

用钛系载体高效催化剂进行乙烯-丙烯-1-丁烯 三元共聚合的研究

II. 共聚物的结构表征*

孙立新 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

通过各种表征手段对用 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBU})_4/\text{MgCl}_2/\text{EB}/\phi_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$ 催化剂合成的乙丙丁三元共聚物进行了剖析。发现在一定组成范围内, 三元共聚物不含庚烷不溶物。DSC 和 WAXD 分析检测不到结晶相。用 ^{13}C -NMR 技术表征了在相同条件下合成的乙丙、乙丁及丙丁三组二元共聚物的序列分布。结果表明, 乙丙和乙丁共聚物的序列结构可用一级 Markov 分布描述。丙丁共聚物则服从 Bernoulli 分布。用 ^{13}C -NMR 方法计算了乙丙丁三元共聚物的化学组成, 并初步考察了共聚物硫化胶的力学性能。

关键词 钛催化剂、负载型催化剂、乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚合、表征

用钛系载体高效催化剂合成乙丙共聚物弹性体在工业上具有重要意义。但文献^[1,2]表明, 用钛系载体催化剂合成的乙丙共聚物往往具有一定的嵌段性, 结晶度较高。为此我们尝试通过加入第三共聚单体进行三元共聚合来进一步降低分子链结构的有序性的结晶性, 以达到用钛系载体高效催化剂合成烯烃无序共聚物的目的。

实 验 部 分

1. 共聚物的合成

250ml 三颈反应瓶经干燥抽空后, 加入计量的混合单体和庚烷。调节体系中单体比例至预定值并维持总压为 810mmHg。然后加入三乙基铝和载体催化剂, 在机械搅拌下共聚合。用含 1% HCl 的乙醇终止反应。产物经洗涤及真空干燥。聚合条件详见 I 报。

2. 共聚物的表征

用美国 Waters 150-CALC/GPC 仪, 以邻二氯苯为溶剂在 135℃测定产物的 GPC 曲线。用上海天平仪器厂 CDR-1 热分析仪记录共聚物的 DSC 谱, 升温速率 10℃/min。用日本理学 D/max-3A X-射线衍射仪测定共聚物的 WAXD 谱。用日本 JEOL FX-90Q 核磁共振仪记录共聚物的 ^{13}C -NMR 谱, 观察频率: 22.49MHz。用 DL-1000B 型

* 1988年11月15日收到;国家自然科学基金资助项目。

电子拉力试验机测试共聚物硫化胶的力学性能。

结 果 与 讨 论

1. 溶剂抽提

用 Soxhlet 抽提器, 沸腾庚烷作溶剂将共聚物连续萃取 10 小时测其不溶物含量, 并与文献报道的用其它催化体系^[3,4]合成的乙丙共聚物作比较(表 1)。可见, 用常规 $\alpha\text{-TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 催化剂合成的 50mol% 丙烯含量的多嵌段乙丙共聚物其沸腾庚烷不溶物含量达 82wt%。用均相 $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 催化剂合成的 50mol% 丙烯含量的乙丙共聚物其庚烷不溶物含量为零。而用本文催化剂合成的 45mol% 丙烯含量的乙丙共聚物其庚烷不溶物含量为 24wt%, 结晶度仍较高。当加入部分 1-丁烯进行三元共聚合时, 随着 1-丁烯含量提高产物的溶解性能明显改善。在一定组成范围内(如表中 E:P:B = 46:33:21 mol% 时), 三元共聚物中不含庚烷不溶物, 达到与钒系乙丙共聚物相似。但催化效率则较后者更高。

表 1 各种共聚物溶解性比较

催 化 体 系	共聚物组成 E:P:B (mol%)	沸腾庚烷不溶物 (wt%)	催 化 效 率 g 共聚物/g-Ti
$\text{TiCl}_4, \text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2^{\text{a)}$ /EB/ $\phi_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$	55:45:0	24	45000
同 上	83:9:8	51	80000
同 上	52:39:9	15.4	52000
同 上	63:19:18	0.5	58000
同 上	46:33:21	0	56000
$\alpha\text{-TiCl}_3\text{-AlEt}_3^{\text{b)}$	50:50:0	82	—
$\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3^{\text{c)}$	50:50:0	0	3800

