

· 研究简报 ·

## 化学法镁钛系高效载体催化剂 多活性中心的DSC证据\*

李三喜\*\* 莫志深 张宏放  
庞德仁 黄葆同\*\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

**关键词** DSC、WAXD、<sup>13</sup>C-NMR 溶剂萃取、乙丙共聚物

用高效载体钛催化剂进行乙丙共聚物的合成, 已有大量报道<sup>[1-4]</sup>, 但从聚合产物热分析出发对其催化活性中心的性质进行探讨, 报道尚少。我们用化学反应法制备的高效载体钛催化剂进行乙丙共聚反应, 所得产物进行热分析结果表明, 共聚产物具有很宽的链段序列分布, 呈现出吸热双峰模式, 与催化体系及其聚合过程 ESR 分析<sup>[5]</sup>, 共聚物溶剂萃取及其 <sup>13</sup>C-NMR 分析结果一起, 有力地支持催化体系多活性中心的结论。

### 1. 实验

#### (1) 催化剂制备及乙丙共聚合

以 MgCl<sub>2</sub>、n-BuOH、i-Bu<sub>3</sub>Al、TiCl<sub>4</sub> 为原料, 用化学反应法制备镁钛系载体催化剂主组份(A), 在聚合时再用助催化剂 i-Bu<sub>3</sub>Al 与(A)作用, 即得具有聚合活性的高效载体钛催化体系。乙丙共聚在三口瓶中进行, 乙丙混合气体连续通入。

催化剂制备及乙丙共聚的详细实验方法见文献[4]。

#### (2) 共聚物的 DSC 测试

聚合物的 DSC 谱图测试用 Perkin-Elmer DSC 2C 进行。样品用量约 20mg, 除考察升降温速率影响的实验外, 其余样品 DSC 谱图皆在 10°C/min 的升温和降温速率下进行测定。

#### (3) 溶剂萃取

共聚物的溶剂萃取实验在索氏抽提器中进行, 在溶剂的沸腾温度下, 将一定量的样品依次用乙醚、己烷、正庚烷抽提至恒重。

#### (4) 共聚物的 <sup>13</sup>C-NMR 测试及计算方法见文献[8]。

#### (5) 样品来源

本工作所用钒系催化剂乙丙共聚物是两种商业化的典型钒系催化剂乙丙共聚物样品, 分别是日本产 1045EPR (简称为 EPR-J) 和罗马尼亚产 EPR (简称为 EPR-R)。其在 135°C、邻二氯苯中的特性粘数分别为 0.68 和 2.25dl/g。可以代表钒系催化剂乙丙共聚物的典型结构。

\* 1990年2月14日收到; 中国石化总公司资助; \*\* 现在沈阳化工学院高分子系工作; \*\*\* 通讯联系人。

文中 PE 和 RC-系列乙丙共聚物为本工作合成的以自制化学法高效载体钛催化剂作为催化体系的聚合物样品。

## 2. 结果

### (1) 高效催化剂乙丙共聚物与钒体系乙丙共聚物 DSC 行为比较

为了比较用高效载体钛催化剂合成的乙丙共聚物 (RC) 与传统乙丙橡胶催化剂合成的乙丙共聚物 (EPR) 热行为的差异, 并进而了解钛体系高效载体催化剂的特征, 我们分别测定了本工作合成的钛系乙丙共聚物和两种钒系商品 EPR 胶的 DSC 谱图 (图 1), 本文所用乙丙共聚物的有关参数列于表 1 中, 从图 1 和表 1 所列数据可以看到, 用钛系载体催化剂合成的乙丙共聚物样品 (RC-29, RC-50) 的 DSC 行为明显不同于钒体系乙丙共聚物 (EPR-J、EPR-R), 约在 50°C 直到 150°C 附近的 100°C 的范围内, 不同组成的样品均有一宽而长的明显吸热峰带, 在此温度范围内, 两个钒体系样品则未观察到吸热峰 (图 1)。可见非均相钛催化体系合成的乙丙共聚物具有一定的结晶性, 相反均相钒催化剂体系合成的乙丙共聚物则为非晶性。这是因为钒体系在聚合过程中呈均相状态而具有均一的活性中心, 且其活性中心在聚合过程中反应慢、活性中心寿命短, 故生成序列分布均匀的乙烯丙烯无规共聚产物, 不易形成可结晶的长序列结构。而钛催化体系因其活性中心的不均匀性而具有多活性中心, 聚合反应速度快且活性中心寿命长, 使得所得聚合产物容易形成可结晶的长序列结构而具有晶性; 同时由于其是非均相多活性中心, 活性中心间性质不同导致其共聚能力也不相同, 致使所形成的共聚产物具有不同的链段序列分布, 因此在 DSC 谱图上表现为带有宽而长的熔融吸热峰。

