



论文

丙烯/1-丁烯和丙烯/乙烯无规共聚物的表征及性能研究

张京春*, 郭梅芳, 黄红红, 唐毓婧, 侯莉萍, 盛建昉, 刘宣伯

中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013

*通讯作者, E-mail: zhangjc.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2014-06-10; 接受日期: 2014-08-11; 网络版发表日期: 2014-10-22

doi: 10.1360/N032014-00171

摘要 采用摩尔含量接近的两个单体乙烯和 1-丁烯分别无规共聚聚丙烯样品, 用三氯苯进行室温可溶物和不溶物的分离, 采用凝胶渗透色谱、 ^{13}C 核磁共振波谱及热分析等方法对两种共聚聚合物及其分离物进行表征, 探讨了乙烯和 1-丁烯作为共聚单体对聚丙烯树脂结构和性能的影响. 结果表明, 与乙烯相比, 1-丁烯更趋向于共聚在较长的聚丙烯分子链上, 其结果导致丙烯/1-丁烯无规共聚聚丙烯的可溶物含量更低. 同时, 对两种无规共聚物结晶性能的差异以及对光学性能和动态力学性能的影响研究表明, 如果共聚单体含量接近, 丙烯/1-丁烯无规共聚物结晶度更高; 透明制品雾度相同时, 丙烯/1-丁烯无规共聚物的刚性更高.

关键词聚丙烯
无规共聚物
1-丁烯

1 引言

共聚单体随机地插入到无规共聚聚丙烯的分子链中, 降低了聚丙烯分子链的规整性, 导致结晶度下降, 熔点降低. 这些分子结构的变化使聚丙烯产品多方面性能得到了提高, 如韧性增强、低温性能和热封性能改善、透明性提升等^[1-3], 从而扩大了聚丙烯的应用范围. 传统技术制备无规共聚聚丙烯树脂主要以乙烯作为共聚单体. 中国石油化工股份有限公司利用 1-丁烯资源优势^[4], 首次制备了丙烯/1-丁烯无规共聚的透明聚丙烯树脂(G-树脂), 与丙烯/乙烯无规共聚树脂相比, 正己烷萃取物的含量显著降低, 透明性、刚性及耐热性优异^[5], 已在食品包装、饮料热灌装等领域获得广泛应用. 为了进一步优化聚丙烯树脂的性能, 本文采用摩尔含量接近的两个单体乙烯和 1-丁烯分别无规共聚聚丙烯样品, 用三氯苯对室

温可溶物和不溶物进行分离, 采用凝胶渗透色谱、 ^{13}C 核磁共振波谱及热分析等方法表征了分离组分的结构, 探讨了乙烯和 1-丁烯作为共聚单体对聚丙烯树脂结构和性能的影响, 进一步确认了丙烯/1-丁烯无规共聚物相对于丙烯/乙烯无规共聚物的结构和性能特点.

2 实验部分

2.1 样品制备

使用中国石油化工股份有限公司生产的 DQ 催化剂, 在 25 kg/h 的环管本体聚合中试装置上合成丙烯/1-丁烯无规共聚物(1#)和丙烯/乙烯无规共聚物(2#). 两样品具有相近的分子量分布和相近的共聚单体含量(表 1 和图 1).

表 1 样品的分子量分布和共聚单体含量

样品编号	1#	2#
重均分子量(M_w)	260 K	242 K
分子量分布(M_w/M_n)	4.5	4.6
共聚单体种类	1-丁烯	乙烯
共聚单体含量(mol%)	3.9	3.8