(a) 聚合条件: $[\text{Ti}] = 0.035\text{--}0.08\text{mmol/l}$; $\text{Al/Ti} = 150\text{mol/mol}$; 50°C ; 810mmHg ; 1h ; (b) 见文献[3]; (c) 见文献[4]。

2. GPC 曲线

乙丙丁三元共聚物的 GPC 谱上只出现一个形状对称的峰(图1), 说明三元共聚合的活性中心相对比较均一。

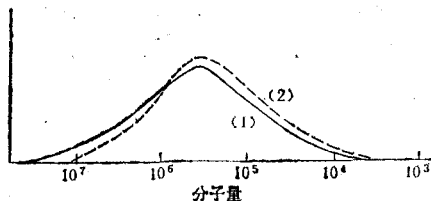


图 1 乙丙丁三元共聚物的 GPC 曲线

(1) E:P:B = 50:27:23 (mol%); (2) E:P:B = 5:47:48 (mol%).

3. X-射线衍射分析

在所考察的三元共聚物的 WAXD 谱上观测不到丙烯链段晶相和 1-丁烯链段晶相

的衍射峰。只在乙烯含量较高时出现乙烯链段晶相的(110)和(200)晶面衍射峰(图2)。随着乙烯含量下降其衍射峰强度迅速降低。在乙烯含量低至 50mol% 时结晶衍射峰消失,显示为无定形漫射峰。

表2 共聚物的结晶性

共聚物组成 E:P:B (mol%)	结晶类型	结晶度 ^(a) (%)	熔点(°C)	晶胞参数 ^(b)	
				a	b
100:0:0	PE	53	137	7.48	4.32
93:4:3	PE	27	122	—	—
83:9:8	PE	4.3	122	7.51	4.99
72:14:14	PE	1.8	122	7.52	5.01
63:19:18	PE	1.0	120	—	—
50:27:23	—	0	—	—	—

(a) 用 DSC 方法测算; (b) 用 WAXD 方法测算。

表2列出了不同组成时乙烯链段晶相晶胞参数 a 和 b 的数值,计算公式为^[5]:

$$\left(2 \frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1)$$

可见, a 和 b 值都随乙烯含量降低而有所增大,说明带有较大侧基的丙烯和 1-丁烯链节被部分容纳进了乙烯链段晶胞,导致晶胞尺寸发生了膨胀。对于乙丙及乙丁共聚物文献上也报道过类似现象^[9]。

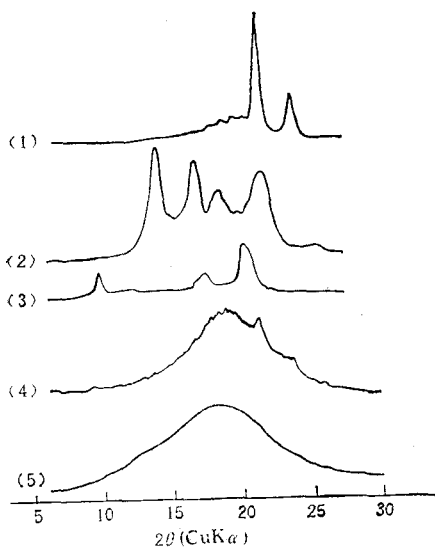


图2 乙丙丁三元共聚物及均聚物的 X-射线衍射谱
(1) E:P:B = (1) 100:0:0; (2) 0:100:0;
(3) 0:0:100; (4) 83:9:8; (5) 50:27:23 (mol%)。

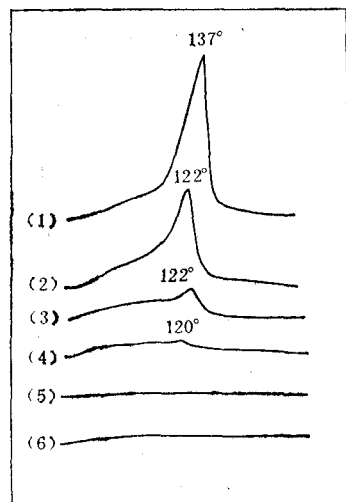


图3 不同组成共聚物的 DSC 曲线
E:P:B = (1) 100:0:0; (2) 93:4:3;
(3) 83:9:8; (4) 63:19:18; (5) 50:
27:23; (6) 24:45:31 (mol%)。

