

苯乙烯基封端反应性等规聚丙烯的催化合成 及其在构筑新型拓扑结构聚丙烯高分子中的应用^{*}

黄华华 董金勇^{**}

(中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

摘 要 在具有高度等规定向能力的 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系所催化的丙烯聚合反应中,通过控制聚合条件,实现聚合物链选择性地对双苯乙烯单体的链转移反应,合成出一种新的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯.以这种苯乙烯基封端反应性聚丙烯为结构单元,构筑了两种拓扑结构(接枝和星型)的聚丙烯共聚物,一是在 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化下,与苯乙烯小分子进行配位聚合,合成了以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物($s\text{PS-g-iPP}$);二是选择性地在链端苯乙烯基上进行氯化 and 取代反应,定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端,再与多炔基偶合剂进行点击反应,合成了星型等规聚丙烯.

关键词 烯烃配位聚合,链转移反应,反应性等规聚丙烯,接枝共聚物,星型等规聚丙烯

聚丙烯具有低密度、机械性能优越及化学稳定性好等特点,是目前应用最广泛、产量增长最快的塑料树脂之一.近年来,随着对功能性和高性能聚丙烯材料的需求日益增加,具有特定拓扑结构(如嵌段、接枝、星型或梳型等)的聚丙烯高分子的合成开始受到学术界的关注.具有特定拓扑结构的聚丙烯,将赋予材料特殊、或更优异的性能,促进聚丙烯材料高性能化和功能化,从而最大限度地开拓聚丙烯材料在不同领域中的应用.

对于具有特定拓扑结构的聚丙烯的合成,链端反应性聚丙烯显示出不可比拟的优势^[1~6].链端反应性聚丙烯是指聚丙烯链的一端或两端为化学性质活泼的反应性基团.反应性基团可以是可参与链式聚合的不饱和双键,也可以是可参与逐步聚合的极性基团,还可以是其他具有化学活泼性的各种基团.链端反应性聚丙烯通常具有如普通聚丙烯材料一样的优良性能,但由于反应性基团的存在,其大分子链的化学改性可选择性地在这些活泼的基团上进行,而不涉及聚丙烯主链结构.最为重要的是,链端反应性聚丙烯可作为结构单元,结合各种聚合技术,方便而有效地合成出具有不同拓扑结构的聚丙烯高分子,极大地丰富聚丙烯材料种类,扩展聚丙烯性能范围.

目前,链端反应性聚丙烯的高效制备主要是利用单活性中心催化剂(包括茂金属和非茂金属

催化剂)催化丙烯聚合中的链转移反应实现^[7~9].其中,端基为乙烯基的反应性聚丙烯的合成已相当成熟,它可由丙烯聚合反应中的选择性地对 $\beta\text{-CH}_3$ (单体1,2-方式插入)或 $\beta\text{-H}$ (单体2,1-方式插入)的链转移反应而制得^[10,11].

本论文主要介绍我们合成苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯的研究工作.在具有高度等规定向能力的 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系所催化的丙烯聚合反应中,通过控制聚合条件,实现聚合物链选择性地对双苯乙烯单体的链转移反应,合成出一种新的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯.以这种苯乙烯基封端反应性聚丙烯为结构单元,构筑了两种拓扑结构(接枝和星型)的聚丙烯共聚物,一是在 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化下,与苯乙烯小分子进行配位聚合,合成了以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物($s\text{PS-g-iPP}$);二是选择性地在链端苯乙烯基上进行氯化 and 取代反应,定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端,再与多炔基偶合剂进行点击反应,成功合成了星型等规聚丙烯.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲苯(AR,北京化工厂)经钠干燥回流并加入二苯甲酮,变紫后蒸出使用.苯乙烯, N,N -二甲基

^{*} 2009-05-15 收稿,2009-07-22 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail:jydong@iccas.ac.cn

甲酰胺(DMF),1,1,2,2-四氯乙烷和二甲苯(AR,北京化工厂)以及 N,N,N',N'',N''' -五甲基二亚乙烯基三胺(PMDETA)(99%,Aldrich公司)均用 CaH_2 干燥,减压蒸出备用. 溴化亚铜(CuBr)(97%,北京化工厂)依次用乙酸、无水乙醇、无水乙醚洗涤,真空干燥,氮气保护备用. 丙烯(聚合级,北京燕山石化),氢气和氮气(99.99%,天津BOC气体有限公司)以及氩气(99.99%,Aldrich公司)均未经处理直接使用. 甲基铝氧烷(MAO)(1.4 mol/L 甲苯溶液,Albemarle公司)直接使用,干燥的甲基铝氧烷(dMAO)按文献[12]除去游离的三甲基铝,并配成1.4 mol/L 甲苯溶液备用. 对二乙烯基苯(DVB)(Fluka公司,80%的二乙烯基苯,其中含有对二乙烯基苯和间二乙烯基苯)按文献[13]进行纯化. 1,2-二-(4-乙烯基苯基)乙烷(DVPE)按文献[14]合成. $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 CpTiCl_3 分别按文献[15]和[16]合成. 1,1,1-三(4-炔丙氧基苯基)乙烷偶合剂按文献[17]合成.