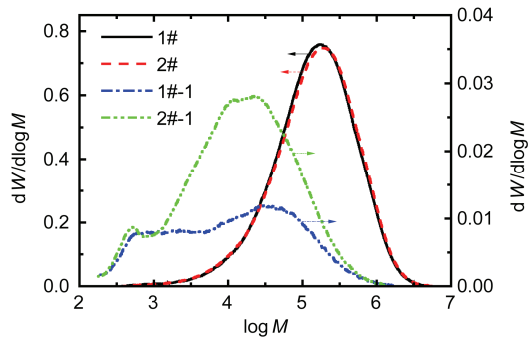


图 1 样品及其三氯苯室温可溶物的分子量分布曲线. 1#-1 为 1#样品的三氯苯可溶物; 2#-1 为 2#样品的三氯苯可溶物

2.2 实验方法

2.2.1 三氯苯室温可溶物和不溶物的分离

参照国家标准(ASTM: D 5492-98(2003))^[6], 采用以下方法将样品分离成三氯苯室温不溶物和三氯苯室温可溶物两部分: (1) 精确称量样品 4~6 g, 置于烧瓶中; (2) 用移液管取 200 mL 1,2,4-三氯苯, 置于存放样品的烧瓶中; (3) 在氮气氛围下搅拌加热烧瓶中的样品, 在三氯苯回流状态维持约 40 min 至样品完全溶解在三氯苯中; (4) 停止加热及搅拌, 将烧瓶在室温下放置 30 min 后, 再将烧瓶置入 25℃恒温水浴中 60 min; (5) 用带抽滤瓶的布氏漏斗及滤纸过滤烧瓶中的混合物, 收集抽滤瓶中的液体即为样品的三氯苯室温可溶物溶液; (6) 用丙酮冲洗滤纸上的固体物质, 在 60℃真空烘箱中干燥, 收集固体物质即为样品的三氯苯室温不溶物.

2.2.2 凝胶渗透色谱分析(GPC)

采用 Polymer Laboratories 公司(英国) PL-GPC 220型凝胶渗透色谱仪测定样品及三氯苯室温可溶物的分子量及分子量分布, 色谱柱为 3 根串联(PLgel Olexis, 13 μ m), 溶剂及流动相为 1,2,4-三氯苯(含 300 ppm 抗氧化剂 2,6-二丁基对甲酚), 柱温 150℃, 流速 1.0 mL/min; 采用 PL 公司(英国) EasiCal PS-1 窄分布聚

苯乙烯标样进行普适标定; 采用 Polychar 公司(西班牙)的 IR5 红外检测器检测溶液浓度; 采用已知浓度的聚丙烯、聚乙烯和聚丁烯溶液对分子量分布曲线的面积进行定量标定, 确定室温可溶物含量.

2.2.3 ^{13}C 核磁共振分析(^{13}C NMR)

采用 Bruker 公司(德国)的 Avance III 400 MHz 型核磁共振波谱仪测定样品的共聚单体含量. 在 130℃下, 将约 200 mg 样品溶解在 2.5 mL 氘代邻二氯苯中, 测试温度 125℃, 探头规格 10 mm, 延迟时间(D1) 10 s, 采样时间(AT) 5 s, 扫描次数 5000 次以上, 参照文献[7, 8]进行谱图解析及共聚单体含量计算.

2.2.4 差示扫描量热分析(DSC)

采用 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪(美国)对样品进行 DSC 测定, 样品用量 4~5 mg. 首先以 10℃/min 速度加热样品至 200℃, 保持 5 min 消除热历史, 然后以 10℃/min 速度降温至 50℃, 在 50℃保持 1 min 后以 10℃/min 速度再次升温至 200℃, 从降温和重新升温记录的热流曲线测定结晶温度、结晶热焓、熔融温度和熔融热焓, 取 100%结晶度聚丙烯的熔融热焓为 209 J^[9], 采用钢校正温度和热流.

2.2.5 广角 X 射线衍射分析(WAXD)

用 Philips 公司(荷兰)的 X'Pert MPD 型 X 光衍射仪测定聚合物结晶度. 测试条件: 2θ 范围 5°~35°, 扫描速度 3°/min; 管压 40 kV, 管流 40 mA, Cu 靶. 通过分峰软件分峰拟合, 晶面衍射峰积分面积除以总面积得结晶度, 参考文献[10]归属衍射峰. 采用 DSC 分析中第一次升温以及降温的热历史条件制备样品.

2.2.6 动态机械热分析(DMA)

分别将 1#和 2#样品混入同样含量的成核剂 NA-21 中, 采用注塑方法制备长方形的样条, 用 TA 公司(美国) RSA III 型固体流变仪进行动态机械热分析. 使用液氮制冷, 实验气氛为氮气, 频率为 1 Hz, 升温速度为 2℃/min.

