

单茂钛催化剂用于苯乙烯-乙烯嵌段共聚物的合成与表征*

王正辉

林尚安

(广州师范学院化学系 广州 510400) (中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 乙烯(E)与苯乙烯(S)的嵌段共聚用自制的两种催化剂——茂基三咪唑甲氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]$ 和茂基三苄氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]$ 进行了研究. 考察了促进剂三甲基铝(TMA)及乙烯的预聚合时间对聚合结果的影响, 发现不同的催化体系有不同的[TMA]最佳值以及随着乙烯预聚合时间的延长总的催化效率降低. 对嵌段共聚产物用丁酮、四氢咪唑和氯仿连续萃取分离, 得到四氢咪唑中的可溶级分即嵌段共聚物 PE-b-sPS, 它占总嵌段共聚物的40wt%~60wt%. 对嵌段共聚物用DSC、WAXD、FTIR和 ^{13}C -NMR等方法进行了表征.

关键词 嵌段共聚, PE-b-sPS, 表征

间规聚苯乙烯(sPS)是一种具有高结晶性、高熔点($\sim 270^\circ\text{C}$)、低密度、耐化学腐蚀的烯烃聚合物^[1]. 如能提高其韧性, 可使它的加工应用得到进一步扩大. 嵌段共聚是改善聚合物性能的有效手段, 林尚安^[2]等实现了苯乙烯与丙烯的嵌段共聚. 其目的是在聚苯乙烯分子链上引入较柔性的链段, 从而改善其韧性和加工性能. 本文用新型含芳香环配体的茂钛催化剂 $[\text{CpTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]$ 和含氧芳杂环的茂钛催化剂 $[\text{CpTi}(\text{OCH}_2-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3]$ 进行聚乙烯-b-间规聚苯乙烯嵌段共聚物的合成研究, 并对两种催化剂作比较, 发现前者的催化效率比后者高, 通过顺序加料的聚合方式得到的嵌段共聚产物, 再经萃取分离, 得到嵌段共聚物 PE-b-sPS, 并对嵌段共聚物用DSC、WAXD、FTIR和 ^{13}C -NMR等方法进行表征测试.

1 实验部分

1.1 催化剂的合成

茂基三咪唑甲氧基钛(cat-1)和茂基三苄氧基钛(cat-2)两种主催化剂是本实验室合成, 它们是由茂基三氧化钛与咪唑甲醇或苄醇按1:3的摩尔比投料, 在三乙胺存在下, 室温反应24h, 过滤, 再用正己烷萃取得到. 元素分析(%): cat-1($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{TiO}_6$)计算值 C 59.42, H 4.99, 实测值 C 59.84, H 4.64; cat-2($\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{TiO}_3$)计算值 C 71.90, H 6.03, 实测值 C 71.55, H 5.88. 助催化剂 MAO(甲基铝氧烷)参照文献[3]方法合成.

1.2 PE-b-sPS 嵌段共聚物的合成

将250mL干燥洁净的反应瓶置于一定温度的油浴中, 对反应瓶抽真空并用乙烯反复

* 1997-10-30 收稿, 1997-12-30 修稿; 国家自然科学基金资助课题, 广东省自然科学基金资助项目

置换瓶中的空气,再调节瓶中乙烯的压力至某一定值,加入一定量的 MAO 和甲苯后,再注入主催化剂的甲苯溶液,并以此作为聚合的起始时间,保持一定温度和压力,连续通入乙烯,磁力搅拌进行预聚合至一定时间,然后将瓶中的乙烯用氮气置换,同时迅速加入苯乙烯(S)及三甲基铝(TMA)的甲苯溶液,继续聚合至预定时间,用 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应,过滤、洗涤、真空烘干,即得嵌段共聚合产物。

1.3 嵌段共聚合产物的组份连续萃取分离

将 1.2 合成的嵌段共聚合产物用沸丁酮萃取 8h,使无规聚苯乙烯(aPS)溶解掉,接着让未溶部分在沸四氢呋喃(THF)中萃取 4h,可溶部分即为嵌段共聚物 PE-b-sPS. THF 不溶部分再用沸氯仿萃取 6h,可溶级分为 sPS,余留不溶物为聚乙烯(PE)。

1.4 表征测试

用 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪记录共聚物的 DSC 谱,升温速率为 10℃/min;日本理光 D/MAX-3A X-射线衍射仪记录共聚物的 WAXD 谱,室温测定, CuK α 线发射, Ni 滤波,扫描角度范围 5°~50°。

