

·快报·

完全交替结构乙烯-丙烯共聚物的制备与表征^{*}

李 崑¹ 李 杨^{1**} 胡雁鸣¹ 王玲芳² 崔冬梅² 王玉荣¹

(¹ 大连理工大学化工学院 高分子材料系精细化工国家重点实验室 大连 116012)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子化学与物理国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 对顺-1,4 含量为 100% 的高顺式聚异戊二烯 (HCPI) 进行加氢反应,得到了序列结构高度规整的乙烯-丙烯交替共聚物 (*alt*-EP). 所用的 HCPI 有适当的分子量 ($M_n = 41 \times 10^4$) 和极窄的分子量分布 ($M_w/M_n = 1.02$). HCPI 的加氢反应以环烷酸镍和三异丁基铝为催化剂,在 60℃ 和 4.0 MPa 氢压的条件下反应 3 h,加氢产物的加氢度为 100%. GPC 测试结果显示所得乙烯-丙烯交替共聚物保持了窄分布的特点,表明 HCPI 加氢后未发生交联和降解反应;NMR, FTIR 和广角 X 射线衍射测试结果表明此乙烯-丙烯交替共聚物具有高度规整的序列结构,为完全交替结构的乙烯-丙烯共聚物. 并通过 TGA 和 DSC 对乙烯-丙烯交替共聚物的热性能进行了表征.

关键词 乙烯-丙烯交替共聚物, 氢化反应, 聚异戊二烯

乙烯-丙烯共聚物是具有广泛工业用途的高分子材料,包括嵌段型和无规型. 乙烯-丙烯交替共聚物制备方法通常有两种,一种是以乙烯和丙烯为单体的共聚合反应;另一种是对高 1,4-含量聚异戊二烯或聚戊二烯进行加氢反应. 传统的乙烯-丙烯共聚合制备的乙烯-丙烯交替共聚物存在两方面的问题,一是存在乙烯和丙烯均聚物的嵌段,二是乙烯-丙烯共聚合产物立构规整性较差. 对顺式聚异戊二烯 (CPIP) (含天然橡胶 (NR)) 进行的加氢反应是解决这两个问题的一种重要方法,但通常 CPIP 中顺-1,4 含量低于 99%,或 NR 分子量过大使得加氢反应不完全,导致产物中含有第三种结构单元. 近年开发了多种不同的催化体系,通过改变乙烯-丙烯单体的竞聚率合成无规乙烯-丙烯共聚物. Wang 等^[1] 以 CGC-Ti/TPFPB 为催化剂得到分子量分布为 2.0,且具有一定无规化程度的乙烯-丙烯共聚物,但其中明显存在乙烯和丙烯的均聚段. Fan 等^[2] 使用茂金属催化剂 $\text{Me}_2\text{E}(3\text{-RCp})(\text{Flu})\text{X}_2/\text{MAO}$ 合成了 EPE 和 PEP 三元组含量为 61% ~ 76% 的乙烯-丙烯交替共聚物,交替单元的含量有了显著提高. Rempel 等^[3,4] 在研究新型的催化剂时对天然橡胶进行加氢反应,但由于天然橡胶分子量过大,使得加氢反应困

难,产物加氢度不能达到 100%;并且天然橡胶中顺-1,4 含量低于 99%,因此产物是一种三元乙丙橡胶 (EPDM). 此外,天然橡胶分子量分布宽,使得产物的分子量分布也相对较宽. 本文所用的加氢底物为新颖的窄分布高顺式聚异戊二烯 (HCPI),其顺-1,4 含量为 100%,且具有适当的分子量,使得加氢反应完全,加氢产物为序列结构高度规整的完全交替结构的乙烯-丙烯共聚物.

