

·研究简报·

阴离子聚合制备聚乙烯-*g*-聚氧化乙烯接枝共聚物*

吕英莹¹ 陈商涛^{1,2} 胡友良^{1**} Chung T.C.(Mike)³

(¹ 中国科学院化学研究所分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 中国石油天然气集团公司催化重点实验室

北京研究室 北京 100080) (² 中国科学院研究生院 北京 100039)

(³ Department of Material Science and Engineering, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, 16802 USA)

关键词 聚乙烯, 聚氧化乙烯, 接枝共聚物

聚烯烃(聚乙烯, 聚丙烯等)的化学改性一直是科学研究和实际生产的一个热点, 改性过的聚烯烃可以广泛应用到高分子共混物和复合材料中. 在众多聚烯烃中, 聚乙烯产量最大, 但因其惰性也最难于化学改性. 我们采取的改性方法是在聚合物中引入反应性基团, 可以在温和条件下进行有选择的而且高效的化学改性. 由于两亲性共聚物可用作乳液聚合和悬浮聚合中的表面活性剂及稳定剂, 塑料的表面改良剂和聚合物的共混相容剂等^[1,2], 因此人们对该共聚物的研究越来越多. 过去, 多数两亲性共聚物的研究局限于聚苯乙烯(PS)和聚氧化乙烯(PEO)接枝共聚物或嵌段共聚物的制备, 主要的合成方法有: PEO大分子单体和苯乙烯自由基悬浮共聚合; 氧化乙烯阴离子聚合接枝到PS主链上; 通过 Decker-Forster 反应将 PEO 接枝到 PS 主链上等等^[3-6]. 对于含 PEO 以及其它聚烯烃的两亲性接枝共聚物的研究鲜有报道, 且所制备的嵌段共聚物分子量比较低^[7,8].

本文的特点是首先合成含有反应性基团对甲基苯乙烯的烯烃共聚物, 其中对甲基苯乙烯对位的甲基基团可以有效地转化成所需功能基团, 比如羟基, 羧基, 卤化物, 硅化物以及聚合物侧链. 我们用阴离子接枝聚合法制备了聚乙烯/聚氧化乙烯两亲性接枝共聚物, 并将羟基基团转化成醇钾基, 进而引发氧化乙烯在侧链上进行活性阴离子聚合, 制备聚乙烯/聚氧化乙烯 PE-*g*-PEO 两亲性接枝共聚物. 这种方法副反应少, 而且聚乙烯和聚氧化乙烯由化学键联接, 所制备的两亲性接枝共聚物耐高温耐化学腐蚀, 可以作为表面活性剂广

泛地应用于各类聚合物共混物、复合材料和溶液体系中.

1 仪器与试剂

核磁氢谱¹H-NMR 由 Bruker DPX-300 MHz 核磁共振谱仪测量, 120℃, 以 1,1,2,2-氘代四氯化乙烷为溶剂. 分子量以及分子量分布由 GPC(凝胶液相色谱仪 Water150C)测量, 配有折光指数检测器和一套尺寸为 10⁶, 10⁵, 10⁴, 10³ 的 μ -SyrageIHT 系列色谱柱, 140℃以 1,2,4-三氯苯为溶剂和流动相, 流速 0.7 mL/min, 以宽分布的聚乙烯为标准样品. DSC 由 Perkin-Elmer DSC-7 仪测量, 取第二次升温曲线(25~180℃), 升温速度 20 K/min.

所有的无水无氧操作均在氩气保护的手套箱(MO-40-1)中进行. $[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu})]\text{TiCl}_2$ 根据文献[9]制备; 高纯乙烯气体(MG 产品)和甲基铝氧烷(MAO)(Aldrich 产品), 无水环己烷, 钾, 蔡, 三甲基氯硅烷, 乙醚, *N'*, *N'*, *N'*, *N'*-四甲基乙烯基二胺(TMEDA), 2-丁基锂购于 Aldrich 公司直接使用; 对甲基苯乙烯, 四氢呋喃用氢化钙干燥后蒸馏使用; 甲苯通氩气除氧后在钠金属中回流干燥 48 h 后蒸馏出使用; 氧化乙烯 0℃下在氢化钙中干燥 4 h 后冷凝加入不锈钢高压反应器中. 聚乙烯-对甲基苯乙烯(PE-*p*MS)共聚物依据文献[10]制备.

