

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F210/12

C08F 4/44



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00134404.8

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205238C

[22] 申请日 2000.10.12 [21] 申请号 00134404.8

[30] 优先权

[32] 1999.10.12 [33] FR [31] 99/12798

[71] 专利权人 米凯林技术公司

地址 法国克莱蒙费朗

共同专利权人 米凯林技术研究公司

阿托菲纳公司

[72] 发明人 范妮·巴博坦 克里斯托费·布瓦松

罗歇·施皮茨

审查员 林 琳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

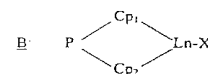
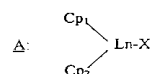
代理人 过晓东

权利要求书 6 页 说明书 26 页

[54] 发明名称 制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法和催化体系、该催化体系的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种催化剂体系，其制备方法、和使用该催化剂体系制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法。催化剂体系包括：下列通式 A 或 B 之一表示的有机金属配位化合物和一种选自于烷基镁、烷基锂、烷基铝、或格利雅试剂、或其混合物的助催化剂：其中 Ln 表示镧系金属；X 可为氯、溴或碘；Cp₁ 和 Cp₂ 均包括取代或未取代的环戊二烯基或茱基，P 为通式 MR₂ 的桥连部分，其中 M 为周期表 IVA 列的元素，R 为含有 1 至 20 个碳原子的烷基。



1. 一种用于聚合的催化剂体系，包括：

—首先，下列通式 A 或 B 之一表示的有机金属配位化合物：



其中 Ln 表示镧系金属，其原子数可为 57 至 71；

X 表示卤素，可为氯、溴或碘；其中

在通式 A 中，有两个各自自由取代的环戊二烯基组成的配体分子 Cp_A 与所述金属 Ln 键合；

在通式 B 中，存在一个由两个环戊二烯基或苧基 Cp_B 组成的配体分子与所述金属 Ln 键合，并通过通式 MR₂ 的桥 P 相互键合，其中 M 为门捷列夫周期分类 IVA 列的元素，R 为包括 1 至 20 个碳原子的烷基；和

-其次，一种助催化剂，选自烷基镁、烷基锂、烷基铝、或格利雅试剂、或由这些组分的混合物组成，

其特征在于：

在所述通式 A 中，Cp_A 由被相应于通式(C₅H₄)(SiMe₃)的甲硅烷基烷基取代的环戊二烯基组成，其特征还在于：

在所述通式 B 中，Cp_B 由被相应于通式(C₅H₄)(SiMe₃)的甲硅烷基烷基取代的环戊二烯基，或相应于通式 C₁₃H₈ 的未取代苧基组成，上述式中的 Me 表示甲基。

2. 根据权利要求 1 的催化剂体系，其特征在于所述有机金属配位化合物由所述通式 A 表示。

3. 根据权利要求 1 的催化剂体系，其特征在于所述有机金属配位化合物由所述通式 **B** 表示。

4. 根据权利要求 3 的催化剂体系，其特征在于在具有通式 MR_2 的所述桥 **P** 中所含的所述金属 **M** 为硅。

5. 根据前述权利要求任何一项的催化剂体系，其特征在于所述有机金属配位化合物中的镧系 Ln 元素为钕。

6. 根据权利要求 1 的催化剂体系，其特征在于所述选取作为助催化剂的所述烷基镁、烷基锂、烷基铝和格利雅试剂分别由丁基辛基镁、丁基锂、二异丁基氢化铝和丁基氯化镁组成。

7. 根据权利要求 1 的催化剂体系，其特征在于所述助催化剂由烷基铝和烷基锂的混合物组成，它们在所述混合物中以基本上化学计量存在。

8. 一种制备前述权利要求任何一项的催化剂体系的方法，其特征在于，在第一阶段，它是制备所述有机金属配位化合物：

-第一步，将通式 HCp 表示的氢化配体分子与烷基锂反应获得锂盐；

-第二步，将所述盐在配位溶剂中与通式 LnX_3 表示的镧系元素的无水三卤化物反应，其中 X 表示卤素，可为氯、氟、溴或碘；

-第三步，将在所述第二步结束后获得的产品中的所述配位溶剂蒸发，然后在非配位溶剂中萃取，和非必要地

-第四步，将在第三步结束后萃取的产品结晶，获得完全无所述配位溶剂的所述有机金属配位化合物；

和在第二阶段，将所述助催化剂加入如此制备的有机金属配位化合物中。

9. 根据权利要求 8 的制备催化剂体系的方法，其特征在于，在所述第一阶段的所述第一步中，由用丁基锂作为制备所述有机金属配位化

合物的烷基锂。

10. 根据权利要求 8 或 9 的制备催化剂体系的方法，其特征在于，在所述第一阶段的所述第二步中，用四氢呋喃作为配位溶剂。

11. 根据权利要求 8 的制备催化剂体系的方法，其特征在于，在所述第一阶段的所述第二步中，使 2 摩尔所述锂盐与 1 或 2 摩尔所述镧系元素的三卤化物反应。

12. 根据权利要求 8 的制备催化剂体系的方法，其特征在于，在所述第一阶段的所述第三步中，用甲苯或庚烷作为非配位溶剂。

13. 一种制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，该方法由使催化体系在惰性烃溶剂中在乙烯和共轭二烯烃存在下反应组成，其特征在于使用催化剂体系，所述催化剂体系包括：

一首先，下列通式 A' 或 B' 之一表示的有机金属配位化合物：



其中 Ln 表示镧系金属，其原子数可为 57 至 71；

X 表示卤素，可为氯、溴或碘；其中

在通式 A' 中，有两个配体分子 Cp₁ 和 Cp₂ 与所述金属 Ln 键合，各自由被相应于通式(C₅H₄)(SiMe₃)的甲硅烷基烷基取代的环戊二烯基组成；

在通式 B' 中，存在由两个被相应于通式(C₅H₄)(SiMe₃)的甲硅烷基烷基取代的环戊二烯基 Cp₁ 和 Cp₂ 或对应于通式 C₁₃H₈ 的茚基 Cp₁ 和 Cp₂ 组成、且通过通式 MR₂ 的桥 P 相互键合的配体分子与所述金属 Ln 键合，其中 M 为门捷列夫周期分类 IVA 列的元素，R 为含有 1 至 20 个碳原子的烷基；

和

-其次，一种助催化剂，选自烷基镁、烷基锂、烷基铝、或格利雅试剂、或由这些组分的混合物组成。

14. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于使用所述通式 A' 表示的配位化合物作为有机金属配位化合物。

15. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于使用由所述通式 B' 表示的配位化合物作为有机金属配位化合物。

16. 根据权利要求 15 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用硅作为在具有通式 MR_2 的所述桥 P 中所含的金属 M。

17. 根据权利要求 13 至 16 任何一项的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于它由用钹作为所述有机金属配位化合物中的镧系 Ln 元素组成。

18. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中 Cp_1 和 Cp_2 相同且 Cp_1 和 Cp_2 均包括环戊二烯基的配位化合物作为有机金属配位化合物。

19. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中 Cp_1 和 Cp_2 各自由烷基或甲硅烷基烷基取代的环戊二烯基组成的配位化合物作为有机金属配位化合物。

20. 根据权利要求 14 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于它由用其中所述环戊二烯基被甲硅烷基烷基取代、 Cp_1 和 Cp_2 各自相应于通式 $(C_5H_4)(SiMe_3)$ 的配位化合物作为有机金属配位化合物组成，其中 Me 表示甲基。

