

·研究简报·

氢气对负载型 Z-N 高效催化剂的乙烯-丙烯 共聚产物链结构影响*

李 娜 王晓峰 董 奇 傅智盛 范志强**

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

关键词 乙丙共聚物, 负载型 Z-N 催化剂, 氢气, 链结构

用球形的负载型 Ziegler-Natta (Z-N) 高效催化剂, 经丙烯均聚-乙丙烯共聚气相共聚两段串联反应工艺制备的聚丙烯/乙丙共聚物 (PP/EPR) 合金具有优良的抗冲击性能, 是聚丙烯的重要高性能改性品种, 已实现大批量生产^[1]. 对这类反应器合金的结构表征和结构性能关系的研究表明, 其共聚物组分中既有起弹性体作用的乙丙无规共聚物, 也含有相当量的乙丙多嵌段共聚物. 这种多嵌段共聚物既与无规共聚物 (EPR) 相容, 又与 PP 基体相容, 在合金中起相容剂作用, 对材料高抗冲性能的形成起着重要作用^[2~4]. 然而, 负载型 Z-N 高效催化剂催化乙丙共聚合的产物结构及其影响因素至今鲜见系统的研究, 调控 PP/EPR 合金中共聚物结构的原理尚不明确. 氢气在聚烯烃生产中广泛用作分子量调节剂, 在 PP/EPR 合金的生产中同样要用氢气调节 PP 和 EPR 组分的分子量. 但是, 加氢对共聚物的链结构有何影响则鲜见系统的研究. 本文初步研究了用 Z-N 高效催化剂合成的乙丙共聚物的结构特征, 着重考察了聚合体系中加入链转移剂氢气对共聚物结构的影响.

1 试剂及其处理

主催化剂为一种 TiCl_4 负载于 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 复合载体的高效催化剂, 含二酯内给电子体, 制备方法参见文献[5]. 催化剂颗粒形貌为近似球形. 正庚烷经 4A 分子筛浸泡脱水并通入高纯氮脱氧. 三乙基铝为德国 Fluka 公司产品, 直接使用. 乙烯、丙烯为聚合级单体, 使用前经脱氧、脱水净化处理. 氢气使用前经脱水处理. 外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷 (CMMS) 为湖北华邦化学公司产品, 经减压蒸馏后用正庚烷配成 1 mol/L 的溶

液待用.

2 共聚物合成及产物的分级

聚合反应器为 0.5 L Buchi 耐压玻璃釜. 先将反应釜在 90℃ 下真空干燥 1 h. 然后在 70℃ 下依次加入正庚烷, 助催化剂, 外给电子体, 催化剂以及乙烯丙烯混合气体 (预先按丙烯: 乙烯 = 3:2 (mol 比) 在一个 100 L 耐压罐中配制好), 及分压 0.03 MPa 的氢气 (加氢实验时), 控制反应釜总压为 0.3 MPa, 搅拌聚合 20 min. 用酸化的乙醇中止反应. 所得产物真空干燥后称重.

将约 2 g 共聚物溶解在沸腾正辛烷中, 然后自然冷却至室温, 用离心分离法将辛烷可溶物和辛烷不溶物两部分分离开, 两部分产物分别真空干燥至恒重.

3 共聚物的表征

热分析采用 Perkin Elmer Pyris 1 型差示扫描量热仪, 在氮气氛中进行. 约 4 mg 试样封于铝坩锅内. 样品先在 N_2 保护下置于恒温箱中作退火处理, 程序为首先升温到 180℃, 保持 5 min 后降至 150℃, 然后从 150℃ 开始逐段等温退火, 即每 12 h 降温 10℃, 直至 50℃, 最后冷却至室温. 处理后的样品分别在 DSC 仪上以 5 K/min 的速度从 40℃ 扫描到 185℃, 记录熔融曲线.

聚合物的 ^{13}C -NMR 谱用 Varian Mercury-Plus 300 MHz 核磁共振仪测定, 测试温度为 120℃, 氘代邻二氯苯为溶剂. 样品浓度约为 10%. 90° 脉冲角, 采样时间 0.8 s, 脉冲延迟时间 5 s.

