

新型乙烯-丁烯共聚弹性体的 结构特征及力学行为*

全大萍, 范新刚, 王海华
(中山大学 高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 用 DSC、XRD、DMA 研究了采用新型高活性催化剂合成的乙烯-丁烯共聚物的结晶性能. 结果显示: 随着共聚物中丁烯含量的增加, 其结晶熔融温度、结晶度降低, 微晶尺寸变小, 聚丁烯链段主要出现在乙-丁共聚物的非晶区域. 因此, 新型乙-丁共聚弹性体具有非交联型热塑性弹性体的特征, 其应力-应变表现为初始模量低、应力小、形变大的特点.

关键词: 乙烯-丁烯共聚物; 弹性体; 结晶性能; 应力-应变

中图分类号: O631.22 **文献标识码:** A

制备乙烯和 α -烯烃新型共聚物是近年来研究非常活跃的领域之一^[1]. 前文报导采用具有齐聚和原位共聚功能的新型高活性催化剂 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2$, SiO_2 , ZnCl_2 /醇/ AlR_3 体系催化乙烯和丁烯气相共聚, 制备的新型聚烯烃弹性体和普通热塑性弹性体一样, 兼具热塑性和橡胶弹性, 并可采用普通的塑料成型机械高效率地制造具有橡胶性能的制品. 这类聚烯烃类弹性体具有支化度高, 比重小, 单位体积成本比乙丙橡胶合算的性能^[2,3]. 此外, 还可以省却橡胶的硫化工艺, 具有回收利用, 但物理性能和加工性能并不下降的特点, 具有重要应用前景. 本文用差示量热扫描法 (DSC)、X-射线衍射 (XRD)、动态力学分析 (DMA) 等手段详细研究了乙烯-丁烯共聚物的结构, 并讨论了其结构与力学性能的关系.

1 实验部分

1.1 原 料

乙烯-丁烯共聚物采用自制的高活性催化剂 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2$, SiO_2 , ZnCl_2 /醇/ AlR_3 体系, 由共聚反应直接得到^[3]. 其中 SH-2: 塑性体, $M_n = 7.85 \times 10^4$, MFR = 0.64 (190 $^\circ\text{C}$), 丁烯的摩尔分数为 11.0%; SH-5: 弹性体, $M_n = 4.67 \times 10^4$, MFR = 9.60 (190 $^\circ\text{C}$), 丁烯的摩尔分数为 22.2%. 线性低密度聚乙烯 (LLDPE): 盘锦, MFR = 0.5 (190 $^\circ\text{C}$), 丁烯的摩尔分数 10.0%.

1.2 加工成型

将 SH-2、SH-5、LLDPE 分别用上海轻机模具厂生产的 XSS-300 转矩流变仪的橡胶混合装置熔融混合, 混炼温度 170 $^\circ\text{C}$, 转速 32 r/min, 混炼 10 min 后出料. 混炼时为防止氧化加入质量分数为 0.1% 的抗氧剂 KY1010.

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29874039)

收稿日期: 2000-09-18; 作者简介: 全大萍 (1963~), 女, 博士后; 研究方向: 功能高分子材料.

将上述样品在吉林大学科教仪器厂 WZM-1 型微型注模机上注模成不同尺寸的样条, 置于干燥器内备用。

1.3 表 征

1.3.1 DSC 仪器为 Du Pont TA instrument DSC 2910. 样品在 N_2 气氛中以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度升温至 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 10 min 以消除热历史, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度降温至 $30\text{ }^\circ\text{C}$. 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 进行第二次升温. 结晶度/ $\%$ = $(\Delta H/\Delta H^0) \times 100\%$, 其中, ΔH^0 为完全结晶聚乙烯的熔融热焓, 为 288 J/g , ΔH 为样品熔融热焓.

1.3.2 DMA 日本 RHEOVIBRON DDV-II-EA 型粘弹谱仪. 形变方式: 单悬臂弯曲振动; 试样尺寸为 $10\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 40\text{ mm}$; 测试频率: 1 Hz ; 升温速率: $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 温度范围: $-100 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$.