聚合物结构采用 Bruker 公司,DMX 300 核磁共振仪的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征,用氘代 1,1,2,2-四氯乙烷或氘代邻二氯苯作溶剂,在 110°C 下进行测试. 聚合物热性能的测试采用 Perkin-Elmer 公司,DSC-7 型示差扫描量热仪,升温速率为 10 K/min . 聚合物分子量及分子量分布的测定采用高温凝胶渗透色谱,Waters Alliance GPC 2000V,以 1,2,4-三氯苯作淋洗液,测试温度为 150°C ,标样为线性聚苯乙烯.

1.2 苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯的合成

在装有机械搅拌的聚合釜中进行聚合反应. 在恒定的反应温度下,通入预定比例的氢气和氮气的混合气体,依次加入甲苯,预定摩尔数的对二乙烯基苯(或 DVPE),已除去三甲基铝的甲基铝氧烷(dMAO),和茂金属催化剂甲苯溶液,反应体系总体积为 50 mL. 再通入丙烯,并保持丙烯在预定的压力下进行聚合反应. 反应到预定的时间后,卸压,用含有 10 wt% 盐酸的乙醇终止反应,依次用四氢呋喃,水和乙醇洗涤数次,放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重.

1.3 以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物($s\text{PS-g-iPP}$)的合成

将 0.115 g 反应性等规聚丙烯(分子量为 1.10×10^4)加入含有磁转子的烧瓶中,在 60°C 的油浴里抽真空干燥 4 h,加入甲苯 50 mL,搅拌 1

h 后,加入 14 mL MAO 和 0.5 mL 苯乙烯,5 min 后再加入 5.0×10^{-6} mol CpTiCl_3 催化剂,反应 3 h,用含有 10 wt% 盐酸的乙醇终止反应,依次用蒸馏水和乙醇洗涤,放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重,得到接枝共聚物和未参与聚合的等规聚丙烯混合物. 将混合物用氯仿进行抽提,接枝共聚物溶于热氯仿中,抽提后氯仿旋蒸至 10 mL,再加入乙醇沉淀,过滤后,放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重,得到接枝共聚物.

1.4 星型等规聚丙烯的合成

端基为苯乙烯基团的反应性等规聚丙烯的氯化反应是,将 5.0 g 聚合物加入含有磁转子的烧瓶中,在 60°C 油浴里抽真空干燥 4 h,加入四氯化乙烷 150 mL,搅拌 1 h 后,持续通入干燥的 HCl 气体 6 h. 停止反应,倒入乙醇中沉淀,过滤后放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重,得到端基为苄基氯基团的等规聚丙烯.

端基为苄基氯基团的等规聚丙烯与叠氮钠的取代反应是,将 1.5 g 上述所得到的聚合物加入含有磁转子的烧瓶中,在 60°C 油浴里抽真空干燥 4 h,加入甲苯 60 mL,在 110°C 油浴里搅拌 1 h 后,加入 0.15 g 叠氮钠的 20 mL DMF 溶液,反应 24 h 后,倒入乙醇中沉淀,依次用蒸馏水和乙醇洗涤,放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重,得到端基为叠氮基团的等规聚丙烯.

星型等规聚丙烯的合成是将 0.2500 g 端基为叠氮基团的等规聚丙烯加入含有磁转子的烧瓶中,在 60°C 油浴里抽真空干燥 4 h,加入预定摩尔数的溴化亚铜(CuBr)和 1,1,1-三(4-炔丙氧基苯基)乙烷偶合剂,用氮气置换 3 次后,加入 5 mL 二甲苯,在 110°C 油浴里搅拌 1 h 后,注射预定摩尔数的 PMDETA 引发反应. 反应到预定时间后,倒入含有 10 wt% 盐酸的乙醇,依次用蒸馏水和乙醇洗涤,放入真空烘箱在 50°C 干燥至恒重,得到三臂的星型等规聚丙烯.

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯的催化合成

为了实现聚丙烯链可控地向对二乙烯基苯(DVB)或 1,2-二-(4-乙烯基苯基)乙烷(DVPE)的链转移反应,我们选择具有高度等规定向能力的 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂,本课题组^[18]曾详细研究了这种催化剂的各种链转移

反应速率,发现在聚合温度较低($\leq 30^{\circ}\text{C}$)下,其向 β -甲基和 β -H 链转移速率很小,主要是向三甲基铝发生链转移反应,在这里,我们以除去三甲基铝的 MAO 作为助催化剂,来避免向三甲基铝的链转移反应.同时,这种催化剂不能催化苯乙烯类均聚、及其与丙烯共聚的反应.

表 1 是以对二乙烯基苯或 1,2-二-(4-乙烯基苯基)乙烷为链转移剂时, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 催化丙烯聚合反应的结果.从表中可看出,在没有氢气条件下聚合,得不到聚合产物;加入氢气则使活性部分恢复,且聚合活性随着氢气量的增加而提高,说明在茂金属催化丙烯聚合

(丙烯 1,2-插入)中,氢气小分子与被对二乙烯基苯或 DVPE 以 2,1-方式插入而堵塞的活性中心反应,生成新的 Zr-H 配合物,重新激活反应.聚合物的分子量几乎不受氢气量影响,而随着链转移剂加入量的增加而明显减少,反映了聚合物链主要向对二乙烯基苯或 DVPE 发生链转移反应.比较表中试验 A1 ~ A3 和试验 B1、B2,发现在聚合条件相近情况下,DVPE 作为链转移剂所得聚合物的分子量明显比对二乙烯基苯为链转移剂时所制得的小,这主要是 DVPE 空间位阻比对二乙烯基苯大的缘故.所得聚丙烯具有较高的立构规整性,等规度不小于 70%,如表 1 所示.