21. 根据权利要求 15 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中所述环戊二烯基被甲硅烷基烷基取代、 Cp_1 和 Cp_2 各

自相应于通式 $(C_5H_3)(SiMe_3)$ 的配位化合物作为有机金属配位化合物，其中 Me 表示甲基。

22. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中 Cp_1 和 Cp_2 相同且各自包括苄基的配位化合物作为有机金属配位化合物。

23. 根据权利要求 14 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中 Cp_1 和 Cp_2 各自自由相应于通式 $C_{13}H_9$ 的非取代苄基的配位化合物作为有机金属配位化合物。

24. 根据权利要求 22 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用其中 Cp_1 和 Cp_2 各自自由相应于通式 $C_{13}H_8$ 的非取代苄基的配位化合物作为有机金属配位化合物。

25. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用丁基辛基镁、丁基锂、二异丁基氢化铝和丁基氯化镁分别作为选取的用作所述助催化剂的烷基镁、烷基锂、烷基铝和格利雅试剂。

26. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于用烷基铝和烷基锂的混合物组成的助催化剂作为助催化剂，其中烷基铝和烷基锂在所述混合物中以基本上化学计量存在。

27. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于借助所述催化剂体系在悬浮液或在溶液中在温度 $20^{\circ}C$ 至 $90^{\circ}C$ 下进行聚合反应。

28. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，其特征在于以使在所述助催化剂中的摩尔量与在所述有机金属配位化合物中的摩尔量之比为 2 至 100 的条件下进行反应。

29. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法，

其特征在于以使镧系元素 Ln 在反应介质中的浓度低于 0.3 mmol/l 的条件下进行反应。

30. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法, 其特征在于以使共轭二烯烃在共聚物中的摩尔分数为 1% 至 80% 的条件下进行反应。

31. 根据权利要求 13 的制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法, 其特征在于用丁二烯或异戊二烯作为共轭二烯烃共聚单体。

制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法和催化体系、该催化体系的制备方法

本发明涉及一种可用于共聚乙烯与共轭二烯烃的催化剂体系、制备该催化剂体系的方法、使用所述催化剂体系制备乙烯与共轭二烯烃的共聚物的方法。

已经知道借助某些基于镧系的配位化合物聚合乙烯的方法。这些催化剂可在宽压力和温度范围内，有利地在减压和接近环境温度的温度下用于聚合乙烯。

第一种基于镧系的在文献中描述的配位化合物是烷基化的配位化合物。特别是，在 J. Chem. Soc. Chem. Comm. pp 994-995 (1978) 中，Ballard 等人描述了借助通式为 $[(C_5H_5)_2ErMe]_2$ 的配位化合物（其中 Me 为甲基）聚合乙烯的方法。

这些烷基配位化合物可达到非常高的瞬时活性水平，如文献 US-A-4 716 257 中描述的，其中参考类似的通式为 $[(C_5H_5)_2LnH]_2$ 的配位化合物（其中 Ln 为镧系元素）。

然而，这些烷基化的配位化合物的一个主要缺点是它们失活非常快。

另一缺点是它们的合成方法相当复杂。

为消除这些缺点，已试式开发基于镧系的非烷基化配位化合物。这些配位化合物具有一个金属-卤素键，且它们在聚合介质中烷基化。文献 US-A-5 109 085 描述了用通式 $Cp_nL_nX_{4-n}ML_x$ （其中 L 为配位分子，x 为等于或大于 1 整数）的配位化合物（其中加入一种或多种助催化剂）聚合乙烯的方法。该文献还描述了用相同配位化合物共聚乙烯与丁二烯的可能性。

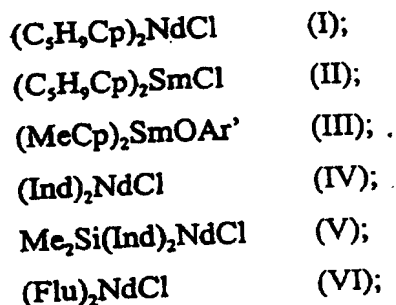
因此，这类非烷基配位化合物在其周围具有一个或多个配位分子 L，该配位分子例如可由四氢呋喃或二乙基醚组成，加入它们的目的是进行有机金属合

成。

然而发现这些配位分子在配位到镧系元素上的过程中与乙烯单体进行竞争，其不利的后果是限制了催化的活性，并由此限制了聚合的产量。

此外，中国人 Cui, Li Qiang 等人的论文“对由镧茂和甲基铝氧烷组成的聚合催化剂的初探”，Polymer Bulletin (Berlin), 1998, 40(6), pp 729-734，提出了一种为异戊二烯、丁二烯或苯乙烯均聚设计的催化剂体系。该催化剂体系包括：

- 按照下式中一种或另一种的稀土有机金属配合物：



其中 Cp 、Ind 和 Flu 分别为环戊二烯基、茚基和芴基， OAr' 为苯氧基；和一种由甲基铝氧烷组成的助催化剂，与由烷基铝组成的助催化剂进行对比测试。

为共聚乙烯和共轭二烯烃，申请人意想不到地发现，与选自烷基镁、烷基锂、烷基铝、格利雅试剂、或这些组分的混合物的助催化剂相结合，下列通式 A' 或 B' 之一表示的有机金属配位化合物，有可能消除上述基于镧系并包括配位分子的非烷基化配位化合物固有的缺点，并由此获得满意的聚合性能：



其中 Ln 表示镧系金属，其原子数可为 57 至 71；

X 表示卤素，可为氯、溴或碘；其中

在通式 A' 中，有两个配体分子 Cp_1 和 Cp_2 与所述金属 Ln 键合，其中 Cp_1 和 Cp_2 是相同或不同的，各自自由取代或未取代的环戊二烯基或茚基组成；

在通式 B' 中，存在由两个取代或未取代的并通过通式 MR_2 的桥 P 相互键合的环戊二烯基或茚基 Cp_1 和 Cp_2 组成的配体分子与所述金属 Ln 键合，其中 M 为门捷列夫周期分类 IVA 列的元素，例如硅，R 为含有 1 至 20 个碳原子的烷基。

所述有机金属配位化合物优选是其中镧系 Ln 为钆的配位化合物。

Cp_1 和 Cp_2 优选是相同的，各自包括一个环戊二烯基。

Cp_1 和 Cp_2 更优选各自自由被烷基或甲硅烷基取代的环戊二烯基组成。

当被甲硅烷基取代时， Cp_1 和 Cp_2 各自对应于通式 $Cp_A = (C_5H_4)(SiMe_3)$ （对于所述通式 A'），或相当于通式 $Cp_B = (C_5H_3)(SiMe_3)$ （对于所述通式 B'）（Me 表示甲基）。该有机金属配位化合物合适地相当于下面的具体通式 A 或 B：



在具体的通式 A 中，存在两个各自对应于通式 $(C_5H_4)(SiMe_3)$ 的配体分子 Cp_A 与所述金属 Ln 键合，在具体通式 B 中，有一个由两个通过所述桥 P 相互键合的 Cp_B 基团组成的配体分子与所述金属 Ln 键合， Cp_B 由被甲硅烷基取代的环戊二烯基构成，相当于通式 $(C_5H_3)(SiMe_3)$ 。

根据本发明的另一实施方案，其中 Cp_1 和 Cp_2 是相同的，各自包括对应于通式 $C_{13}H_9$ （对于所述通式 A'）或对应于通式 $C_{13}H_8$ （对于所述通式 B'）的非