1.3.3 XRD 日本理学电机公司的 D/max 型衍射仪, Cu 靶.

1.4 应力-应变测定

拉伸强度在吉林大学科教仪器厂 XLDW-03 型拉力试验机进行. 加载速率 $2\text{ mm}/\text{min}$, 试样为哑铃型, 总长 40 mm , 中间长 20 mm , 宽为 10 mm , 厚度为 4 mm . 试验温度 $18\text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度 50% . X-Y 仪记录应力-应变曲线.

2 结果与讨论

2.1 乙烯-丁烯共聚物的结晶性能

比较乙烯-丁烯共聚物与线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 的 DSC 曲线 (图 1), 可以看出: 随着共聚物中丁烯的摩尔分数的增加, 共聚物的结晶熔融温度降低, 熔融峰逐渐减弱, 结晶度明显下降. 这可以从 SH-5 的 ^{13}C NMR 谱中得到解释^[3], 因为 SH-5 弹性体大分子链中共聚单体有着明显不同于 LLDPE 的序列分布, 丁烯的加入破坏了大分子链的规整性, 阻碍大分子链的规整排列, 降低了聚合物的结晶性. 而共聚物的结晶熔融峰熔程变宽, 主

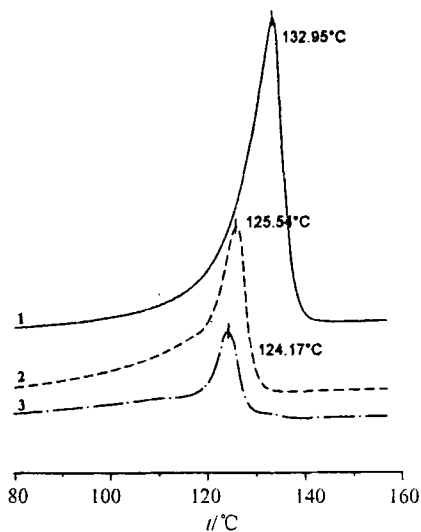


图 1 乙-丁共聚物的 DSC 曲线
1 LLDPE; 2 SH-2; 3 SH-5

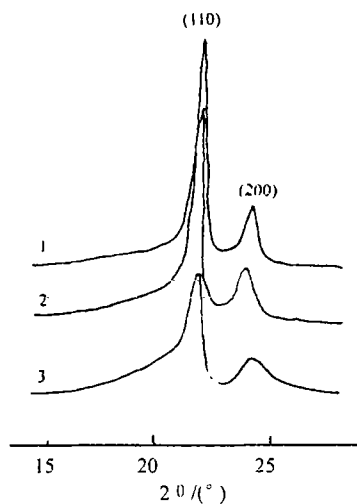


图 2 乙-丁共聚物的 XRD 谱图
1 LLDPE; 2 SH-2; 3 SH-5

要是催化剂引发聚合时形成多活性中心，产生大小不同及稳定性也有差异的不同微晶粒子，使微晶大小分布加宽^[4,5]。

从图 2 可以看出：SH-2、SH-5 及 LLDPE 的 XRD 谱图只出现了聚乙烯的（110）和（200）晶面衍射峰（ 2θ 分别为 21.4° 和 23.65° ），而混炼后样品并未出现明显的聚丁烯的特征衍射峰（ $2\theta = 11.7^\circ, 16.6^\circ, 18.2^\circ, 9.9^\circ, 17.3^\circ, 20.0^\circ$ ）。表明乙-丁共聚物链中并不存在结晶性的聚丁烯链段，只有可结晶的聚乙烯链段存在。从图 2 还可以看出，随着丁烯的摩尔分数的增加，共聚物（110）和（200）衍射峰逐渐变宽，变弱，并略有位移，而非晶衍射峰强度明显增大，表明共聚物中丁烯单元的存在，一方面降低了支化聚乙烯的结晶性（见表 1），另一方面，由于丁烯支链 C_2 较易进入 PE 晶格^[6]，影响了共聚物结晶的完善程度，使其微晶尺寸变小（表 1）。

