: C, 53.91; H, 6.60; N, 4.82.

Cat.L-Nd: 在300 mL无水无氧Schlenk瓶中, 取用40 mL甲苯, 再称取0.88 g (2 mmol)配体L加入Schlenk瓶中, 充分搅拌、溶解; 在冰盐浴(-15°C)条件下, 缓慢加入0.50 g (2 mmol)三氯化钕, 保持冰盐浴反应温度1 h后, 升温至 40°C 恒温反应5 h; 静置分层留上层液, 对滤液进行减压蒸馏, 正己烷洗涤3次, 抽滤得到固体粉末0.85 g, 产率为64.6%, 即为Cat.L-Nd.

Cat.L-Nd: ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): δ 7.16 (t, 4H, Ph), 6.96 (d, 2H, Ph), 6.70 (t, 4H, Ph), δ 1.07~1.89 (t, 22H, cyclohexyl), δ 0.14 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$); Anal. Calcd. (%) for $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PSiNd}$ (652.80): C, 47.84; H, 5.87; N, 4.29; found: C, 47.90; H, 5.86; N, 4.28.

2.3 乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合

取一个无水无氧、氮气保护的300 mL双支管Schlenk瓶, 称取定量催化剂Cat.L-Pd加入该反应瓶中. 另取一个无水无氧、氮气保护的300 mL单支管Schlenk瓶, 取80 mL甲苯盛入该反应瓶中. 向单支管Schlenk瓶中加入定量的MAO甲苯溶液和定量的预处理好的 ω -Cl- α -乙烯基单体, 搅拌15 min. 在氮气保护下将单支管Schlenk瓶中的溶液导入双支管Schlenk瓶中. 迅速打开乙烯和丙烯气阀, 用乙烯和丙烯气体置换Schlenk瓶3次, 快速升至设定温度, 控制好乙烯和丙烯气压于设定值, 恒温恒压聚合1 h. 反应结束后, 使用10 wt%的盐酸/乙醇溶液终止反应, 过滤, 蒸馏水洗涤, 60°C 恒温干燥箱中干燥, 恒重后称量并计算催化剂的活性.

3 结果与讨论

3.1 中心金属原子种类的影响

采用具有不同中心金属原子的催化剂进行乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合, 探讨中心金属原子种类对共聚合行为的影响, 结果见表1.

聚合条件: 催化剂浓度为 2×10^{-4} mol/L; 乙烯压力为0.04 MPa; 丙烯压力为0.04 MPa; 11-氯-1-十一碳烯为0.1 mol/L; 温度为 50°C ; $n(\text{Al})/n(\text{M})$ 为500; 溶剂为甲苯, 100 mL; 时间为1 h.

从表1可知, 不同中心金属原子的4种催化剂在助催化剂MAO的作用下催化乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳

烯三元共聚合, 催化活性按照如下顺序降低: $\text{Pd} > \text{Nd} > \text{Ti} > \text{Zr}$. 可能原因是极性单体中的杂原子Cl与催化剂中的中心金属原子之间有较强的相互作用, 使催化剂部分中毒. 但是后过渡金属的亲氧性较弱, 具有较强的极性官能团容忍性, 催化活性较前过渡金属高, 达到 4.53×10^4 (g P)/(mol Pd h). 催化剂Cat.L-Nd最有利于丙烯插入, 所得共聚物分子链中丙烯摩尔插入量最高. Cat.L-Pd次之, 共聚物分子链中丙烯摩尔插入量为24.8 mol%. Cat.L-Ti和Cat.L-Zr也能催化丙烯配位、插入三元共聚物的分子链中, 但是丙烯摩尔插入量最低, 分别为11.7 mol%和12.3 mol%. 可能与过渡金属原子结构有关, 实际上稀土Nd配合物是比V系催化剂更好的EP橡胶合成催化剂. 另外, 由表1可以看出所得共聚物的分子量都较高, 在 $2.0\times 10^5\sim 2.7\times 10^5$ g/mol范围内, 说明这类催化剂能够合成高分子量的乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物. 共聚物的分子量分布在2.1~2.8, 说明聚合行为遵循单中心机理. 由于11-氯-1-十一碳烯的插入, 破坏了共聚物分子链的规整度, 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的熔点 T_m 随11-氯-1-十一碳烯的插入量增加而下降. 由于催化剂Cat.L-Pd显示了最高的催化活性和极性单体插入量, 因此本文主要讨论Cat.L-Pd对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响.

