

·研究简报·

## 热水管材用乙烯-丙烯无规共聚树脂的结构表征\*

郭梅芳<sup>1,2\*\*</sup> 董宇平<sup>1\*\*</sup> 黄红红<sup>2</sup> 张京春<sup>2</sup> 李前树<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北京理工大学理学院 北京 100081) (<sup>2</sup>中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

关键词 丙烯-乙烯无规共聚物, 热水管材, TREF, GPC

近几年发展起来的热梯度淋洗分级法(TREF)在研究高结晶聚烯烃的聚合反应机理方面表现出优越性. TREF是根据结晶性聚合物的结晶度进行分级的一项分析和制备技术. Desreux首先提出根据结晶度进行分级的思想<sup>[1]</sup>, 而Shirayama首次采用TREF方法对低密度聚乙烯完成分级<sup>[2]</sup>. 除聚乙烯外, TREF作为表征聚丙烯树脂(PP)等规度分布的有效方法一直广泛用于各种均聚及共聚聚丙烯树脂结构表征<sup>[3-10]</sup>, 这种方法有效揭示了采用多活性中心催化剂聚合的PP在等规度和分子尺寸方面的多分散性以及对其性能的影响规律. 由于聚丙烯热水管材需要长期在较高的温度和压力下使用, 对结构势必有特殊的要求, 所以对热水管材用丙烯-乙烯无规共聚物树脂(PPR)的微观结构, 尤其是聚集态结构的多分散性进行详细的表征将有助于深入研究PP结构与性能之间的关系.

本文选用了两种热水管材加工专用的PPR(树脂A和树脂B)进行研究, 与树脂B比较, 树脂A有较好的长期耐热性能和耐慢速裂纹扩展能力. 研究将首先采用制备型热梯度淋洗方法(P-TREF)对两种树脂进行分级, 然后利用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析原样树脂和TREF级分的分子量及其分布, 进而比较两种树脂的微观结构, 为今后改进聚合反应过程, 提高催化剂效率等提供参考依据.

### 1 样品及仪器

经不同催化剂和不同聚合工艺得到的两种树脂样品A和B由中国石油化工集团提供. 由核磁共振<sup>13</sup>C波谱分析, 树脂A的乙烯含量为5.7 mol%, 树脂B的乙烯含量为6.0 mol%.

本研究用制备型TREF装置与文献<sup>[11]</sup>类似,

淋洗溶剂采用1,2,4-三甲苯(TMB), 不锈钢柱直径5 cm, 高150 cm, 用60~80目玻璃珠填充. 称取树脂样品10 g, 在140℃下将样品溶解在700 mL TMB溶剂中(加入抗氧剂2,6-二丁基对甲酚, 浓度0.3 g/L, 以避免样品在高温降解), 然后将溶液加入填有微玻璃球的柱子中, 随后程序冷却, 140~89℃耗时15 h; 在89℃保持5 h后快速升至107℃再保持5 h, 然后恒速降温至25℃, 耗时55 h. 然后逐级淋洗, 从25~140℃共分为8级(25, 60, 80, 90, 95, 108, 115, 140), 每一级温度保持18 h, 淋洗两次(两次间隔4 h), 每次用1000 mL溶剂淋洗. 两次淋洗液合并, 用3倍量的丙酮沉淀, 经过滤收集沉淀物, 并在60℃真空干燥、恒重(24 h间隔的两次称重相差小于0.0002 g), 称量(精确至0.0001 g), 从而得到不同的淋洗级分.

采用英国Polymer Laboratories公司产PL-GPC 220凝胶渗透色谱仪测定原样及每个淋洗级分的分子量及分子量分布, 色谱柱为3根串联Plgel 10 μm MIXED-B柱, 溶剂及流动相为1,2,4-三氯苯(含0.3 g/L抗氧剂2,6-二丁基对甲酚), 柱温150℃, 流速1.0 mL/min, 采用PL公司EasiCal PS-1窄分布聚苯乙烯标样进行普适标定.

在150℃溶解样品, 并在150℃下保持24 h, 以保证高分子量的组分充分溶解, 样品质量浓度为1 g/L.

### 2 TREF 分级

正如前言所述, 由于聚烯烃分子量及其分布、支化链结构的非均匀性极大地影响了其结晶性能, 进而引起聚烯烃溶解温度的差异, TREF正是根据链结构参数对聚烯烃分子的结晶过程和结晶度大小的影响不同而对聚烯烃按结晶度大小进行分级, 这就为从微观结构研究聚烯烃的性能差异

\* 2005-06-13 收稿, 2005-08-19 修稿; 国家重点基础研究发展规划项目(项目号 G1999064800-07); \*\* 通讯联系人, E-mail: gmf@brici.ac.cn; chdongyp@bit.edu.cn

提供依据.表 1 列出了树脂 A 和树脂 B 的分级数据,其级分重量百分数和累积重量百分数随温度变化的曲线见图 1, TREF 回收率均为 100.0%.

