

聚丙烯催化合金结构表征*

张玉清

(洛阳工学院化工系 洛阳 471039)

范志强 封麟先

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

摘 要 用 IR、DSC、NMR 分析了聚丙烯催化合金中乙丙共聚物的微结构,发现在一定条件下合成的乙丙共聚物主要由两部分组成:无规乙丙共聚物和各种不同序列长度的乙丙嵌段物组成.加上丙烯均聚物,聚丙烯催化合金是一种具有多分散性结构的混合物.这种特殊的结构是聚丙烯催化合金具有高抗冲性的主要原因.

关键词 聚丙烯催化合金, 共混物, 乙丙共聚物, 反应器共混物

聚丙烯催化合金是采用特殊结构的齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂和新的合成工艺,直接在反应器中制备出的一种聚丙烯共混物^[1].引入的第二组分一般是乙丙橡胶(EPR),或聚乙烯(PE),也可以是三元共混物(PP/EPR/PE).由于这种共混物是在反应器进行的,所以这类共混物又称反应器共混物.聚丙烯催化合金因其结构特殊、各种成分混合均匀而使抗冲击性能得到了极大的提高^[2].

众所周知,EPR 弹性体对聚丙烯(PP)有很好的增韧作用.但不同结构的 EPR,如乙烯含量及序列分布等对增韧有不同的影响.有人认为含有乙丙嵌段物的 EPR 对提高冲击强度有重要作用^[3].Probhu 等^[4]、王立筱等^[5]分别用 Z-N 催化剂进行乙烯丙烯分段共聚,得到了乙丙嵌段共聚物,并通过分析证明有嵌段物的存在.但也有一些研究者认为这种嵌段物可能是 PP 和 PE 的混合物^[6].谢常有^[7]对商品乙丙嵌段物共聚物的分析证明其为 PP 和 PE 的共混物,并从理论上证明用 Z-N 催化剂进行分段共聚不可能得到嵌段共聚物.然而,越来越多的证据表明,在合适的条件下可以得到乙丙嵌段共聚物.对于这种嵌段物结构的分析已有很多报道^[8,9].但这种只含有嵌段物的聚丙烯共混物,其冲击强度的提高不十分显著.如果同时含有 EPR 则抗冲强度将大大提高.采用高乙烯含量的乙丙混合单体进行共聚有可能会得到既含有 EPR 又含有乙丙嵌段物的乙丙共聚物.关于这类共聚物的结构研究报道不多.Xu 等^[10]

对乙烯丙烯分段共聚得到的共聚物进行了仔细的分析表征,证明其中有无规乙丙链上嵌有长乙烯链段的大分子存在.这是因为在丙烯均聚结束后有意识地留有一小部分丙烯,所以第二段的聚合相当于高乙烯含量的乙丙共聚.但这部分共聚物的量很少.作者采用反应器粒子技术,在丙烯均聚后排尽未反应的丙烯单体继而进行乙丙气相共聚(乙烯含量为 60mol%),得到的聚丙烯/乙丙共聚物(PP/PEP)催化合金具有很高的抗冲击强度.为了解释由这种工艺合成的聚丙烯材料的组成、结构及其对材料性能的影响,采用温度梯度分级法、示差扫描量热分析法(DSC)、傅立叶红外(FTIR)和核磁共振(¹³C-NMR)技术对聚丙烯催化合金(EP60)进行了分析表征,以期揭示其结构与性能之间的关系.

1 实验部分

1.1 样品分级

聚丙烯催化合金是采用第四代球形 Ziegler-Natta 催化剂先丙烯本体聚合,而后气相乙丙共聚而得到的.本实验所选用的样品是在气相中乙烯含量为 60%的条件下合成的,编号为 EP60.将 EP60 聚丙烯合金用正辛烷加热溶解后放置室温,分离出析出物.母液中的溶解物为室温级分.析出物放入温度梯度抽提器中,在不同的温度下进行抽提.每个温度下恒温抽提 12h.

1.2 乙烯含量的测定

样品中的乙烯含量在 5DXFT-IR 型付立叶红

外分析仪进行分析.

1.3 热分析

将各级分先进行退火处理. 在 130~60℃ 之间每降 10℃ 保温 12h, 以使其最大程度的结晶. 合金及其沸腾庚烷的抽提物也同此处理. 退火样品在 Perkin-Elmer DSC-7 仪器上进行量热分析. 样品重约 4mg, 升温速度为 5℃/min.

1.4 ¹³C-NMR 分析

选择其中的三个样品在 JEO FX-400MHz 型核磁共振仪上进行¹³C-NMR 分析. 溶剂氘代邻二氯苯(*o*-C₁₂C₆D₆), 样品浓度为 10wt%~15wt%. 120℃ 以下六甲基二硅醚作内标.

