

单茂钛/MAO体系催化乙烯/丙烯共聚合研究*

Ⅲ. 乙烯/丙烯共聚物的表征与结构分析

谢美然** 伍 青 林尚安***

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用合成的催化剂五甲基环戊二烯基三烯丙氧基钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3]$ 与改性甲基铝氧烷(mMAO)组成催化体系制备乙烯/丙烯共聚物. 红外分析显示, 乙醚可溶和己烷可溶两个级分的化学结构几乎相同. GPC测试结果表明共聚物分子量高, 分子量分布窄. X-射线衍射分析, 大多数样品的图谱为宽的弥散峰, 表明它们是无规共聚物; 只有当乙烯含量很高时, 样品的谱图才有较为尖锐的结晶峰, 结晶度不高. 经热分析(DSC、TG), 大多数样品没有出现明显的熔点, 只有当乙烯含量很高时才显示出熔点; 共聚物的热稳定性较高. DMA分析表明, 共聚物样品中乙烯含量多的, 其储能模量(E')大一些; 共聚物的玻璃化转变温度随着丙烯链节的增多而升高.

关键词 茂金属催化剂, 乙烯/丙烯共聚物, 结构分析

在 I 报^[1]中我们报道了用单茂钛/mMAO 催化体系研究乙烯/丙烯共聚合反应规律, 制备了乙烯/丙烯共聚物. 溶剂萃取分析及粘度测定结果初步表明, 所得共聚物为高分子量(高粘度)的无规共聚物弹性体. 经 ^{13}C -NMR 分析^[2], 清楚地表明了共聚物的立体无规结构. 本文报道用多种现代方法对乙烯/丙烯共聚物进行表征和结构分析.

1 实验部分

1.1 乙烯/丙烯共聚物样品 见文献[1].

1.2 共聚物表征方法

1.2.1 溶剂萃取分析 在索氏萃取器中用乙醚和己烷连续萃取 24h, 真空干燥, 称重计算.

1.2.2 红外光谱(FT-IR) Nicolet 205 FT-IR 红外光谱仪, 薄膜法测定.

1.2.3 凝胶渗透色谱(GPC) Waters-991-GPC 仪, 氯仿作溶剂, 测试温度为 40℃.

1.2.4 广角 X 射线衍射(WAXD) 日本 Rigaku D/MAX-12003X-射线衍射仪. 室温测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 片滤波, $\lambda = 1.5405 \times 10^{-10} \text{m}$, 扫描范围: $2\theta = 6^\circ \sim 40^\circ$, 步进扫描: $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$, 3s. 以分峰法计算结晶度.

1.2.5 示差扫描量热分析(DSC) Modulated DSC 2910, 在氮气保护下测定, 升温 and 降温速率

均为 10℃/min.

1.2.6 热失重(TG)谱 日本岛津 TGA-50H 热失重测定仪.

1.2.7 动态力学谱(DMA) Dynamic Mechanical Analyzer (DMA) 2980.

2 结果与讨论

2.1 溶剂萃取分级

利用溶剂萃取方法, 对聚合物进行分级, 结果见表 1. 丙烯均聚物几乎全部溶于乙醚中, 说明它是高无规度的聚丙烯. 聚乙烯不溶于乙醚和己烷中, 属于结晶性聚合物. 对于共聚物, 主要有乙醚可溶和己烷可溶两个级分, 说明它们是无规的; 在乙醚中的溶解度随着原料气中乙烯比例的增大而降低, 在己烷中的溶解度(包括溶于乙醚中的量)也是如此. 低温时己烷不溶级分较多, 说明低温时反应速度慢, 有利于乙烯链段增多或变长, 使得共聚物溶解性下降. 随着温度的升高, 己烷不溶级分减少, 60℃时共聚物几乎完全溶于己烷中. 说明温度升高, 无规共聚的倾向增大. 当原料气中乙烯含量很高($E/P = 90:10$)时, 主要是己烷可溶和己烷不溶两个级分, 乙醚可溶级分大大减少, 这是由于共聚物中乙烯链节含量高(0.857), 形成较长的聚乙烯链段, 产生结晶所造成的.