共聚物的特性粘度用乌氏粘度计测定, 测定温度为 135℃, 溶剂为十氢萘. 计算公式为:

$$[\eta] = (2 \times (\eta_{sp} - \ln \eta_r))^{0.5} / c^{[6]}$$

* 2005-09-27 收稿, 2006-02-20 修稿; 国家重点基础研究专项经费 (基金号 2005CB623804) 资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: fanzq@zju.edu.cn

其中 $[\eta]$ 为特性粘度; $c(\text{g/dL})$ 为溶液浓度; $\eta_r = t/t_0$; $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 为增比粘度。

4 氢气对共聚物组成分布的影响

首先考察了加入 H_2 对乙丙共聚反应催化效率、组成分布和产物分子量的影响,结果见表 1。通过将共聚物先溶于沸腾正辛烷,然后冷却到室温,使样品分成室温下溶于正辛烷和不溶于正辛烷两部分产物。这表明共聚物的组成分布很不均匀。这种宽组成分布的共聚物与用 TiCl_3 催化剂合成的乙丙共聚物较为相似^[7]。表 1 说明,加入 H_2 使聚合活性有小幅度的提高,且使产物的正辛烷可溶和不溶部分的分子量均有明显的下降。这与丙烯均聚时氢调的提高活性、降低分子量作用类似。加 H_2 引起的最显著变化是使共聚物中不溶于正辛烷部分大幅度减少。

Table 1 Effect of H_2 on ethylene-propylene copolymerization					
Run	H_2 partial pressure (MPa)	Catalytic efficiency (kg polymer/g Ti·h)	n-Octane insoluble (%)	$[\eta]$ (soluble part) (dL/g)	$[\eta]$ (insoluble part) (dL/g)
1	0	29.4	15.0	3.00	3.88
2	0.03	33.3	8.6	1.19	1.57

Copolymerization conditions: Al/Ti = 100; Si/Ti = 5; time = 20 min; 70 °C; Solvent: n-heptane, volume = 200 mL.

5 共聚物级分的链结构

为深入了解加 H_2 对共聚物结构的影响,对二个样品的辛烷可溶和不溶物均做了 ^{13}C -NMR 分析,谱图见图 1。根据 Randall 的方法^[8]由核磁谱图计算的各样品三元组序列分布、平均序列长度和竞聚率乘积等数据列于表 2。

由表 2 可见,不论是否有氢气存在,共聚产物中的正辛烷可溶物均比不溶物有更高的丙烯含量。进一步分析样品的序列分布可见,辛烷可溶物中各种三元组序列均有一定含量,除三元组序列 PPP 和 PPE 稍多外,其余三元组序列的含量分布较为均匀。因此,辛烷可溶物是一种丙烯序列稍长但偏向无规分布的共聚物。辛烷不溶物则具有明显嵌段特征的序列分布,其中 PPP 和 EEE 序列的含量均大于 30%,二者之和达 80% 以上,乙烯和丙烯链段的平均长度均大于 7。因此,这部分共聚物实际上是含有大量较长的聚乙烯和聚丙烯链段的多嵌段共聚物。

