

以丙烯为主体的二元及三元共聚研究 ——丙烯与乙烯和丁烯-1的共聚*

文煜峰 韩世敏 胡友良**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 研究了 MgCl_2 载体高效催化剂用于丙烯为主体的与乙烯和丁烯-1的二元及三元共聚反应: 选择了最佳的共聚条件; 实验测定了共聚单体配比对共聚活性、共聚物分子量和物理性能的影响; 并用 ^{13}C -NMR 分析了共聚物组成、序列分布和支链结构等微观结构信息.

关键词 二元共聚, 三元共聚, 丙烯, 乙烯, 丁烯-1

通过烯烃的共聚合反应, 人们可以得到比普通均聚物性能更优异的烯烃共聚物. 因此, 近年来有关烯烃共聚合的基础研究和应用开发都十分活跃, 其中以乙烯和 α -烯烃的共聚物研究居多^[1~4]. 由于聚丙烯均聚物的低温抗冲击性能较差, 因此, 通过物理(共混)和化学(共聚)方法对其进行改性, 一直是该领域重要的研究课题之一^[5~8]. 鉴于共混方法明显的局限性, 因此, 以丙烯为主体的烯烃共聚研究就越来越受到研究者的重视. 我们在过去的丙烯聚合高效催化剂及其聚合反应研究^[9, 10]的基础上, 对以丙烯为主体的烯烃共聚合反应进行了系统的研究. 鉴于丙烯、乙烯和丁烯-1三种原料都是工业产品, 研究成果易于实际应用, 所以我们首先讨论丙烯和乙烯及丁烯-1的共聚合. 本文的重点是探讨共聚条件对共聚活性、共聚物组成、共聚物的物理性能和微观结构的影响. 关于共聚物力学性能的改进以及它与共混物性能的比较, 将在下一篇论文中专门论述.

1 实验部分

1.1 原料

1.1.1 催化剂由中国科学院化学研究所研制, 辽宁省营口向阳化工厂生产的 CS-1 型 MgCl_2 载体高效催化剂, 其结构为 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{D}$ (D 为电子给予体). 催化剂的钛含量为 2~3%.

1.1.2 助催化剂 AlEt_3 , 德国进口分装, 用正庚烷配制成一定浓度使用.

1.1.3 第三组份 DDS (二苯基二甲氧基硅烷), 成都晨光化工研究院生产, 用正庚烷配成一定浓度使用.

1.1.4 聚合单体 丙烯聚合级, 燕山石化总公司生产; 乙烯聚合级, 燕山石化总公司生产; 丁烯-1 日本东京化成产品.

* 1994-09-01 收稿; ** 通讯联系人

1.1.5 正庚烷分析纯, 北京金星化工厂生产, 使用前经 0.4 nm 分子筛干燥, 惰性气氛下保存. 乙醇 95%, 分析纯, 北京化工厂产品. 十氢萘德国进口分装.

1.2 共聚合实验方法

带有搅拌装置的 500 ml 三口烧瓶置于恒温槽中, 用惰性气体置换 2 ~ 3 次. 反应瓶与装有预先按一定比例配制的单体混合气的配气罐连通, 由电磁阀控制反应瓶内压力在 800 mmHg 高左右, 依次加入 100 ml 正庚烷, AlEt_3 , DDS 和催化剂, 用记录仪记录配气罐内压力随时间的变化. 聚合反应完成后, 用 100 ml 含 0.1% 盐酸的乙醇溶液终止反应. 产物经洗涤、抽滤、干燥后称重.

1.3 分析测试方法

1.3.1 粘均分子量的测定 准确称取共聚物样品, 用含有 0.1% 抗氧剂 1010 的十氢萘做溶剂, 在 135 °C 下将样品完全溶解 (聚合物溶液浓度约为 0.1 g/100 ml), 最后用 AVS-300 测粘计在 135 °C 下测定.

