

·研究简报·

烯烃序贯聚合中嵌段物的形成证明*

王益龙

(大连理工大学化工学院高分子材料系 大连 116012)

庞德仁 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

关键词 乙丙共聚物, 嵌段, 聚合, 络合催化

利用络合催化聚合方法能否合成出乙丙嵌段共聚物是一个有争议的问题^[1,2]. 多数学者从计算活性链的寿命^[3]和表征多嵌段物嵌段点的存在^[1]来证明合成出乙丙嵌段共聚物, 但由于聚合过程中有链转移存在, 并且链转移物与嵌段物性质接近, 因而难以判定. 本文试图从合成物的玻璃化转变温度和对相应共混物的增容作用, 证明可以用络合催化合成乙丙嵌段共聚物, 这样可以抛开少量链转移物的影响.

1 聚丙烯(PP)-乙丙橡胶(EPR)和 PP-EPR-PP 的合成

在干燥的 70℃ 高压釜中充入氩气, 再抽真空至 2.7kPa, 重复三次以除去器壁上的水分等杂质, 通入丙烯气体保护, 向釜中注入用分子筛干燥过的己烷和所需的 Et_2AlCl 溶液, 搅拌 5 min, 用己烷带入北京化工研究院产的络合 II 型 $\delta\text{-TiCl}_3$, 其中 $[\text{TiCl}_3] = 6\text{mmol/L}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 8$. 通入丙烯聚合 5 min, 再改换成乙丙混合气 ($\text{C}_2^-/\text{C}_3^- = 40/60$) 聚合 30 min, 用乙醇终止反应, 即可得到 PP-EPR, 若不终止反应而换成丙烯继续聚合 20 min, 然后再用乙醇终止反应, 则得到 PP-EPR-PP.

2 聚合链活性

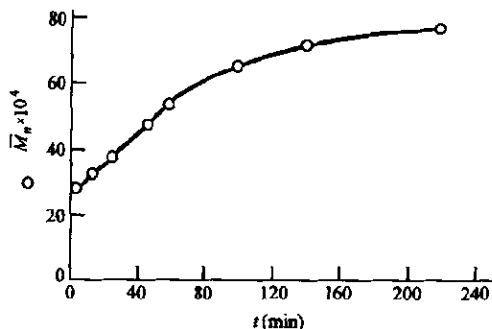


Fig. 1 $\bar{M}_n$ of polypropylene VS polymerization time

选用反应活性低的丙烯为聚合单体, 按上面的反应条件聚合, 并且隔一定的时间从聚合液中取样, 用乙醇终止反应, 分离出絮状物后干燥, 用乌氏粘度计在 135℃ 的十氢萘中测定数均分子量^[4], 其随聚合时间的变化如图 1 所示.

从图 1 可以明显看出, 在反应开始的 5 min 内, 聚丙烯的链增长极为迅速, 随后到 100 min 之前是直线上升, 超过 100 min 后, PP 的分子量增长缓慢, 此时尽管催化剂仍有活性, 但开始产生大量的链转移产物. 所

以, 如果在 100 min 的聚合时间内改换反应单体, 则有可能合成出含有少量链转移产物的乙丙嵌段共聚物。

3 动态力学谱

用扭摆法测定 PP、EPR、PP/EPR 共混物、PP-EPR、PP-EPR-PP 的动态力学损耗随温度的变化(图 2)表明, PP 和 EPR 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 5℃ 和 -50℃, PP/EPR 共混物中出现两个损耗峰, 恰好对应于 EPR 和 PP 的 T_g , 而 PP-EPR 和 PP-EPR-PP 都只在 -30℃ 处出现一个玻璃化转变峰, 说明 PP-EPR 和 PP-EPR-PP 中 PP 链段和 EPR 链段之间是有强相互作用的共价键连接, 促使两段的 T_g 内移而合并成为一个 T_g , 这是嵌段共聚物的普遍结果^[5,6]。