加 H_2 对共聚物序列分布的影响相当显著,主要表现在正辛烷不溶物的丙烯含量在加 H_2 后显

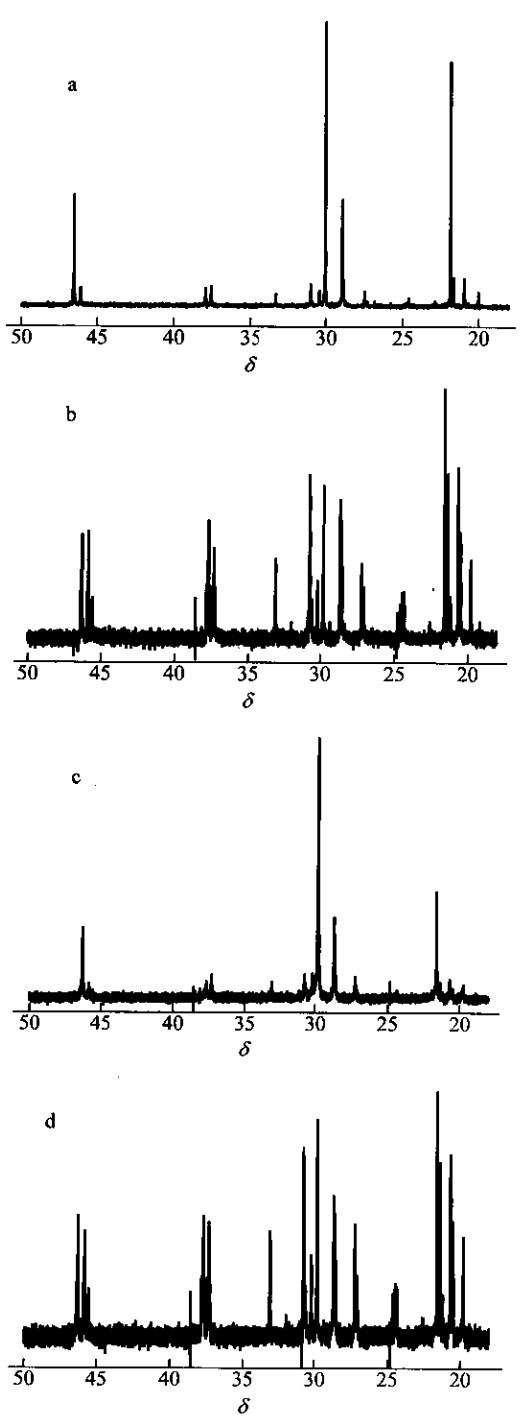


Fig.1 ^{13}C -NMR spectra of ethylene-propylene copolymer synthesized in the presence of H_2 (a insoluble part; b soluble part) and without H_2 (c insoluble part; d soluble part)

著提高,丙烯序列变长,而乙烯链段则变短。这在辛烷不溶物的 DSC 曲线(图 2)中更清楚地反映出来。由于 2 个样品均经过多段等温结晶处理,其升温 DSC 曲线呈现多个熔融峰,分别代表不同长度的 PE 或 PP 链段所形成的厚度不同的片晶^[9]。根据 PP 和 PE 各自的熔融温度判断,熔点高于

130℃的峰应该是 PP 链段结晶的熔融峰,而低于 130℃的峰主要为 PE 链段的结晶熔融峰.图 2 表明, H_2 存在下合成的共聚物的正辛烷不溶部分含有比未加 H_2 样品更长的丙烯链段,其 PP 链段结晶的熔融峰位于相对更高的温度范围.

Table 2 Sequence distribution of the copolymer fractions

Sequence ^a	No H_2		In the presence of H_2	
	Soluble	Insoluble	Soluble	Insoluble
[P]	0.62	0.43	0.65	0.56
[E]	0.38	0.57	0.35	0.44
[PP]	0.41	0.36	0.44	0.49
[PE]	0.41	0.11	0.40	0.13
[EE]	0.19	0.54	0.16	0.39
[PPP]	0.28	0.32	0.32	0.45
[PPE]	0.25	0.07	0.24	0.08
[EPE]	0.09	0.04	0.09	0.03
[PEP]	0.12	0.003	0.12	0.03
[PEE]	0.15	0.07	0.14	0.05
[EEE]	0.11	0.50	0.09	0.36
n_E^b	1.9	10.5	1.8	7.2
n_P^b	3.0	7.3	3.2	8.8
$r_E \cdot r_P^c$	1.78	59.5	1.76	48.3

^a "P" represent propylene unit and "E" represent ethylene unit;

^b Average sequence length of ethylene (n_E) and propylene (n_P)

segments; ^c Product of reactivity ratios

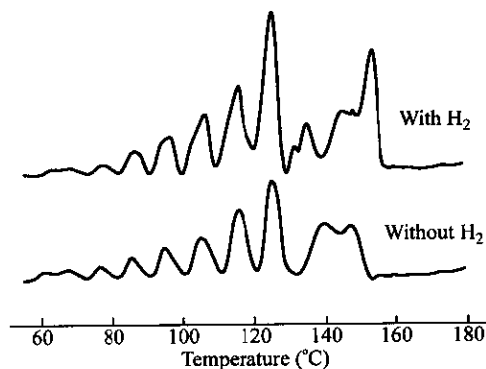


Fig. 2 DSC traces of octane-insoluble fraction of ethylene-propylene copolymer

烯烃配位聚合体系中加入 H_2 主要起调低聚合物分子量的作用.表 1 的数据也反映了 H_2 的这种作用,氢调后共聚物的辛烷可溶物和不溶物两部分的分子量均有明显的降低.这种分子量的调节对于优化聚合物的加工性能是十分必要的.然

而,加 H_2 对共聚物链结构的影响也不可忽视.上述结果说明,加 H_2 使产物中的多嵌段共聚物(正辛烷不溶物)含量下降,但丙烯链段变长.由于乙丙嵌段共聚物在 PP/EPR 反应器合金中起重要的相容剂作用,其含量和链结构的变化对合金性能很可能产生明显的影响.因此,合成 PP/EPR 合金的共聚阶段加入 H_2 也将对共聚物结构以至合金性能产生影响.根据上述结果推测,加 H_2 后嵌段共聚物减少使其增容作用减弱,而嵌段物中丙烯链段变长则可能有利于 PP 和 EPR(无规共聚物)的相容.对氢调影响 PP/EPR 原位合金的结构和性能的研究正在进行中.