3.2 极性单体的影响

我们研究了不同碳链长度的 ω -Cl- α -乙烯基单体, 在催化剂Cat.L-Pd/MAO作用下, 对乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合的影响. 结果列于表2.

聚合反应条件: 催化剂浓度为 2×10^{-4} mol/L; 乙烯压力为0.04 MPa; 丙烯压力为0.04 MPa; 极性单体浓度为0.1 mol/L; 温度为 50°C ; $n(\text{Al})/n(\text{M})$ 为500; 溶剂为甲苯, 100 mL; 时间为1 h.

由表2可以看出, 碳碳双键与极性基团间的亚甲基数目对催化剂的催化性能影响极大. 由于氯代丙烯和6-氯-1-己烯极易发生脱卤代氢反应^[34], 生成稳定的环状过渡态, 聚合反应终止, 不能生成聚合物; 优选了7-氯-1-庚烯、9-氯-1-壬烯与11-氯-1-十一碳烯三种 ω -氯代-1-烯. 随着极性单体中碳碳双键与极性基团间的亚甲基数目的减小, 极性单体中极性原子Cl与过渡金属原子之间的络合能力增强, 形成的环状过渡态的稳定性增强, 导致催化剂催化活性降低、共聚物分子量

表 1 不同中心金属原子的催化剂对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响**Table 1** The influence of catalysts with different central metal atoms on the copolymerization of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene

编号	催化剂	催化活性 ($\times 10^{-4}$) ^{a)}	重均分子量 ($\times 10^{-5}$) ^{b)}	分子量分布系数 ^{b)}	熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ^{c)}	11-氯-1-十一碳烯 插入量 (mol%) ^{d)}	丙烯插入量 (mol%) ^{e)}
1	Cat.L-Ti	1.67	2.42	2.75	115.0	1.0	11.7
2	Cat.L-Zr	1.38	2.14	2.83	118.3	0.8	12.3
3	Cat.L-Pd	4.53	2.02	2.11	100.9	2.4	24.8
4	Cat.L-Nd	3.81	2.78	2.38	95.5	1.2	26.4

a) 催化活性, (g P)/(mol M h) (M=Ti, Zr, Pd, Nd); b) GPC表征; c) DSC表征; d) 11-氯-1-十一碳烯插入量, ^1H NMR计算; e) 丙烯插入量, ^1H NMR计算

表 2 不同极性单体对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响**Table 2** The effect of different polar monomers on the copolymerization of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene

编号	共聚单体	催化活性 ($\times 10^{-4}$) ^{a)}	重均分子量 ($\times 10^{-5}$) ^{b)}	分子量分布系数 ^{b)}	熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ^{c)}	极性单体插入量 (mol%) ^{d)}	丙烯插入量 (mol%) ^{e)}
5	3-氯-1-丙烯	微量	—	—	—	—	—
6	6-氯-1-己烯	微量	—	—	—	—	—
7	7-氯-1-庚烯	2.17	0.13	2.41	101.8	1.1	28.5
8	9-氯-1-壬烯	3.35	1.07	2.24	102.4	2.0	23.6
3	11-氯-1-十一碳烯	4.53	2.02	2.11	100.9	2.4	24.8

a) 催化活性, (g P)/(mol Pd h); b) GPC表征; c) DSC表征; d) 极性单体插入量, ^1H NMR计算; e) 丙烯插入量, ^1H NMR计算

下降、共聚物分子量分布变宽。

3.3 Al/Pd摩尔比的影响

我们研究了不同 $n(\text{Al})/n(\text{Pd})$ 摩尔比对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响, 结果见表3。

聚合条件: 催化剂浓度为 2×10^{-4} mol/L; 乙烯压力为0.04 MPa; 丙烯压力为0.04 MPa; 11-氯-1-十一碳烯浓度为0.1 mol/L; 温度为 50°C ; $n(\text{Al})/n(\text{M})$ 为500; 溶剂为甲苯, 100 mL; 时间为1 h。