4 粘弹谱

用日本生产的 DDV-II-C 型直读式动态粘弹谱仪在 3.5Hz 测定各聚合物的 $\tan\delta$ -T 曲线, 如图 3 所示。PP-EPR 和 PP-EPR-PP 也只在 EPR 和 PP 的两个 T_g 之间各出现一个损耗峰, 分别为 -30℃ 和 -35℃, 与扭摆法测定的结果一致, 说明 PP-EPR 和 PP-EPR-PP 主要是嵌段共聚物。

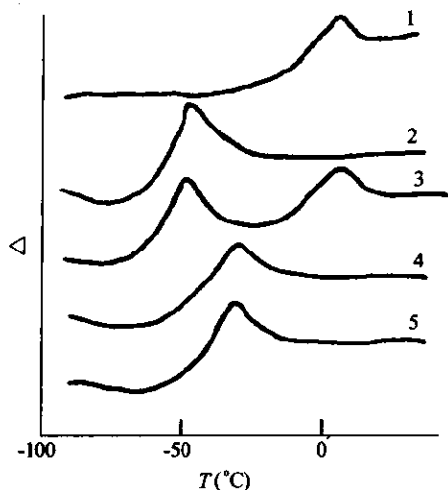


Fig. 2 Dynamic mechanical spectra of polymers

1—EPR, 2—PP, 3—PP/EPR

4—PP-EPR, 5—PP-EPR-PP

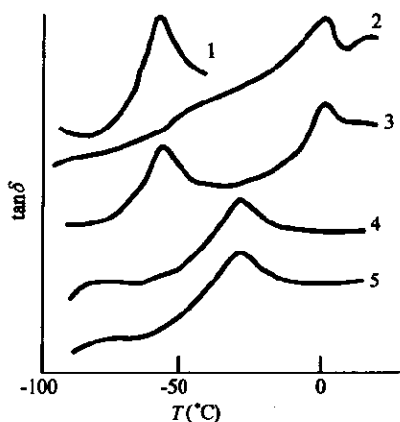


Fig. 3 Internal friction spectra of polymers

1—EPR, 2—PP, 3—PP/EPR

4—PP-EPR, 5—PP-EPR-PP

5 PP-EPR 对 PP/EPT 的增容行为

嵌段共聚物会对相应组分共混物表现出良好的增容作用, 使共混物的力学性能得到明显提高^[5]。从 PP/EPT/PP-EPR 共混物的低温冲击强度随 PP-EPR 用量的变化(图 4)可以看出, 由于 PP-EPR 的加入, 显著地提高了共混物的低温冲击强度, 说明 PP-EPR 中 PP 段和 EPR 段以化学键连接, 是一个嵌段共聚物, 在共混物中覆盖在两相界面, 增加了相界面的结合力^[7], 因而冲击强度明显提高。而如果 PP-EPR 是 PP 和 EPR 的混合物, 则

不会有此结果.

6 PP-EPR-PP 对 PP/EPT 的增容行为

PP-EPR-PP 加入到 PP/EPT 中显著地提高了共混物的冲击强度(图 5). 加入 4% 的 PP-EPR-PP, 就可使共混物在 -20℃ 的冲击强度是相应 PP/EPT 的 1.4 倍, 在 -40℃ 时是其 2.2 倍, 表明 PP-EPR-PP 具有嵌段共聚物的特征.