1.3.2 共聚物密度的测定 粉状共聚物热压成薄片. 用标准密度玻璃小球测出密度与高度关系的工作曲线, 测定聚合物片在密度梯度管内的高度, 从工作曲线上得到密度数值.

1.3.3 熔点测定 用美国 Perkin-Elmer 公司的 7 Series DSC 测定聚合物的熔点. 起始温度为 25 °C, 升温速率 10 °C/min, 终止温度 200 °C.

1.3.4 共聚物 ^{13}C -NMR 谱测定 称取约 200 mg 共聚物样品, 用 3 ml 氘代邻二氯苯溶解, 在 JEOL-FX100 型核磁共振仪上于 140 °C 下测定.

2 结果与讨论

2.1 共聚合反应条件对聚合活性的影响

聚合反应的温度, 助催化剂 AlEt_3 (TEA) 和第三组份 DDS 对主催化剂 Ti 含量的摩尔比, 都对聚合活性有很大的影响. 因此, 必须选择一个最佳的共聚合反应条件, 并使所有的聚合反应在这个条件下进行.

2.1.1 共聚合温度变化的影响 图 1 显示了 P-E、P-B 和 P-E-B 共聚体系的聚合温度变化对共聚合活性的影响. 由图 1 可见, 存在着一个最佳的聚合温度范围, 约在 40 ~ 50 °C 左右, 共聚合活性最高.

聚合温度升高虽然使共聚速率常数 K_p 增大, 单体向催化剂活性中心的扩散速度加快, 但温度升高也使溶剂蒸汽压升高, 从而导致体系中单体浓度下降, 同时也加剧了催化剂活性中心的衰减. 上述各种因素的协同效应的结果就是图 1 中出现的最佳聚合温度范围.

2.1.2 Al/Ti 比变化的影响 由于助催化剂

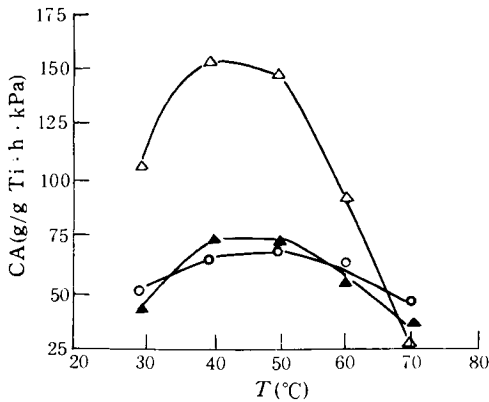


Fig.1 The influence of polymerization temperature on the catalytic activities

▲ P:E=95:5 mol % ○ P:B=90:10 mol %

△ P:E:B=88.5:4.0:7.5 mol %

Polymerization conditions: $[\text{Ti}] = 0.1 \text{ mmol/l}$, $\text{Al/Ti} = 100$, $[\text{DDS}][\text{TEA}] = 0.1$