2 聚乙烯-对甲基苯乙烯(PE-*p*MS)共聚物的制备

在 450 mL 不锈钢反应器中依次加入对甲基苯乙烯共聚单体、甲苯溶剂和甲基铝氧烷溶液(MAO, 30wt%), 由手套箱取出后 30℃下通入 3.1

* 2002-10-18 收稿, 2002-12-02 修稿; ** 通讯联系人

$\times 10^5$ Pa 压力的乙烯气体直至饱和,然后加入催化剂 $[C_3Me_4(SiMe_2N^iBu)]TiCl_2$ 甲苯溶液引发聚合.在聚合过程中通入乙烯气体保持 3.1×10^5 Pa 的压力,60 min 后加入 100 mL 酸化甲醇溶液终止聚合,所得聚合物用甲醇清洗,过滤,真空烘干直至恒重.

3 PE-*p*MS 的锂化反应和硅化反应^[11]

在 250 mL 圆底烧瓶中加入磁子,2.0 g 聚乙烯-对甲基苯乙烯 (PE-*p*MS) 共聚物 (含 1.0 mol% 对甲基苯乙烯 *p*MS, $M_n = 1.08 \times 10^5$ g/mol),抽排 3 次,在氩气保护下注入 30 mL 无水环己烷,8.0 mL (1.3 mol/L) 的 2-丁基锂/环己烷溶液,1.6 mL TMEDA.70℃ 搅拌 5 h 后冷却至室温.一部分 (约 0.2 g) 产物放入手套箱内用无水环己烷冲洗过滤直至无色,分散在 20 mL 四氢呋喃中加入 0.2 mL 三甲基氯硅烷,50℃ 搅拌,氩气保护下反应过夜,产物提纯干燥后用 ¹H-NMR 测量锂化反应效率.剩下的大部份锂化产物通入氧化乙烯气体直至溶液褪色,用甲醇终止反应并沉淀,用甲醇,四氢呋喃,水反复冲洗聚合产物,真空烘箱中干燥直至恒重.得到含羟基的聚乙烯-对甲基苯乙烯 (PE-*p*MS) 共聚物.

4 接枝聚合反应

2.0 g 含羟基的聚乙烯-对甲基苯乙烯共聚物,在 30 mL 四氢呋喃中 60℃ 搅拌 5 h 充分溶胀后,加入 2.0 mL (1.0 mmol/L) 茚化钾/四氢呋喃溶液,60℃ 搅拌 8 h,氩气保护下过滤,用干燥的四氢呋喃反复冲洗过滤,最后一次滤液保留用来聚合氧化乙烯,测试聚合物阴离子引发剂中是否含有残留的茚化钾.在手套箱中将过滤后的聚合物和 30 mL 四氢呋喃转移到高压不锈钢反应器中,密封后取出.4.0 mL 氧化乙烯冷凝到含 0.5 g 氯化钙的烧瓶中,0℃ 搅拌干燥 4 h 后,冷凝到含聚合

物溶液的高压不锈钢反应器中,80℃ 聚合 48 h,所得聚合物用乙醚终止,沉淀并冲洗数次.干燥后的粗产物在索氏抽提器中用丙酮抽提 48 h,除去氧化乙烯均聚物,可溶部分 (聚氧化乙烯) 含量极少可以忽略,不溶部分是聚乙烯/聚氧化乙烯 PE-*g*-PEO 两亲性接枝共聚物.聚乙烯在室温下不溶于有机溶剂,因此可以有效地除去过量的锂化试剂,茚化钾以及各类反应副产物,剩下的纯的含醇钾基聚乙烯-对甲基苯乙烯聚合物作为大分子引发剂,引发氧化乙烯聚合只会生成极少量的氧化乙烯均聚物.