3 结果与讨论

3.1 三氯苯室温可溶物含量及分子量分布

凝胶渗透色谱分析结果表明, 1#和 2#样品的三

氯苯室温可溶物重量百分含量分别为 2.5% 和 4.6%, 差距明显, 说明与丙烯/乙烯无规共聚物相比, 相近的共聚单体摩尔含量下, 丙烯/1-丁烯无规共聚物的可溶物含量更低. 凝胶渗透色谱分析结果还表明: 1# 和 2# 样品三氯苯室温可溶物的分子量分布曲线均向低分子量区间偏移较多(1#-1 和 2#-1, 图 1), 说明无论是乙烯还是 1-丁烯无规共聚的样品, 其室温可溶物的分子量均显著小于原样品, 可溶物分子更多地集中于低分子量区域. 此外, 由图 1 可知, 两样品可溶物的分子量呈现非单峰分布的特征, 显示可溶物组成较复杂.

3.2 共聚单体分布

由于可溶物的回收需要采用沉淀过滤方法, 其中的小分子量组分由于沉淀困难过滤过程流失过多, 无法准确得到可溶物固体样品, 因此, 本文只测定了原样和不溶物的共聚单体含量(图 2), 数据见表 2. 由表 2 可见, 1# 样品不溶物中共聚单体的含量与原样持平, 而 2# 样品三氯苯不溶物中共聚单体含量明显低于原样, 说明 1-丁烯在可溶物和不溶物中的含量基

表 2 三氯苯室温不溶物中共聚单体含量

样品编号	共聚单体	共聚单体含量(mol%)
1#原样	1-丁烯	3.9
1#的三氯苯不溶物		3.9
2#原样	乙烯	3.8
2#的三氯苯不溶物		2.7

本相同, 而乙烯却更多地存在于可溶物中. 由此可见, 丙烯/1-丁烯和丙烯/乙烯无规共聚物中共聚单体的分布存在显著差异, 与乙烯相比, 1-丁烯共聚单体更趋向于共聚在无规共聚聚丙烯的高分子量组分.

3.3 熔融和结晶

图 3 为两个样品的 WAXD 曲线, 由图可知, 两个样品在 2θ 分别为 14.0° 、 16.6° 、 18.4° 、 21.7° 处出现了较强的衍射峰, 说明两个样品主要为 α 晶型聚丙烯, 但两个样品均在 $2\theta = 19.8^\circ$ 处出现了一个衍射小峰, 强度明显小于 $2\theta = 18.4^\circ$ 的 α 晶型聚丙烯结晶的衍射峰, 说明两个样品中还含有少量的 γ 晶^[10]. 表 3 中数据表明, 两个样品熔融温度相近; 但 WAXD 和 DSC 测试结果均表明, 1# 样品比 2# 样品的结晶度偏高. 这说明, 相近的共聚单体摩尔含量下, 丙烯/1-丁烯无规共聚物的结晶度高于丙烯/乙烯无规共聚物. 由此可见, 1-丁烯降低聚丙烯结晶度的能力弱于乙烯. Hosoda 等^[11]发现, 与乙烯相比, 聚丙烯无规共聚物