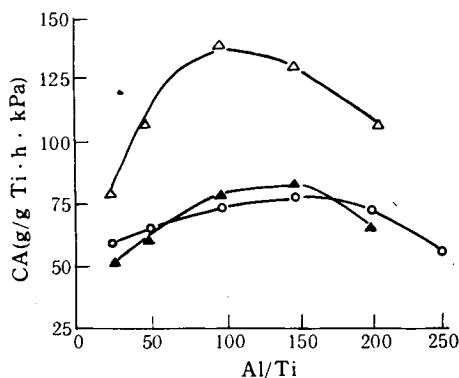


Fig.2 The influence of Al/Ti ratio on the catalytical activities

▲ P-E ○ OP-B △ P-E-B

T=50 °C, other conditions see Fig.1

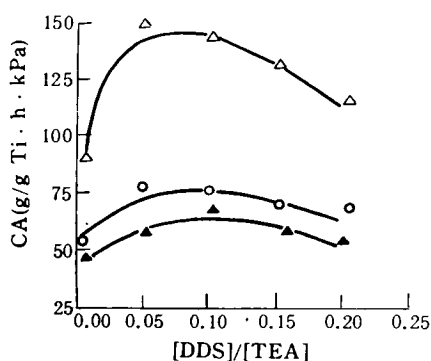


Fig.3 The influence of [DDS]/[TEA] ratio on the catalytical activities

▲ P-E ○ OP-B △ P-E-B

T=50 °C, other conditions see Fig.1

AlEt_3 不仅使主催化剂中潜在的活性位置烷基化形成活性中心, 它还起着清除体系中杂质的作用, 因此, Al/Ti 比增加, 聚合活性明显上升 (图 2)。但是, AlEt_3 的还原性很强。当它的浓度过高时, 会使 Ti^{+4} 过度还原成没有共聚活性的 Ti^{+2} 。与此同时, 过多的 AlEt_3 还与单体进行活性中心上的吸附竞争, 阻碍了单体与活性中心的配位。所以, 正如图 2 所示, 选择 Al/Ti 比为 100 ~ 150 为最好。

2.1.3 第三组份 DDS 浓度的影响 我们所用的第三组份 DDS 对聚合活性的影响同样存在一个最佳的比例范围 (图 3)。从图 3 可见, $[\text{DDS}]/[\text{TEA}]$ 的比值在 0.05—0.10 的范围内都是合适的。

外给电子体的调变作用很复杂。当 DDS 的浓度过高时, 它能与单体竞争活性中心, 从而降低聚合活性。所以, 在共聚反应时, DDS 的浓度不宜过高, 我们选择 $[\text{DDS}]/[\text{TEA}]=0.1$ 。

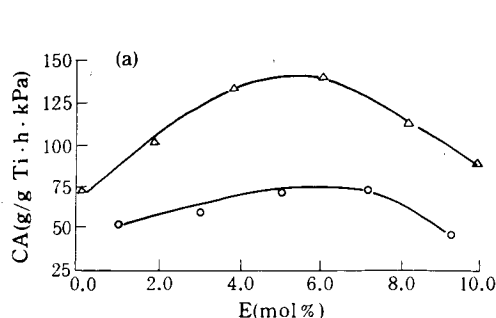


Fig.4(a) The dependence of catalytical activities on the change of ethylene molar ratio:

○ OP-E △ P-E-B (B=5 mol %)

T=50 °C, other conditions see Fig.1

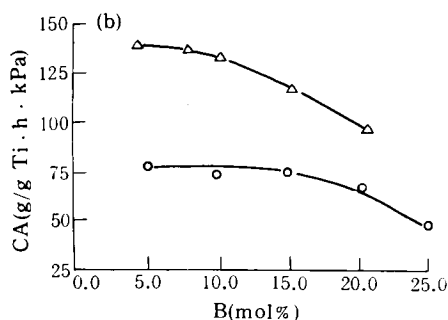


Fig.4(b) The dependence of catalytical activities on the change of butene-1 molar ratio:

○ OP-B △ P-E-B (E=4 mol %)

T=50 °C, other conditions see Fig.1

2.2 共聚单体比对共聚活性及共聚物分子量的影响

图 4 和图 5 分别表示共聚单体 E (乙烯) 和 B (丁烯-1) 的不同比对丙烯为主体的二元及三元共聚的影响. 图 4 表示聚合活性的变化, 图 5 则是配比变化对分子量的影响 (特性粘度 η_{inh} 的变化).

从图 4 看出, 以丙烯为主体的 P-E-B 三元共聚活性明显大于 P-E 或 P-B 的二元共聚活性, 这大概与三元共聚物的颗粒结构比二元共聚物更疏松有关. 比较图 4-(a) 和图 4-(b), 可以看到, 当共聚单体 B 的配比固定时, 增加共聚单体 E 的配比, 则三元共聚活性呈现出一个最佳值. 而与此相反, 当共聚单体 E 的配比固定时, 增加共聚单体 B 的配比, 三元共聚的活性是下降的. 这大概与乙烯和丁烯-1 产生的不同位阻效应有关. 乙烯的插入减少了活性中心周围的位阻, 有利于其它单体的随后插入. 相反, 由于丁烯-1 的体积较大, 它的插入就阻碍了其它单体接近活性中心, 因此导致了共聚活性的下降.