5 讨论

本文主要论述由聚乙烯-对甲基苯乙烯 (PE-*p*MS) 共聚物为原料制备分子量和结构可控的聚乙烯/聚氧化乙烯 PE-*g*-PEO 两亲性接枝共聚物.制备过程包括烷基金属化以及活性阴离子接枝聚合 (见图 1 所示).2-丁基锂选择性地与聚乙烯-对甲基苯乙烯 (PE-*p*MS) 共聚物上的对甲基基团反应,生成的苯基阴离子很容易转化成羟基,与茚化钾进一步反应生成醇钾基离子对,引发氧化乙烯活性阴离子聚合.多数情况下,非均相反应状况不会影响锂化反应,因为对甲基苯乙烯存在于无定型相中,易与丁基锂反应.GPC 和 DSC 检测结果表明锂化前后共聚物的分子量,熔点和结晶度都没有变化,说明锂化反应是发生在对甲基苯乙烯基团上.因是活性聚合,假设每一个钾氧基引发聚合得到一个聚氧化乙烯侧链,每一个侧链分子量一致,可以根据下述公式计算接枝密度 (聚乙烯主链上每 1000 个碳上的接枝数目,在此等于苯基阴离子的数目) 和接枝长度 (侧链聚氧化乙烯的平均分子量).

表 1 列出了不同环氧乙烷用量对接枝共聚合的影响.

Table 1 Effect of ethylene oxide monomer concentration on the polymerization^a

Run	EO (ml)	Yield (g)	PEO incorp orated in PE- <i>g</i> -PEO ^b (mol%)	M_n of PE- <i>g</i> -PEO ^b ($\times 10^{-5}$ g/mol)	Graft length ^c ($\times 10^{-4}$ g/mol)
1	1.0	2.85	21.8	1.54	1.42
2	2.0	3.70	35.8	1.99	2.80
3	3.0	4.58	45.7	2.43	4.15
4	4.0	5.41	52.8	2.92	5.66
5	5.0	6.33	58.7	3.41	7.17

^a 2.0 g PE-*p*MS-*g*-OK ($M_n = 1.08 \times 10^5$ g/mol, $M_w/M_n = 2.4$); 30 mL THF as solvent; Polymerization temp = 80℃; Polymerization time = 48 h; Graft density = 3.25 (calculated by Eq. 1)

^b Determined by ¹H-NMR

^c Calculated by Eq. 2

$$\text{接枝密度} = (\text{共聚物中对甲基苯乙烯的摩尔含量 mol\%}) \times (\text{锂化反应效率\%}) \times 10/2 \quad (1)$$

$$\text{接枝长度 (g/mol)} = [(\text{接枝共聚物的重量}) - (\text{起始聚乙烯} - \text{对甲基苯乙烯的重量})] / \text{苯基阴离子的摩尔数} \quad (2)$$