Table 1 TREF data of resin A and resin B

Elution temperature (°C)	Resin A		Resin B		$\omega_i(A)(\%) - \omega_i(B)(\%)$
	$\omega_i(\%)$	$\sum \omega_i(\%)$	$\omega_i(\%)$	$\sum \omega_i(\%)$	
25	7.39	7.39	6.55	6.55	0.84
60	5.36	12.75	5.00	11.55	0.36
80	11.94	24.69	10.47	22.02	1.47
90	14.30	38.99	11.35	33.37	2.95
95	6.32	45.31	4.93	38.3	1.39
108	53.90	99.21	61.54	99.84	-7.64
115	0.69	99.90	0.09	99.93	0.6
140	0.10	100.00	0.07	100.00	0.03

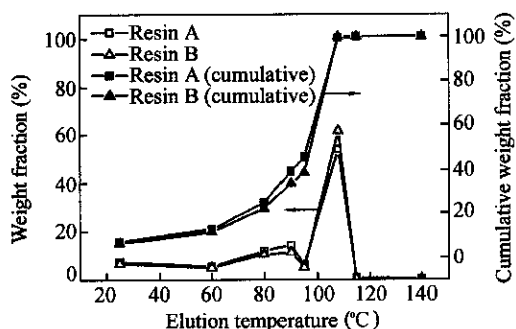


Fig. 1 Weight fraction and cumulative weight fraction as a function of elution temperature for resin A and resin B

如果样品分子量大于  $1 \times 10^4$ , 可以忽略端基对溶解度的影响, 从而级分相应的淋洗温度将主要取决于分子链的等规度<sup>[12,13]</sup>, 由表 1 及图 1 可见, 在 25°C 至 108°C 较宽的温度范围内, 树脂 A 和树脂 B 均具有较宽的淋洗级分分布, 即两者规整度分布都较宽. 特别是树脂 A, 在 25~95°C 之间的每个淋洗级分都略高于树脂 B, 就使得 108°C 淋洗级分明显低于树脂 B, 而在 108°C 以上, 两种树脂的淋洗出量差别很小, 这说明尽管树脂 A 乙烯平均含量低于树脂 B, 但由于催化剂或聚合工艺的不同, 使树脂 A 中共聚单体乙烯的分布较均一, 有效控制了分子链的等规度分布, 合理降低结晶程度, 在低结晶度范围较树脂 B 宽, 造成在主要

结晶度区域低于树脂 B.

### 3 原样分子量及分子量分布

在研究比较两种树脂 A 和 B 结晶度分布差异程度的同时, 本文又研究它们分子量及其分布的差异情况, 以进一步了解两种树脂存在性能差异的原因. 首先利用 GPC 测定未分级的树脂 A 和树脂 B 的分子量及其分布曲线, 树脂 A 表现出了更为明显的双峰分布的特征(图 2). 从表 2 列出的 GPC 数据也可以看出树脂 A 的分子量分布较树脂 B 宽, 表现在含有更多的低分子量和高分子量组分.

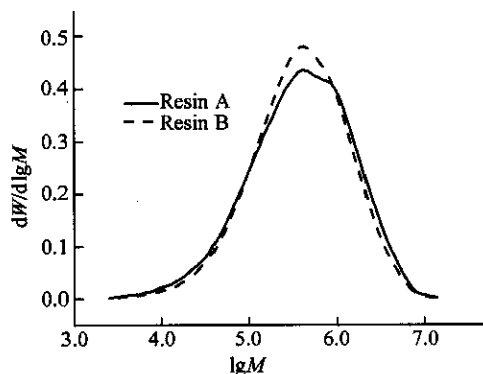


Fig. 2 The MWD profiles of resin A and resin B

Table 2 Molecular weight and MWD of resins A and B

	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
Resin A	78.2	13.9	5.6
Resin B	71.8	15.7	4.6

### 4 TREF 级分的 GPC 分析

表 3 列出了两个树脂样品各淋洗级分的分子量及其分布数据, 在 95°C 以下, 级分的分子量与其淋洗级分重量分数(见表 1)之间有明显的正比对应关系, 而且在同一淋洗温度下, 树脂 A 的分子量高于树脂 B. 一般认为在具有多个活性中心的 Ziegler-Natta 催化剂中, 低等规活性中心更容易发生链转移, 会使低结晶度的级分具有较低分子量<sup>[14]</sup>, 但是在本研究中可以发现, 与树脂 B 相比, 在相同淋洗温度下, 树脂 A 具有较高的淋洗级分

Table 3 Molecular weight and MWD for TREF fractions of resin A and resin B

Elution temperature (°C)	Resin A			Resin B		
	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$	$M_w \times 10^{-3}$	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w/M_n$
25	393	48	8.1	348	66	5.3
60	234	52	4.5	207	58	3.6
80	504	100	5.0	469	110	4.3
90	619	138	4.5	610	153	4.0
95	423	135	3.1	365	121	3.0
108	849	266	3.2	713	240	3.0