由表3可知, 随着Al/Pd摩尔比的增大, 催化剂催化活性先增后降。在均相聚合中助催化剂MAO起着除杂、活化催化剂及稳定活性中心的作用。当MAO加入量较低时, 一部分MAO会因去除体系中残留的少量氧和水等杂质而被消耗掉, 剩余部分参与催化剂组分的烷基化反应形成少量的活性种, 则催化活性较低; 当MAO加入量适当时, 催化剂得到充分活化, 催化活性达到较大值; 而当MAO加入过量时, MAO就会参与链转移反应, 导致催化活性下降。另外, 助催化剂MAO参与链转移反应, 在催化聚合过程中活性中心发生 β -H转移反应, 因此, 聚合物的分子量降低, 分子量分布变宽。

该催化剂体系所需MAO的用量不太大。随着MAO用量的增加, 催化剂活性、共聚物分子量等的变化不明显; MAO用量的改变对11-氯-1-十一碳烯以及丙烯单体的插入量没有明显影响。这些特点有利于应用开发。

3.4 聚合温度的影响

我们研究了不同聚合温度对催化乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响, 结果见表4。

聚合条件: 催化剂浓度为 2×10^{-4} mol/L; 乙烯压力为0.04 MPa; 丙烯压力为0.04 MPa; 11-氯-1-十一碳烯浓度为0.1 mol/L; 温度为 50°C ; $n(\text{Al})/n(\text{M})$ 为500; 溶剂为甲苯, 100 mL; 时间为1 h。

我们探讨了温度30、40、50和 60°C 对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合行为的影响。由表4可知, 在聚合反应温度不断提高的过程中, 催化活性有先增后降的趋势。温度由30升至 50°C 过程中, 链增长速率增加并且占主导地位, 催化剂活性上升; 50°C 时达到最佳催化活性, 为 4.53×10^4 (g P)/(mol Pd h); 但是当温度高于 50°C , 催化活性下降。可能的原因是由于温度提高, 链转移作用增加, 催化剂活性中心的稳定性下降,

表 3 不同Al/Pd摩尔比对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响

Table 3 The effect of different Al/Pd molar ratio on ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymerization

编号	Al/Pd摩尔比	催化剂活性 ($\times 10^{-4}$) ^{a)}	重均分子量 ($\times 10^{-5}$) ^{b)}	分子量分布 系数 ^{b)}	熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ^{c)}	11-氯-1-十一碳烯插 入量 (mol%) ^{d)}	丙烯插入量 (mol%) ^{e)}
9	400	4.27	2.27	2.04	101.7	2.2	23.3
3	500	4.53	2.02	2.11	100.9	2.4	24.8
10	600	4.15	1.76	2.28	100.1	2.4	24.1

a) 催化活性, (g P)/(mol Pd h) (M=Ti, Zr, Pd, Nd); b) GPC表征; c) DSC表征; d) 11-氯-1-十一碳烯插入量, ^1H NMR计算.; e) 丙烯插入量, ^1H NMR计算

表 4 不同聚合温度对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响

Table 4 The effect of different polymerization temperatures on the copolymerization of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene

编号	聚合温度 ($^{\circ}\text{C}$)	催化活性 ($\times 10^{-4}$) ^{a)}	重均分子量 ($\times 10^{-5}$) ^{b)}	分子量分布 系数 ^{b)}	熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ^{c)}	11-氯-1-十一碳烯插入量 (mol%) ^{d)}	丙烯插入量 (mol%) ^{e)}
11	30	4.20	2.28	1.98	107.5	1.8	22.8
12	40	4.39	2.33	2.03	104.7	2.2	23.2
3	50	4.53	2.02	2.11	100.9	2.4	24.8
13	60	4.45	1.57	2.24	100.1	2.4	24.1

a) 催化活性, (g P)/(mol Pd h) (M=Ti, Zr, Pd, Nd); b) GPC表征; c) DSC表征; d) 11-氯-1-十一碳烯插入量, ^1H NMR计算.; e) 丙烯插入量, ^1H NMR计算