2 结果与讨论

2.1 分级结果和组成分析

温度梯度分级法是根据不同结构分子的溶解性随温度变化而进行分级的. 由于催化体系的性质, 共聚物的成分是很复杂的. 由表 1 结果可见聚丙烯催化合金(EP60)在 7 个温度下都有抽提物, 而且乙烯含量也不一样. 其中室温、100℃ 和 110℃ 的级分量较多. 从各级分的物理状态上看, 除室温级分是典型的弹性体外, 其他级分都是粉末状. 虽然 50~100℃ 5 个级分的乙烯含量都比室温的高, 但并没有弹性. 可见其分子结构是不一样的. 不溶物的乙烯含量非常低, 基本上是均聚丙烯.

Table 1 The fractions and their component of EP60 alloy			
No.	T(℃)	Fraction content (wt%)	Ethylene content in fraction(mol%)
1	20	21.16	47.27
2	50	2.79	51.93
3	70	2.91	55.44
4	80	1.98	59.78
5	90	1.66	59.46
6	100	5.0	51.71
7	110	8.61	7.29
8	Insolubles	30.80	<3

2.2 热分析

EP60 合金及其庚烷抽出物的 DSC 熔融谱图显示于图 1 和图 2. 合金在 160℃ 处有一个强的熔融峰. 该峰比较宽, 在它的两边似有肩峰存在. 除此之外, 在 120℃ 左右还有一个很小的峰. 这些结果说明 EP60 合金具有复杂的相结构. 这种复杂性

可能是由组成或结构的多分散性所引起的.

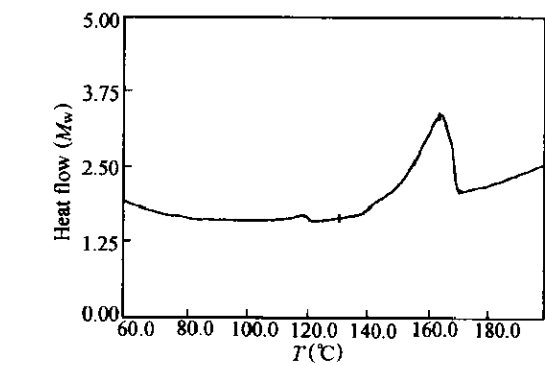


Fig. 1 The DCS graph of EP60 alloy

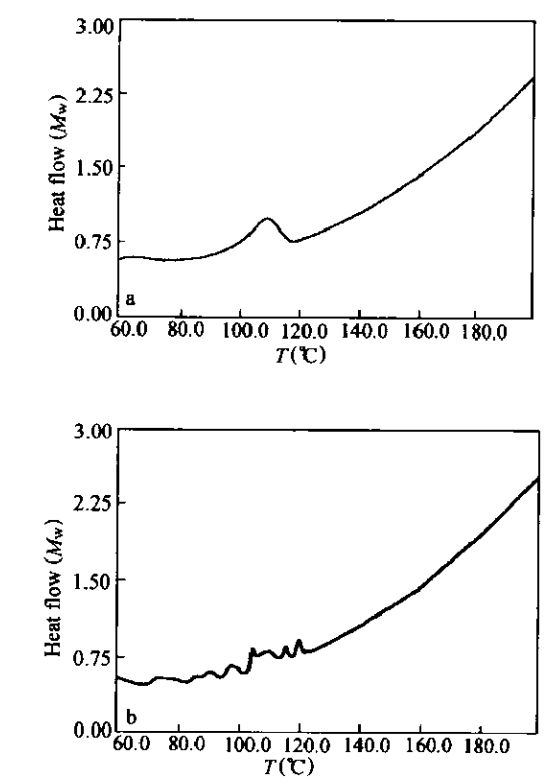


Fig. 2 The DSC graphs of boiling heptane extracts from EP60 alloy (unfractionized)
a) unannealed; b) annealed

图 2 中(a)、(b)是 EP60 合金的沸腾庚烷抽提物在退火处理前后的 DSC 谱. 前者为宽而圆的单峰, 而退火后则出现复杂的多重峰, 有些峰还比较尖锐. 这种现象表明抽提物中可能含有一系列 PE 或 PP 链段长度不等的乙丙共聚物大分子. 在退火时, 这些分子于相应的温度下长时间松弛平衡, 达到了充分的结晶. 这些不同的结晶体在熔融时就显示出多重熔融峰.