取代苧基。对于后一情况，上述具体通式 B 对应于通式 B'，其中 $Cp_B = C_{13}H_8$ 。

若 $Cp_1 = Cp_2 = Cp$ ，则所述有机金属配位化合物可通过如下方法制备：

-第一步，将通式 HCp 表示的氢化配体分子与烷基锂反应获得锂盐；

-第二步，将所述盐在配位溶剂中与通式 LnX_3 表示的镧系元素的无水三卤化物反应，其中 X 表示卤素，可为氯、氟、溴或碘；

-第三步，将在所述第二步结束后获得的产品中的所述配位溶剂蒸发，然后在非配位溶剂中萃取，和非必要地

-第四步，将在第三步结束后萃取的产品结晶，获得相应于所述通式 A 或 B 的所述有机金属配位化合物，该配位化合物完全无所述配位溶剂。

对于所述第一步，将丁基锂优选用作烷基锂。

对于所述第二步，将四氢呋喃优选用作配位溶剂。此外，有利地将 2 摩尔所述锂盐与 1 或 2 摩尔所述镧系元素的三卤化物反应。

对于所述第三步，将甲苯或庚烷优选用作非配位溶剂。

若所述助催化剂由烷基铝和烷基锂的混合物组成，则该两种组分在所述混合物中有利地以化学计量、或接近化学计量的量存在。

对于这种助催化剂，将丁基辛基镁优选用作烷基镁，将丁基锂优选用作烷基锂，将二异丁基氢化铝优选用作烷基铝，并将丁基氯化镁优选用作格利雅试剂。

本发明制备乙烯与共轭二烯烃共聚物的一种方法由下述步骤构成：将所述有机金属配位化合物与所述助催化剂在惰性烃溶剂中在乙烯或共轭二烯烃存在下反应。

对于共轭二烯烃，例如可使用 1,3-丁二烯，2-甲基-1,3-丁二烯（在本发明下面的描述中，分别称为丁二烯和异戊二烯），2,3-二(C1 至 C5 烷基)1,3-丁二烯如 2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2,3-二乙基-1,3-丁二烯、2-甲基 3-乙基-1,3-丁二烯、2-甲基 3-异丙基-1,3-丁二烯、苯基 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2,4-己二烯或

具有 4 至 8 个碳原子的任何其它共轭二烯烃。

实施此方法的反应可在悬浮液或在溶液中在可变压力下在温度-20℃至 220℃，优选 20℃至 90℃下进行。

所述助催化剂的摩尔数与所述有机金属配位化合物的摩尔数之比为 1 或更大，优选可为 2 至 100。

镧系元素在反应介质中的浓度有利地低于 0.3 mmol/l。

丁二烯在反应介质中的摩尔分数有利地为 1%至 80%。

通过该方法获得的乙烯与共轭二烯烃的共聚物可具有下面的微观结构特征，取决于用于催化剂体系的有机金属配位化合物。

-若将丁二烯用作共轭二烯烃的第一个例子，则获得的共聚物可具有如下插入该共聚物中的丁二烯单元形成的链：

1,4-顺式；1,4-反式；1,2，或可为反式 1,2 环己烷形式。

更具体地，若将相应于通式 $[(C_3H_5)_2SiMe_3]_2NdCl$ 、 $\{[(C_3H_5)_2SiMe_3]SiMe_2\}NdCl$ 或 $(C_3H_5)_2NdCl$ 之一的配位化合物用作有机金属配位化合物，则大多数丁二烯以 1,4 反式链形式插入共聚物链中。

若使用相应于通式 $[(C_3H_5)_2SiMe_2]_2NdCl$ 的配位化合物，则大多数丁二烯以 1,2 反式环己烷链形式插入共聚物链中。

若将异戊二烯用作共轭二烯烃的第二个例子，则获得的共聚物可具有如下插入该共聚物中的异戊二烯单元形成的链：

1,4；1,2 或 3,4

更具体地，若使用相应于通式 $[(C_3H_5)_2SiMe_3]_2NdCl$ 的配位化合物，则大多数异戊二烯以 1,4 链形式插入共聚物链中。

若使用相应于通式 $[(C_3H_5)_2SiMe_2]_2NdCl$ 的配位化合物，则大多数异戊二烯以 3,4 链形式插入共聚物链中。

对于由本发明方法获得的乙烯与丁二烯共聚物的另一特征，当使用相应于通式

$[(C_3H_4)_2SiMe_3]_2NdCl$ 或相应于通式 $\{[(C_3H_3)_2SiMe_3]SiMe_2\}NdCl$ 的有机金属配位化合物时, 这些共聚物具有基本上为交替类型的“乙烯-丁二烯”链统计形式, 而当使用具有通式 $(C_{13}H_9)_2NdCl$ 的配位化合物时, 则这种链的统计形式基本上为嵌段类型。

本发明的上述特征以及其它特征, 可通过阅读下面借助多个非限制性实施例和最后一个描述现有技术的对比例提供的对本发明多个实施方案的描述更好地理解。

对于下面的所有实施例, 使用氩气进行工作, 并将使用的溶剂预先通过蒸馏干燥, 或在用氩气吹扫的 3 埃分子筛上干燥。

对于在这些实施例中获得的各共聚物, 这些共聚物的微观结构首先借助 RMN^1H 技术测定, 然后通过 $RMN^{13}C$ 技术测定。为此, 对于 RMN^1H 技术在频率 400 MHz 下, 对于 $RMN^{13}C$ 技术在频率 100.6 MHz 下使用以名称“BRUKER”出售的光谱仪。

附录 I 描述了用于测定该微观结构的方法。

实施例 1:

催化剂体系, 包括中性非桥连有机金属配位化合物:

相应于通式 $[(C_3H_4)_2SiMe_3]_2NdCl$ (上述通式“A”) 的一氯二(η^5 -三甲基甲硅烷基环戊烯二烯基)钕。

一合成具有通式 $Li[(C_3H_5)_2SiMe_3]$ 的盐:

将具有通式 $(C_3H_5)_2SiMe_3$ 的化合物和 80 ml 干燥庚烷加入 20 mmol Schlenk 管中。然后在环境温度下逐渐加入 20 mmol 丁基锂。将获得的溶液在环境温度下搅拌 3 小时, 直至放出气体。获得白色沉淀, 将其过滤, 用 40 ml 庚烷洗涤。然后在真空下干燥获得上述盐。

一合成具有通式 $[(C_3H_4)_2SiMe_3]_2NdCl$ 的有机金属配位化合物:

将 4 mmol 无水 NdCl_3 在四氢呋喃(THF)中的溶液在搅拌下回流过夜。然后将 8 mmol 具有通式 $\text{Li}[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_3]$ 的所述盐加入此溶液中, 将获得的该混合物在 THF 中在搅拌下回流 48 小时。然后蒸出 THF, 接着将 60 ml 甲苯加入混合物中。将溶液中存在的盐滤出, 将剩余的溶液浓缩, 然后在 -30°C 下重结晶。如此得到所述有机金属配位化合物。

一对该配位化合物进行元素百分含量分析, 提供如下碳和氢原子的百分比:

$\%C=42.05$ 和 $\%H=5.9$ 。

将该有机金属配位化合物借助 RMN^1H 技术在 300 MHz 下表征。

通过此技术, 可观察到两种物质, 将各物质积分相当于 4 个质子, 即:

具有 26.55 ppm 的第一种物质代表与该配位化合物的第一个环戊二烯基键合的 C_5H_4 的质子, 具有 11.4 ppm 的第二种物质代表与第二个环戊二烯基键合的 C_5H_4 质子。

此外, 观察到具有 12.38 ppm 的一种物质, 将其积分相当于 18 个质子, 该物质代表所述配合物的两个取代基 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的质子。

一 乙烯与丁二烯的共聚方法

进行四个试验, 每次相当于将预定量 x (mg) 的具有通式 $[(\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{SiMe}_3]_2\text{NdCl}$ 、具有预定摩尔分数 y (%) 丁二烯的乙烯与丁二烯的化合物和助催化剂一次加入装有 300 ml 甲苯的反应器中。反应器中的温度设定为 80°C 。

当丁二烯的摩尔分数 y 允许时, 将反应器内的压力保持在 4 巴恒定值下。

经过时间 t 后, 通过冷却并使反应器脱气使聚合停止, 将获得的聚合物在甲醇中沉淀。干燥后, 获得聚合物物料 m 。

对于前三次中每一次试验, 使用的助催化剂由丁基锂和氢化二异丁基锂

(在本发明下面的描述中分别称为 BuLi 和 HDiBA)按下面摩尔比的混合物组成:

BuLi/HDiBA/钕=10/10/1。

对于第四次试验,使用的助催化剂由丁基辛基镁(以下称为 BOMAG)按摩尔比 20:1(相对于钕)组成。

下表 1 给出操作条件和上述 4 个试验获得的结果。

表 I

试验	x (mg)	y%于单 体混合 物中	%丁二 烯于共 聚物中	丁二烯在共聚物中的插入立 体化学			助催 化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4 反式	%反式 1,2 环己烷			
n° 1	29	0	0	-	-	-	BuLi+ HDiBA	30	20
n° 2	32	3.9	3.5	4	96	0	BuLi+ HDiBA	80	3.7
n° 3	36	21.2	16.4	3	97	0	BuLi+ HDiBA	260	2
n° 4	16	4.5	9.5	8.6	85.2	6.2	BOMAG	132	1.2

试式测定试验 3 中获得的共聚物的“乙烯-丁二烯”链形式统计结果。

通过使用附录 II 的方法,对于该共聚物获得如下结果:

- 一嵌段指数 η 等于 1.12; 和
 - 一嵌段指数 η_{ZM} (对应于具有相同组成的完全交替共聚物)等于 1.19。
- 可断定该共聚物具有形成交替链的趋势。

一乙烯与异戊二烯共聚的方法

按与实施例 I 中 1)自然段相同的方式合成具有通式 $[(C_3H_4)_2SiMe_3]_2NdCl$ 的所述有机金属配位化合物。

进行三次试验,每次相当于将含 x (mg)具有通式 $[(C_5H_4)_2SiMe_3]_2NdCl$ 的所述配位化合物、BuLi、HdiBA、 y (ml)异戊二烯和 300 ml 甲苯的溶液引入到反应器中。

将 BuLi 和 HdiBA 按如下比例加入:

BuLi/钕=10 和 HdiBA//钕=10

将反应器内的温度升至 $80^\circ C$, 并将乙烯通入上述溶液中。将反应器内的压力保持在 4 巴恒定值下。

经过时间 t 后,通过冷却并使反应器脱气使聚合停止,将获得的聚合物在甲醇中沉淀。

下表 2 给出操作条件和上述 4 个试验获得的结果。

表 II

试验	x (mg)	y (ml)	%在共聚物中的 异戊二烯	异戊二烯在共聚物中的 插入立体化学			助催化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4	%3,4			
n° 1	49.5	1	0.98	2.3	89.7	8.0	BuLi+HdiBA	60	3.37
n° 2	48.2	3	0.96	2.3	89.6	8.1	BuLi+HdiBA	60	2.42
n° 3	45.2	10	3.8	1.6	90.9	7.5	BuLi+ HdiBA	60	1.29

实施例 2:

催化剂体系,包括中性桥连的有机金属配位化合物:

相应于通式 $\{[(C_5H_3)_2SiMe_3]_2SiMe_2\}NdCl$ (上述通式“B”)的氯(μ -二甲基甲硅烷基)二(η^5 -三甲基甲硅烷基环戊烯二烯基)钕。

一合成具有通式 $[(C_5H_4)_2SiMe_3]_2SiMe_2$ 的化合物:

将 16 mmol 具有通式 $[(C_5H_4)_2SiMe_3]$ 的化合物、8 mmol Me_2SiCl_2 和 80

ml THF 加入 Schlenk 管中。将该混合物在环境温度下搅拌过夜。然后蒸出部分 THF 并加入庚烷。接着, 将获得的溶液水解, 并通过用 NH_4Cl 饱和的水溶液洗涤, 并在硫酸镁上干燥。然后将 THF 蒸出, 获得的最终产品为对应于上述通式的粘稠状油。

一合成具有通式 $[(\text{C}_3\text{H}_3)\text{SiMe}_3]_2\text{SiMe}_2\text{Li}_2$ 的盐:

将 14 mmol BuLi 在 0°C 下逐渐加入 Schlenk 管中, 该管中装有包括 7 mmol 具有通式 $[(\text{C}_3\text{H}_4)\text{SiMe}_3]_2\text{SiMe}_2$ 的所述化合物的 THF 溶液。将该混合物在环境温度下搅拌 6 小时, 然后将获得的产品通过加入庚烷沉淀。将沉淀物过滤、用庚烷洗涤, 并在真空下干燥。如此获得上述盐。

一合成具有通式 $\{[(\text{C}_3\text{H}_3)\text{SiMe}_3]_2\text{SiMe}_2\}\text{NdCl}$ 的有机金属配位化合物:

将 4 mmol 无水 NdCl_3 在 THF 中的溶液在搅拌下回流过夜。然后将 4 mmol 具有通式 $[(\text{C}_3\text{H}_3)\text{SiMe}_3]_2\text{SiMe}_2\text{Li}_2$ 的所述盐加入此悬浮液中, 将该混合物在第一阶段在环境温度下搅拌 4 小时, 然后在第二阶段在 THF 中在搅拌下回流 24 小时。然后蒸出 THF, 并加入甲苯。将盐过滤, 将获得的最终产品浓缩后在 -10°C 下结晶。如此得到所述有机金属配位化合物。

一对该配位化合物进行元素百分含量分析, 提供如下碳和氢原子的百分比:

$\%C=42.8$ 和 $\%H=5.75$ 。

将该有机金属配位化合物借助 RMN^1H 技术在 300 MHz 下表征。通过此技术, 可观察到两种物质, 将各物质积分相当于 3 个质子, 即:

具有 2.13 ppm 的第一种物质和具有 -8.97 ppm 的第二种物质各自代表该配位化合物中 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 的质子。

此外, 观察到具有 -2.99 ppm 的一种物质, 将其积分相当于 18 个质子,

该物质代表所述配合物的两个取代基 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 的质子。

应指出的是未检测到对应于 C_5H_3 的质子峰，可能是由于这些峰非常宽所致。

一 共聚方法

按照实施例 1 进行三个试验，不同之处在于将具有通式 $\{[(\text{C}_5\text{H}_3)_2\text{SiMe}_3]_2\text{SiMe}_2\}\text{NdCl}$ 的化合物用作有机金属配位化合物。