乙烯和丙烯的浓度下降。另外, 聚合温度由30升至40 $^{\circ}\text{C}$, 由于链增长占主导地位, 共聚物分子量随温度升高而增大; 但是当温度高于50 $^{\circ}\text{C}$ 时, 链转移加剧, 导致共聚物分子量减小、分子量分布变宽^[35]。在30~60 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内, 聚合温度对11-氯-1-十一碳烯以及丙烯单体的插入量没有明显影响。

3.5 极性单体浓度的影响

以Cat.L-Pd为主催化剂, 研究了极性单体浓度的不同对乙烯、丙烯与极性烯烃单体三元共聚合的影响, 结果见表5。

聚合条件: 催化剂浓度为 2×10^{-4} mol/L; 乙烯压力为0.04 MPa; 丙烯压力为0.04 MPa; 11-氯-1-十一碳烯浓度为0.1 mol/L; 温度为50 $^{\circ}\text{C}$; $n(\text{Al})/n(\text{M})$ 为500; 溶剂为甲苯, 100 mL; 时间为1 h。

从表5可知, 随着极性单体11-氯-1-十一碳烯浓度的增加, 催化剂活性降低, 而共聚物分子中11-氯-1-十一碳烯的摩尔插入量增大。在乙烯、丙烯与11-氯-1-十一碳烯三元共聚合过程中, 由于催化剂中心金属原子的亲氧性, Pd原子与极性单体中的Cl原子络合, 阻碍了聚合反应; 但是由于乙烯或丙烯单体要与中心金属

原子配位、插入内动力的存在以及由于加热、搅拌等外力的作用, 致使解络合发生, 因此在乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的过程中存在络合与解络合的平衡关系。当极性单体11-氯-1-十一碳烯浓度增加, 更有利于Pd原子与极性单体中的Cl原子络合, 催化剂活性下降。综合考虑催化活性与共聚物中11-氯-1-十一碳烯的摩尔插入量, 11-氯-1-十一碳烯的最佳浓度为0.1 mol/L (Run 3, 表5)。另外, 当11-氯-1-十一碳烯浓度由0.2 (Run 16, 表5)增至0.3 mol/L时(Run 17, 表5), 共聚物中11-氯-1-十一碳烯摩尔插入量基本不发生变化。共聚物分子中丙烯的摩尔插入率随11-氯-1-十一碳烯浓度的增加而降低, 可能是随着11-氯-1-十一碳烯浓度的增加, 影响丙烯单体随后配位、插入的可能性较乙烯单体大。与乙烯/丙烯二元共聚合比较(Run 14, 表5), 由于极性单体参与共聚合, 催化剂Cat.L-Pd催化乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的活性明显降低。共聚物的 T_m 随着共聚物分子中11-氯-1-十一碳烯摩尔插入量的增加而降低。

3.6 共聚物红外光谱图分析

首先将所得产品经室温庚烷、甲苯萃取5次, 除去无规聚丙烯、聚11-氯-1-十一碳烯以及低分子量共聚

表 5 极性单体浓度对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合的影响

Table 5 The effect of polar monomer concentration on the copolymerization of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene

编号	极性单体浓度 (mol/L) ^{a)}	催化活性 ($\times 10^{-3}$) ^{b)}	重均分子量 ($\times 10^{-5}$) ^{c)}	分子量分布 系数 ^{d)}	熔点 ($^{\circ}\text{C}$) ^{d)}	11-氯-1-十一碳烯插入量 (mol%) ^{e)}	丙烯插入量 (mol%) ^{f)}
14	—	83.7	2.72	1.82	104.5	—	27.6
15	0.05	4.76	2.25	1.97	103.3	1.0	25.3
3	0.1	4.53	2.02	2.11	100.9	2.4	24.8
16	0.2	3.82	1.70	2.63	97.2	3.3	23.4
17	0.3	2.54	1.36	2.95	96.1	3.6	21.6

a) 11-氯-1-十一碳烯浓度; b) 催化活性, (g P)/(mol Pd h) (M=Ti, Zr, Pd, Nd); c) GPC表征; d) DSC表征; e) 11-氯-1-十一碳烯插入量, ^1H NMR计算; f) 丙烯插入量, ^1H NMR计算