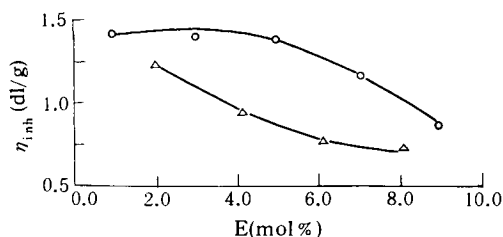


Fig.5(a) The dependence of molecular weight (η)

on the change of ethylene molar ratio:

○ P-E △ P-E-B (B=5 mol %)

T=50 °C, other conditions see Fig.1

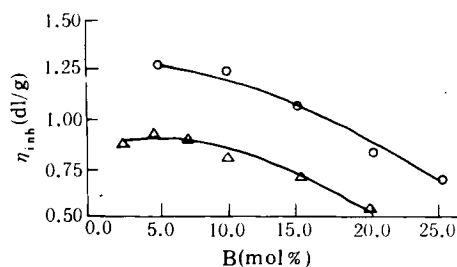


Fig.5(b) The dependence of molecular weight (η)

on the change of butene-1 molar ratio:

○ P-E △ P-E-B (E=4 mol %)

T=50 °C, other conditions see Fig.1

从图 5 看出, 以丙烯为主体的 P-E-B 三元共聚物及 P-E、P-B 的二元共聚物的特性粘度 η_{inh} 均随共聚单体配比的增大而下降. 这与上述的在共聚合反应时形成的共聚物颗粒结构比较疏松, 金属~碳键更易断裂的情况是一致的. 因此, 共聚物分子量比相应的均聚物分子量低得多. 三元共聚物比二元共聚物的分子量更低.

2.3 共聚单体比对共聚物的物理性能的影响

表 1 列出了以丙烯为主体的共聚合中共聚单体的比对共聚物组成、共聚物密度和熔点的影响.

从表 1 看出, 当共聚单体配比增大时, 二元和三元共聚物中相应组份均有所增加. 不同之处在于因为第三单体的加入, 三元共聚物比二元共聚物同一组份增加的幅度较小.

二元和三元共聚物的熔点和密度都随共聚单体配比的增大而降低. 三元共聚物由于结构更疏松, 熔点降低更多.

2.4 共聚物的 ^{13}C -NMR 分析

共聚物的性能强烈依赖于共聚物的组成、序列分布和支链结构等, 而 ^{13}C -NMR 分析能得到共聚物的这些微观结构信息.

Tab.1 Effect of monomers' molar ratio on the composition, melting point and density of the co- and terpolymers

Monomer' molar ratio P : E : B (mol%)	Polymers' composition		Melting point T_m (°C)	Density d (g/cm ³)
	Ethylene (mol%)	Butene-1 (mol%)		
99.0 : 1.0 : 0.0	1.1	0	156	0.9171
97.0 : 3.0 : 0.0	3.4	0	151	0.9167
95.0 : 5.0 : 0.0	5.9	0	150	0.9165
93.0 : 7.0 : 0.0	7.2	0	149	0.9151
91.0 : 9.0 : 0.0	8.7	0	131	0.9135
95.0 : 0.0 : 5.0	0	6.9	148	0.9166
90.0 : 0.0 : 10.0	0	11.6	142	0.9100
85.0 : 0.0 : 15.0	0	14.8	140	0.9056
80.0 : 0.0 : 20.0	0	16.7	137	0.9045
75.0 : 0.0 : 25.0	0	18.2	110	0.9040
93.0 : 2.0 : 5.0	2.7	3.1	139	0.9110
91.0 : 4.0 : 5.0	3.6	3.5	133	0.9108
89.0 : 6.0 : 5.0	4.0	4.5	128	0.9105
87.0 : 8.0 : 5.0	4.8	4.8	123	0.9102
85.0 : 10.0 : 5.0	5.6	4.9	121	0.9100
93.5 : 4.0 : 2.5	3.7	1.9	139	0.9112
88.5 : 4.0 : 7.5	3.9	4.1	126	0.9101
86.0 : 4.0 : 10.0	3.9	5.1	123	0.9095
81.0 : 4.0 : 15.0	3.9	5.3	118	0.9092
76.0 : 4.0 : 20.0	4.0	7.3	94	0.9080