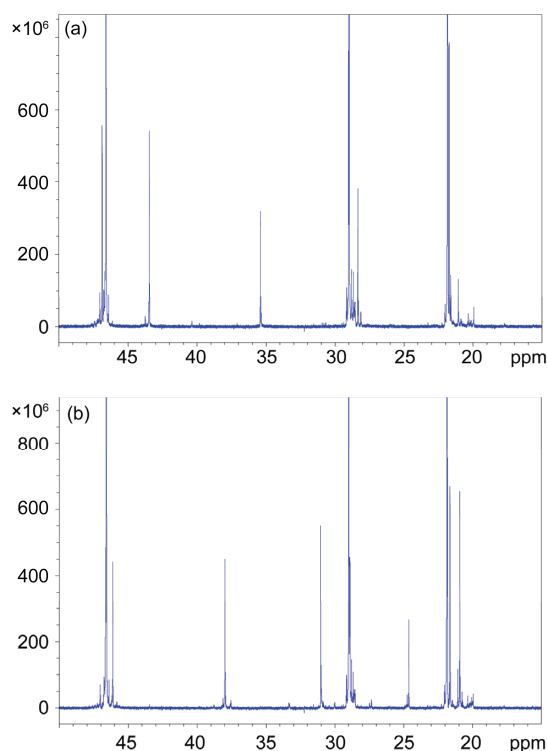


图 2 1# (a) 和 2# (b) 样品的 ^{13}C 核磁共振谱图

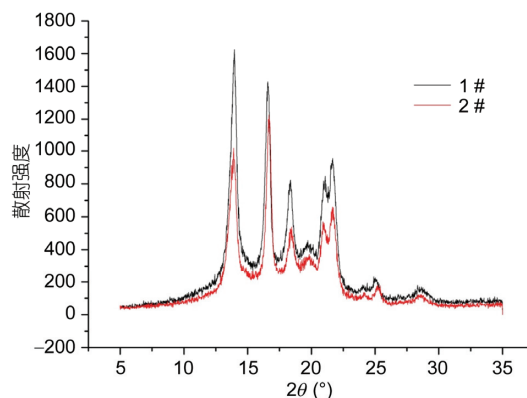


图 3 两个样品的 WAXD 曲线

表 3 样品的结晶度及熔融峰温

样品	1#	2#
结晶度(DSC 测) (%)	46	43
结晶度(WAXD 测) (%)	59.3	50.3
熔融峰温(DSC 测) ($^\circ\text{C}$)	150.8	150.1

分子链上的 1-丁烯更容易进入聚丙烯晶区, 部分含共聚丁烯的分子链段参与了结晶.

3.4 光学和动态力学性能

一般地, 作为透明材料使用的无规共聚聚丙烯需要加入增透剂以改善制品的光学性能. 本文在丙烯/乙烯与丙烯/1-丁烯两种无规共聚样品中分别加入了相同含量的 NA-21 增透剂, 以利于比较丙烯/乙烯与丙烯/1-丁烯两种无规共聚透明聚丙烯的透明性和刚性.

1#和 2#样品加入同样含量的增透剂后, 透光率和雾度数据接近(表 4), 采用 DMA 方法比较了两个样品在常见使用温度范围的储能模量和损耗系数. 由 1#和 2#样品储能模量随温度的变化曲线(图 4(a))可见, 在 -10~110℃ 温度范围内, 丙烯/1-丁烯无规共聚物样品比丙烯/乙烯无规共聚物样品的模量高. 从损耗系数曲线(图 4(b))可知, 1#和 2#样品的玻璃化转变温度分别为 4.2 和 0.3℃, 一旦玻璃化转变开始, 其模量便有了差别, 当温度超过 100℃ 后, 差别才变得不明显. 由此可见, 在共聚单体含量相近的情况下, 使用相同量的 NA-21 成核剂, 丙烯/乙烯与丙烯/1-丁烯两种无规共聚聚丙烯可达到同样的透明性, 但丙烯/1-丁烯无规共聚物的刚性更高. 由前述可见, 两种无规共聚物中, 丁烯在分子间的分布与乙烯有明显差别, 其分子链结构、凝聚态结构与性能关系有待进一步研究.

表 4 样品的透光率和雾度测试数据^{a)}

样品编号	NA-21 (份/100 份树脂)	透光率(%)	雾度(%)
1#	0.25	87.8	16.2
2#	0.25	88.0	16.0

a) 测试标准: ASTM1003

致谢 本工作得到国家高技术研究发展计划(2012AA040306)资助, 特此致谢.