4. DSC 分析

图3为不同组成的乙丙丁三元共聚物及乙烯均聚物的 DSC 曲线。可见在考察范围

内不出现丙烯或 1-丁烯链段的结晶熔融峰,而只在乙烯含量高时(图中 63mol% 以上)出现乙烯链段的结晶熔融峰,与 WAXD 分析结果一致。随着丙烯和 1-丁烯的加入,乙

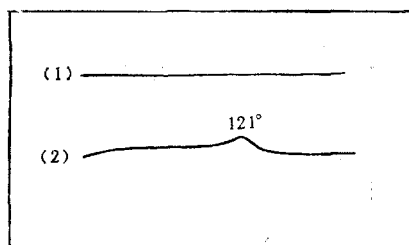


图 4 乙丙丁三元共聚物及乙丙共聚物的 DSC 曲线
(1) E:P:B = 50:27:23 (mol%) (2) E:P = 50:50 (mol%).

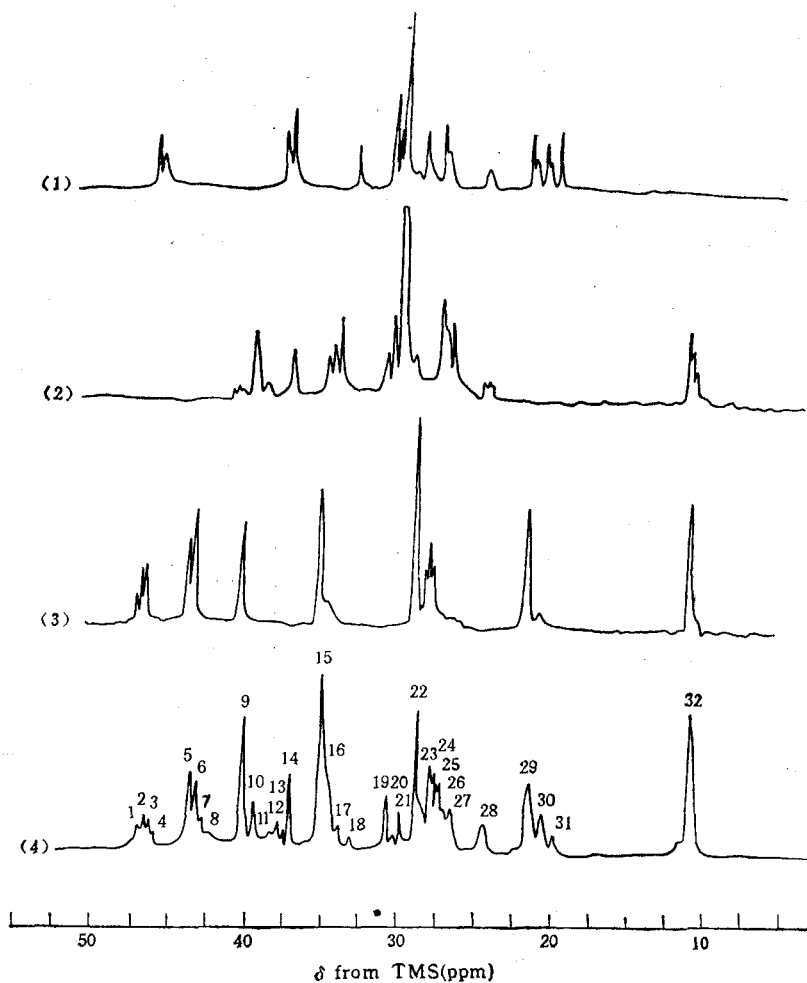


图 5 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱

- (1) 乙丙共聚物 E:P = 54.5:45.5 (mol%); (2) 乙丁共聚物 E:B = 78:22 (mol%);
(3) 丙丁共聚物 P:B = 54:46 (mol%); (4) 乙丙丁三元共聚物 E:P:B = 24:41:35 (mol%).