图 3 为 EP60 聚丙烯合金用正辛烷分级后,

各级分在退火后的 DSC 谱. 除了 50℃、110℃ 和不溶物为简单的单峰或双峰外, 其他级分都是复杂的多重峰. 产生多重峰的原因可能是溶解性相近的、含有长度不等的 PP 或 PE 嵌段的大分子在不同温度下产生不同的结晶, 因而会出现多重峰. 110℃ 的级分显示出两个部分重叠的峰. 经过充分结晶后仍存在有重叠肩峰则不可能是 PP 和 PE 的混合物, 而且在 110℃ 也不可能把 PP 溶解下来. 所以, 这个级分只可能是嵌段物, 而且是长丙烯序列的嵌段物.

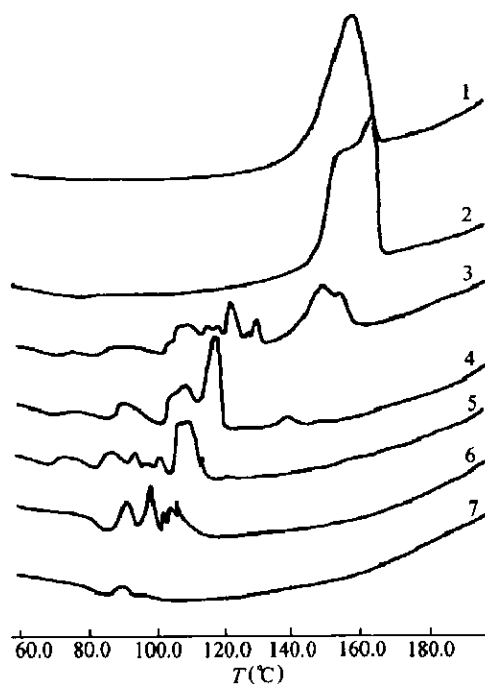


Fig. 3 The DSC graphs of fractions in PEP60 alloy
1) 50℃; 2) 70℃; 3) 80℃; 4) 90℃; 5) 100℃;
6) 110℃; 7) >110℃

2.3 ^{13}C -NMR 分析

根据各级分的 DSC 谱图的情况, 选择了室温、90℃ 和 110℃ 的三个级分进行了 ^{13}C -NMR 分析. 图 4(a) 为室温级分的谱图. 这是一个典型的无规乙丙共聚物. 图 4(b) 为 90℃ 级分的谱图. 谱图中在 $\delta = 28.05$ 处有一个很强的峰. 按照 Carman^[11] 的方法, 该峰归属于 $S_{\beta\beta}$ 碳的峰, 对应于长乙烯序列所产生的峰. 这个强峰的存在说明长乙烯链节(-EEE-)的含量很高. 此外, 还存在着诸如-EPE-、-PPE-、-EEP-、-PEP-等表征乙丙无规共聚物链的链节, 以及较短的丙烯链节. 以这上这些结果表明该级分为一种无规乙丙链中嵌着长乙烯链段的乙丙共聚物. 虽然该级分的含量较少

(~2%). 但从表 1 中可看出, 与该级分上下相邻的两个级分中乙烯的含量和该级分很接近, 因而有理由推断这三个级分的结构应具有相似之处. 这样的话, 具有这样结构的共聚物就占有约 9% 的含量.

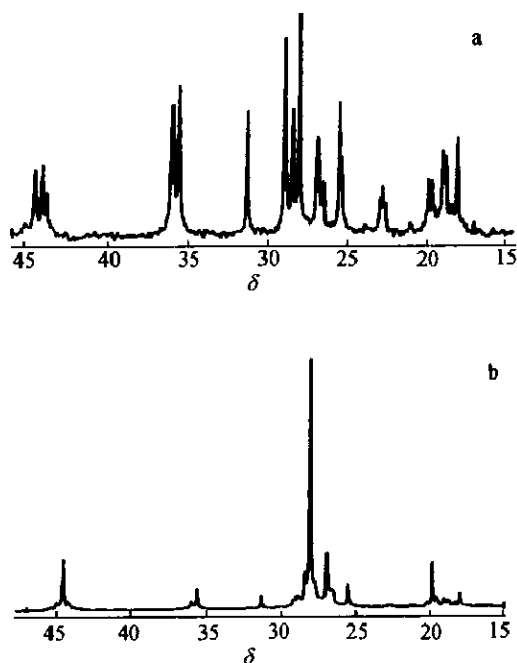


Fig. 4 ^{13}C -NMR Spectra of fractions at (a) room temperature and (b) 90℃

图 5 为 110℃ 级分的 ^{13}C -NMR 谱图. 图中表征丙烯均聚物的三个峰 $S_{\alpha\alpha}$ 、 $T_{\beta\beta}$ 和 $P_{\beta\beta}$ 均非常强, 而表征长乙烯链节的峰 $S_{\beta\beta}$ 却非常弱. $S_{\beta\beta}$ 峰的存在表明这一级分中乙烯仅以极少的嵌段形式存在于大分子中.