参考文献

1 Leaversuch RD. Enhanced PP resins offer a wide balance of properties. *Mod Plast Int*, 1996, 26: 46-49

2 De Rosa C, Auriemma F, De Ballesteros OR, Resconi L, Camurati I. Crystallization behavior of isotactic propylene-ethylene and propylene-butene copolymers: effect of comonomers versus stereodeficits on crystallization properties of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 2007, 40: 6600-6616

3 徐君庭, 封麟先, 杨士林. 丙烯/丁烯共聚物的组成和等规度分布. *高分子学报*, 1997, 4: 508-512

4 李明辉. 碳四烃的综合利用. *石油化工*, 2003, 32: 808-814

5 乔金樑, 夏先知, 宋文波, 郭梅芳, 张师军, 毛炳权. 聚烯烃技术进展. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30: 125-132

6 ASTM:D 5492-98. *Standard Test Method for Determination of Xylene Solubles in Propylene Plastics*. 2003

7 Randall JC. A ¹³C NMR determination of the comonomer sequence distribution in propylene-butene-1 copolymers. *Macromolecules*, 1978,

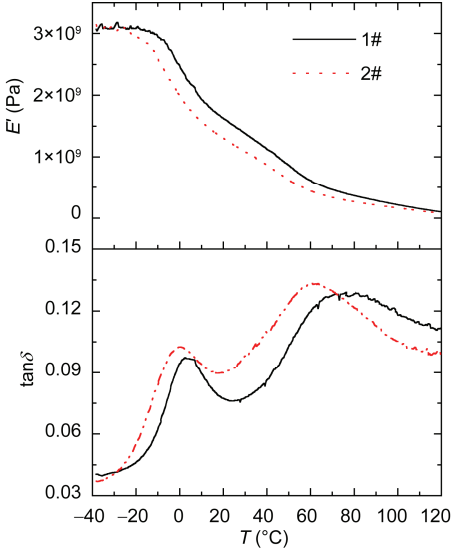


图 4 样品损耗系数(tanδ)和储能模量(E)随温度的变化曲线

4 结论

在共聚单体摩尔含量相近的条件下, 与丙烯/乙烯无规共聚物相比, 丙烯/1-丁烯无规共聚物的可溶物含量明显偏低, 1-丁烯共聚单体更趋向于共聚在无规共聚聚丙烯的高分子量组分; 丙烯/1-丁烯和丙烯/乙烯无规共聚的分子链结晶能力有明显差别, 相近的共聚单体摩尔含量下, 两种无规共聚物的熔融峰温度接近, 但丙烯/1-丁烯无规共聚物的结晶度明显高于丙烯/乙烯无规共聚物; 同样共聚单体摩尔含量下, 相同雾度的透明制品, 丙烯/1-丁烯无规共聚物的刚性更高.

11: 592–597

- 8 James CR. A review of high resolution liquid ^{13}C carbon nuclear magnetic resonance characterization of ethylene-based polymers. *J Macromol Sci-Pol R*, 1989, 29: 201–317
- 9 Galeski A. Crystallization. In: Karger-Kocsis J, Ed. *Polypropylene: An A-Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999
- 10 Jones AT, Aizlewood JM, Beckett DR. Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromol Chem*, 1964: 134–158
- 11 Hosoda S, Hori H, Yada K, Nakahara S, Tsuji M. Degree of comonomer inclusion into lamella crystal for propylene/olefin copolymers. *Polymer*, 2002, 43: 7451–7460

The characterization and performance study of propylene/1-butylene and propylene/ethylene random copolymers

ZHANG JingChun*, GUO MeiFang, HUANG HongHong, TANG YuJing, HOU LiPing, SHENG JianFang, LIU XuanBo

Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China

*Corresponding author (email: zhangjc.bjhy@sinopec.com)

Abstract: Two random propylene-based copolymers with close mole content of ethylene and 1-butene as co-units were fractionated into solubles and insolubles in 1,2,4-trichlorobenzene at room temperature. The two copolymers and the fractions were characterized by using gel permeation chromatography, ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), thermal analysis, etc. The effect of ethylene and 1-butene on structure and properties of polypropylene resin was discussed. The results showed that 1-butene tended to copolymerize on longer molecular chains of polypropylene compared with ethylene, and that led to lower soluble content in propylene/1-butene copolymer. It was also showed that with close mole comonomer content the two samples had same clarity and the propylene/1-butene random copolymer had higher rigidity than ethylene/propylene random copolymer.

Keywords: polypropylene, random copolymers, 1-butene