物; 再经沸庚烷抽提12 h, 除去沸庚烷不溶物(聚乙烯和高等规聚丙烯), 得到共聚物. 图2是共聚物的红外光谱. 图2(a)为乙烯/丙烯共聚物的红外光谱(Run 14, 表5), 图2(b)为乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的红外光谱(Run 3, 表1). 由图2(a)可见, 2915、2848、1469及717 cm^{-1} 处为聚乙烯的吸收特征峰, 分别代表亚甲基(CH_2)的不对称伸缩振动吸收峰、对称伸缩振动吸收峰、弯曲振动吸收峰以及摇摆振动吸收峰, 并且亚甲基链段数大于4时, 才会有亚甲基的摇摆振动; 而特征峰1376 cm^{-1} 则为甲基(CH_3)的弯曲振动峰, 证明聚合物为乙烯/丙烯共聚物. 与图2(a)相比, 图2(b)增加了氯的特征吸收峰683 cm^{-1} , 说明11-氯-1-十一碳烯已插入三元共聚物分子中.

3.7 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的 ^1H NMR分析

由图3可以看出, δ 3.20 (t, 2H)归属为三元共聚物中支链氯亚甲基— CH_2Cl 质子的化学位移; 而 δ 0.60~0.75 ppm归属为支链甲基— CH_3 质子的化学位移, δ 0.84~1.02 ppm归属为丙烯外消旋质子氢的化学位移, δ 1.02~1.28 ppm归属为亚甲基 CH_2 质子的化学位移, δ 1.28~1.53 ppm归属为次甲基 CH 质子的化学位移. 根据不同质子氢的化学位移对应各峰积分强度, 可计算出共聚物中各组成的摩尔分数^[36].

为了方便计算, 设定 δ 0.60~0.75 ppm间的积分面积为 m , 对应甲基质子氢; δ 0.84~1.53 ppm间的积分面积为 n , 对应亚甲基与次甲基质子氢; δ 3.20 ppm处氯亚甲基— CH_2Cl 质子氢的积分面积为 q . 并设定三元共聚物中乙烯单元数为 a 、丙烯单元数为 b 以及11-氯-1-十

一碳烯单元数为 c , 每个质子氢对应的信号峰的积分面积为 e . 得到下列关系式:

$$\begin{aligned} m &= 3be, \\ n &= 4ae + 3be + 19ce, \\ q &= 2ce. \end{aligned}$$

整理得到:

$$\begin{aligned} a &= \frac{n-m-9.5q}{4e}, \\ b &= \frac{m}{3e}, \\ c &= \frac{q}{2e}. \end{aligned}$$

根据上述计算公式, 可得共聚物中乙烯、丙烯以及11-氯-1-十一碳烯的摩尔百分数分别为72.8%、24.8%和2.4%.

3.8 乙烯/丙烯/ 11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的 ^{13}C NMR分析

乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的 ^{13}C NMR分析(图4)及分子中不同碳原子的化学位移(表6).

共聚物中乙烯、丙烯以及11-氯-1-十一碳烯的摩尔分数计算参考文献^[37], 计算结果列于表7.

由表7可以看出, 采用Cat.L-Pd催化剂催化乙烯、丙烯与11-氯-1-十一碳烯共聚时, 共聚物中乙烯、丙烯和11-氯-1-十一碳烯的含量分别为72.8、24.7和2.5 mol%. 根据 ^1H NMR和 ^{13}C NMR计算的共聚物中各单体的摩尔组成非常接近. 由表7还可以看出, 二元组[ClCl]的摩尔分数为零, 说明共聚物分子链中无11-氯-1-十一碳烯嵌段, 也证明催化剂Cat.L-Pd很难催化极性单体11-氯-1-十一碳烯发生均聚合. 二元组[EE]和[EP]

图2 共聚物的红外光谱图。(a) 乙烯/丙烯共聚物 (Run 14, 表5); (b) 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物 (Run 3, 表1) (网络版彩图)

Figure 2 The infrared spectrogram of copolymer. (a) Ethylene/propylene copolymer (Run 14 in Table 5); (b) ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymer (Run 3 in Table 1) (color online).

图3 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的 ^1H NMR (Run 3, 表1)

Figure 3 The ^1H NMR of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymer (Run 3, Table 1).

