

·研究简报·

丙烯丁烯共聚物的组成和等规度分布*

徐君庭 封麟先** 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

关键词 丙烯丁烯共聚物, Ziegler-Natta 催化剂, 分级

用负载型 Ziegler-Natta 催化剂制备的聚丙烯其等规度往往分布较宽,具有一定的分散性,这是由于催化剂中存在多种活性中心而造成的,因此,聚丙烯的等规度分布与活性中心密切相关,它反应了催化剂活性中心的分散性,常用来获得催化剂活性中心的信息^[1~4].而丙烯和其它 α -烯烃的共聚物应当可以提供更多的有关活性中心的情况,因为在共聚物中活性中心的分散性除引起等规度分布外,还有组成分布和序列分布^[5,6].但是这几种分布的交错将使共聚物的结构变得非常复杂而不可解析,故有关共聚物研究报道较少^[7,8].本文制备了丙烯与少量丁烯的共聚物,共聚物中丁烯链节基本上以孤立的单元形式存在,因而可不考虑序列分布的影响,同时采用最近才发展起来的升温淋洗分级方法对共聚物进行分级^[9,10],考察共聚物的组成分布和等规度分布,以便更深入探讨活性中心结构和聚合机理.

1 催化剂的制备

以 MgCl_2 为载体的负载型催化剂的制备见文献[11],为了获得分布较宽的共聚物,内给电子化合物没有加入.

2 共聚物的制备

采用常压淤浆聚合工艺,丙烯和丁烯原料气以固定速率鼓泡通过盛有石油醚反应介质的反应器,以保持单体进料比的恒定.采用二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS)作外给电子化合物.聚合条件:温度 50°C ,时间 30 min, $\text{Al/Ti} = 100$, $\text{Si/Ti} = 4$,聚合时的投料比为丁烯/丙烯 = 1/20(体积比).

3 聚合物的分级和表征

聚合物的分级和表征见文献[12].

4 共聚物的分级

由于升温淋洗分级(Temperature Rising Elution Fractionation, TREF)方法的分级原理是按结晶性分级,它只适用于可结晶性样品,故共聚物中丁烯的含量控制在较低的水平,以免形成不能结晶的无定形共聚物.用 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3/\text{DPDMS}$ 催化剂制备的丙烯丁烯共聚物的 TREF 淋洗曲线和数据分别见图 1 和表 1.从图 1 可以看出,共聚物的

* 1997-02-10 收稿,1997-04-28 修稿;国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人

$W_i\%/\Delta T \sim T$ 曲线中出现多峰, 说明共聚时存在多种活性中心, 这与丙烯均聚物的分级相似^[12]. 但与均聚物相比, 共聚物中最大峰的强度变低, 而其余各小峰则变得更明显, 表明共聚物的分散性严重, 在共聚物中不仅存在等规度分布, 还存在组成分布. 此外, 与均聚物有所不同的是各峰所对应的温度较均聚物要低, 这是因为聚丙烯链中引入了丁烯后, 聚合物的结晶性下降, 导致淋洗温度降低. 另一个不同之处是共聚物在室温下淋洗出的量比均聚物要大出很多, 这也是由于共单体的嵌入, 使聚合物的结晶性降低, 原先均聚物中一些在室温以上才能被淋洗出来的级份在共聚物中室温下就可被淋洗出来. 从图中还可看出, 共聚物在 120℃ 时已基本全部被淋洗出来, 而均聚物则须在 130℃ 才能全部被淋洗出来, 这表明在共聚物中没有丙烯均聚物的存在, 说明此催化剂的共聚性能好. 表 2 中的 ^{13}C -NMR 数据表明在每个级份中均含有丁烯, 更是一个直接的证据.

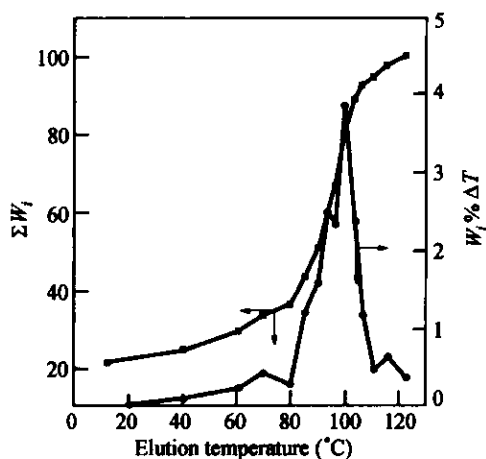


Fig. 1 TREF curves of propylene-butene copolymer

■: cumulative weight percentage ●: $W_i\%/\Delta T$
($W_i\%$: weight percentage of fraction i , ΔT : elution temperature interval between fraction i and $i-1$)