表 1 乙-丁共聚物的结晶参数

样品	$\alpha/\%$		结晶的大小/nm	
	XRD	DSC	110	200
LLDPE	68	62.0	4201	3012
SH-2	50	38.6	3429	2328
SH-5	26	14.5	2184	1705

2.2 乙烯-丁烯共聚物的玻璃化转变及次级转变

支化聚乙烯密度低，结晶度也低，在动态粘弹谱的 $\tan \delta - T$ 曲线上一般存在 3 个转变峰：0~120 ℃为晶相的 α 转变及结晶熔融引起的转变峰，-20 ℃左右的 β 转变为非晶相的玻璃化转变，-110~-140 ℃为结晶区域缺陷的松弛和非晶区的局部松弛的 γ 转变。支化聚乙烯支化程度增大， β 峰则增强。

从图 3 可以看出，SH-5 的储存模量（ E' ）在 -60~-20 ℃范围内急剧下降，SH-2 与 LLDPE 的 E' 在 -40 ℃左右开始下降，变化规律一致，但下降速度明显比前者慢。从 $\tan \delta - T$ 曲线看出：LLDPE 在 -21 ℃出现 β 松弛峰；SH-2 的 β 松弛出现肩峰（ $T_{g1} = -26.3^\circ\text{C}$ ， $T_{g2} = -13^\circ\text{C}$ ），在 -46.8 ℃还有一弱转变峰；SH-5 的 β 松弛也有肩峰（ $T_{g1} = -20.7^\circ\text{C}$ ， $T_{g2} = -13.5^\circ\text{C}$ ），但没有 SH-2 明显，而在 -47.5 ℃存在一个强转变峰。SH-2、SH-5 在玻璃化转变

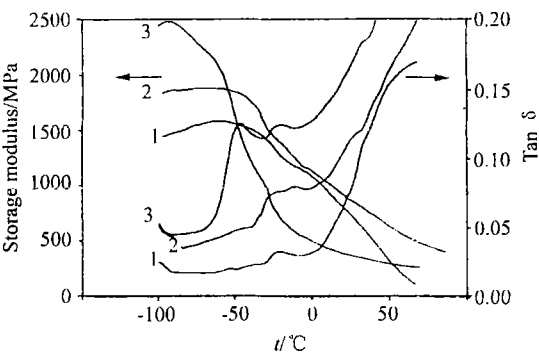


图 3 乙-丁共聚物的 DMA 谱图
1 LLDPE；2 SH-2；3 SH-5

温度范围内出现肩峰是由于乙-丁共聚物中存在不同结构的非晶相：由于丁烯共聚单体的乙基支链对聚乙烯结晶有妨碍，造成聚乙烯结晶中较多的“缺陷”而形成以聚乙烯链段为主的非晶相；另一方面聚丁烯长序列由于支化度高，链的规整性差，主要是以非晶态的形式存在，而非晶区的聚乙烯链段与聚丁烯链段具有良好的相容性，因而 T_{g1} 与 T_{g2} 并未完全分开，而是以肩峰的形式出现。-47 ℃左右的转变峰是乙-丁共聚物中 -CH₂CH₃ 支链绕

主链旋转的次级转变. SH-2 支化度低, 次级转变较弱, SH-5 支化度高, 次级转变则增强. 综合 DSC、XRD 和 DMA 的结果, 上述乙-丁共聚物中聚丁烯链段主要存在于共聚物的非晶相中. SH-5 中丁烯的摩尔分数大, 乙基支链增多, 非晶相比比例也大. 因而导致 SH-5 的结构类似非交联型热塑性弹性体的特征, 即一部分是能显示橡胶拉伸行为的聚丁烯柔性链段及部分乙烯链段, 另一部分是聚乙烯序列在常温下能形成相当于分子间交联约束成分的结晶相, 在高温下晶相熔融而呈现塑性.