* 1999-11-02 收稿, 2000-04-24 修稿; 国家自然科学基金(基金号 2934010)和广东省自然科学基金资助项目(基金号 980327); ** 现在通讯地址: 中国科学院化学研究所, 北京, 100080; *** 通讯联系人

Table 1 The fractions of copolymer by successive extraction with ether and hexane

	E/P (feeding)								
	0:100 [*]	10:90			30:70 [*]	50:50 [*]	70:30 [*]	90:10 [*]	100:0 [*]
		0℃	40℃	60℃					
Ether soluble(wt %)	99.6	51.7	64.6	70.2	43.1	35.8	34.5	2.9	
Hexane soluble(wt %)		35.7	35.1	29.7	56.5	63.6	58.5	28.7	
Hexane insoluble(wt %)		12.6	0.3	0.1	0.4	0.6	7.0	68.4	100

^{*} Ethylene-propylene copolymerization at 40℃

2.2 红外光谱(FT-IR)分析

对乙烯/丙烯共聚物 Run 8 (E:P=50:50)的乙醚可溶、己烷可溶和己烷不溶级分进行了红外光谱分析.在共聚物三个级分的红外谱图中,都在 $3000\sim 2800\text{cm}^{-1}$ 处出现了多重峰,是C—H伸缩振动吸收峰,为强的吸收带;都在 1461cm^{-1} 和 1377cm^{-1} 处出现 CH_3 、 CH_2 的C—H弯折振动峰,也是强吸收带.

在乙醚可溶级分的谱图中,含有聚丙烯的特征吸收峰(807cm^{-1} , 969cm^{-1} , 1152cm^{-1} , 1377cm^{-1})和聚乙烯的特征吸收峰(723cm^{-1} , 1307cm^{-1}).在己烷可溶级分的谱图中,含有聚丙烯的特征吸收峰(814cm^{-1} , 969cm^{-1} , 1152cm^{-1} , 1377cm^{-1})和聚乙烯的特征吸收峰(723cm^{-1} , 1307cm^{-1})^[3,4].两个级分中,各个吸收峰的强度几乎一样,说明这两个级分的组成和结构基本相同.在己烷不溶级分的谱图中,某些峰的位置和强度发生了变化,含有聚丙烯的特征吸收峰(800cm^{-1} , 1159cm^{-1} , 1377cm^{-1}),其位置稍有改变且强度明显减弱, 969cm^{-1} 处的吸收峰几乎消失,说明大分子链中丙烯链段的量明显减少且结构有所变化;含有聚乙烯的特征吸收峰(723cm^{-1} , 1307cm^{-1}),并且在 723cm^{-1} 处吸收峰的强度增大了许多,表明该级分中乙烯链段的长度和数量增大.

2.3 凝胶渗透色谱(GPC)分析

图1(a)、(b)、(c)分别是乙烯/丙烯共聚物 Run 8 (原样)、Run 8-1 (乙醚可溶级分)、Run 8-2 (己烷可溶级分)的 GPC 曲线. GPC 测试数据列于表2中.结果显示,共聚物分子量高,分子量分布窄.分子量小的共聚物,溶解性好一些,首先溶于乙醚中;分子量大一些的,溶解性稍差,成为己烷可溶级分.原样的分子量大小,介于两个级分之间.原样及各级分的分子量分布(M_w/M_n)都小于2,说明茂金属催化剂以单一活性中心为主.