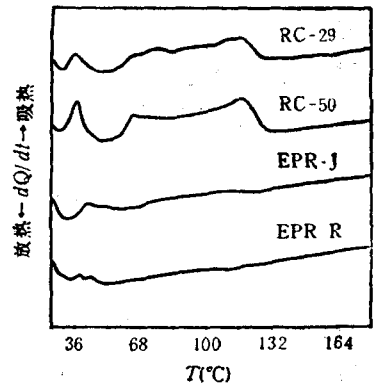


图 1 高效钛催化剂与钒催化体系合成乙丙共聚物的 DSC 谱图 (RC-为钛系样品, EPR 为均相钒系样品)

表 1 不同  $C_3$  含量的乙丙共聚物样品的部分热谱数据

No.	$C_3$ 含量 (mol %)	高温峰				低温峰			
		$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$T_p$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
RC-60	74.8	79.36	146.69	90.16	13.250	—	—	—	—
RC-22	63.5	52.58	140.06	115.51	13.729	30.58	50.58	38.31	0.997
RC-29	49.9	51.58	133.39	116.00	12.325	30.03	48.83	36.83	1.494
RC-30	48.0	47.91	129.64	115.91	11.309	28.58	46.58	34.98	1.280
RC-50	34.0	51.36	129.36	117.09	17.236	28.69	49.63	37.09	2.832
RC-56	14.6	55.96	136.04	119.91	57.319	—	—	—	—
RC-55	9.1	60.58	136.71	123.64	83.464	—	—	—	—
PE	0	111.25	146.44	140.04	179.385	—	—	—	—

注: (1)  $T_1$ 、 $T_2$  分别为起始、终止温度,  $T_p$  为峰温。 (2)  $C_3$  含量为 IR 法测得<sup>[11]</sup>。

### (2) 高效催化剂乙丙共聚物 DSC 谱图的特征

图 2 示出本催化剂合成的聚乙烯均聚物与钛系典型乙丙共聚物的 DSC 谱图。与图 1 相联系可以看到,共聚物的熔融峰值低于纯聚乙烯的熔点。乙丙共聚物的熔融温度  $T_m$  是乙烯单元长序列的熔点。在乙丙共聚物分子链中,由于丙烯链节的引入,以及共聚物中乙烯、丙烯无规共聚生成的橡胶链段的存在,各链段之间的相互作用,既造成共聚物中乙烯链节缩短,又限制了共聚物中乙烯长序列的规整排列,晶性降低,使得共聚物中乙烯长序列所形成的晶区在较低温度下即可熔融。随着样品中乙烯含量增大,乙烯长序列增多,晶性增大,熔融温度升高,直至接近纯聚乙烯的熔点(表 1)。

从图 2 还可看到,熔融过程很宽。图中聚乙烯均聚物熔融的温度范围为 111.25—146.44°C, 熔融区间约为 35°C, 而乙丙共聚物的熔融温度范围可以从 50°C 附近直到大约 147°C, 熔融区间接近 100°C。Shih 等<sup>[6]</sup>研究乙丙共聚物的热转变,视样品不同,其熔融范围可在 70—170°C 之间,显然高温区是由于共聚物中丙烯链段所形成的微晶的贡献。在我们的工作中,较大的丙烯含量下,熔融温度仍在 150°C 以下,即没有反映出丙烯链段的结晶熔融。上述宽的熔融温度实际上反映了样品具有较宽的链段序列分布,这种宽的链段序列分布是与催化体系存在多活性中心密切相关的。实际上在这种宽的链段序列分布中,既存在可结晶的长乙烯序列,也存在具有一定长度的可结晶的丙烯序列。这从具有不同  $C_3$  含量样品的大角 X-射线衍射曲线(图 3)得到解释。在图 3 中  $C_3$  含量为 49.9% 以上时,衍射曲线中存在着明显的丙烯(040)和(110)晶面,但在 DSC 谱图上却没有观察到丙烯结晶的熔融峰。这可能是由于各链段之间的相互作用,使得较短的可结晶丙烯链段在较低温度下熔融,熔点降低,而这一熔融温度与可结晶的长乙烯序列结晶熔融温度很接近,从而分辨不出 PE 和 PP 的结晶情况。