Table 1 Comparison of the experiment results in the $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2\text{-Me-4-Ph(Ind)}_2]\text{ZrCl}_2$ catalyzed polymerization of propylene with DVB or DVPE as chain transfer agent^a

Run	Trans. agent (mol/L)	H ₂ (Pa)	Catal. activity ^b	$M_n \times 10^{-4}$	PDI(M_w/M_n)	$T_m (^{\circ}\text{C})$	[mmmm] ^c (%)
Control 1	0	0	13.00	18.8	3.6	158.1	
Control 2	0.035	0	~0				
A1/DVB	0.035	0.03×10^5	3.24	8.77	2.9	146.5	
A2/DVB	0.035	0.08×10^5	4.00	7.64	3.0	146.6	
A3/DVB	0.035	0.12×10^5	7.08	8.76	2.9	148.5	90.2
A4/DVB	0.070	0.12×10^5	4.24	4.80	2.5	141.0	87.7
A5/DVB	0.127	0.12×10^5	2.28	2.74	2.0	134.4	84.9
B1/DVPE	0.025	0.03×10^5	4.48	3.41	1.9	148.8/154.7	
B2/DVPE	0.025	0.08×10^5	5.88	3.16	1.8	148.8/155.0	78.8
B3/DVPE	0.085	0.12×10^5	0.44	1.13	1.8	137.8/144.6	70.1
B4/DVPE	0.085	0.35×10^5	1.00	1.36	1.7	136.8/143.8	

^a Conditions: 50 mL of toluene, propylene (4×10^5 Pa), total pressure (5×10^5 Pa), $[\text{Zr}] = 4.0 \times 10^{-5}$ mol/L, $[\text{MAO}]/[\text{Zr}] = 3000$, temperature = 30°C , time = 15 min; ^b Catalyst activity = 10^6 g of PP/(mol Zr · h); ^c Isotacticity ([mmmm]) was determined by ^{13}C -NMR spectroscopy.

所得的聚合物进行 ^1H -NMR 表征分析(图 1 和图 2),发现聚合物链向 β -H 或 β -CH₃ 链转移所生成的亚乙烯基或乙烯基的链端结构没有检测到,而只有向 DVB 或 DVPE 发生链转移所形成的苯乙烯基结构.

研究还发现,聚合物 ^1H -NMR 谱图的积分显示苯环与苯乙烯基双键的摩尔比大于 1,其中,对二乙烯基苯为链转移剂,所得聚合物中苯环的摩尔含量约为双键的 4 倍;DVPE 为链转移剂时苯环的摩尔含量约为双键的 2 倍,这都预示着链转移剂以一个双键插入增长链后,另一个双键除作为链端结构存在外,还会以某种方式参与共聚^[19].我们用氘气作为标识分子,结合碳谱技术对其聚合机理进行研究.图 3 是在相同聚合条件,分别在氢气和氘气存在下,对二乙烯基苯为链转移剂所得聚丙烯的碳谱图.在碳谱中,与氘原子相

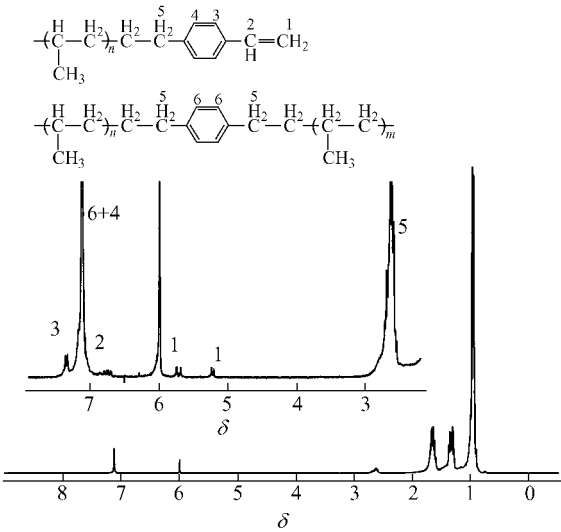


Fig. 1 ^1H -NMR spectra of styryl-capped iPP obtained with DVB as chain transfer agent

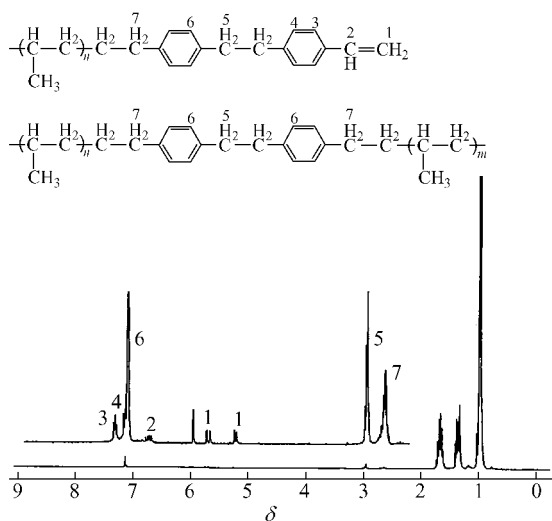


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of styryl-capped iPP obtained with DVPE as chain transfer agent

连的碳原子由于没有完全去偶而产生裂分,从图中明显看出氘代产物中1和5位的碳原子吸收峰被裂分为典型三重峰,反映了这两组不同化学环境的碳原子都与亚甲基结构相连,与图中结构3 (Stru. 3)所示,表明对二乙烯基苯还会以两个双键都加成方式存在聚合物链中.同时还发现共聚物存在两种端基结构,即苯乙烯基团和由 Zr-H 配合物催化丙烯1,2-插入生成的2-甲基戊基(图中 Stru. 1和2),且两者含量相近(苯乙烯基的含量为0.51%,而2-甲基戊基的为0.42%),说明每条聚丙烯链的链端含有一个苯乙烯基团.