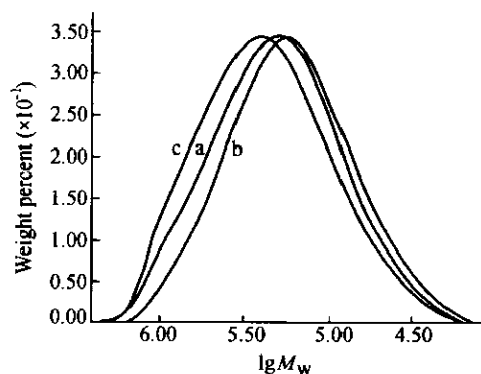


Fig. 1 GPC curves of ethylene/propylene copolymers
a) Raw sample (Run 8); b) Ether soluble fraction (Run 8-1); c) Hexane soluble fraction (Run 8-2)

Table 2 Molecular weight and molecular weight distribution of copolymers

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_z \times 10^{-4}$	$M_z \times 10^{-4}$	M_w/M_n
Run 8	13.4	26.3	26.3	47.3	1.95
Run 8-1	11.5	21.9	21.9	38.4	1.91
Run 8-2	15.1	30.1	30.1	51.8	1.99

2.4 广角X-射线衍射(WAXD)分析

图2(a)、(b)、(c)分别是乙烯/丙烯共聚物 Run 6、Run 8、Run 10 三个原样的 WAXD 谱图.从图2(a)看出,整体上这是一个非晶态聚合物的衍射图,说明原料气中丙烯含量高时,所得的乙烯/丙烯共聚物(Run 6)大分子链为长程无序的无规结构.当原料气中乙烯和丙烯的比例相等时(图2b),共聚物(Run 8)的 WAXD 谱图变窄,峰形介于结晶和无定形之间,说明大分子链上链段的有序程度提高,但还没有表现出明显的结晶.当原料气中乙烯的含量很高时(E:P=90:10),共聚物(Run 10)的 WAXD 谱图变窄变尖,显示出结晶峰(图2c),聚合物的大分子链长程有序.

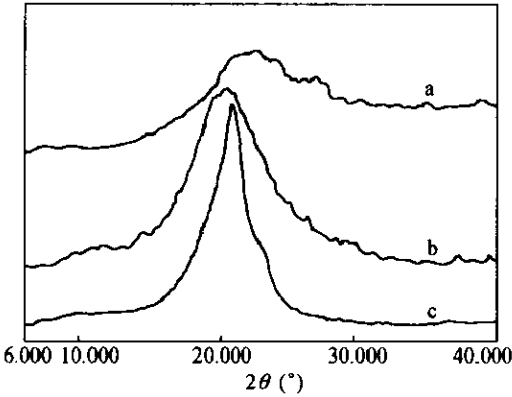


Fig. 2 WAXD spectra of raw ethylene/propylene copolymers
a)Run 6(E:P=10:90); b)Run 8(E:P=50:50); c)Run 10(E:P=90:10)

图 3(a)、(b)分别是乙烯/丙烯共聚物 Run 6 (E:P = 10 : 90) 的乙醚可溶和己烷可溶级分的 WAXD 谱图,图 3(c)、(d)分别是共聚物 Run 9 (E:P = 70 : 30) 的乙醚可溶和己烷可溶级分的 WAXD 谱图,图 3(e)、(f)分别是共聚物 Run 10 (E:P = 90 : 10) 的己烷可溶和己烷不溶级分的 WAXD 谱图。

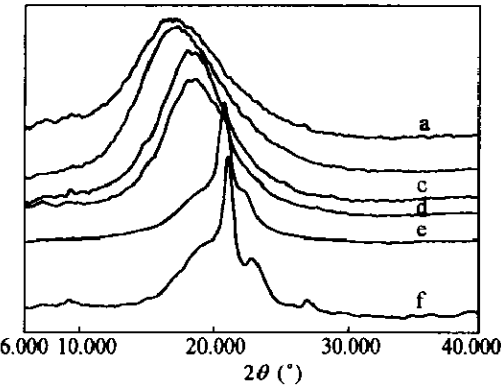


Fig. 3 WAXD spectra of ethylene/propylene copolymers
a)Ether soluble fraction of Run 6(E:P=10:90); b)Hexane soluble fraction of Run 6 (E:P=10:90); c)Ether soluble fraction of Run 9(E:P=70:30); d)Hexane soluble fraction of Run 9(E:P=70:30); e)Hexane soluble fraction of Run 10(E:P=90:10); f)Hexane insoluble fraction of Run 10 (E:P=90:10)