1 乙丙交替共聚物的制备

本文所用加氢底物是由中国科学院长春应用化学研究所合成的顺-1,4 含量为 100% 的聚异戊二烯. 在高压釜中以环己烷为溶剂,环烷酸镍 $[\text{Ni}(\text{naph})_2]$ 为催化剂,三异丁基铝 $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]$ 为助催化剂对此高顺式聚异戊二烯进行加氢反应^[5],加氢度为 100%,得到窄分布的完全交替结构乙烯-丙烯共聚物.

2 乙丙交替共聚物的表征

凝胶渗透色谱 (GPC) 分析采用美国 Viscotek 公司生产的 TDA302 型凝胶渗透色谱仪测定,淋洗液为四氢呋喃,流速为 1.0 mL/min,测试温度为 30℃,标准物质聚苯乙烯.

核磁共振谱 (NMR) 分析是将试样在 CDCl_3 中溶解,用美国 Varian 公司生产的 INOVA

* 2010-04-12 收稿,2010-05-04 修稿;国家自然科学基金 (基金号 20674007,20774015) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

liyang@dlut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.10105

400NMR 型核磁共振仪测定.

傅立叶转换红外光谱 (FTIR) 分析是以氯仿为溶液, 选用 NaCl 盐片涂膜法, 由美国产 NICOLET AVATAR 330FTIR 型红外光谱仪测定.

X 射线衍射 (XRD) 分析采用日本理学 D/Max III 型衍射仪, CuK α 射线, 在 40 kV 及 25 mA 下操作, 扫描范围 $2\theta = 2^\circ \sim 60^\circ$.

差热分析 (DSC) 采用德国 NETZSCH DSC204 型差热分析仪, 温度范围 $-150 \sim 150^\circ\text{C}$, 升温速率 10 K/min.

热重分析 (TGA) 采用 CDR-4D 型热失重分析仪, 温度范围, 室温至 800°C , 升温速率 10 K/min.

3 乙烯-丙烯交替共聚物的制备

将 HCPI 含量为 5% 的环己烷胶液加入到 150 mL 的反应釜内, 用氢气置换数次后, 将 $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化剂 ($\text{Ni}(\text{naph})_2$ 用量为 2 mg/g 干胶, $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 5.0$) 加入反应釜. 氢气压力升至 4.0 MPa, 温度升至 60°C , 启动搅拌并保持压力温度恒定, 反应 3 h, 降温出料. 除去催化剂后, 胶液在乙醇中凝聚析出, 在 40°C 真空烘箱中干燥至恒重. 由图 1 的 GPC 测试结果可见, 加氢后聚合物的重均分子量和分子量分布略有增大, 并保持分子量分布较窄的特点, 表明加氢反应过程中未发生断链和交联等副反应.

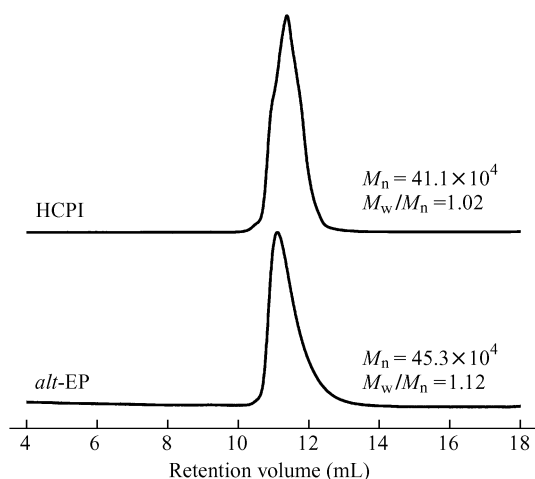


Fig. 1 GPC spectraces of HCPI and alt-EP

4 乙烯-丙烯交替共聚物的微观结构

HCPI 加氢前后样品的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示. HCPI 中只有位移在 $\delta = 5.12$ 处代表 H_c 的特征峰, 而在 $\delta = 4.66$ 处未出现聚异戊二烯 3,4-结构的特征峰, 表明了 HCPI 中的 1,4-结构含量为 100%. 由于 $^1\text{H-NMR}$ 谱图不能区分聚异戊二烯