在乙丙共聚物(RC)的热谱图中可以看到,对一定组成的乙丙共聚物,在 50°C 左右还有一小吸热峰。不少作者曾报道过乙丙共聚物在 30—65°C 范围内的多重转变<sup>[7,9,10]</sup>,并认为其可能与组成及微结构有关,可能来自无序 PE 微晶的解聚或熔融,值低表示 PE 序列短,分布宽表示聚集体的大小分布。从表 1 结果可以看到,低温峰只在一定组成的乙丙

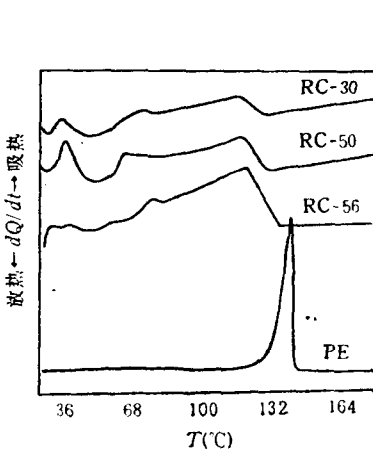


图 2 钛系乙丙共聚物与聚乙烯的 DSC 谱图

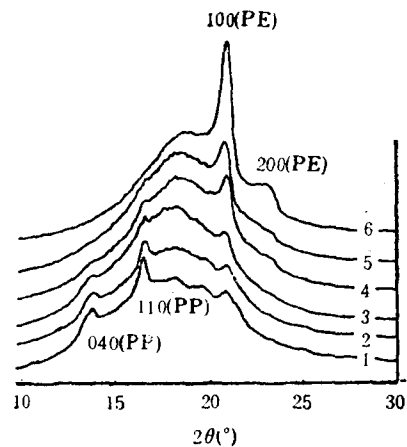


图 3 乙丙共聚物的 WAXD 图  $C_3$  含量(%)

- (1) 75.5; (2) 63.5; (3) 49.9;  
(4) 38.5; (5) 34.5; (6) 14.2.

共聚物样品中出现,在共聚物中乙烯含量太高或太低时,均无  $50^{\circ}\text{C}$  左右的热转变峰,这表明,这一吸热峰的出现,可能的确来源于样品中组成 PE 微晶的某些有序链段的解聚或熔融作用,是与某些特定的乙烯序列长度分布相联系的。

### (3) 乙丙共聚物组成及其 DSC 行为

表 1 列出了不同  $\text{C}_3$  含量的乙丙共聚物的热分析数据。从表中可见,乙丙共聚物的高温熔融峰值随样品中乙烯含量增大而增高,但熔融起始及终止温度随组成变化出现一最低值,这反映了样品中乙烯和丙烯链段序列变化情况。在丙烯含量大时,样品中丙烯链段长乙烯链段短,因而随丙烯含量增大,熔融起始及终止温度升高;当乙烯含量高时,乙烯链段长丙烯链段短,因此随乙烯含量增大,熔融起始及终止温度也升高。在  $\text{C}_3$  含量  $34.0\text{—}49.9\%$  组成范围时(表 1),  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  链节呈无规分布,序列长度都较短,熔融起始及终止温度最低。另一方面,熔融峰温  $T_p$  则随  $\text{C}_2$  含量增加而升高,可以认为这与随乙烯含量增大共聚物中可结晶的乙烯序列长度增大有关。

### (4) 升温速度对乙丙共聚物 DSC 行为的影响

图 4 是用钛体系高效载体催化剂合成的乙丙共聚物样品 (RC-22) 在不同升温速率下的 DSC 谱图。由图中可见,随样品升温速率不同,其熔融峰形发生很大的变化。在升温速率快时,样品 DSC 曲线呈现明显的吸热双峰模式;升温速率慢时, DSC 峰形较平缓,这说明上述双峰模式是由于链段序列长短不同而引起的,在升温速率快时,链段来不及重排而呈现出两个吸热峰,而在升温速率慢时,各种长短不同的链段都可以充分重排,因而在 DSC 谱图上得到一平缓的曲线。