从图 3(a)、(b)、(c)、(d)可知,共聚物样品 Run 6(E:P = 10 : 90)和 Run 9(E:P = 70 : 30),经溶剂分级以后的乙醚可溶和己烷可溶级分都是无定形的,它们的 WAXD 谱图是典型的非晶态聚合

物的弥散宽峰,无特征衍射峰.说明原料气中乙烯的比例为 70 % 时,所得到的共聚物大分子中还难以形成有效的结晶,仍为无规共聚物.图 3(e)、(f)具有聚乙烯的特征衍射峰(2θ 在 21° 左右的强衍射峰),表明原料气中乙烯的比例达到 90 % 时,共聚物大分子中的乙烯链段长程有序,可以形成有效的结晶,得到半结晶共聚物.其结晶度分别为 22 % 和 28 %,比聚乙烯的结晶度(40 % 左右)低一些,说明少量的丙烯对聚乙烯的结晶起到了破坏作用.

2.5 示差扫描量热(DSC)分析

将 Run 9 和 Run 10 进行 DSC 热分析,结果如图 4 所示.

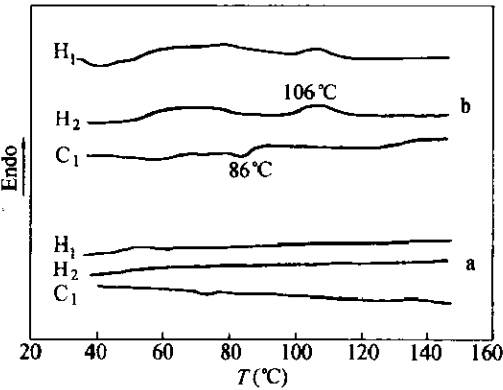


Fig. 4 DSC curves of ethylene/propylene copolymers
a)Run 9(E/P=70:30); b)Run 10(E/P=90:10)
 H_1 , C_1 and H_2 denote DSC curves of first heating, cooling and second heating, respectively

图 4 中显示,当原料气中乙烯的摩尔比占 70 % 时,在 DSC 曲线上没有显示出熔点,说明其为无规共聚物.当原料气中乙烯的摩尔比占 90 % 时,在 DSC 曲线上才显示出熔点,熔点为 106°C ,说明共聚物分子链中有乙烯链段的长序列结构.但熔点比聚乙烯的低了很多,说明少量的丙烯(10 %)破坏了聚乙烯的结晶结构,结晶度较低. DSC 分析结果与 WAXD 分析一致.

共聚物的低温 DSC 分析,结果如图 5 所示. 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)应该介于两种均聚物的 T_g 之间.共聚物与均聚物的 T_g 比较,见表 3 示.结果表明,共聚物的 T_g 随着原料气中乙烯所占比例的增大而降低.

高聚物的玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动(或反之)的一个转变温度,其主要由高聚物分子的结构和空间结构决定.链段运动是通过

主链的单键内旋转来实现的,因此,凡是能影响高分子链柔性的因素,都对 T_g 有影响.当链上有体积大的取代基使旋转困难时,则 T_g 升高.聚乙烯的链被甲基取代成为聚丙烯时, T_g 从 -120°C 左右升到 -8°C 左右.

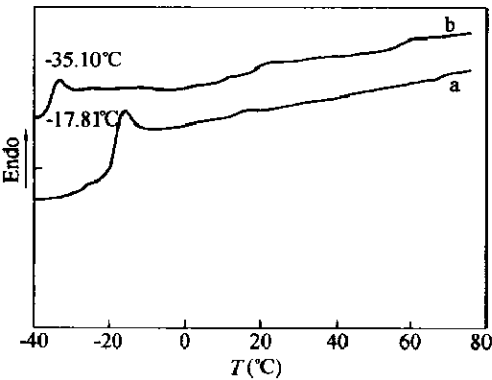


Fig. 5 DSC curves of ethylene/propylene copolymers
a)Run 6(E/P= 10:90); b)Run 7(E/P= 30:70)