我们提出其聚合机理来解释结构3(图3)的形成,见图4.对二乙烯基苯一个双键插入活性中心时,另一双键由于共轭原因,在电子效应上,与金属中心存在一定络合作用,聚丙烯链(III)末端

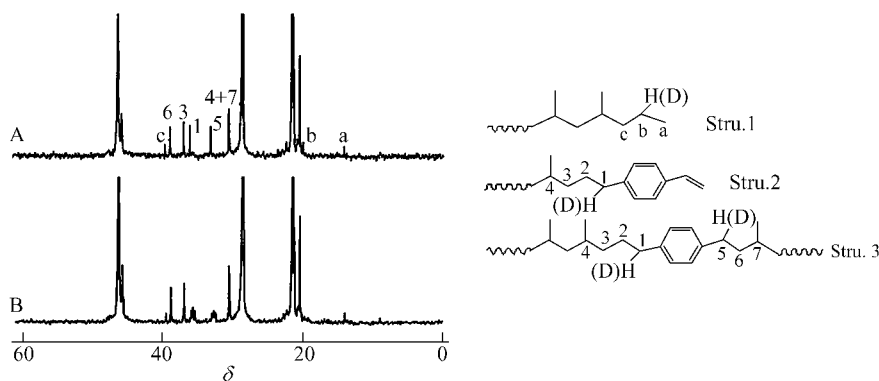


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of styryl-capped iPP obtained (A) with hydrogen and (B) with deuterium

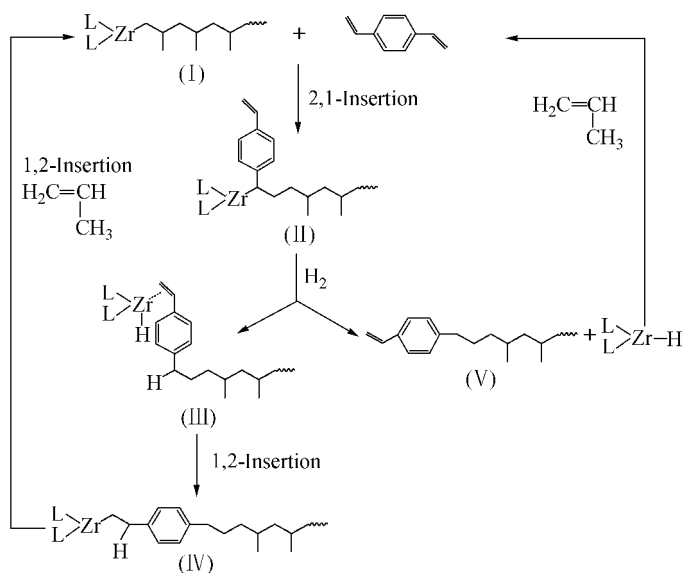


Fig. 4 Schematic catalytic cycle for metallocene-catalyzed synthesis of styryl-capped isotactic polypropylene

的苯乙烯双键原位与 Zr—H 配位, 而由于聚合物链的庞大位阻, 链(Ⅲ)以非正常的 1,2-方式插入 Zr—H 中, 形成活性中心(Ⅳ), 继续催化聚合物链的增长, 同时更多对二乙烯基苯参与共聚; 当聚合物链增长到一定程度, 活性中心周围位阻增加到足以阻止对二乙烯基苯另一双键原位插入 Zr—H 时, 将得到以苯乙烯基团封端的聚丙烯链(Ⅴ). 由此可见, 链转移剂以两个双键都加成方式存在链中的结构(如图 1 和图 2), 是因为其在特定的催化环境下, 产生独特 1,2-插入方式所形成的. 这也很好地解释了为什么 DVPE 为链转移剂时得到聚合物的分子量比 DVB 为链转移剂所制得的小, 因为 DVPE 中两个双键间的位阻大, DVPE 的一个双键插入后, 另一双键由于位阻原因, 不易于原位插入 Zr—H 中, 相应地, 聚合物链较容易因 DVPE 的插入而终止, 得到分子链较短的以苯乙烯基团封端的聚丙烯链.

聚合结果和对产物结构的分析都充分表明, 在 *rac*-Me₂Si(2-Me-4-Ph-Ind)₂ZrCl₂/dMAO 催化体系催化丙烯聚合反应中, 实现可控地向对二乙烯基苯或 1,2-二-(4-乙基苯)乙烷的链转移反应, 制备了一系列不同分子量的苯乙烯基封端的反应性等规聚丙烯. 接下来, 我们利用这些反应性等规聚丙烯构筑了具有不同拓扑结构的聚丙烯高分子, 以丰富聚烯烃种类, 开拓聚烯烃新性能.