样品二次升温曲线中吸热双峰模式的消失(图 5)支持上述结论,即在一次升温过程中表现出吸热双峰模式的长短链段由于在冷却结晶过程中重排而在二次升温时呈现出单一的吸热峰。

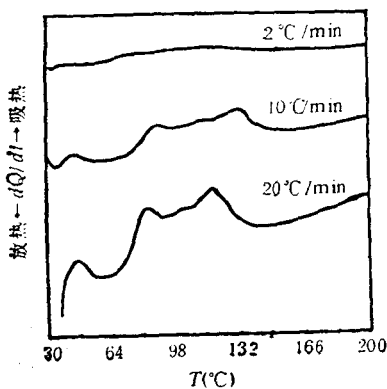


图 4 钛系高效催化剂乙丙共聚物 (RC-22) 不同升温速率的 DSC 曲线

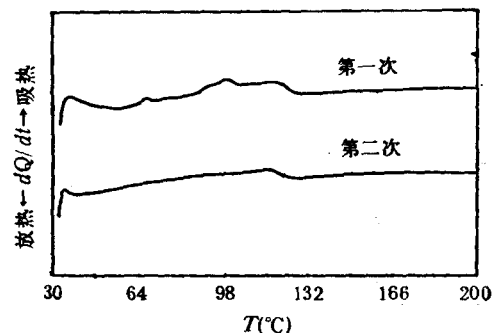


图 5 钛系高效催化剂乙丙共聚物 (RC-64) 的二次升温曲线

### (5) 溶剂萃取产物的 DSC 谱图

图 6 是乙丙共聚物不同溶剂萃取产物的 DSC 谱图。乙醚可溶物基本上是无定形乙丙共聚物,而庚烷可溶物的 DSC 图上有一个宽大的熔融吸热峰,是结晶性乙丙共聚物

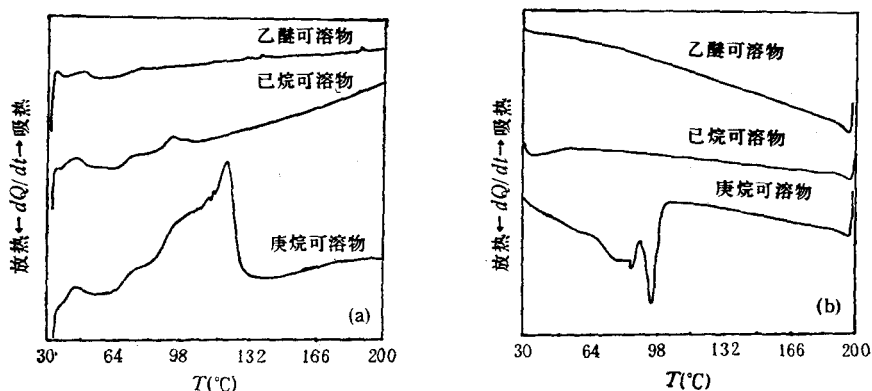


图 6 钛系高效催化剂乙丙共聚物溶剂萃取产物的 DSC 谱图

(a) 升温曲线; (b) 降温曲线.

(图 6a). 在降温过程中 DSC 谱图上宽的放热峰进一步反映出其链段序列分布的不均匀性(图 6b). 己烷可溶物则具有乙丙无规共聚物的特征, 在升温曲线上有一小的吸热峰(图 6a), 但在降温过程的 DSC 图上则得到一平滑的曲线(图 6b), 这表明, 己烷可溶物可能是较乙醚可溶物具有略长的乙丙链节的共聚物.  $^{13}\text{C}$ -NMR 序列分布结果也表明己烷可溶物具有与乙醚可溶物类似的序列分布, 且明显不同于庚烷可溶物(表 2).