的含量都较高,分别为0.505和0.407,说明乙烯均聚合以及乙烯与丙烯的共聚合比较容易发生。其他二元组[ECI]、[PCI]以及[PP]的含量比较低,说明乙烯与11-氯-1-十一碳烯共聚合、丙烯与11-氯-1-十一碳烯共聚合以及丙烯的均聚合较难发生。其中[ECI]含量明显高于[PCI]含量,说明乙烯与11-氯-1-十一碳烯共聚合反

表6 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物分子中不同碳原子的化学位移(Run 3, 表1)

Table 6 Chemical shifts of different carbon atoms in the ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymer (Run 3 in Table 1)

峰数	化学位移 δ (ppm)	化学位移归属
1	46.24	$S_{\alpha\alpha\text{-PP}}$
2	45.62	$S_{\alpha\alpha\text{-PP}}$
3	45.40	$S_{\alpha\alpha\text{-PP}}$
4	44.72	C_1
5	44.20	$S_{\alpha\alpha\text{-PCL}}$
6	38.28	$ClT_{\delta\delta}$
7	37.79	$S_{\alpha\gamma\text{-P}}$
8	37.42	$S_{\alpha\delta\text{-P}}$
9	35.65	$ClT_{\beta\delta}$
10	34.70	$S_{\alpha\gamma\text{-Cl}}$
11	34.37	$S_{\alpha\delta\text{-Cl}}$
12	33.38	$ClT_{\beta\beta}$
13	33.10	$T_{\delta\delta}, C_9$
14	32.04	C_2
15	30.65	$S_{\gamma\gamma}$
16	30.28	$S_{\gamma\delta}$
17	29.90	$S_{\delta\delta}$
18	29.45	$T_{\beta\beta}$
19	28.35	$C_4\text{-}C_7$
20	27.72	C_8
21	27.34	$S_{\beta\delta}$
22	24.76	$S_{\beta\beta}, C_3$
23	22.74	$P_{\beta\beta}$
24	20.54	$P_{\beta\delta}$
25	19.84	$P_{\delta\delta}$

应比丙烯与11-氯-1-十一碳烯共聚合反应更容易发生。乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体三元共聚合时,其中乙烯单体的结构简单,在聚合时不存在因插入方式不同对聚合反应的影响。丙烯和极性烯烃单体在聚合时,存在1,2-插入和2,1-插入两种方式,但是丙烯仍以1,2-插入方式为主^[38]。当 ω -Cl- α -乙烯基单体以1,2-插入方式聚合时,理论上不影响丙烯以1,2-插入方式紧跟其后插入聚合物分子链中;乙烯单体的插入不受其他单体的插入方式的影响,因此,可得到乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙烯基单体的无规共聚物(random copolymer)。当 ω -Cl- α -乙烯基单体以2,1-插入方式聚合时,随其后插入的单体只能是乙烯单体;再随乙烯单体后面插入的单体可以是 ω -Cl

表 7 共聚物中乙烯、丙烯以及11-氯-1-十一碳烯的摩尔分数计算(Run 3, 表 1)^{a)}**Table 7** Calculation of mole fraction of ethylene, propylene and 11-chloro-1-undecylene in the copolymer (Run 3, Table1)^{a)}

序列	E	P	Cl	[EE]	[EP]	[ECI]	[PP]	[PCI]	[CICI]
摩尔分数	0.728	0.247	0.025	0.505	0.407	0.039	0.038	0.011	0

a) P、E和Cl对应丙烯、乙烯、11-氯-1-十一碳烯的摩尔分数; [EE]、[EP]、[PP]、[ECI]、[PP]、[PCI]和[CICI]分别表示对应的二元序列的摩尔分数

图 4 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物的¹³C NMR 分析 (Run 3, 表1)**Figure 4** The ¹³C NMR of ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymer (Run 3, Table 1). **图 5** 共聚物DSC分析. (a) 乙烯/丙烯共聚物 (Run 14, 表5); (b) 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物(Run 3, 表1) (网络版彩图)**Figure 5** The DSC analysis of copolymer. (a) ethylene/propylene copolymer (Run 14 in Table 5), (b) ethylene/propylene/11-chloro-1-undecylene copolymer (Run 3 in Table 1) (color online).