2.2 以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物(*s*PS-*g*-*i*PP)的合成

由 1986 年 Ishihara 等报道^[20] 间规聚苯乙烯

的合成以来, 间规聚苯乙烯由于具有高熔点($\geq 255^{\circ}\text{C}$), 化学稳定性好和优异机械性能等特点而引起科研工作者极大兴趣. 我们希望通过配位共聚合反应, 将等规聚丙烯和间规聚苯乙烯这两种性能优良的高分子接在同一分子上, 制备出一种新的主侧链同时具有结晶性的聚合物.

我们用 CpTiCl₃/MAO 催化体系来研究反应性等规聚丙烯和苯乙烯的共聚合, 因为 CpTiCl₃ 不仅具有较高的间规定向能力, 而且由于配体结构开放, 有利于大分子单体与活性中心的配位^[21]. 在 60℃ 下, CpTiCl₃/MAO 催化苯乙烯与反应性等规聚丙烯(分子量为 1.10×10^4) 共聚, 并将所得产物用氯仿抽提, 将未反应的反应性等规聚丙烯从产物中分离出来, 得到纯的接枝共聚物. 图 5(b) 为溶于氯仿部分的接枝共聚物的 ¹H-NMR 谱图, 图中明显看到聚苯乙烯和聚丙烯的特征吸收峰, 且在 $\delta = 5.20 \sim 5.80$ 处没有发现聚丙烯链端的苯乙烯基($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2$)的特征峰. 通过积分和侧链的分子量, 可算出接枝密度, 即每 1000 个苯乙烯单元含有聚丙烯链的个数($n/1000$). 而不溶氯仿部分的产物 ¹H-NMR 如图 6 所示, 是典型的聚丙烯氢谱图, 且含有链端苯乙烯基团, 反映不溶氯仿部分的产物是未反应的反应性等规聚丙烯, 说明了通过氯仿抽提, 能将未反应的反应性等规聚丙烯从产物中分离出来, 得到纯的接枝共聚物.

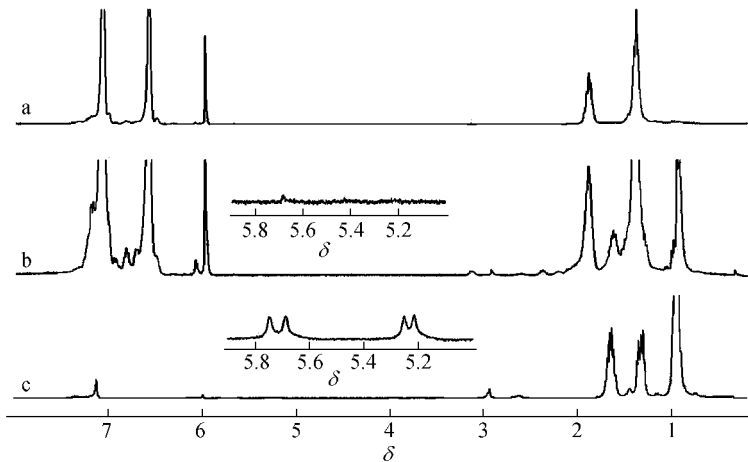


Fig. 5 ¹H-NMR spectra of *s*PS homopolymer (a), the chloroform soluble polymer (*s*PS-*g*-*i*PP graft copolymer) (b) and styryl-capped *i*PP homopolymer (c)

对接枝共聚物进行 DSC 表征(图 7), 发现共

聚物即存在间规聚苯乙烯和等规聚丙烯的熔点,

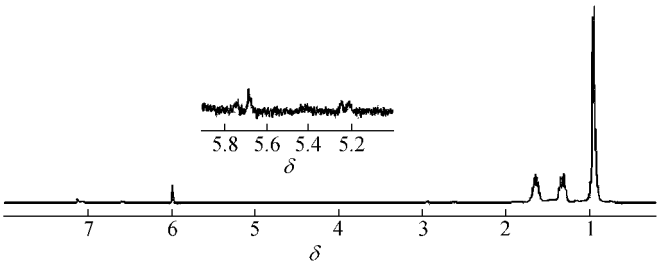


Fig. 6 ^1H -NMR spectrum of the chloroform insoluble polymer (unreacted styryl-capped iPP)

也含有各自的结晶峰. 而由表 2 数据看出, 共聚物中聚苯乙烯和聚丙烯组分的熔点和结晶度都明显比各自均聚物的低, 这主要是由于接枝点的存在, 阻碍聚苯乙烯和聚丙烯链段的运动, 导致它们结晶不完善. 有意思的是, 主链聚苯乙烯的过冷度很大 ($\Delta T \cong 85^\circ\text{C}$) 反映了共聚物在熔融状态时出现独立微相, 造成主链聚苯乙烯的结晶由均相成核

引起, 这种由于微相分离引起均相成核的现象在嵌段共聚物中已被人们广泛研究, 而在接枝共聚物中鲜见报道^[22].

通过改变聚合条件, 包括聚合温度, 苯乙烯浓度, 及反应性聚丙烯的分子量和浓度, 可制备出一系列不同接枝密度和接枝长度的接枝共聚物, 并研究不同组成的共聚物对其热性能及结晶性能的影响, 有关详细工作将发表在其它刊物上.