Tab.2 Assignment of chemical shifts in ¹³C-NMR spectra of P-E-B terpolymer

Peak	δ	Assignment	Peak	δ	Assignment
1	45.5— 46.2	S _{αα} -PP	6	29.6	S _{ββ} -PE
2	43.1	S _{αα} -PB	7	28.2— 28.6	^p T _{ββ}
3	37.6	S _{αγ} -PE	8	27.3	C ^c
		S _{αδ} -PE	9	24.3	S _{βδ} -PE
4	35.1	^B T _{ββ}	10	20.0— 20.8	^p CH ₃ -P
5	30.6	S _{βδ} -PE	11	10.6	C ⁱ

图 6-(a)、(b)、(c) 分别表示 P-E、P-B 和 P-E-B 三种共聚物的 ¹³C-NMR 谱图，其中 P-E-B 三元共聚物 ¹³C-NMR 谱化学位移归属列于表 2。由于丙烯均聚物只有 S_{αα}-PP、^pT_{ββ} 和 P_{CH₃-P} 三个大峰，而从图 6 中却能明显看到 P-E、P-B 和 E-B 等键接的谱峰，说明我们得到的确实是共聚物，而不是均聚物的简单混合物。

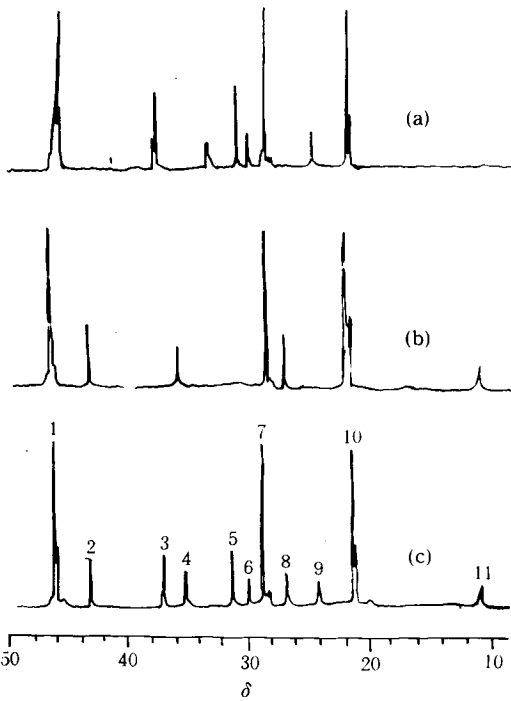


Fig.6 Typical ¹³C-NMR spectra of the polymers
(a) P-E (b) P-B (c) P-E-B

根据文献[11,12]方法计算出P-E、P-B二元共聚物和P-E-B三元共聚的链段序列分布、数均链长列于表3. 从表3看出, P-P键接百分数很高, P-E和P-B键接百分数很低. 很有意思的是P-E和P-E-B中都有E-E键接百分含量, 而P-B和P-E-B中B-B键接百分数均为零. 这是由乙烯和丁烯-1的不同反应性所决定的. 随着 α -烯烃碳链增长, 位阻增大, 它们的反应性减小, 因而在¹³C-NMR谱上几乎看不到两个高碳 α -烯烃相键接的谱峰.