乙烯基单体或是丙烯, 因此也可得到乙烯/丙烯/ ω -Cl乙炔基单体的无规共聚物(random copolymer).

3.9 共聚物DSC分析

根据共聚物DSC谱图(图5)可知, (a)为乙烯/丙烯共聚物(Run 10, 表4), (b)为乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯共聚物(Run 3, 表1). 对比图5(a, b), 发现插入极性烯烃单体后共聚物的熔点降低、熔程变宽. 可能是在聚合时由于极性烯烃单体的存在, 链转移加剧, 共聚物的分子量变小、分子量分布变宽; 乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚物分子链的规整性变差, 结晶度下降.

4 结论

本文探讨了催化剂结构、聚合条件对乙烯/丙烯/ ω -Cl- α -乙炔基单体三元共聚合行为的影响, 优化出催化剂Cat.L-Pd、聚合条件以及参与共聚合的极性单体7-氯-1-庚烯、9-氯-1-壬烯和11-氯-1-十一碳烯. 采用Cat.L-Pd对乙烯/丙烯/11-氯-1-十一碳烯三元共聚合进行了详细研究, FTIR与¹³C (¹H) NMR结果证实合成了三元无规共聚物, 11-氯-1-十一碳烯的插入量为2.4 mol%, 丙烯的插入量为24.8 mol%, 乙烯的插入量为72.8 mol%; 参与共聚合单体的二元组序列分布为[EE]=0.505, [EP]=0.407, [ECI]=0.039, [PP]=0.038, [PCI]=0.011, [CICI]=0. FTIR结果也说明共聚物分子中存在聚乙烯长链段. DSC结果表明, 共聚物有宽的熔融峰, 有结晶性能. 共聚物的 M_w 高于 2×10^5 g/mol, 分子量分布在2左右, 说明该共聚合行为遵循单中心聚合机理.

参考文献

- Wang J, Chen JH, Li XZ, Liu HT, Gao MZ. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1705–1713 (in Chinese) [王军, 陈建华, 李现忠, 刘海涛, 高明智. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1705–1713]
- Edson JB, Wang Z, Kramer EJ, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4968–4977