的顺、反-1,4 结构, 需进一步采用 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图 (图 3) 和 FTIR 谱图 (图 4) 分析聚合物. 加氢后在 $\delta = 5.12, 1.66, 1.96$ 和 2.02 处分别代表 $\text{H}_c, \text{H}_a, \text{H}_b$ 和 H_d 的特征峰完全消失^[6], 新特征峰出现在化学位移为 $1.31 \sim 1.40, 1.13 \sim 1.31, 0.95 \sim 1.13, 0.77 \sim 0.86$ 处, 代表了乙烯-丙烯共聚物中不同环境下氢的化学位移, 证明产物为饱和的聚合物.

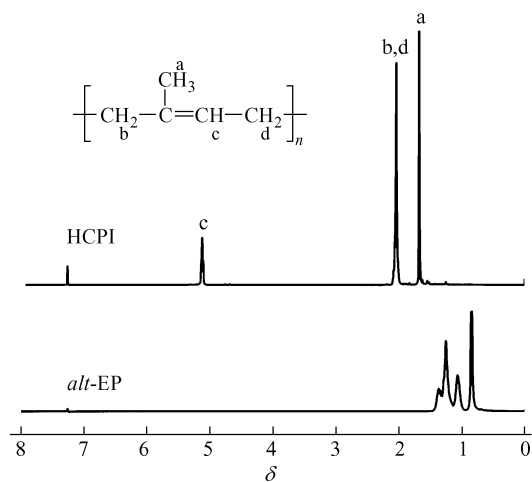


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of HCPI and alt-EP

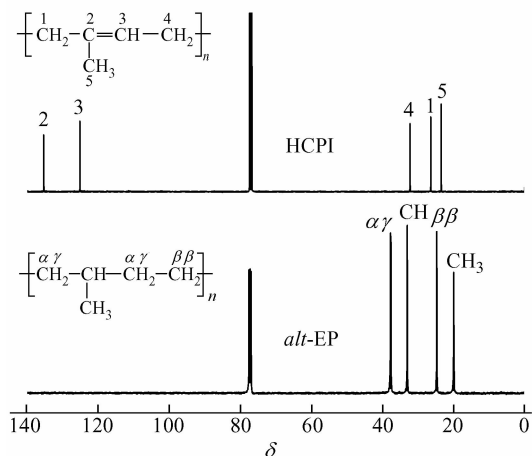


Fig. 3 $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of HCPI and alt-EP

乙烯-丙烯共聚物 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图中各相关碳原子吸收峰所代表的可能序列结构见表 1. T, S 和 P 分别表示三级 (CH)、二级 (CH_2) 和一级 (CH_3) 碳原子, 用两个希腊字母作为下标表示碳原子距共聚物分子链两端最近的支链 (三级) 碳原子的距离. 如 $S_{\alpha\beta}$ 表示一个二级碳原子到一个三级碳原子的距离为 α , 而到另一个三级碳原子的距离为 β .

Table 1 Potential sequence distribution of relevant peaks of carbon in ¹³C-NMR of EPC^a[7]

Carbon	Sequence distribution	Carbon	Sequence distribution
S _{αα}	└└ PP	T _{ββ}	└└└ PPP
S _{αγ}	└└└ PEP	T _{βγ+}	└└└, └└└ PPE, PPP
S _{αβ}	└└└, └└└ PP, PEP	T _{γγ}	└└└└ PPEP
S _{ββ}	└└└ PEP	T _{γδ+}	└└└└, └└└└, └└└└ PEPEE, PPEE, PEPP
S _{αδ+}	└└└└, └└└└, └└└└ PEE, PEP, PEEP	T _{δ+δ+}	└└└└└└, └└└└└└ EEPEE, PEPE
S _{γδ+}	└└└└└ PEEE	P _{ββ}	└└└└ PPP
S _{δ+δ+}	└└└└└└ EEEEE	P _{βγ+}	└└└└ PPE
S _{βδ+}	└└└└└ PEEE	P _{γ+γ+}	└└└└└, └└└└└, └└└└└ PPEP, EEPEE, PPEE, PEPEE
S _{γγ}	└└└└└ PEEP		