烯链段晶相的熔点和结晶度都大幅度下降(表 2)。当乙烯含量下降到一定范围时(图中 $\leq 50\text{mol}\%$)，DSC 谱上检测不到结晶熔融峰，表明共聚物为完全无定形。

图 4 是将用本钛系催化剂合成的乙烯含量相同的乙丙共聚物和乙丙丁三元共聚物的 DSC 曲线比较。可见乙丙共聚物出现明显的乙烯链段结晶熔融峰，而在乙丙丁三元共聚物中则检测不到。由此表明三元共聚物的结构的无序性较大，乙烯链段较难于形成结晶。实验表明对于相同催化剂合成的乙丙共聚物来说则无论在任何组成范围都能检测到结晶熔融峰。

5. ^{13}C -NMR 分析

图 5 谱线(4)是典型的乙丙丁三元共聚物的 ^{13}C -NMR 谱。由于序列结构的复杂及谱线的交叠，用 ^{13}C -NMR 技术直接表征三元共聚物的序列分布是困难的。但如能分别测定三组二元共聚物的序列分布，则有助于我们估计三元共聚物中链节排列的无序程度。为此用本催化剂在相同聚合条件下合成了乙丙、乙丁和丙丁三组二元共聚物。其典型的 ^{13}C -NMR 谱见图 5。计算了其序列分布和竞聚率^[6-8]。结果列于表 3 和表 4。分析表明，

表 3 二元共聚物的序列分布

乙 丙 共 聚 物		乙 丁 共 聚 物		丙 丁 共 聚 物	
E	0.55	E	0.78	P	0.8
P	0.45	B	0.22	B	0.2
EE	0.40	EE	0.63	PP	0.61
EP	0.34	EB	0.29	PB	0.34
PP	0.26	BB	0.08	BB	0.05
EEE	0.29	EEE	0.54	PPP	} 0.81
PEE	0.15	BEE	0.21	BPP	
PEP	0.08	BEB	0.045	BPB	
EPE	0.075	EBE	0.098	PBP	} 0.19
PPE	0.22	BBE	0.07	BBP	
PPP	0.18	BBB	0.035	BBB	
		EEEE	0.47	PPPP	0.35
		BEEE	0.12	BPPP	0.18
		BEEB	0.04	BPPB	0.08
		EBEE	0.14	PBPP	} 0.24
		BBEB	0.035	BBPB	
		BBEE	0.058	BBPP	} 0.10
		EBEB	0.052	PBPB	
		EBBE	} 0.085	PBBP	} 0.05
		BBBE		BBBP	
		BBBB		BBBB	

表 4 二元共聚物的平均链段长度和竞聚率

M_1-M_2	$\bar{n}_1$	$\bar{n}_2$	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
E-P	3.3	2.7	9.4	0.39	3.7
E-B	5.4	1.5	24.6	0.104	2.6
P-B	4.7	1.2	3.32	0.31	1.03

表 5 乙丙丁三元共聚物 ^{13}C -NMR 谱共振吸收峰的归属

峰	碳 原 子 归 属	化学位移 - $\delta(\text{TMS})$ (ppm)	峰	碳 原 子 归 属	化学位移 $\delta(\text{TMS})$ (ppm)
1-4	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{Me} \quad \text{Et} \end{array}$	45.9—46.9	19	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me}(\text{Et}) \end{array}$	30.8
5-8	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	42.5—43.5	20	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me}(\text{Et}) \end{array}$	30.3
9	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	40.1	21	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{Me} \quad \text{Me}(\text{Et}) \end{array}$	29.9
10	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	39.4	22	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	27.8
11	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	39.0	22-27	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	26.5—27.8
12	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	37.9	28	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	24.4
13	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	37.5	29-31	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	19.9—21.5
14	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	37.1	32	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	10.8
15-17	$\begin{array}{c} \text{Me}(\text{Et}) \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	33.9—34.9			
18	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \\ \quad \quad \quad \\ \text{Et} \quad \text{Et} \end{array}$	33.1			

丙丁共聚为无序共聚 ($r_1 \cdot r_2 \approx 1$), 服从 Bernoulli 过程。而乙丙及乙丁共聚则稍有形成嵌段结构的倾向, 可用一级 Markov 过程描述。