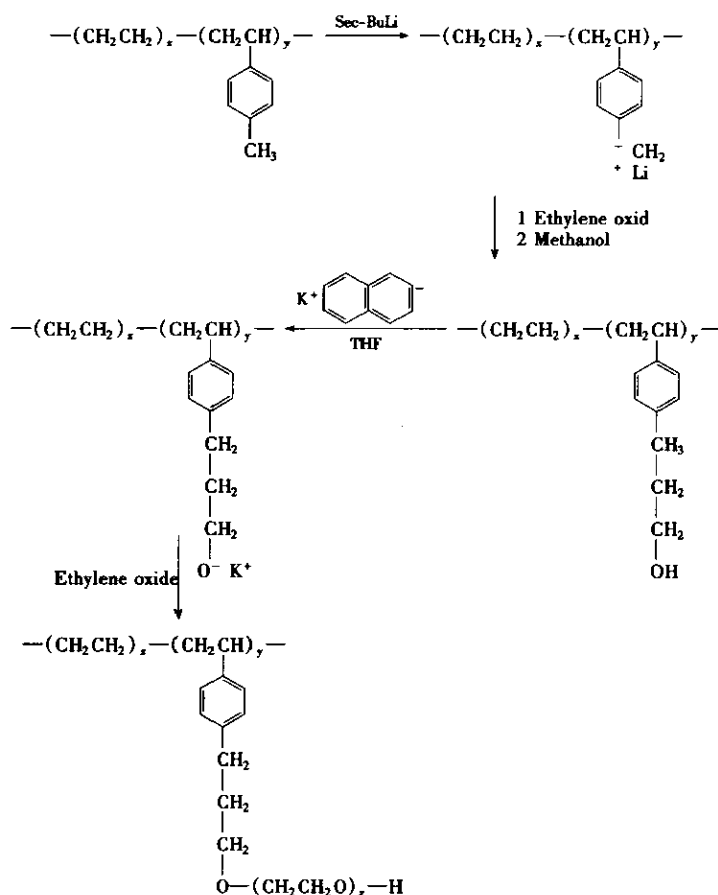


Fig. 1 Scheme of anionic ring-opening graft-from polymerization of ethylene oxide

总体上来讲,48 h 内单体转化率接近 100%, 侧链的聚氧化乙烯的分子量与氧化乙烯单体的用量成正比.因是活性阴离子聚合,也可以通过控制

聚合时间来调节聚合物的分子量以及接枝共聚物的结构组成.

Table 2 Effect of polymerization time on the graft-from polymerization of ethylene oxide^a

Run	Polym time (h)	Yield (g)	PEO incorp in PE- <i>g</i> -PEO ^b (mol%)	<i>M_n</i> of PE- <i>g</i> -PEO ^b (× 10 ⁻⁵ g/mol)	Graft length ^c (× 10 ⁻⁴ g/mol)
6	1	2.12	3.6	1.09	0.31
7	10	2.90	22.2	1.56	1.48
8	24	4.10	40.0	2.21	3.48
5	48	6.33	58.7	3.41	7.17

^a 2.0 g PE-*p*MS-*g*-OK (*M_n* = 1.08 × 10⁵ g/mol, *M_w*/*M_n* = 2.4); 30 mL THF as solvent; Polymerization temp. = 80°C; Ethylene oxide monomer = 5.0 mL; Graft density = 3.25(calculated by Eq. 1)

^b Determined by ¹H-NMR

^c Calculated by Eq. 2

在表 1,2 的系列比较反应中,侧链的聚氧化乙烯的分子量与氧化乙烯单体的用量以及聚合反应的时间成正比.因此可以通过控制单体用量和聚合时间来调控接枝共聚物的结构组成和分子量.

图 2 所示为含羟基的聚乙烯-对甲基苯乙烯

(PE-*p*MS-CH₂CH₂OH)共聚物(a)和聚乙烯/聚氧化乙烯(含聚氧化乙烯 21.8mol%)PE-*g*-PEO 两亲性接枝共聚物(b)的核磁氢谱.

峰的归属如下: δ = 1.47 为聚乙烯的—CH₂—, δ = 2.35 和 δ = 7.0 ~ 7.1 是对甲基苯乙烯的对位甲基—CH₃ 和苯环—C₆H₄—;在聚乙烯-

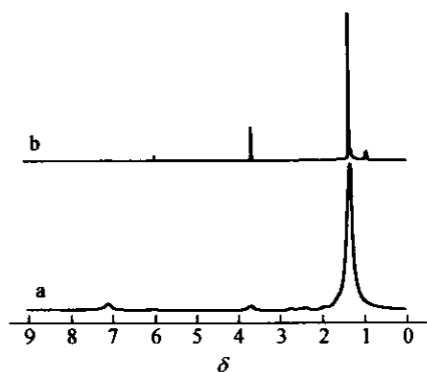


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ of PE-*p*MS-*t*-CH₂CH₂OH (a) and PE-*g*-PEO (21.8 mol% PEO) (b)