Table 3 T_g data of homopolymers and copolymers					
Sample	Run 5	Run 6	Run 7	Run 9	Run 11
E/P(mol/mol)	0:100	10:90	30:70	70:30	100:0
$T_g(^{\circ}\text{C})$	-8.5 ^a	-18 ^a	-35 ^a	-56 ^b	-125 ^b

^a Determined by DSC; ^b Determined by DMA

2.6 热失重(TG,DTG)分析

乙烯/丙烯共聚物的热失重变化,如图 6 所示.结果表明,乙烯/丙烯共聚物具有良好的热稳定性.对于原料气体中乙烯占 70%的共聚物样品(Run 9),失重 1%的温度为 173.3°C ,失重 5%的温度为 321.8°C ,最大失重速率(失重 60.3%)时的温度为 484.2°C .说明乙烯/丙烯共聚物分子链的 C—C 键稳定,不易断裂成小分子.

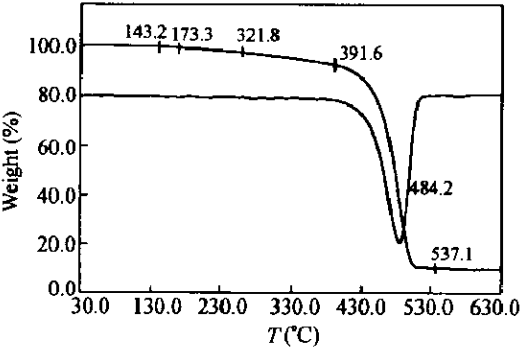


Fig. 6 Thermogravimetry curve of ethylene/propylene copolymer(Run 9)

其它各共聚物的热失重数据和热稳定性比较,见表 4 所示.共聚物的热稳定性比聚丙烯的稍好,比聚乙烯的稍差.并且,随着原料气体中乙烯比例的增大,共聚物的热稳定性增加.这可能与聚合物的分子结构、结晶状况、分子量等因素有关.

Table 4 Thermogravimetry data of homopolymers and copolymers of ethylene and propylene

Run No.	E/P (mol/mol)	1% Weight loss($^{\circ}\text{C}$)	5% Weight loss($^{\circ}\text{C}$)	Maximum rate of weight loss($^{\circ}\text{C}$)
Run 5	0:100	184.3	292.4	455.6
Run 6	10:90	253.4	293.9	456.3
Run 7	30:70	240.9	304.2	468.1
Run 8	50:50	156.4	267.4	472.5
Run 9	70:30	173.3	321.8	484.2
Run 10	90:10	277	349	493.8
Run 11	100:0	289.5	362.2	500.4

2.7 动态力学分析(DMA)

图 7 和图 8 为乙烯/丙烯共聚物的动态力学分析谱图.它们与文献[5]中由其它茂金属催化剂所制备的乙烯/丙烯共聚物的动态力学分析谱图相似.

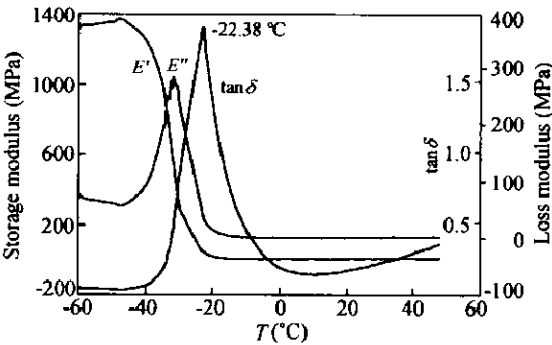


Fig. 7 Dynamic mechanical spectrum of copolymer (Run 7, E:P= 30:70)