对氢调影响乙丙共聚物结构的微观机理可做如下的初步解释.共聚物中的无规共聚物部分(辛烷可溶物)由催化剂中一类共聚能力较强(丙烯插入几率较高)的活性中心(A 类中心)生成,而嵌段聚合物部分由另一类对丙烯活性较低的中心(B 类中心)所生成. H_2 除作为链转移剂外,很可能会使 A 类中心中的一部分原来处于休眠状态的活性中心得到活化,同时使一部分催化丙烯共聚能力最弱的 B 类中心失活.其结果是嵌段共聚物总量减少,剩余的嵌段物含有较多的丙烯长链段.根据 Kissin 等的研究^[10],丙烯均聚时部分活性中心会通过链转移等反应进入休眠状态,休眠中心与 H_2 发生反应后可得到重新活化.这种较易进入休眠态的活性中心可能有较强的共聚能力,将其活化可导致无规共聚物的含量提高.另一方面,乙烯聚合活性往往随氢气的加入而下降,对乙烯有高活性但对丙烯活性较低的活性中心也易被氢气失活,导致产物中乙烯含量最高的组分相对减少.

上述结果也说明,负载型 Z-N 高效催化剂合成的乙丙共聚物中含有相当量的有较高结晶能力的多嵌段共聚物,其结构与从 PP/EPR 反应器合金中分离得到的嵌段共聚物级分相似^{[3],[11]}.因此,PP/EPR 合金中的嵌段共聚物级分很可能是在乙丙共聚阶段生成的.改变乙丙共聚物的结构也将直接影响合金的结构与性能.有关此类乙丙共聚体系的活性中心分布及其变化规律的深入研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Galli P, Vecellio G. *Prog Polym Sci*, 2001, 26: 1287 ~ 1336
- 2 Wang L X, Huang B T. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1991, 29(12): 1447 ~ 1456
- 3 Fan Z Q, Zhang Y Q, Xu J T, Wang H T, Feng L X. *Polymer*, 2001, 42: 5559 ~ 5567
- 4 Zhang Yuqing(张玉清), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2001, (5): 687 ~ 690
- 5 Jiang T, Chen W, Zhao F, Liu Y X, Wang R, Du H B, Zhang T Y. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98(3): 1296 ~ 1299
- 6 Cheng Rongshi(程箴时). *Polymer Communications(高分子通讯)*, 1960, 4(3): 159 ~ 163
- 7 Cheng H N, Kakugo M. *Macromolecules*, 1991, 24: 1724 ~ 1726
- 8 Randall J C. *Macromolecules*, 1978, 11: 23 ~ 29
- 9 Addison E, Ribeiro M, Deffieux A, Fontanille M. *Polymer* 1992, 33: 4337 ~ 4342
- 10 Kiasin Y V, Rishina L A. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* 2002, 40: 1353 ~ 1365
- 11 Zhang Yuqing(张玉清), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2000, (6): 692 ~ 696

EFFECT OF HYDROGEN ON THE CHAIN STRUCTURE OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER SYNTHESIZED BY SUPPORTED HIGH-ACTIVITY ZIEGLER-NATTA CATALYST

LI Na, WANG Xiaofeng, DONG Qi, FU Zhisheng, FAN Zhiqiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis
and Functionalization, Ministry of Education, Hangzhou 310027)

Abstract Ethylene-propylene copolymers were synthesized using a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2/\text{diester}$ type supported Ziegler-Natta catalyst with or without the presence of hydrogen in a slurry polymerization process. The copolymer was inhomogeneous in composition and can be fractionated into two parts, fractions soluble and insoluble in *n*-octane at room temperature, respectively. The soluble part is a nearly random copolymer, while the insoluble part is a kind of segmented copolymer, as revealed by ^{13}C -NMR and DSC analyses. Adding H_2 in the reaction system caused an increase of copolymer yield and a decrease of the insoluble part, but the propylene content and average length of propylene segments of the insoluble part were markedly increased, meanwhile the average length of ethylene segments of the insoluble part was markedly decreased. Copolymer sequence distribution of the soluble part was only slightly changed by H_2 . The segmented copolymer fraction present in this ethylene-propylene copolymer has the similar structure as the segmented copolymer fractions found in polypropylene/poly(ethylene-co-propylene) reactor alloy. Mechanism of the hydrogen effect on copolymer structure is discussed.

Key words Ethylene-propylene copolymer, Supported Z-N catalyst, Hydrogen, Chain structure