- 3 Rose JM, Cherian AE, Coates GW. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4186–4187
- 4 Makio H, Terao H, Iwashita A, Fujita T. *Chem Rev*, 2011, 111: 2363–2449
- 5 Younkin TR, Connor EF, Henderson JI, Friedrich SK, Grubbs RH, Bansleben DA. *Science*, 2000, 287: 460–462
- 6 Zhang X, Chen S, Li H, Zhang Z, Lu Y, Wu C, Hu Y. *J Polym Sci A*, 2007, 45: 59–68
- 7 Rodriguez BA, Delferro M, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 5902–5919
- 8 Popeney CS, Camacho DH, Guan Z. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10062–10063
- 9 Wang J, Zhang K, Ye Z. *Macromolecules*, 2008, 41: 2290–2293
- 10 Zhong L, Li G, Liang G, Gao H, Wu Q. *Macromolecules*, 2017, 50: 2675–2682
- 11 Kochi T, Noda S, Yoshimura K, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8948–8949
- 12 Chen M, Chen C. *ACS Catal*, 2017, 7: 1308–1312
- 13 Carrow BP, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8802–8805
- 14 Chen Z, Liu W, Daugulis O, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16120–16129
- 15 Zhang D, Chen C. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 14672–14676
- 16 Li M, Wang X, Luo Y, Chen C. *Angew Chem*, 2017, 129: 11762–11767
- 17 Dai S, Chen C. *Angew Chem*, 2016, 128: 13475–13479
- 18 Dai S, Sui X, Chen C. *Angew Chem*, 2015, 127: 10086–10091
- 19 Chen M, Yang B, Chen C. *Angew Chem*, 2015, 127: 15740–15744
- 20 Zhao M, Chen C. *ACS Catal*, 2017, 7: 7490–7494
- 21 Guo L, Dai S, Sui X, Chen C. *ACS Catal*, 2016, 6: 428–441
- 22 Ota Y, Ito S, Kuroda J, Okumura Y, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11898–11901
- 23 Yang XH, Liu CR, Wang C, Sun XL, Guo YH, Wang XK, Wang Z, Xie Z, Tang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 8099–8102
- 24 Johnson LK, Mecking S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267–268
- 25 Mecking S, Johnson LK, Wang L, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 888–899
- 26 Zhang J, Guo M, Huang H, Tang Y, Hou L, Sheng J, Liu X. *Sci Sin Chim*, 2014, 44: 1705–1713 (in Chinese) [张京春, 郭梅芳, 黄红红, 唐毓婧, 侯莉萍, 盛建昉, 刘宣伯. 中国科学: 化学, 2014, 44: 1705–1713]
- 27 Huang QG, Huang HB, Guo JP. All-heterocyclic non-metallocene catalyst, and preparation method and application thereof. PRC Patent, CN201310108975.1, 2013-03-31
- 28 Wang J, Nan F, Guo J, Wang J, Shi X, Huang H, Huang Q, Yang W. *Catal Lett*, 2016, 146: 609–619
- 29 Wang J, He L, Nan F, Wang F, Li H, Wang J, Liu D, Lei M, Li L, Huang Q, Yang W. *J Mater Sci*, 2017, 52: 5981–5991
- 30 Wang F, Wang J, He L, Nan F, Li H, Jiang M, Wang J, Yi J, Wang K, Huang Q, Yang W. *Mater Lett*, 2017, 209: 64–67
- 31 Wang X, Wang Y, Shi X, Liu J, Chen C, Li Y. *Macromolecules*, 2014, 47: 552–559
- 32 Nakano R, Nozaki K. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10934–10937
- 33 Ota Y, Ito S, Kobayashi M, Kitade S, Sakata K, Tayano T, Nozaki K. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7505–7509
- 34 Clark KJ, Powell T. *Polymer*, 1965, 6: 531–534
- 35 Gates DP, Svejda SA, Oñate E, Killian CM, Johnson LK, White PS, Brookhart M. *Macromolecules*, 2000, 33: 2320–2334
- 36 Cheng HN, Lee GH. *Polym Bull*, 1984, 12: 463–470
- 37 Ye H, Xu Z, Zhu Q, Yan S, Chen H. *Makrom Chem*, 1988, 189: 1133–1140
- 38 Busico V, Cipullo R. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 443–533

The investigation of terpolymerization of ethylene/propylene/ ω -Cl- α -vinyl monomers catalyzed by Cat.L-Pd catalyst

Fan Wang¹, Xianghui Shi^{1,2}, Feng Nan¹, Hongming Li¹, Qiucan Wang¹, Hongchao Yu¹, Qigu Huang^{1*}, Wantai Yang¹

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

*Corresponding author (email: huangqg@mail.buct.edu.cn)

Abstract: We investigated the terpolymerization of ethylene/propylene/ ω -Cl- α -vinyl monomers to obtain polar terpolymers by non-metallocene catalyst Cat.L-Pd through coordination polymerization directly. The functional ω -Cl- α -vinyl monomer inserted into the polymeric molecules changed the properties of the obtained polymers. The optimum catalyst Cat.L-Pd and polymerization conditions were optimized for the terpolymerization. The structure and properties of the terpolymers were characterized by FTIR, ¹³C (¹H) NMR, DSC and GPC. The optimum incorporation content of 11-chloro-1-undecylene within the terpolymer chains is up to 3.58 mol%. The polar monomers did not carry out the homopolymerization itself, but efficiently joined the terpolymerization with ethylene and propylene. Propylene monomer was in favor of the copolymerization with ethylene beside its homopolymerization. But polypropylene segments were not observed within the terpolymer chains. Compared to the polar monomers and propylene, ethylene was the most efficient monomer for joining the terpolymerization of ethylene/propylene/ ω -Cl- α -vinyl monomers, and longer segments of polyethylene were produced within the terpolymer chains. M_w up to 2×10^5 g/mol of the terpolymers was obtained by the catalyst system. The terpolymer molecular weight distribution (MWD) was about 2 to 3, implying the terpolymerization behavior followed the single-site mechanism.

Keywords: non-metallocene Pd catalyst, ethylene, propylene, polar monomer, terpolymerization

doi: [10.1360/N032017-00199](https://doi.org/10.1360/N032017-00199)