对甲基苯乙烯共聚物的三个吸收峰以外的 $\delta = 3.6 \sim 3.7$ 之间的峰为聚氧化乙烯的—CH₂CH₂O—, 根据 $\delta = 1.47$ 和 $\delta = 3.6 \sim 3.7$ 的峰积分比可以计算出接枝共聚物中聚氧化乙烯的含量. 由此计算出的聚氧化乙烯含量与由阴离子活性聚合前后的聚合物重量差计算而得的结果一致.

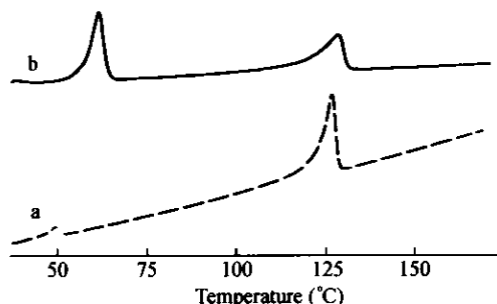


Fig. 3 DSC spectra of graft copolymers PEO concentration a) 3.6 mol%; b) 58.7 mol%

图3比较了相同接枝密度, 不同接枝长度的聚乙烯/聚氧化乙烯共聚物的DSC曲线. 每一条曲线有两个相转变, 较低温度的熔融峰是聚氧化乙烯 PEO 的, 峰面积随着分子量的增大而增加, 聚氧化乙烯的熔点随侧链长度的改变而变化; 较高温度的熔融峰是聚乙烯 PE 的, 相对来说比较稳定. 聚乙烯的热焓随着侧链长度的增加而降低, 是稀释效应所致, 当热焓通过接枝共聚物中聚乙烯的含量矫正后, 热焓的差值很小. 这表明了聚乙烯和聚氧化乙烯之间有很好的相分离, 侧链聚氧化乙烯的结晶并不影响聚乙烯的结晶.

通过和其他材料共混相容来扩大聚烯烃的应用范围是比较常用的工业方法之一. 添加功能聚

烯烃嵌段或接枝共聚物作为表面活性剂, 使共混材料形成均一的微相形态, 增强聚合物的相容性和界面相互作用, 可以实现增强聚合物共混物相容性的目的. 图4比较了以 PE-*g*-PEO 接枝共聚物 (含聚氧化乙烯 52.8 mol%) 为增容剂的聚乙烯 (PE) 和聚碳酸酯 (PC) 共混物的相容性扫描电镜结果. 可以看出, 1.0 wt% (质量分数) 的共混增容剂起到了相当的增容作用, 聚合物之间的相分离尺寸减小了很多, 由原来的宏观不相容体系提高到相容性很好的微相分离体系, 大大增加了两相之间的相互作用, 提高了共混物两相的相容性.

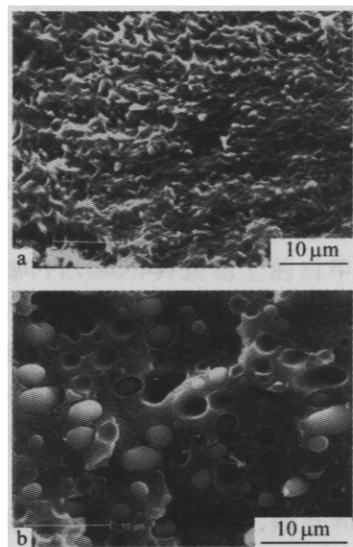


Fig. 4 SEM image of PE/PC blends

a) 1.0 wt% PE-*g*-PEO as compatibilizer, PE/PE-*g*-PEO/PC = 75/1.0/25 (weight ratio); b) PE/PC = 75/25