^aT, S and P are carbon atoms for CH, CH₂ and CH₃; “└” and “└” represent propenyl (P), “└” represents ethenyl (E)

HCPI 加氢前后样品的¹³C-NMR 谱图如图 3 所示. 其中只有 C₅ 在 δ = 23.25 处和 C₄ 在 δ = 32.34 处顺-1,4 的特征峰, 而未见反-1,4 结构在化学位移在 δ = 15.89 和 δ = 39.74 处, 及 3,4-结构在 δ = 19.05 处的特征峰^[8], 说明加氢底物为顺-1,4 含量为 100% 的聚异戊二烯. 加氢产物¹³C-NMR 谱图中 4 个清晰的饱和碳特征峰, 分别为以 PE 为中心的 αγCH₂ 碳原子的化学位移在 δ = 37.88 处的特征峰, 源于 EPE 序列中的 CH 碳原子的化学位移在 δ = 32.99 处的特征峰, 源于 PEP 序列中的 ββCH₂ 碳原子的化学位移在 δ = 24.98

处的特征峰和以 P 为中心的丙烯单元中 CH₃ 碳原子的化学位移在 δ = 19.94 处的特征峰^[9]. 从乙烯-丙烯交替共聚物的¹³C-NMR 谱图中 4 个特征峰的强度, 可计算出共聚物的一元组, 二元组和三元组序列分布的含量^[10]. 表 2 给出了一元组, 二元组和三元组的序列含量. 一元组 E 和 P 含量各占 50%, 二元组 EP 含量为 100%, 三元组 PEP 和 EPE 含量各占 50%, 由此表明产物为序列结构高度规整的完全交替结构乙烯-丙烯共聚物, 也进一步证明加氢度为 100%.

Table 2 Calculated results of sequence distribution of alternating ethylene-propylene copolymer

Sequential structure	E	P	EE	EP	PP	EEE	EEP	PEP	EPE	PPE	PPP
Content of sequence	0.5	0.5	0	1	0	0	0	0.5	0.5	0	0

从图 4 的 FTIR 谱图中发现只有聚异戊二烯顺-1,4 结构在 836, 1130 和 1376 cm⁻¹ 处的特征峰. 未见 889 cm⁻¹ 处代表 3,4-结构和 909 cm⁻¹ 处代表 1,2-结构的特征峰, 也没有 843, 1150 和 1385 cm⁻¹ 处代表反 1,4-结构的特征峰, 表明加氢底物为顺 1,4-结构含量为 100% 的聚异戊二烯. 加氢反应后, 836 cm⁻¹ 处不饱和双键的特征峰完

全消失, 表明高顺式聚异戊二烯已加氢完全, 得到了乙烯-丙烯交替聚合物.

5 乙烯-丙烯交替共聚物的 X 射线衍射分析

本文对乙烯-丙烯交替共聚物进行了 X 射线衍射分析(图 5). 图中 2θ = 18.2° 处的峰为乙烯-丙烯无规共聚物的特征峰, 而并未出现高乙烯基含量片段在 2θ = 21° 和 2θ = 23° 处的衍射峰及