2.3 乙-丁共聚物的应力-应变

SH-2、SH-5 和 LLDPE 3 种材料的应力-应变曲线如图 4 所示. 从图 4 可见 SH-2 与 LLDPE 表现出塑性体的力学行为, 随着应变的增大, 应力逐渐增大, 材料在断裂前, 拉伸应力发生突变, 最后达最大值. SH-5 却表现出柔而软的橡胶力学特征, 初始模量低, 应变大, 应力小. 从表 2 可见塑性体的永久形变也较大, LLDPE 支化度低, 永久形变达 200%, 具有相近丁烯配比但支化度高于 LLDPE 的 SH-2 永久形变为 100%. 而 SH-5 的永久形变为 25%,

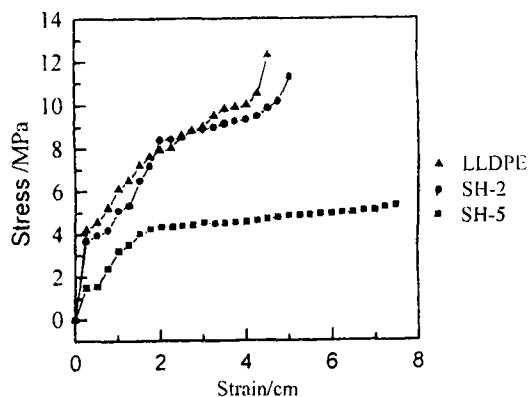


图 4 乙-丁共聚物的应力-应变曲线

在常温下表现出高回弹性, 具有明显的弹性体特征. 所以, 支化度越低, 分子排列越规整, 拉伸断裂形变后, 诱发结晶多使其回复性减小, 塑性体的特征越明显; 支化度越高, SH-5 拉伸诱发结晶少, 弹性体的力学特征则更为突出. 因此, 新型 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MgCl}_2$, SiO_2 , ZnCl_2 /醇/ AlR_3 催化剂具有制备高支化度新型乙烯弹性体的功能, 有很好的应用前景.

表 2 共聚物的力学性能¹⁾

样品	$x(1\text{-butene con})/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	σ_t/MPa	$\varepsilon/\%$	$D_e/\%$
LLDPE	10.0	-21	12.3	450	200
SH-2	11.0	-26.3 ~ -13	11.3	500	100
SH-5	22.2	-20.7 ~ -13.5	5.3	750	25

1) σ_t : tensile strength; ε : elongation at break; D_e : permanent deformation

参考文献:

- [1] LEAVERSUCH B D. And very-low-density PE to the list of options in polyolefin resins[J]. Mod Plast Int, 1992 (7):34.
- [2] 张启兴, 王海华, 王森辉. 复合载体 Ti 系催化剂的乙烯均聚和共聚[J]. 石油化工, 2000, 29(3): 187.
- [3] 胡锦涛, 王海华, 麦堪成. 新型高效催化剂乙烯/1-丁烯齐聚和共聚制备弹性体[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(4): 643 ~ 646.
- [4] ALAMQ R G, MANDELKERN L. The crystallization behavior of random copolymers of ethylene[J]. Thermochimica Acta, 1994, 238: 155 ~ 201.
- [5] 李三喜, 莫志深, 张宏放, 等. 乙烯- α -烯烃共聚物的结晶性能及其临界序列结晶长度的研究[J]. 高分

子学报, 1991(3), 322 ~ 328.

[6] SWAN P R. Polyethylene unit cell variations with branching[J]. J Polym Sci, 1962, 56: 409.

Structure and Mechanical Properties of Elastomer Prepared by Ethylene-Butene Copolymers

QUAN Da-ping^{*}, FAN Xin-gang, WANG Hai-hua

Abstract: The crystallinity of ethylene-butene copolymers prepared by copolymerization of ethylene and butene with a new highly active catalyst, was studied by DSC, XRD and DMA. The results showed that the melting temperature, degree of crystallinity and crystallite size decrease with increasing the content of butene in copolymers. The poly (butene) segments are mainly in the amorphous region of the copolymers. The stress-strain behaviors of the ethylene-butene copolymers indicate that they have the characteristics of non-cross thermoplastic elastomer, which has low modulus, low stress and high strain.

Keywords: ethylene-butene copolymer; elastomer; crystallinity; stress-strain

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China