对于三次试验中每一次试验，使用的助催化剂由 BuLi 和 HDiBA 按下面摩尔比的混合物组成：

$\text{BuLi}/\text{HDiBA}/\text{钕}=10/10/1$ 。

下表 III 给出操作条件和上述 3 个试验获得的结果。

表 III

试验	x (mg)	y%于单体 混合物中	%丁二烯 于共聚物 中	丁二烯在共聚物中的插入立体 化学			助催 化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4 反式	%反式 1,2 环 己烷			
n° 1	31	5.4	6.9	2	98	0	BuLi+HDiBA	30	13.5
n° 2	30	43	41	2.5	97.5	0	BuLi+HDiBA	120	4.8
n° 3	36	80	61.5	4.5	95.5	0	BuLi+HDiBA	900	0.5

试式测定试验 2 中获得的共聚物的“乙烯-丁二烯”链形式统计结果。

通过使用附录 II 的方法，对于该共聚物获得如下结果：

一嵌段指数 η 等于 1.69；和

一嵌段指数 η_{Zn} （对应于具有相同组成的完全交替共聚物）等于 1.78。

可断定该共聚物具有形成交替链的趋势。

实施例 3:

催化剂体系, 包括中性非桥连有机金属配位化合物:

相应于通式 $(C_{13}H_9)_2NdCl$ (上述通式“A”) 的一氯二(η^5 -茱基)钕。

一合成具有通式 $C_{13}H_9Li$ 的盐:

在室温下在庚烷中, 将 39 mmol 具有通式 $C_{13}H_{10}$ 的化合物与 39 mmol BuLi 反应过夜, 然后回流 3 小时。将获得的盐用庚烷洗涤, 然后在真空下干燥。如此获得上述盐。

一合成具有通式 $(C_{13}H_9)_2NdCl$ 的有机金属配位化合物:

将 1.6 mmol $NdCl_3$ 在 THF 中在搅拌下回流过夜。将获得的悬浮液冷却至环境温度, 然后加入 3.25 mol 具有通式 $C_{13}H_9Li$ 的所述盐。将该混合物在环境温度下搅拌过夜, 然后在 THF 中回流 4 小时。蒸出 THF 后, 将获得的产品用甲苯萃取, 然后通过真空蒸发从甲苯中回收。如此得到所述有机金属配位化合物。

一共聚方法

按照实施例 1 进行四个试验, 不同之处在于将具有通式 $(C_{13}H_9)_2NdCl$ 的化合物用作有机金属配位化合物。

对于前三次试验, 使用的助催化剂由 BuLi 和 HDiBA 按下面摩尔比的混合物组成:

$BuLi/HDiBA/钕=10/10/1$ 。

对于第四次试验, 使用的助催化剂由丁基辛基镁按摩尔比 20/1 (相对于钕) 组成。

下表 IV 给出操作条件和上述 4 个试验获得的结果。

表 IV

试验	x (mg)	y%于单体 混合物中	%丁二烯 于共聚物 中	丁二烯在共聚物中的插入立体 化学				助催 化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4 反式	% 1,4 顺式	%反式 1,2 环己 烷			
n° 1	24.9	4	3.6	8	82	0	10	BuLi+HDiBA	65	2.7
n° 2	24.5	20	9.2	9	79-83	0	12-7	BuLi+HDiBA	120	1.7
n° 3	26	30	42	13	75	9	3	BuLi+HDiBA	1560	0.8
n° 4	24.4	4.5	4	6	87.5	0	6.5	BOMAG	100	1.2

试式测定试验 3 中获得的共聚物的“乙烯-丁二烯”链形式统计结果。

通过使用附录 II 的方法，对于该共聚物获得如下结果：

一嵌段指数 η 等于 0.4；和

一嵌段指数 η_{ZM} （对应于具有相同组成的完全交替共聚物）等于 1.7。

可断定该共聚物具有形成交替链的趋势。

实施例 4:

催化剂体系，包括中性桥连的有机金属配位化合物：

相应于通式 $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ （上述通式“B”）的氯(μ -二甲基甲硅烷基)二(η^5 -芴基)钕。

一合成具有通式 $Me_2Si(C_{13}H_9)_2$ 的化合物:

将 18 mmol $C_{13}H_{10}$ 和 18 mmol 氢化钠在 THF 中在搅拌下过夜过夜。然后将 8.1 mmol Cl_2SiMe_2 加入该混合物中，将获得的溶液在环境温度下搅拌 3 小时。蒸出一些 THF，然后加入庚烷。将获得的有机相水解，并通过用 NH_4Cl 饱和的水溶液洗涤。将溶剂蒸出，将萃取物在 60°C 下真空干燥后，最终得到

相应于上述通式的所述化合物。

一合成具有通式 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{Li}_2$ 的盐:

将 4.4 mmol 具有通式 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2$ 的所述化合物和 13 mmol BuLi 在环境温度下在甲苯中搅拌过夜, 然后在 50℃ 下搅拌 3 小时。获得的沉淀物由相应于上述通式的盐组成, 将该沉淀物过滤、用庚烷洗涤, 并在真空下干燥。

一合成具有通式 $[(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{SiMe}_2]\text{NdCl}$ 的有机金属配位化合物:

将 2mmol 无水 NdCl_3 在 THF 中在搅拌下回流过夜。在 0℃ 下加入 2.1 mmol 所述盐, 然后将该混合物加热回流 22 小时。蒸出 THF, 并将所述有机金属配位化合物借助并甲苯萃取回收, 接着将回收物蒸发。

一乙烯与丁二烯的共聚方法

按照实施例 1 进行五个试验, 不同之处在于将具有通式 $[(\text{C}_{13}\text{H}_9)_2\text{SiMe}_2]\text{NdCl}$ 的化合物用作有机金属配位化合物。

对于前二次试验, 使用的助催化剂由 BuLi 和 HDiBA 按下面摩尔比的混合物组成:

$\text{BuLi}/\text{HDiBA}/\text{钕}=10/10/1$ 。

对于第三和四次试验, 使用的助催化剂都由丁基氯化镁按摩尔比 20/1 (相对于钕) 组成。

对于第五次试验, 使用的助催化剂都由 BuLi 按摩尔比 2/1 (相对于钕) 组成。

下表 V 给出操作条件和上述 5 个试验获得的结果。

表 V

试验	x (mg)	y%于单体 混合物中	%丁二烯 于共聚物 中	丁二烯在共聚物中的插入立体 化学			助催 化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4 反式	%反式 1,2 环 己烷			
n° 1	21.3	5	4	18	23	58	BuLi+HDiBA	70	9.9
n° 2	25.8	20	10.2	23.5	28.5	48	BuLi+HDiBA	135	3
n° 3	18.9	5	3.9	20	18	62	butyl+MgCl	65	12.1
n° 4	17.3	19	21	28	22	50	butyl MgCl	60	2.8
n° 5	19.2	4.5	5.4	23	23	54	BuLi	60	3.7

一 乙烯与异戊二烯共聚的方法

按与实施例 4 中 1) 自然段相同的方式合成具有通式 $[(C_{13}H_8)_2SiMe_2]NdCl$ 的所述有机金属配位化合物。

按与实施例 2 中 2) 自然段相同的方法, 进行试验。

表 VI 给出该试验的操作条件和获得的结果。

表 VI

x (mg)	y (ml)	%在共聚物中 的异戊二烯	异戊二烯在共聚物中的 插入立体化学			助催化剂	t (min)	m (g)
			%1,2	%1,4	%3,4			
31.1	1	2.12	1.6	21.5	76.9	BuLi+HDiBA	6	4.30

实施例 5:

催化剂体系, 包括相应于通式 $(C_5Me_5)_2NdCl_2Li(OEt)_2$ 的已知有机金属配位化合物

一合成具有通式 $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5)$ 的盐:

将 29.9 mmol BuLi 在 0°C 下加入在庚烷中的 29.9 mmol HC_3Me_5 中。将该混合物在环境温度下搅拌过夜。然后将如此获得的 $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5)$ 盐洗涤, 在真空下干燥。

一合成具有通式 $(\text{C}_3\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ 的有机金属配位化合物:

将 9.2 mmol NdCl_3 在 THF 中在搅拌下回流过夜。将如此获得的悬浮液设定为 0°C, 然后加入 18.4 mmol 具有通式 $\text{Li}(\text{C}_3\text{Me}_5)$ 的所述盐。将该混合物在搅拌下回流过夜。然后蒸出 THF, 接着将乙醚加入溶液中。将所得溶液进行过滤, 然后浓缩。最后在 -30°C 下结晶。得到对应于上述通式的有机金属配位化合物。

一乙烯与丁二烯的共聚方法

按照实施例 1 进行两个试验, 不同之处在于将具有通式 $(\text{C}_3\text{Me}_5)_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt})_2$ 的化合物用作有机金属配位化合物。

下表 VII 给出操作条件和使用由 BuLi 和 HDiBA 按下面摩尔比 BuLi/HDiBA/钕=10/10/1 组成的混合物作为助催化剂获得的结果。

表 VII

试验	x (mg)	y%于单 体混合 物中	%丁二 烯于共 聚物中	丁二烯在共聚物中的插入立 体化学			助催 化剂	t (min)	m (g)
				%1,2	%1,4 反式	%反式 1,2 环己烷			
n° 1	18.7	5	0.6	30	70	0	BuLi+HDiBA	65	1.6
n° 2	14.4	5	0.6	76	24	0	BuLi+HDiBA	60	1.4

附录 I

测定在乙烯与共轭二烯烃的共聚物中插入的共轭二烯烃的微观结构的方法

注：在本附录的所有式和表中，使用如下符号：

T：按 1,4 反式方式插入的丁二烯或异戊二烯单元，

C：按 1,4 顺式方式插入的丁二烯或异戊二烯单元，

L：按 1,4 顺式或反式方式插入的丁二烯单元，

V：按 1,2 方式插入的丁二烯单元，

Cy：按环方式插入的丁二烯单元，

E：乙烯单元，和

B：丁二烯单元。

1) 关于乙烯与丁二烯的共聚物

a) 基于 RMN^{13}C 谱

为测定丁二烯在共聚物中的不同比例量，必须使用 RMN^{13}C 谱。

在某些情况下，该光谱具有形成环的谱线特征，在下表 4 中给出。因此不可能仅由 RMN^1H 谱计算丁二烯的量。事实上，由这些 RMN^1H 环获得的共振在乙烯的 CH_2 区域，因此不能分别测定。

在这种情况下，基于 RMN^{13}C 谱的谱线的积分的测定计算丁二烯的含量。

对于乙烯和丁二烯共聚物，丁二烯能够以下列四种插入方式插入共聚物链中：

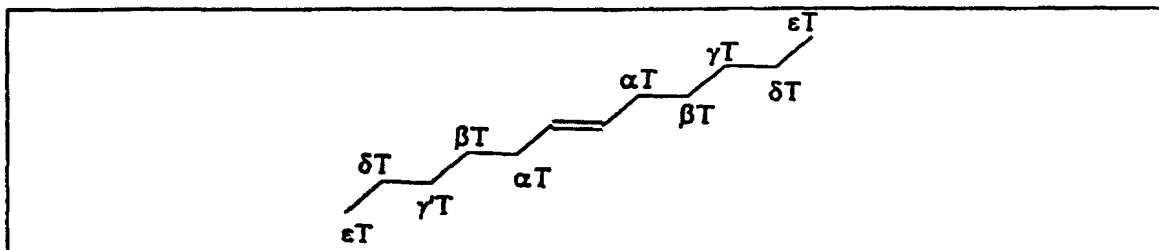
—1, 4 反式（参见下式 1）

—1, 4 顺式（参见下式 2）

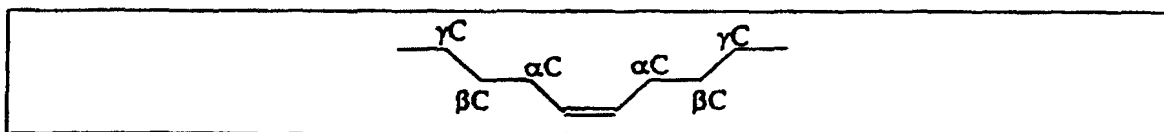
—1, 2（参见下式 3），和

—以反式 1, 2 环己烷环形式（参见下式 4）。

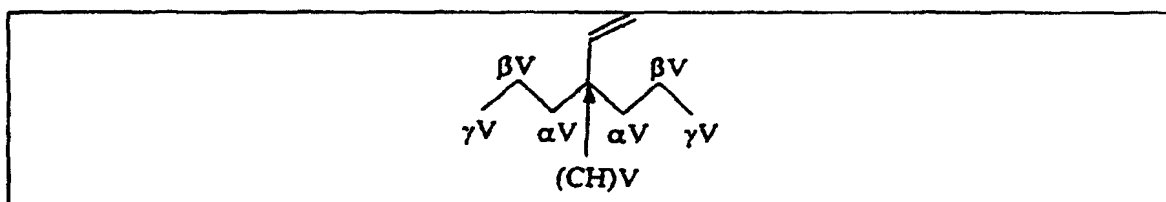
式 1：用于标记在以 1,4-反式方式和以分离形式插入共聚物链中的丁二烯单元中的不同碳原子的记号



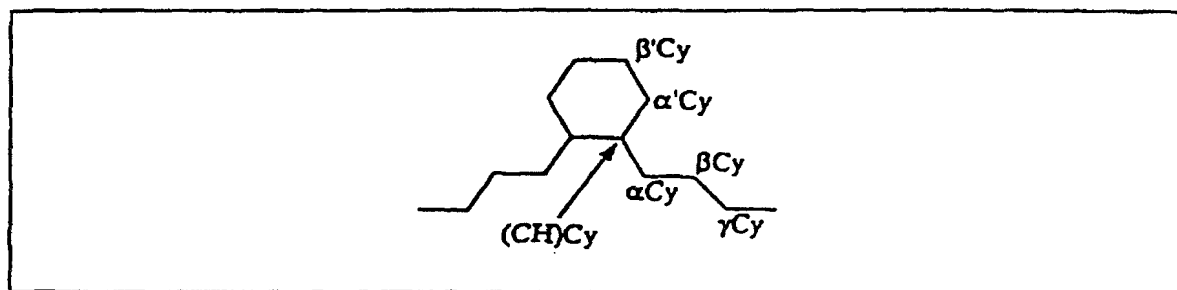
式 2: 用于标记在以 1,4-顺式方式和以分离形式插入共聚物链中的丁二烯单元中的不同碳原子的记号