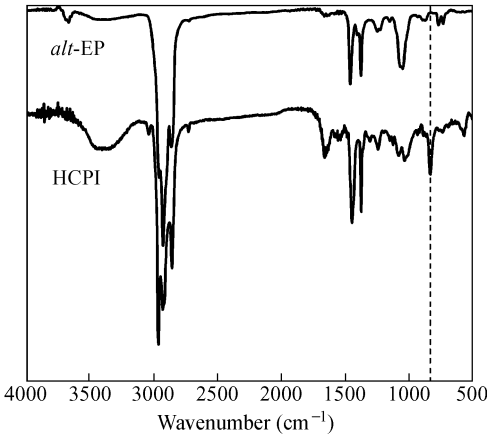


Fig. 4 IR spectra of HCPI and alt-EP

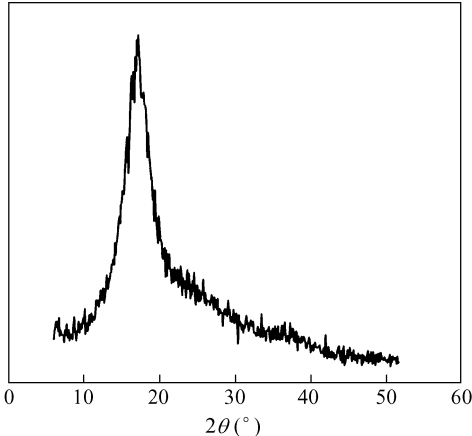


Fig. 5 WAXD pattern of alt-EP

高丙烯含量片段在 $2\theta = 13.8^\circ$ 和 $2\theta = 16.6^\circ$ 处的衍射峰^[11], 表明加氢产物中没有丙烯及乙烯的长序列^[12], 聚合物为高度规整的乙烯-丙烯交替共聚物。

6 乙烯-丙烯交替共聚物的热性能分析

本文对此乙烯-丙烯交替共聚物进行了热性能分析. 图 6 的 DSC 谱图表明 HCPI 的 T_g 为 -66.7°C . 加氢后乙烯-丙烯交替共聚物的 T_g 为 -63.3°C , 略有升高, 且处于低密度聚乙烯的 T_g (-120°C) 和间同聚丙烯的 T_g (-10°C) 之间. 图 7 的热重分析表明 HCPI 的热分解初始温度为 266°C , 而乙烯-丙烯交替共聚物的热分解初始温度为 355°C , 表明加氢反应后聚合物热分解温度显著升高。