从表3还可以看到, 作为共聚物主体丙烯的数均链段长度很长, 至少在7.6以上, 而共聚单体乙烯和丁烯-1的数均链段长度只有1~2个链节, 说明所得无规共聚物的微观结构是在丙烯的长链单元中无规地夹杂着乙烯和丁烯-1的链节.

Tab.3 Sequence distribution, number average chain length of P-E, P-B copolymer and P-E-B terpolymer

P-E copolymer		P-B copolymer		P-E-B terpolymer	
P	0.928	P	0.884	P	0.920
E	0.072	B	0.116	E	0.039
				B	0.041
PP	0.896	PP	0.768	PP	0.857
PE	0.064	PB	0.232	PB	0.082
EE	0.040	BB	0.000	BB	0.000
PPP		PPP		EB	0.000
PPE	0.927	PPB	0.892	EP	0.044
EPE		BPB		EE	0.017
PEP	0.006	PBP			
EEP	0.044	BBP	0.108		
EEE	0.023	BBB			
ⁿ P	29.1	ⁿ P	7.6	ⁿ P	14.6
ⁿ E	2.3	ⁿ B	1.0	ⁿ B	1.8
				ⁿ E	1.0

参 考 文 献

- [1] Tait P, Downs G, Akinbum A. International Symposium Transition Metal Catalyzed Polymerization, Ohio: The University of Akron, 1986
- [2] Quijada R, Maria A, Wanderley R. Catalytic Olefin Polymerization: Studies in Surface Science and Catalysis 25, Keii T, Soga K. Eds., 1986
- [3] a) Sepälä J. *J Appl Polym Sci*, 1985, **30**: 3545
b) Sepälä J. *J Appl Polym Sci*, 1986, **31**: 657
- [4] Sun L, Lin S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1990, **28**: 1237
- [5] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. EP 353, 319, 1990
- [6] Union Carbide Chemicals and Plastics Co. Inc. EP 426, 140, 1991
- [7] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. JP 01 104, 610, 1989
- [8] Mitsui Toatsu Chemicals Inc. JP 02 147, 649, 1990
- [9] Hu Y, Chien J. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1988, **26**: 2003
- [10] Chien J, Hu Y. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1988, **26**: 2973
- [11] Carman C, Hurrington R, Wilkes C. *Macromolecules*, 1977, **10**: 536
- [12] Ye H, Xu Z, Zhu Q, et al. *Makromol Chem*, 1988, **189**: 1133

INVESTIGATION OF CO- AND TERPOLYMERIZATION OF PROPYLENE AS A MAIN MONOMER —— CO- AND TERPOLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH ETHYLENE AND BUTENE-1

WEN Yufeng, HAN Shimin, HU Youliang

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Co- and terpolymerization of propylene, ethylene and butene-1 with highly efficient supported Ziegler-Natta catalysts were investigated. The polymerization activities depended not only on the reaction temperature, catalyst concentration and the molar ratio of Al/Ti, [DDS]/[TEA] but also on the monomer's composition. It was found that the optimum conditions for the polymerization activities were $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ti}]=0.1\text{ mM}$, $\text{Al/Ti}=100$, $[\text{DDS}]/[\text{TEA}]=0.1$; the activities of propylene with ethylene and butene-1 (P-E-B) terpolymerization were higher than those of propylene-ethylene(P-E) or propylene-butene-1 (P-B) copolymerization under the same conditions. Effects of the monomer composition on the physical properties of co- and terpolymers were also described. With increasing the concentration of the comonomers, the contents of both ethylene and butene-1 in P-E-B terpolymers as well as P-E, P-B copolymers increased; but the intrinsic viscosity (η_{in}), density, melting point and crystallinity of the products decreased. Finally, the microstructures of co- and terpolymers were examined by ^{13}C -NMR spectra, which indicated the existence of long propylene chain sequence in the co- and terpolymers.

Key words Copolymerization, Terpolymerization, Propylene, Ethylene, Butene-1