2.3 星型等规聚丙烯的合成

星型聚合物是一种很有研究和应用价值的聚合物材料, 结构明确的星型聚合物为支化聚合物的结构与性质之间关系的理解提供很好的研究模型, 且本身具有紧密结构、球形和大表面积等特点, 使其在各种状态 (固态、熔融态及溶液里) 下都呈现独特性质和行为^[23]. 但由于星型聚合物在合成上存在很大困难, 尤其是星型聚烯烃的合成, 直至目前为止, 星型聚烯烃的研究仅局限于星型聚丁二烯、星型聚异戊二烯和它们的氢化物以及星型乙丙共聚物^[24,25].

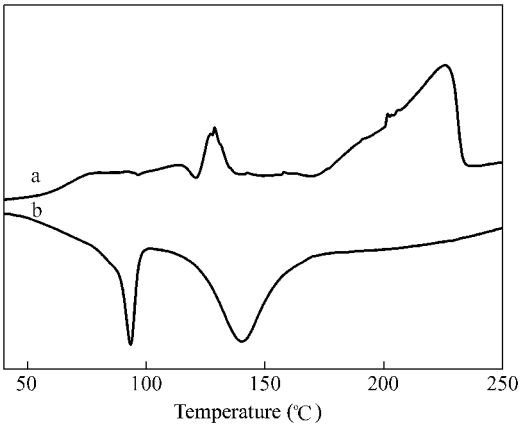


Fig. 7 DSC curves of sPS-*g*-iPP graft copolymer
a) The second heating scans; b) The first cooling scans 20 K/min

Table 2 DSC Derived thermal data of homopolymers and graft copolymer^a

Run	sPS homopolymer or sPS main chain						iPP homopolymer or iPP side chain				
	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$X_c(\%)$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$X_c(\%)$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$
sPS	258.3	28.6	53.8	94.0	222.9	35.4					
sPS- <i>g</i> -iPP	225.8	17.1	32.1	66.0	140.4	85.4	128.5	17.0	8.1	93.3	35.2
iPP							144.8/150.7	88.1	42.2	115.1	—

^a Graft copolymer; the molecular weight of iPP side chain = 1.10×10^4 (calculated by ^1H -NMR); the weight content of iPP side chain = 10.6%; the graft density ($n/1000$) = 1.11

在这里, 我们用先臂后核的方法, 结合高效的点击反应 (click chemistry) 合成出星型等规聚丙烯. 利用上述制得的反应性等规聚丙烯, 选择性地在链端苯乙烯基团上进行氯化反应后, 再与叠氮钠发生取代反应, 定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端, 然后与多炔基偶合剂进行点击反应, 合成星型等规聚丙烯. 图 8 为三臂的星型等规聚丙烯的合成路线图.

烯的合成路线图.

反应性等规聚丙烯 (分子量为 1.60×10^4) 的端基苯乙烯基的氯化反应通过与氯化氢发生加成反应来实现, 这是个很经典的反应. 选择对聚合物有很好溶胀效果的 1,1,2,2-四氯乙烷作溶剂, 持续通入由盐酸滴入浓硫酸产生的氯化氢气体于反应体系中, 8 h 后苯乙烯基被定量转化为苄基

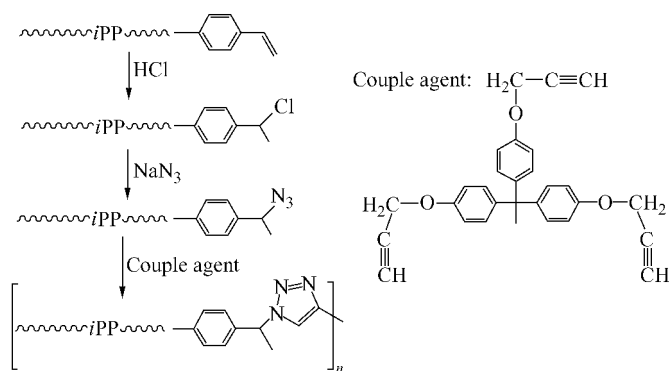
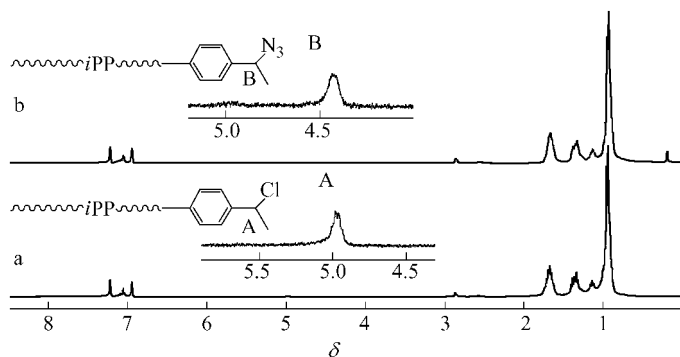


Fig. 8 The reaction route for the synthesis of star isopolypropylene

氯,如图9(a)所示,在 $\delta = 5.20 \sim 5.80$ 处苯乙烯基的特征峰完全消失,而在 $\delta = 4.99$ 处出现与苜基氯($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHCl}-\text{CH}_3$)对应的吸收峰.而由叠氮钠将聚合物上的卤原子(包括氯和溴原子)取代为叠氮基团,是近年来点击化学用于构建具有拓扑结构的高分子时最常用的一个取代反应^[26].