重量分数,即较低结晶度的同时,也具有更高的分子量,这可能是两种树脂在聚合反应中使用不同催化剂的缘故,也可能是多反应器工艺中采取不同的工艺参数所致。

进一步比较表 3 中树脂 A 和树脂 B 同一淋洗温度级分的数据,可以发现对于等规度相同的级分,树脂 A 的级分比树脂 B 相应级分子量分布宽,与分级前两个样品 GPC 结果相一致。

由于高分子量的分子链可以形成较多的系带分子,从而有助于提高管材的抗裂纹扩展能

力<sup>[15,16]</sup>;而较宽的分子量分布可以改善加工性能。由本研究证明了树脂 A 作为热水管材之所以具有比树脂 B 更好的性能,原因在于较宽的等规度分布,且结晶度较低;而且树脂 A 表现出更宽以及更明显的双峰分子量分布特征,相应温度级分的树脂 A 分子量高于树脂 B,分子量分布也宽。其根本原因可能是聚合树脂 A 所使用的 Z-N 催化剂性能较好,也可能是多反应器工艺中采取了不同的工艺参数,这就为改进聚合树脂 B 的催化剂和聚合工艺提供了依据。

## REFERENCES

- 1 Desreux V, Spiegels M C. Bull Soc Chim Belg, 1950, 59: 476 ~ 489
- 2 Shirayama K, Okada T, Kita S I. J Polym Sci (A), 1965, 3: 907 ~ 916
- 3 Xu Xurong(徐旭荣), Xu Junting(徐君庭), Feng Linxian(封麟先), Chen Wei(陈伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (4): 502 ~ 504
- 4 Xu Junting(徐君庭), Feng Linxian(封麟先), Yang Shilin(杨士林). Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1996, 17(6): 991 ~ 992
- 5 Kong Jie(孔杰), Fan Xiaodong(范晓东). Polymer Bulletin(高分子通报), 2003, (2): 72 ~ 79
- 6 Xu J T, Feng L X. Eur Polym J, 2000, 36: 867 ~ 878
- 7 Virkkunen V, Laari P, Pitkanen P, Sundholm F. Polymer, 2004, 45: 3091 ~ 3098
- 8 Liu B P, Nitta T, Nakatani H, Terano M. Macromol Symp, 2004, 213: 7 ~ 18
- 9 Gahleitner M, Jaaskelainen P, Ratajski E, Paulik C, Reussner J, Wolfschwenger J, Neissl W. J Appl Polym Sci, 2005, 95: 1073 ~ 1081
- 10 Liu Y G, Bo S Q, Zhu Y J, Zhang W H. J Appl Polym Sci, 2005, 97: 232 ~ 239
- 11 Haieh E T, Tso C C, Byers J B. J Macromol Sci, Phys, 1997, B36(5): 615 ~ 628
- 12 Wild L, Ryle T R, Knobloch D C, Peat I R. J Polym Sci, Polym Phys, 1982, 20: 441 ~ 455
- 13 Xu J T, Feng L X, Yang S L, Yang Y Q, Kong X M. Polym J, 1997, 29(9): 713 ~ 717
- 14 Shimizu F, Parter J, Weickert G. J Appl Polym Sci, 2001, 81(4): 1035 ~ 1047
- 15 Lstiger A, Markham R L. Polymer, 1983, 24: 1647 ~ 1654
- 16 Lu X, Ishikawa N, Brown N. J Polym Sci, Polym Phys, 1996, 34: 1809 ~ 1813

## THE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF ETHYLENE-PROPYLENE RANDOM COPOLYMERS FOR HOT WATER PIPING

Guo Meifang<sup>1,2</sup>, Dong Yuping<sup>1</sup>, Huang Honghong<sup>2</sup>, Zhang Jingchun<sup>2</sup>, Li Qianshu<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> School of Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)(<sup>2</sup> Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013)

**Abstract** Two commercial ethylene-propylene random copolymers (A and B) for hot water piping of which A has better long term heat stability and slow crack growth resistance performance than B were fractionated with respect to the isotacticity distribution by preparative temperature-rising elution fractionation (TREF). The molecular weight and distribution of fractions and the original resins were investigated by gel permeation chromatography. The results indicated that both A and B had broad isotacticity distribution and A had fewer portions of high isotacticity than B. At the same time A had broader and more typical double-peak molecular weight distribution. The fractions of A had higher molecular weight and broader molecular weight distribution than those of B's. All of these results implied the differences between the catalysts or the polymerization processes for the two copolymers.

**Key words** Random ethylene-propylene copolymer, Hot water piping, Preparative temperature-rising elution fractionation (TREF), GPC, Fractionation