Table 1 TREF data of propylene-butene copolymer

No.	$T(^{\circ}\text{C})$	$W_i\%$	$\Sigma W_i\%$	$W_i\%/\Delta T$	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	12	21.567	21.567	—	2.39	8.2
2	40.5	3.091	24.658	0.109	—	—
3	61	4.960	29.618	0.242	—	—
4	70	4.026	33.644	0.447	—	—
5	80	2.876	36.520	0.288	—	—
6	85.5	6.686	43.206	1.216	13.48	6.09
7	90.5	7.980	51.186	1.546	—	—
8	94	8.771	59.957	2.489	24.74	5.17
9	97	7.045	67.002	2.348	—	—
10	100.5	13.515	80.517	3.861	45.39	4.44
11	104	8.340	88.857	2.383	—	—
12	107	3.522	92.379	1.174	—	—
13	111	1.869	94.248	0.467	—	—
14	116	3.163	97.411	0.633	46.07	8.01
15	123	2.588	99.999	0.370	—	—
whole					25.11	11.82

6 共聚物各级份的分子量及分子量分布

共聚物一些级份的 GPC 曲线见图 2, 分子量及分子量分布的数据列于表 1. 同均聚物类似, 共聚物各级份的分子量也是随淋洗温度的升高而增大的, 但是各级份都具有较宽的分子量分布, 同时第 10 个级份和第 14 个级份的分子量非常相近, 这都说明分级不是按分子量进行的, 只是分子量和等规度之间存在一定程度的一致性. 同均聚物相比, 共聚物各级份的分子量分布比均聚物级分要稍宽一些, 这说明共单体的引入也会使聚合物的分子量分布加宽.

综上所述, 在共聚物中组成、等规度、分子量的分散性都不同程度地存在, 但 TREF 分级主要是按等规度进行的.

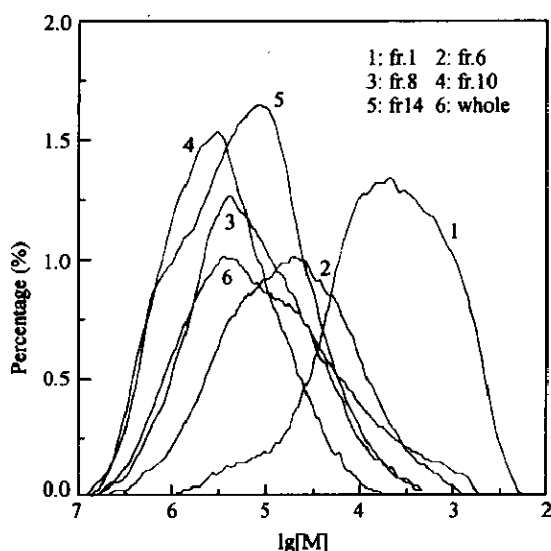


Fig. 2 GPC curves of some selected propylene-butene copolymer fractions

REFERENCES

- 1 Natta G. J Polym Sci, 1959, 34:531~549
- 2 Paukkeri R, Lehtinen A. Polymer, 1994, 35:1673~1679
- 3 Paukkeri R, Iiskola E, Lehtinen A. Polymer, 1994, 35:2636~2643
- 4 Fan Z Q, Forlini F, Tritto I, et al. Macromol Chem Phys, 1994, 195:3889~3899
- 5 Cheng H N, Kasehagen L J. Macromolecules, 1993, 26:4774~4782
- 6 Randall J C. Macromolecules, 1978, 11:592~597
- 7 Sacchi M C, Shan C, Forlini F, et al. Macromol Chem, Rapid Commun, 1993, 14:231~238
- 8 Sacchi M C, Fan Z Q, Forlini F, et al. Macromol Chem Phys, 1994, 195:2805~2816
- 9 Kioka M, Makio H, Mizuno A, et al. Polymer 1994, 35:580~583
- 10 Kakugo M, Miyotake T, Natio Y. Macromolecules, 1988, 21:314~318
- 11 Wang L, Feng L X, Xu J T, et al. Chin J Polym Sci, 1995, 13:41~50
- 12 Xu J T, Yang Y Q, Feng L X, et al. J Appl Polym Sci, 1996, 62:727~731
- 13 Xu Junting(徐君庭). Doctor Degree Thesis of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 1996
- 14 Corradini P, Guerra G. Prog Polym Sci, 1991, 16:239~257 and references therein
- 15 Xu J T, Feng L X, Yang S L, et al. Macromol Rapid Commun, 1996, 17:645~651
- 16 Xu J T, Feng L X, Yang S L. Macromolecules, 1997, 30:2539~2541

COMPOSITION AND TACTICITY DISTRIBUTION OF PROPYLENE-BUTENE COPOLYMER

XU Junting, FENG Linxian, YANG Shilin

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

Abstract Copolymer of propylene with a small amount of butene was prepared with supported Ziegler-Natta catalyst $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3/\text{DPDMS}$ and was fractionated with preparative temperature rising elution fractionation technique. The composition and tacticity distribution of copolymer were studied. It is found that the copolymer has a broad tacticity distribution and fractionation is mainly conducted according to tacticity. Compositional heterogeneity also exists to some extent. Isotacticity of fractions increases with elution temperature, but butene content shows a maximum in the fraction eluted at 70°C . With combination of previous work, this phenomenon is explained to be the result of the presence of electron donor in aspecific active site.

Key words Propylene-butene copolymer, Ziegler-Natta catalyst, Fractionation