图9(b)是叠氮基封端的等规聚丙烯的¹H-NMR谱图,与叠氮基($-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHN}_3-\text{CH}_3$)相对应的特征峰出现在 $\delta = 4.42$ 处,而苜基氯的特征峰($\delta = 4.99$)消失.由此可见,我们利用反应性很高的苜乙炔基,通过氯化取代反应,方便而有效地将叠氮基团引入到等规聚丙烯链端.

Fig. 9 ¹H-NMR spectra of iPP-t-Cl polymer (a) and iPP-t-N₃ polymer (b)

以二甲苯作溶剂,在CuBr/PMDETA催化下,将上述得到的叠氮基封端的等规聚丙烯,与1,1,1-三(4-炔丙氧基苯基)乙烷偶合剂进行点击反应,并用氢谱核磁研究该反应效率,图10为不同反应时间下反应产物的¹H-NMR谱图,叠氮基团的转化率通过未反应的叠氮基摩尔含量与新生成的1,2,3-三唑摩尔含量计算得到,发现仅反应20 min,新生成的1,2,3-三唑基团相对应的特征峰在 $\delta = 5.17, 5.64$ 处就明显出现;反应1 h,叠氮基团的转化率已达83%;反应5 h后,与叠氮基团对应的吸收峰($\delta = 4.42$)没有检测到,而只有与1,2,3-三唑基团相对应的特征峰($\delta = 5.17, 5.64$),反映了由一价铜离子催化叠氮与炔基的环加成反应高效且选择性高,体现出点击反应本身特点,同时,也初步表明了三臂星型等规聚丙烯的合成,因为投料时严格控制聚丙烯的叠氮基摩尔量与偶合

剂中炔基摩尔量之比为1:1.

由以上¹H-NMR结果来看,将叠氮基引入到聚丙烯链端,再与多炔基偶合剂进行点击反应,是合成结构明确的星型聚丙烯可行且有效的方法,但仍需结合更多测试手段进一步验证,对所得的星型等规聚丙烯的性能(如流变性能和溶液性质等)值得深入研究,我们正在开展这些工作.

3 结论

在 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化体系所催化的丙烯聚合反应中,实现了聚丙烯链选择性地向对双苯乙烯单体的链转移反应,制备出具有高等规度和分子量可调的苜乙炔基封端的反应性等规聚丙烯,并对其聚合机理进行研究,证明了链转移剂以两个双键都加成方式存在链中的结构,是因为其在特定的催化环境下,产生独特

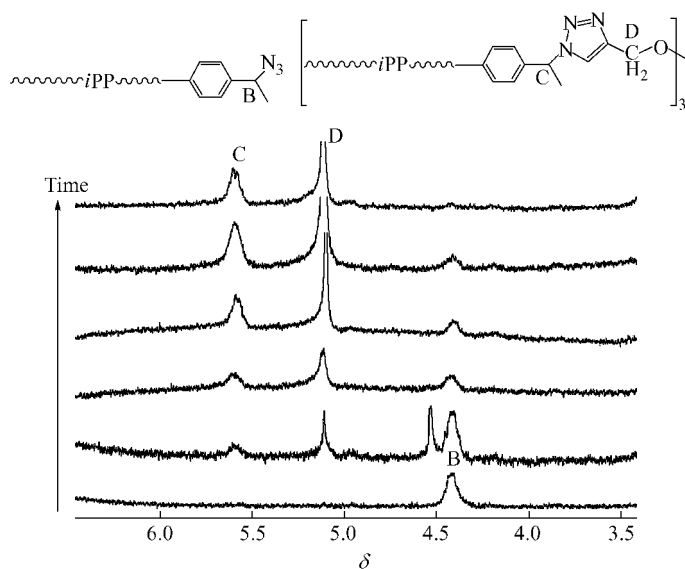


Fig. 10 ^1H -NMR spectra of the click reaction products at different reaction times (0 min, 20 min, 40 min, 1 h, 2 h, 5 h)

1,2-插入方式所形成的. 以这种反应性聚丙烯为结构单元, 构筑了两种拓扑结构(接枝和星型)的聚丙烯共聚物, 一是在 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化下, 与苯乙烯小分子进行配位聚合, 合成以间规聚苯乙烯为主链、等规聚丙烯为侧链的接枝共聚物, 发现共聚物同时含有聚苯乙烯和聚丙烯的熔点和结晶

峰, 且存在由于微相分离引起主链聚苯乙烯均相成核, 而造成过冷度很大的现象; 二是选择性地在苯乙烯基上进行氯化取代反应, 定量地将叠氮基团引入等规聚丙烯链端, 再与多炔基偶合剂进行点击反应, 合成星型等规聚丙烯, 由 ^1H -NMR 结果来看这种合成方法是可行且有效的.