式 3: 用于标记在以 1,2 和分离形式插入共聚物链中的丁二烯单元中的不同碳原子的记号



式 4: 用于标记在以分离的反式 1,2 环己烷形式插入共聚物链中的丁二烯单元中的不同碳原子的记号。



这些碳原子的大多数在其特征频率处共振, 该频率与聚乙烯链中碳原子的共振频率不一致。下表 1 至 4 概列出这些碳原子和各上述插入类型的化学位移 δ 的数值。

表 1:以 1,4-顺式方式插入的丁二烯特征化学位移

积分	碳类型	δ (ppm)
13	α C	27.88

表 2:以 1,2-方式插入的丁二烯特征谱线

积分	碳类型	δ (ppm)
	(CH) V	44.27
9	α V	35.48
10	β V	27.51
	γ V	30.22

表 3:以反式(1,2)环己烷方式插入的丁二烯特征谱线

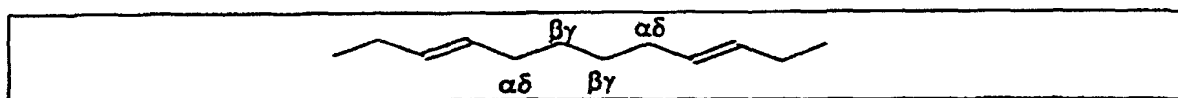
积分	碳类型	δ (ppm)
	(CH) Cy	42.02
	α Cy	33.99
	α' Cy	32.26
	γ Cy	30.59
11	β Cy	27.02
12	β' Cy	26.67

表 4:以(1,4)反式丁二烯方式插入的丁二烯单元中的碳原子的化学位移的值

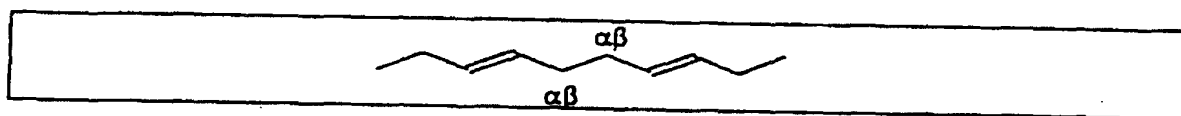
积分	碳类型	δ (ppm)
1	$\gamma\delta$ TEET	
2	γ TEEE $\beta\gamma$ TET	
3	$\delta\epsilon$ TEEET	
4	δ TEEEE	
4'	ϵ TEEEE $\beta\epsilon$ TEET	
5	EE and β TEEE	
6	$\alpha\delta$ TET	
7	α TEE	
8	$\alpha\beta$ TT	

对于根据本发明获得的乙烯和丁二烯的这些共聚物, 已通过 RMN^{13}C 谱检测到各种链形式类型。这些链形式在下面式 5 至 8 中说明。对于这些链形式的不同碳原子, 用两个希腊字母命名。

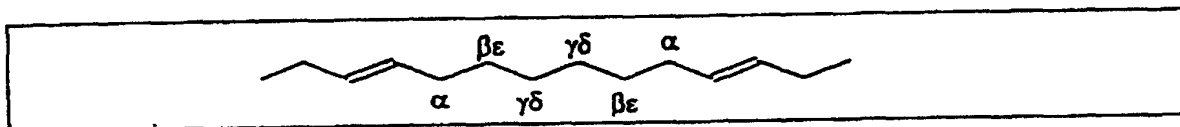
式 5: 用于描述 TET 链形式的碳的记号



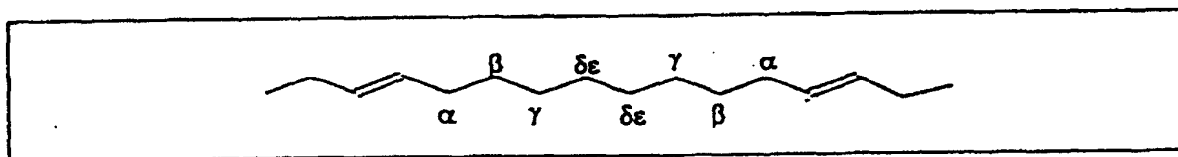
式 6: 用于描述 TT 链形式的碳的记号



式 7: 用于描述 TEET 链形式的碳的记号



式 8: 用于描述 TEEET 链形式的碳的记号



对于以分离方式插入共聚物链中的丁二烯单元, 这些链形式中某些碳在其特征频率处共振。相应的化学位移值在上表 4 中列出 (相对于各碳原子类型的列中的大写字母说明链形式类型)。

共聚物的组成通过上述表 1 至 4 中列出的某些谱线的积分值测定。可列出如下:

$$T=(6+7+8)/2$$

$$V=(9+10)/4$$

$$Cy=(11+12)/4$$

$$C=13/2$$

$$2E=(26.8\sim 31.5 \text{ ppm 的积分})+(12+9)/2。$$

然后将这些值转变为百分比。

b)基于 RMN¹H 谱:

当在 RMN¹³C 谱中不存在环的特征谱线时, 可更精确并简单地从 RMN¹H 谱中计算插入共聚物中的丁二烯的量。

然而, 此计算不可能测定丁二烯是以顺式或是反式方式插入的。它仅给出了计算以 1,4 方式插入的丁二烯的总百分比的途径。根据 RMN¹³C 谱, 若出现两种插入类型, 则必须按照前一自然段计算, 以测定发生这些插入的比例。

此外, 该计算基于表 5 中给出的光谱的某些特征谱线进行, 式 8 给出明显的所谓乙烯基末端基团。

式 9: 用于指定不同质子的记号

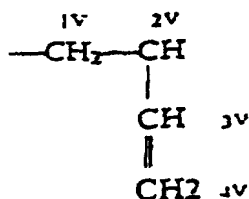
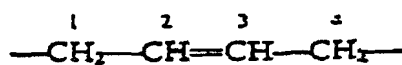
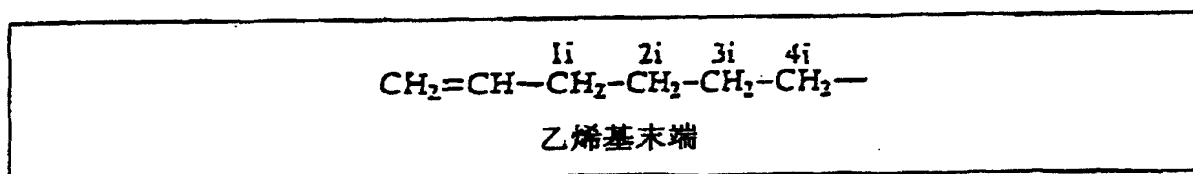


表 5: 乙烯/丁二烯共聚物以及链末端的 RMN¹H 的特征谱线

积分	δ (ppm)	质子类型	质子数
I_1	0.87; 0.89	在链端的 CH_3	
	1.30	1V	2
		乙烯的 CH_2	4
	2	1+4	4
		2V	1
		在 α 乙烯端 $\text{CH}_2=$	2
I_2	4.9	乙烯端 $\text{CH}_2=$	2
		4V	2
I_3	5.40	2+3	2
I_4	≈ 5.55	3V	1
I_5	≈ 5.75	乙烯端 CH	1

然后可以写出:

$$T \text{ or } C = I_3 \div 2$$

$$V = I_4$$

$$E = [I_1 - 2 \times I_3 - 3 \times I_4 + 4 \times I_5] \div 4$$

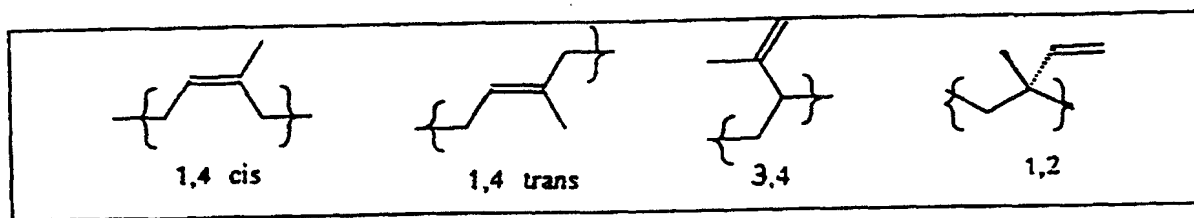
这些值可容易转变为百分比。

2) 关于乙烯与异戊二烯的共聚物:

为测定这些共聚物中异戊二烯的插入比例, 测定所述共聚物的 RMN¹³C 和 RMN¹H 谱。

异戊二烯可按照下面式 10 中给出的四种插入类型插入共聚物链中。

式 10: 插入的异戊二烯的不同类型



观察 RMN^{13}C 谱显示, 在此情况下, 与乙烯和丁二烯共聚物不同, 不形成环。

以 1,2、3,4-和 1,4-方式插入的量基于 RMN^1H 谱测定。这些插入的特征谱线出现在 ^1H 谱中。这些概列于表 6 中, 使用的标记描述于式 11 中。

式 11: 用于指定不同质子的标记

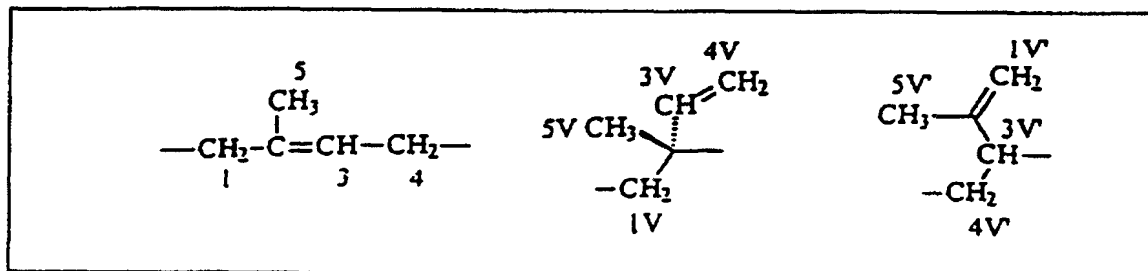


表 6: 乙烯与异戊二烯共聚物的 RMN^1H 谱中的特征谱线

积分	δ (ppm)	质子类型	质子数
S5	5.6-5.8	3V	1
S3	5.05-5.25	3	1
S2	4.82-5.05	4V	2
S1	4.42-4.82	1V'	2
	1.99	1+4	4
		3V'	1
	1.99	5V'和 5 1,4 反式	3 3

$$1,4=S_3$$

$$3,4=S_1/2$$

$$1,2=S_2/2$$

这些值容易转化为百分比。

RMN^{13}C 谱可以测定异戊二烯是以 1,4-顺式还是 1,4-反式方式插入, 因为这些插入的特征谱线出现在该光谱中 (表 7)。

注：以 1,4-顺式(C)或 1,4(T)插入

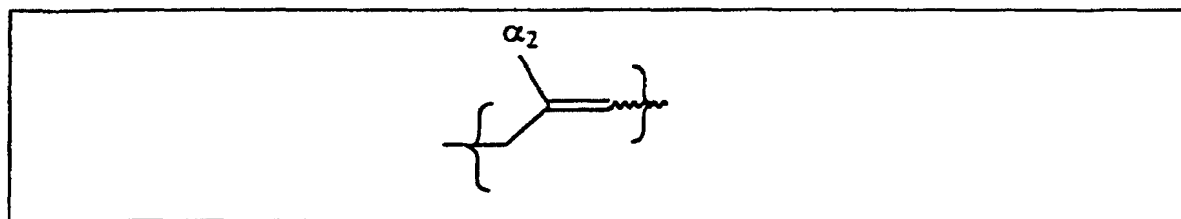


表 7:以 1,4-方式插入的异戊二烯的特征谱线

积分	碳类型	$\delta(\text{ppm})$
1	α_2 (cis)	23.48
2	α_2 (trans)	16.05

$$\%1,4 \text{ 顺式} = 1/(1+2)$$

$$\%1,4 \text{ 反式} = 2/(1+2)$$

附录 II

测定在获得的乙烯与丁二烯的共聚物中“乙烯-丁二烯”链形式的统计结果的方法

注：

tt 表示共聚物中的 TT 二单元组的分数

ee 表示共聚物中的 EE 二单元组的分数

be 表示共聚物中的 BE 或 EB 二单元组的分数

e 表示共聚物中的乙烯的分数

b 表示共聚物中的丁二烯的分数

根据这些定义，可写为：

$$ee = EE / (EE + BE + TT)$$

$$be = BE / (EE + TE + TT)$$

$$e = E / (E + B)$$

$$b = B / (E + B)$$

其中:

TT: 共聚物中的 TT 二单元组数, 基于 $RMN^{13}C$ 谱计算;

EE: 共聚物中的 EE 二单元组数, 基于 $RMN^{13}C$ 谱计算;

BE: 共聚物中的 BE 或 EB 二单元组数, 基于 $RMN^{13}C$ 谱计算;

E: 共聚物中的乙烯单元数, 基于 $RMN^{13}C$ 谱计算; 和

T: 共聚物中的丁二烯 1,4 反式单元数, 基于 $RMN^{13}C$ 谱计算。

测定用于评估共聚物的统计结构的嵌段指数 η

对于某些共聚物, 其中为存在的 TT 二单元组特征的谱线出现在 $RMN^{13}C$ 谱中; 其数值在附录 I 的表 4 中给出。

对于其中未计算 η 的共聚物, 将链中的丁二烯单元隔离出来。

嵌段指数定义为比例:

$$\eta = (be) / (be)_{\text{统计}}$$

其中 (be) 表示分析的共聚物中的 BE 或 EB 二单元组的分数,

$(be)_{\text{统计}}$ 表示具有相同组成的共聚物中的 BE 或 EB 二单元组的分数。

对于均相统计共聚物, 得到 $(be)_{\text{统计}} = 2.e.b$,

同时嵌段指数 η 可写为:

$$\eta = (be) / (2.e.b)$$

对于给定共聚物, 仅是在与在共聚物中具有相同组成的完全交替共聚物的嵌段指数 $\eta_{\text{统计}}$ 相比时, 该嵌段指数才可提供此共聚物结构的信息。由定义可知: 当 $b < e$ (这是根据本发明的所有共聚物的情况), 得到如下结果:

$$\eta_{\text{交替}} = 1/e$$

为测定 η 和 $\eta_{\text{交替}}$ ，因此必须知道b、e、ee、tt和be，以及B、E、EE、BB和BE。这些最后参数值可基于RMN¹³C谱的谱线的一些积分值计算（参见附录I），这些积分值出现在下列方程中：

得到如下结果：

$$BE = (1+2+6+7)/2 + 13 + 9 + 11$$

$$2BB = 8$$

$$2B = 6 + 7 + 8 + (9+10)/2 + (11+12)/2 + 13$$

$$2E = [26.8 \text{ 至 } 31.5 \text{ ppm 的积分}] + (12+9)/2 - 13$$

$$EE = E - (BE)/2。$$

关于乙烯/丁二烯链形式的统计结果的结论：

η 越低，共聚物越具有嵌段趋势。

η 越接近 $\eta_{\text{交替}}$ ，共聚物将具有交替的趋势。