表 2 乙丙共聚物溶剂萃取级分的序列分布及竞聚率<sup>(a)</sup>

样品及其序列	乙醚可溶物	己烷可溶物	庚烷可溶物
组成 ( $^{13}\text{C}$ -NMR)			
P	44.5	45.7	29.1
E	55.5	54.3	70.9
二元组份			
(b) $f_{PP}^*$	0	0	0
$f_{PP}$	0.320	0.339	0.282
$f_{PE}$	0.462	0.403	0.275
$f_{EE}$	0.379	0.411	0.546
$\Sigma(f_{PP}^* + f_{PP} + f_{PE} + f_{EE})$	1.161	1.153	1.103
三元组份 $f_{PEP}$	0.142	0.118	0.050
序列长度			
$\langle E \rangle$	2.403	2.695	5.156
$\langle P \rangle$	1.926	2.268	2.116
(c) $r_1$	5.945	7.390	14.387
$r_2$	0.382	0.464	0.566
$r_1 \cdot r_2$	2.271	3.429	8.143
$r_1/r_2$	15.56	15.93	25.42

(a) 试样为 RC-29, (b)  $f_{PP}^*$  为丙烯倒置分数 (c)  $r_1, r_2$  计算见文献[12].

如上所述, 由钛系高效载体催化剂合成的乙丙共聚物, 其 DSC 行为呈现出复杂的吸热双峰模式, 这是催化体系催化活性中心多元性的反映, 这是形成共聚物 DSC 行为复杂

的根源。这一点从样品溶剂萃取产物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 序列分布及竞聚率计算结果可以进一步得到证明。

表 2 是用钛系高效载体催化剂合成的乙丙共聚物样品不同溶剂萃取产物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 结果。可以看到, 乙醚可溶物与己烷可溶物不仅具有相近的序列分布, 而且竞聚率值也相近。而庚烷可溶部分相应的各竞聚率值及  $r_1 \cdot r_2$  与  $r_1/r_2$  却比前两者高得多。这些都充分说明钛催化体系合成的乙丙共聚物, 由于存在着催化多活性中心<sup>[4,5]</sup>, 从而导致所合成的共聚物分子链间的不规整性, 具有不同组成不同长度的链节分布, 而这正是造成其 DSC 谱图上出现宽大并带有双吸热峰模式的原因。

### 参 考 文 献

- [1] Longi, P., *Ger. Offen*, **1972**, 2, 150, 437.
- [2] Montedison S. P. A., *JP*, **1982**, 57, 159, 808.
- [3] 曾我和雄, 化学工业时报, **1982**, 5(5), 4.
- [4] 詹瑞云、李三喜、庞德仁、黄葆同, 波谱学杂志, **1990**, 1, 71.
- [5] 李三喜、庞德仁、黄葆同, 高分子学术论文报告会预印集, 武汉, **1987**, p. 150.
- [6] Shih, C. K., Cluff, E. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1977**, 21, 2885.
- [7] 黄葆同, 欧阳均等著, “络合催化聚合合成橡胶”, 科学出版社, **1981**, p. 392.
- [8] 周子南、李三喜、庞德仁、黄葆同, 波谱学杂志, **1990**, 4, 71.
- [9] Maurer, J. J., *Rub. Chem. Technol.*, **1969**, 42, 110.
- [10] Kirkham, M. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1973**, 17, 1101.
- [11] 吴志伟, 合成橡胶工业, **1983**, 4, 390.
- [12] Doi, Y., Ohnishi, R., Soga, K., *Maκromol. Chem., Rapid Commun.*, **1983**, 4, 169.

## DSC EVIDENCE ON THE EXISTENCE OF MULTIPLE ACTIVE CENTERS IN SUPPORTED Ti-Mg ZIEGLER-NATTA CATALYST

LI Sanxi, MO Zhishen, ZHANG Hongfang, PANG Deren and HUANG Baotong  
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun, Post code 130022)

### ABSTRACT

The DSC melting curves of ethylene/propylene copolymers double melting peaks, and the crystallite melting process was a wide temperature range. The ether and hexane fractionation gave randomly distributed low crystalline ethylene/propylene copolymers, whereas the heptane fractionation gave copolymer containing long ethylene sequences with high ethylene content and high crystallinity. The latter has showed longest ethylene sequence length ( $\langle E \rangle$ ) (5.156) and largest  $r_1 \cdot r_2$  value for  $^{13}\text{C}$ -NMR results. These results can be attributed to the inter-molecular non-homogeneity and can be explained by the existence of multi active-centers in the catalytic system.

**Key words** DSC,  $^{13}\text{C}$ -NMR, Solvent extraction, Ethylene/propylene Copolymer