REFERENCES

- Chung T C. Prog Polym Sci, 2002, 27: 39 ~ 85
- Dong J Y, Hu Y L. Coord Chem Rev, 2006, 250: 47 ~ 65
- Tsai J C, Kuo J C, Ho R M, Chung T M. Macromolecules, 2006, 39: 7520 ~ 7526
- Godoy Lopez R, D'Agosto F, Boisson C. Prog Polym Sci, 2007, 32: 419 ~ 454
- Yanjarappa M J, Sivaram S. Prog Polym Sci, 2002, 27: 1347 ~ 1398
- Ye Z, Zhu S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 1152 ~ 1159
- Chung T C, Dong J Y. J Am Chem Soc, 2001, 123: 4871 ~ 4876
- Dong J Y, Wang Z M, Hong H, Chung T C. Macromolecules, 2002, 35: 9352 ~ 9359
- Kawahara N, Kojoh S I, Matsuo S, Kaneko H, Matsugi T, Toda Y, Mizuno A, Kashiwa N. Polymer, 2004, 45: 2883 ~ 2888
- Weng W, Markel E J, Dekmezian A H. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 1103 ~ 1107
- Cherian A E, Lobkovsky E B, Coates G W. Macromolecules, 2005, 38: 6259 ~ 6268
- Carvill A, Trito I, Locatelli P, Sacchi M C. Macromolecules, 1997, 30: 7056 ~ 7062
- Chung T C, Dong J Y. Macromolecules, 2002, 35: 2868 ~ 2870
- Cao Chengang (曹晨刚). Synthesis of Reactive Polyolefins and Their Application in Synthesis of Well-Defined Functional Polyolefins (新型反应性聚烯烃的设计及其在聚烯烃功能化中的应用). Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences (中国科学院研究生院博士学位论文), 2006
- Spaleck W, Kueber F, Winter A, Rohrmann J, Bachmann B, Antberg M, Dolle V, Paulus E F. Organometallics, 1994, 13: 954 ~ 963.
- Cardoso A M, Clark R J H, Moorhouse S. J Chem Soc Dalton Trans, 1980, 7: 1156 ~ 1160
- Francisco G C F, Joaquin I G, Fernando H M, Francisco P B, Jose A C A, Eduardo S V, Francisco S G. Org Lett, 2000, 2: 2499 ~ 2502
- Fan Guoqion (范国强). Controlled Chain Transfer Reaction in Olefin Coordination Polymerization and Its Application in Functionalized Polyolefins (烯烃配位聚合可控链转移反应研究及其在聚烯烃功能化中的应用). Doctoral Dissertation of Chinese Academy of Sciences (中国科学院研究生院博士学位论文), 2006

- 19 Cao C G, Dong J Y, Chung T C. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26: 1936 ~ 1941
- 20 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 21 Senoo K, Endo K. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1244 ~ 1247
- 22 Albuerne J, Marquez L, Muller A J. *Macromolecules*, 2003, 36: 1633 ~ 1644
- 23 Hadjichristidis N, Iatrou H, Pitsikalis M, Mays J. *Prog Polym Sci*, 2006, 31: 1068 ~ 1132
- 24 Rose J M, Mourey T H, Slater L A, Keresztes I, Fetters L J, Coates G W. *Macromolecules*, 2008, 41: 559 ~ 567
- 25 Wood-Adams P M, Dealy J M, deGroot A W, Redwine O D. *Macromolecules*, 2000, 33: 7489 ~ 7499
- 26 Golas P L, Tsarevsky N V, Sumerlin B S, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 2006, 39: 6451 ~ 6457

SYNTHESIS OF STYRYL-CAPPED ISOTACTIC POLYPROPYLENES AND THEIR APPLICATION IN SYNTHESIS OF POLYPROPYLENES WITH TOPOLOGICAL STRUCTURE

HUANG Huahua, DONG Jinyong

(Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract This paper demonstrates the successful synthesis of reactive isotactic polypropylene terminated with styryl groups. The styryl group was introduced into the *i*PP chain end via chain transfer reaction to 1,4-divinylbenzene or 1,2-bis(4-vinylphenyl) ethane, during metallocene-catalyzed propylene polymerization by *rac*-Me₂Si[2-Me-4-Ph(Ind)]₂ZrCl₂/MAO complex in the presence of hydrogen. Although hydrogen does not influence the polymer molecular weight, it greatly affects the catalyst activity. The *i*PP molecular weight is strongly dependent on the concentration of chain transfer agent. The isotacticity (mmmm) of *i*PP macromonomers is quite high (≥ 70%). The polymerization mechanism was also studied by using deuterium as labelled molecule of hydrogen in combination with ¹³C-NMR technique, and it is clear that the existent double enchainment of chain transfer agent is because the styryl-capped polymer chain would spontaneously insert into Zr—H species with the unique 1,2-manner. The reactive *i*PP obtained was used as building block, and two kinds of topological structural polymers were synthesized. Styryl-capped *i*PP was copolymerized with styrene using CpTiCl₃/MAO complex to produce *s*PS-*g*-*i*PP copolymer. Crude copolymer was subjected to extraction with chloroform which resulted in pure graft copolymer free of styryl-capped *i*PP. DSC results show that *T*_m, *X*_c, and *T*_c of *s*PS main chains and *i*PP side chains are all lower than those of the *s*PS and *i*PP homopolymers, separately. The appearance of extremely large supercoolings in *s*PS main chains is attributed to crystallization starting from homogeneous nuclei in isolated microdomains of graft copolymers which are generated by phase segregation. In addition, the terminal styryl groups of *i*PP were effectively transformed to azido groups through chlorination and substitutional reaction, and azido-capped *i*PP was obtained. Then, the click reaction between azido-capped *i*PP and trialkyne-containing couple agent was conducted in the presence of CuBr/PMDETA. ¹H-NMR results indicated that the click reaction was fast and highly efficient, and star isopolypropylene was synthesized.

Keywords Olefin coordination polymerization, Chain transfer reaction, Reactive isopolypropylene, Graft copolymer, Star isopolypropylene