综上所述, 通过聚乙烯-对甲基苯乙烯 (PE-*p*MS) 中对位甲基的锂化反应, 可在聚乙烯共聚物中的对甲基苯乙烯单元的甲基侧基上引入功能基团, 引发氧化乙烯进行活性阴离子聚合, 制备分子结构可控的聚乙烯/聚氧化乙烯 (PE-*g*-PEO) 两亲性接枝共聚物. 阴离子接枝聚合方法能够很有效地控制共聚产物的组成和微观结构, 包括接枝密度和接枝长度. 稳定的阴离子引发中心引发氧化乙烯单体开环聚合时具有活性聚合的特点, 侧链聚氧化乙烯的分子量与氧化乙烯单体浓度和聚合时间成正比. 生成的两亲性接枝共聚物聚乙烯/聚氧化乙烯分子组成范围宽, 不含氧化乙烯均聚物, 并且具有很好的热稳定性和耐化学腐蚀性, 能够作为聚合物相容剂而广泛地应用于各类高分子共混物和复合材料中.

REFERENCES

- 1 Oun A M. *Polym Int*, 1992, 29: 313 ~ 318
- 2 Xie H Q, Liu J, Xie D. *Eur Polym J*, 1989, 11: 1119 ~ 1123
- 3 Capek I, Riza M, Akashi M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 3131 ~ 3139
- 4 Zhu J, Eisenberg A, Lennox R B. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 5583 ~ 5588
- 5 Quirk R P, Kim J, Kausch C, Chun M. *Polym J*, 1996, 39: 3 ~ 10
- 6 Wang Y B, Du Q G, Huang J L. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 247 ~ 250
- 7 Zhang P, Moore J S. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 207 ~ 219
- 8 Bergbreiter D E, Srinivas B. *Macromolecules*, 1992, 25: 636 ~ 643
- 9 Stevens J C, Timmers F J, Wilson D R, Schmidt G F, Nickias P N, Rosen R K, Knight G W, Lai S. (Dow Chemical Co. U.S.A.), *Eur patent, Appl. EP* 416 815-A2. 1991-08-13
- 10 Lu H L, Chung T C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 4176 ~ 4183
- 11 Chung T C, Lu H L. *J of Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 575 ~ 579

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMER PE-*g*-PEO BY A NEW ANIONIC GRAFT-FROM POLYMERIZATION

LÜ Yingying¹, CHEN Shangtao^{1,2}, HU Youliang¹, CHUNG T.C. (Mike)³

⁽¹⁾ *State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing Laboratory of Catalysis, Key Laboratory of Catalysis, Chinese National Petroleum Corporation, Beijing 100080*

⁽²⁾ *Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039*

⁽³⁾ *Department of Material Science and Engineering, College of Earth and Mineral Science, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, U.S.A.)*

Abstract A new route for synthesis of amphiphilic graft copolymer PE-*g*-PEO containing hydrophobic polyethylene as the backbone and hydrophilic poly(ethylene oxide) as the side chain has been discussed in this paper. The structure of the copolymer (such as graft density and graft length), the molecular weights of both polyethylene and poly(ethylene oxide) side chain, as well as the molecular weight distribution of the copolymer can be designed and controlled easily by this route. The molecular weight of poly(ethylene oxide) side chain is proportional to the polymerization reaction time and the ethylene oxide monomer concentration, which indicates the "living" characterization of the anionic polymerization of ethylene oxide. The graft copolymers PE-*g*-PEO synthesized have been characterized by ¹H-NMR and DSC tests. And the SEM result shows that after adding the amphiphilic graft copolymer PE-*g*-PEO as the compatibilizer for the PE/PC polymeric blend, the compatibility of the blend improved greatly. Therefore, this kind of amphiphilic graft copolymers can be used as the efficient surfactant for the polyolefin blend and composite materials.

Key words Polyethylene, Poly(ethylene oxide), Graft copolymer