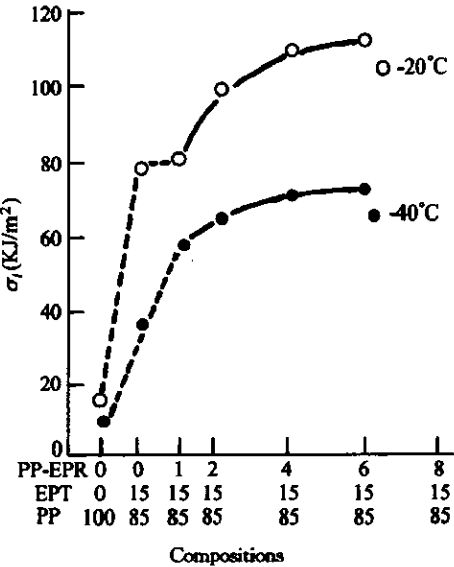


Fig. 4 Unnotched impact strength of PP/EPT/PP-EPR VS their compositions

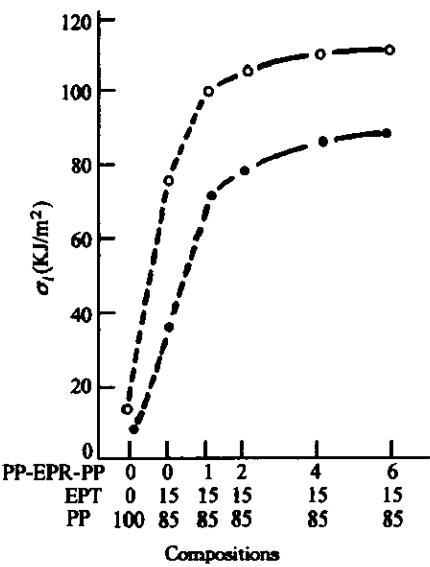


Fig. 5 Unnotched impact strength of PP/EPT/PP-EPR-PP VS their composition

7 嵌段物的形式

PP-EPR 和 PP-EPR-PP 的玻璃化转变和对相应共混物的增容行为, 都证明具有嵌段共聚物的特征. 从聚合条件分析, 又不可能是那种只有一个接点的突变型嵌段共聚物, 而

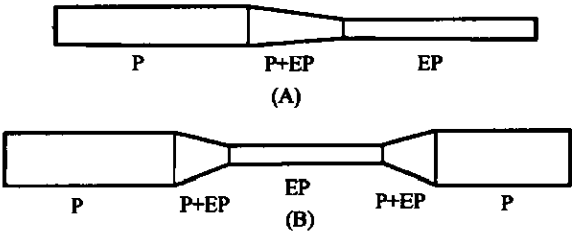


Fig. 6 Model of PP-EPR(A) and PP-EPR-PP (B) block copolymers
P—Polypropylene segment; EP—Ethylene and propylene, copolymer segment;
P+ EP—More proportional propylene in composition than EP copolymer

是在聚合换单体的过程中产生一段渐变, 如图 6 所示. 所以按序贯顺序由络合催化聚合的

产物主要是渐变型的乙丙嵌段共聚物。

REFERENCES

- 1 Prabhu P, Fornes R E, Gilbert R D. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25: 2589~2595
- 2 Busico V, Corradini, P, Fontana P, et al. *Macromol Chem, Rapid Commun*, 1984, 5: 737~741
- 3 Berger N N, Boocock G, Haward R N. *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York; 1969, 19: 227~235
- 4 Kinsinger J B, Hushes R E. *J Phys Chem*, 1959, 63: 2002~2007
- 5 Noshay A, Mc Grath J E. *Block Copolymers*, Academic Press, New York; 1977: 60~103
- 6 Wang Lixiao, Huang Baotong. *J Poly Sci, Part B, Polym Phys*, 1991, 29: 1447~1456
- 7 Wang Yilong(王益龙), Feng Zhiliu(冯之榴), Huang Baotong(黄葆同). *China synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料)*, 1996, 13(4): 35~38

FURTHER DATA SUPPORTING BLOCK STRUCTURE IN SEQUENTIAL POLYMERIZATION OF OLEFIN

WANG Yilong

(*Department of Polymer Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

PANG Deren, HUANG Baotong

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun 130022*)

Abstract PP-EPR and PP-EPR-PP copolymers were synthesized by sequential changing olefin monomers in a slurry of δ - $TiCl_3$ - Et_2AlCl -hexane. Experiments showed that the polymer chain was living within 100 minutes. By means of measurement of dynamic and internal friction spectra, it was demonstrated that PP-EPR and PP-EPR-PP only have one glass transition temperature (T_g) respectively, and each of them showed good compatibilization for PP/EPT blend. All these indicate that it is possible to prepare di-block and tri-block copolymers of ethylene and propylene in sequential polymerization of olefin with Ziegler-Natta catalyst.

Key words Ethylene-propylene copolymer, Block, Olefin, Ziegler-Natta polymerization