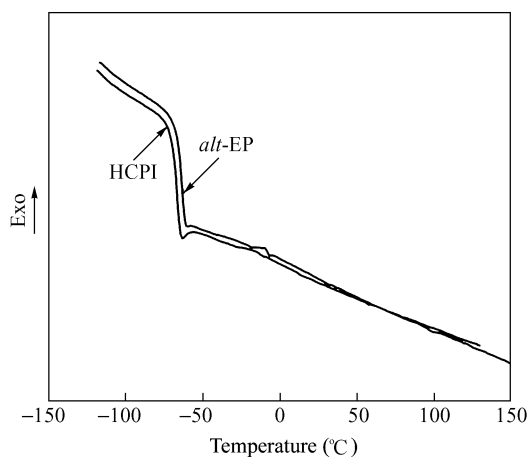


Fig. 6 DSC curves of HCPI and *alt*-EP

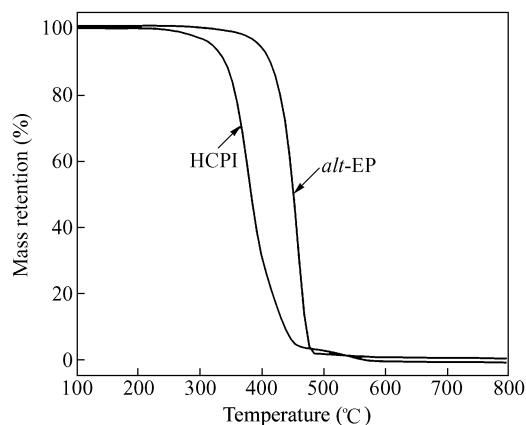


Fig. 7 TGA curves of HCPI and *alt*-EP

7 结论

以顺-1,4 含量为 100%, $M_n = 41 \times 10^4$, $M_w/M_n = 1.02$ 的聚异戊二烯为底物, 以环烷酸镍/三异丁基铝为催化剂进行加氢反应, 合成了乙烯-丙烯共聚物. NMR 和 FTIR 分析结果表明加氢度高达 100%; 结合广角 X 射线衍射测试结果, 表明产物为具有完全交替结构的乙烯-丙烯共聚物. GPC 测试结果显示所得乙烯-丙烯交替共聚物保持了窄分布的特点 ($M_w/M_n = 1.12$), 表明加氢过程中未发生交联和降解反应. TGA 和 DSC 分析结果显示, 其热失重开始温度和玻璃化转变温度分别为 355°C 及 -63.3°C . 此高度规整的乙烯-丙烯共聚物鲜见报道, 其性能研究对于认识共聚物性能与分子结构的关联规律提供了有价值的基础数据。

REFERENCES

- Wang W J, Zhu S. *Macromolecules*, 2000, 33(4): 1157 ~ 1162
- Fan W, Leclerc M K, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9555 ~ 9563
- Mahittikul A, Prasassarakich P, Rempel G L. *J Appl Polym Sci*, 2007, 105: 1188 ~ 1199
- Hinchiranan N, Prasassarakich P, Rempel G L. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 4499 ~ 4514
- Falk J C, Schlott R J. *Macromolecules*, 1971, 4(2): 152 ~ 154
- Jia Zhixin(贾志欣), Du Mingliang(杜明亮). *Synthetic Material Aging and Application(合成材料老化与应用)*, 2005, 34(4): 23 ~ 26
- Dong Huiru(董慧茹), Tao Hong(陶红). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2006, 27(5): 961 ~ 965
- Tangthongkul R, Prasassarakich P, McManus N T, Rempel G L. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91: 3259 ~ 3273
- Li Sanxi(李三喜), Ma Ruichun(马瑞春), Zhang Fan(张帆). *Radiofrequency Spectroscopy(波谱学杂志)*, 1998, 15(2): 109 ~ 116
- Cheng H N. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 1639 ~ 1650
- Dong Q, Fan Z Q. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 1301 ~ 1309
- Mo Zhishen(莫志深), Wang Lixiao(王立筱). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1988, (6): 441 ~ 446

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF WELL-DEFINED ALTERNATING ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

LI Wei¹, LI Yang¹, HU Yanming¹, WANG Lingfang², CUI Dongmei², WANG Yurong¹

(¹ State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116012)

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

Abstract Alternating ethylene-propylene copolymer (*alt*-EP) was synthesized by hydrogenation of polyisoprene (HCPI) having high *cis*-1,4 content (*ca.* 100%), suitable molecular weight ($M_n = 41 \times 10^4$), and relatively narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.02$). The hydrogenation of HCPI was carried out with $\text{Ni}(\text{naph})_2/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ catalyst at 60°C and hydrogen pressure of 4.0 MPa in cyclohexane for 3 h. NMR and FTIR spectra showed that the characteristic peaks of carbon-carbon double bond disappeared in hydrogenated HCPI, indicating that the hydrogenation degree of the resulting polymer was up to 100%. GPC analysis indicated that the *alt*-EP maintained relatively narrow molecular weight distribution ($M_w/M_n = 1.12$), and degradation or crosslinking reaction did not occur during hydrogenation reaction of HCPI. NMR and FTIR spectra as well as WAXD analysis showed that the *alt*-EP was well-defined ethylene-propylene copolymer having high alternation, and the present completely alternating ethylene and propylene copolymer was synthesized for the first time. Further, the thermal properties of HCPI and *alt*-EP were examined by TGA and DSC. The glass transition temperature of *alt*-EP was -63.3°C , whose value is larger than that of HCPI (-66.7°C). The onset temperature of weight loss of *alt*-EP was 355°C and much higher than that of HCPI (266°C), which suggesting that the thermal stability is enhanced upon hydrogenation.

Keywords Alternating ethylene-propylene copolymer, Hydrogenation, Polyisoprene