在乙丙丁三元共聚物的 ^{13}C -NMR 谱中可观察到至少 32 个吸收峰。参照乙丙, 乙丁和丙丁三组二元共聚物中各种序列结构的化学位移可作出乙丙丁三元共聚物 ^{13}C -NMR 谱中各化学位移归属的确定于表 5。此外还可根据其共振吸收强度计算乙丙丁三元共聚物的化学组成:

$$B = I(P_{32}) \quad (2)$$

$$P = I(P_{29-31}) \quad (3)$$

$$E = \text{EEE} + \text{PEE} + \text{BEE} + \text{PEP} + \text{PEB} + \text{BEB} \quad (4)$$

其中

$$\text{EEE} = \frac{1}{2} I(P_{21}) + \frac{1}{4} I(P_{20}) \quad (5)$$

$$\text{PEP} + \text{BEP} + \text{BEB} = I(P_{12}) \quad (6)$$

$$\text{PEE} + \text{BEE} = I(P_{23-27}) - I(P_{12}) \quad (7)$$

乙烯含量也可用下式计算:

$$E = [I(P_{1-32}) - 4I(P_{32}) - 3I(P_{29-31})]/2 \quad (8)$$

式中 $I(P_n)$ 表示 ^{13}C -NMR 谱中第 n 个峰的强度。

6. 力学性能

将组成为 E:P:B = 46:33:21 (mol%) 的三元共聚物进行硫化后考察其基本力学性能, 并将相同催化剂合成的 50mol% 丙烯含量的乙丙共聚物做平行试验比较(表 6)。可见两者 300% 定伸强度相近, 但三元共聚物的断裂强度、断裂伸长率和永久变形性质较优, 邵氏硬度则较低。

表 6 共聚物硫化胶的力学性能*

共聚物	300%定伸强度 (kg/cm ²)	断裂强度 (kg/cm ²)	断裂伸长 (%)	永久变形 (%)	邵氏硬度 (A)
乙丙共聚物	90	114	380	52	80
乙丙丁三元共聚物	89	126	492	16	66

* 硫化条件: 胶样: 100; 炭黑 50; 硬脂酸 1.0; ZnO 5.0; 过氧化二异丙苯 2.7; S: 0.3. 170°C × 40min.

参 考 文 献

- [1] Kashiwa, N., Mizuno, A. and Minami, S., *Polym. Bull.*, 1984, 12, 105.
- [2] Longi, P., *Ger. Offen.*, 1972, 2,150,437.
- [3] Boor, Jr. J., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York, 1978, p. 590.
- [4] 朱勤勤, 文丁一, 封麟先, 杨士林, 石油化工, 1986, 4, 201.
- [5] Preedy, C. J., *Br. Polym. J.*, 1973, 5, 13.
- [6] Carman, C. J., Harrington, R. A. and Wilkes, C. E., *Macromolecules*, 1977, 10, 536.
- [7] Hsieh, E. T. and Randall, J. C., *Macromolecules*, 1982, 15, 353.
- [8] Randall, J. C., *Macromolecules*, 1978, 11, 592.

TERPOLYMERIZATION OF ETHYLENE, PROPYLENE AND 1-BUTENE WITH HIGHLY ACTIVE SUPPORTED TITANIUM CATALYST

II. Characterizations of the Terpolymers

SUN Lixin and LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The characterization of ethylene-propylene-1-butene terpolymers synthesized by TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2/\text{ethylbenzoate}/\phi_2\text{SiCl}_2/\text{AlEt}_3$ catalyst is described. DSC, WAXD analysis and solvent extraction show that the EPB terpolymers in a certain range of composition are elastomers without detectable crystallinity, which demonstrates a rather random structure and makes them promising for quality rubber. The comonomer sequence distributions are, by ^{13}C -NMR analysis of binary copolymers, first-order Markovian for EP and EB copolymers but Bernoullian for PB copolymer. Three pairs of monomer reactivity ratios were evaluated. The assignments of the chemical shifts in the ^{13}C -NMR spectra of EPB terpolymer was made and a method was proposed to determine the chemical composition of the EPB terpolymers.

Key words Titanium catalyst, Supported catalyst, Ethylene-propylene-1-butene terpolymerization, Characterization