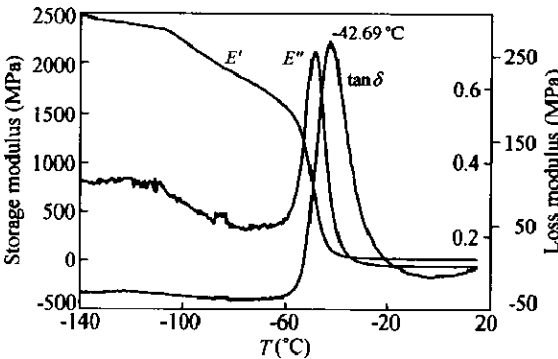


Fig. 8 Dynamic mechanical spectrum of copolymer(Run 9, E:P= 70:30)

两个共聚物样品在 DMA 谱图上出现主转变的位置(温度)不一样,原料气中丙烯占 70% 时,共聚物(Run 7)的主转变温度为 -22.4°C ;原料气中丙烯占 30% 时,共聚物(Run 9)的主转变温度为 -42.7°C . 可见,转变的温度随着原料气中丙烯所占比例的增大而升高. 这是由于在聚乙烯分子链引入体积较大的甲基后,主链内旋转的位垒增大,旋转困难. 当升高温度,给分子热运动提供的能量增加到足以克服内旋转的位垒时,链段运动被激发,链段可以通过主链中单键的内旋转不断改变构象,部分链段甚至产生滑移,从而实现了共聚物从玻璃态向高弹态的松弛转变. 因此,丙烯的比例越高,转变的温度也越高.

在转变区域内,储能模量 E' 大约降低三个数

量级,损耗模量 E'' 和内耗 $\tan\delta$ 都出现一个极大值. 这是由于在转变区域内,被冻结的链段比自由运动的橡胶状链段储存着更多的能量,当受到应力的冻结链段变得能自由运动,它的多余能量就以热的形式被耗散掉. 在损耗模量 E'' 极大的温度,每单位形变所耗散的热量最多. DMA 谱图还显示,乙烯含量多的共聚物样品,其储能模量 E' 比乙烯含量少的共聚物样品的 E' 大一倍左右,说明乙烯有序链段在共聚物中起到了增韧的作用. 因此,通过调整共聚物中乙烯的含量,可以得到弹性良好的共聚物材料.

以上分析结果表明,共聚物具有高分子量和窄分子量分布,是立构无规的共聚物弹性体,可作为弹性体材料及油品添加剂等,具有广泛的应用.

REFERENCES

- 1 Xie Meiran(谢美然), Wu Qing(伍青), Lin Shang-an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 774~778
- 2 Xie Meiran(谢美然), Wu Qing(伍青), Lin Shang-an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 779~782
- 3 Bucci G, Simonazzi T. J Polym Sci, Part C, 1964, 7: 203~212
- 4 Kaminsky W, Miri M. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23: 2151~2164
- 5 Malmberg A, Lofgren B. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 35~44

ETHYLENE/PROPYLENE COPOLYMERIZATION WITH HALF-TITANOCENE/MAO CATALYST

Ⅲ. CHARACTERIZATION AND STRUCTURE ANALYSIS OF ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMER

XIE Meiran, WU Qing, LIN Shang-an

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The ethylene-propylene copolymers obtained from half-titanocene catalyst, (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) titanium triallyloxide ($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)_3$) combined with methylaluminoxane (MAO), have been characterized by several methods including solvent extraction, FT-IR, GPC, X-ray, DSC, TG and DMA measurements. The ethylene-propylene copolymers could be fractionated by successive solvent extraction. Most of them gave mainly two fractions of ether-soluble and hexane-soluble characteristics, some others contained partly hexane-insoluble fraction. These two ether-soluble and hexane-soluble fractions have a similar chemical composition and structure in FT-IR spectra. They show no melting point in DSC measurements and a wide dispersion peak of non-crystalline phase in X-ray diffraction analysis, indicating that the copolymers are random ones. Copolymers containing more ethylene segments have shown some sharp peaks indicating they are crystal line. The glass transition temperature (T_g) of copolymers increased with the increasing of propylene molar ratio in feeding comonomer from DMA measurement. Ethylene/propylene copolymers have shown high molecular weight and narrow molecular weight distribution in GPC measurements.

Key words Half-titanocene catalyst, Ethylene/propylene copolymer, Structure characterization