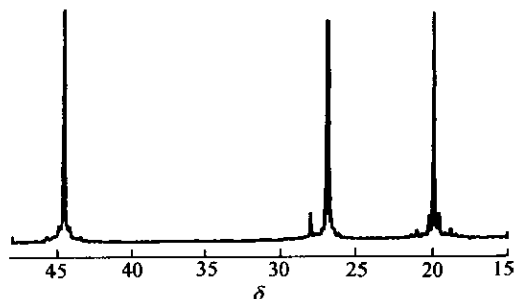


Fig. 5 ^{13}C -NMR Spectrum of fraction at 110℃

上述 DSC 和 ^{13}C -NMR 的分析结果说明合成聚丙烯催化合金时第二段乙丙共聚所产生的乙丙共聚物结构具有很复杂的多分散性, 共聚物中含有 EPR、ERP/长乙烯嵌段物和 PP/长乙烯嵌段

物.这些多分散性共聚物可能与丙烯均聚物有更好的相容性,这是提高合金抗冲强度的主要因素.郑梅梅^[3]在比较了三种分别含有EPR、乙丙嵌段物和EPR/乙丙嵌段物的聚丙烯后发现,同时含有EPR和乙丙嵌段物的聚丙烯具有更好的抗冲性.其中乙烯含量为9.2%的聚丙烯,其抗冲强度

为177 J/m.作者合成的聚丙烯催化合金在乙烯含量为8.4%时其抗冲强度达427 J/m.即使在-30℃时其强度仍有82 J/m.可见用反应器粒子技术合成的聚丙烯催化合金具有非常好的低温抗冲性能.

REFERENCES

- 1 Cecchin G, Simonazzi T. *Macromolecules*, 1989, 9: 89
- 2 Varga J. *J Mat Sci*, 1992, 27(10-12): 2557~2579
- 3 Zheng Meimei(郑梅梅), Wang Xiulan(王秀兰). *Synthetic Resin and Plastics(合成树脂与塑料)*, 1996, 1(13): 41~45
- 4 Probhu P, Schindler A, Thiel M H. *J Polym Sci, Polym Chem Edn*, 1981, 19: 523~527
- 5 Wan Lixiao(王立筱), Qi Yuchen(綦玉臣), Chen Donglin(陈东霖), Huang Baotong(黄葆同). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1987, 2(2): 81~87
- 6 Cogswell F N, Hanson D E. *Polymer*, 1987, 16: 637~640
- 7 Xie Youchang(谢有畅), Duan Lianyun(段连云), Li Ximing(李希明). *Plastics Industry(塑料工业)*, 1979, 1: 15~20
- 8 Probhu P, Schindler A, Gilbert R D. *Polym Prepr*, 1978, 19: 642~645
- 9 Sun Zhenhua(孙振华), Yu Fusheng(余赋生), Qi Yuchen(綦玉臣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1991, 2: 143~151
- 10 Xu Juntao, Feng Linxian, Yang Shilin, Wu Yinan. *Polymer*, 1997, 17: 4381~4385
- 11 Carman C J, Baranwal K C. *Macromolecules*, 1977, 10: 536~541

MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF POLYPROPYLENE REACTOR ALLOY

ZHANG Yuqin

(Department of Chemical Engineering, Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471039)

FAN Zhiqian, FENG Linxian

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The PP alloy was synthesized directly in the reactor with a 4th generation Ziegler-Natta catalyst. It is very different from mechanically blended PP alloys, its properties, especially its impact strength, are superior to those of the latter. However, so far the studies on the structure of this kind of PP alloys have not been reported. The microstructure of a PP alloy was characterized by IR, DSC, and ¹³C-NMR. The sample was first fractionated and 8 fractions were obtained. The IR analysis showed that the ethylene content of each fraction is different. Except for the first fraction, which is an elastomer, the others are all hard powders at room temperature. Therefore, the fractions above 50℃ perhaps are all composed of ethylene-propylene block copolymers. DSC analysis showed that the melting curve of the PP alloy became broadened compared with that of *i*-PP, and a small peak appeared at 120℃. The extracts of PP alloy in boiling heptane and every fractions of PP alloy all exhibited many small peaks. These peaks demonstrated that the macromolecular chains in PP alloy are composed of ethylene-propylene blocks, whose sequence length are very different. The ¹³C-NMR spectrum of fraction at 90℃, similar to other fractions at 50~100℃, also indicated that there are long ethylene sequences in macromolecular chains of PP alloy. According to the above analysis, a conclusion was reached that the E-P copolymer in PP alloy is composed of EPR and E-P blocks, with different ethylene sequence length. This polydispersity structure in PP alloy made it possess very high impact property.

Key words PP alloy, PP blends in reactor, E-P copolymer