用 Nicolet 205FT-IR 红外光谱仪记录共聚物的红外光谱;日本 JEOL FX-90Q 核磁共振仪记录共聚物的 ^{13}C -NMR 谱,观察频率 22.49MHz,测试温度 100℃,脉冲宽度 3 μs ,重复时间 1.0s, 8K 双精度数据点,样品浓度 25wt%, TMS 作内标,氘代吡啶的氘信号锁场。

2 结果与讨论

2.1 E-S 嵌段共聚合

2.1.1 外加 TMA 对共聚合的影响 实施 E-S 嵌段共聚合,乙烯预聚后,在加入第二单体苯乙烯时外加 TMA 能促进后一段聚合反应,因为乙烯和苯乙烯高效聚合时各自对催化剂活性中心钛的价态要求不同,对乙烯为 III 或 IV 价,对苯乙烯为 III 价^[4],外加 TMA 的目的是使钛价降低为 III 价,以有利于第二单体苯乙烯的聚合. TMA 对聚合的影响见图 1。

从图 1 看出,不同的催化体系在相同的聚合条件下有不同的 [TMA] 最佳值. 不加或加得太少,不能使 IV 价钛还原为对苯乙烯聚合有利的 III 价钛;加得太多,可能使钛过度还原为 II 价,都不利于苯乙烯的聚合. [TMA] 的最佳浓度对 cat-1/MAO 体系为 45mmol/L,对 cat-2/MAO 体系为 15mmol/L,这说明以含芳香苯环的苄氧基为配体的钛易于还原,以含芳香性的呋喃环的呋喃甲氧基为配体的钛较难还原为 III 价钛,因呋喃环的氧可能同时对 TMA 及 Ti 均有配位作用,从而缓和了钛的反应性能。

2.1.2 预聚合时间对聚合结果的影响 依据 1.2 的聚合方式,在一定条件下研究了总的催

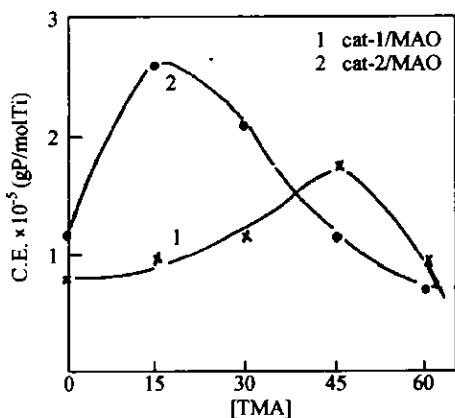


Fig.1 Dependency of catalytic efficiency (C.E.) on external addition of TMA during E - S block copolymerization of ethene and styrene

Polymerization conditions: Styrene = 10mL; Toluene = 10mL; $T = 60^{\circ}\text{C}$; $t_{(\text{total})} = 2\text{h}$; $[\text{Ti}] = 0.22\text{mmol/L}$; $\text{Al}(\text{MAO})/\text{Ti} = 800 (\text{mol/mol})$; $P(\text{ethene}) = 0.121\text{MPa}$; Ethene prepolymerization time = 5min

化效率与乙烯的预聚合时间的关系,见表 1.从表 1 可知,同一催化剂随着乙烯的预聚合时间的延长,总的催化效率及苯乙烯的转化率降低,因为这种单茂钛催化体系对乙烯均聚合的催化活性衰减较快,在总的聚合时间不变的情况下,乙烯预聚时间的延长,必然会使总的共聚合产物减少.相同的乙烯预聚合时间,而不同的催化体系所表现出来的催化效率不同,这与主催化剂的配体结构有关,cat-1 催化剂结构中配体为三个 $\text{—OCH}_2\text{—}$  基团,对苯乙烯单体有较大的位阻效应,呋喃环中的氧(电子对)对苯乙烯分子中的苯环大 π 键(电子云)之间有一定互斥作用,对活性中心的空轨道也可能有配位作用,这些因素均使苯乙烯单体向钛活性中心的配位插入受阻斥;而 cat-2 催化剂结构中的配体为三个 $\text{—OCH}_2\text{Ph}$ 基团,由于不存在富电子氧对苯乙烯分子的排斥作用,因而苯乙烯分子较易向钛活性中心配位,表现在 cat-2 的总催化效率较高.

Table 1 Effect of ethene prepolymerization time on E-S block copolymerization

Catalyst system	Ethene prepolymerization time (min)	Catalytic efficiency KgP/molTi	Styrene conversion (%)
cat-1/MAO	5	302.8	26.6
	10	256.8	22.4
	20	120.0	10.4
	30	110.0	9.6
cat-2/MAO	5	409.9	32.5
	10	380.1	29.2
	20	340.8	23.3
	30	170.0	15.7

Polymerization conditions: $\text{Al(MAO)}/\text{Ti} = 500(\text{mol/mol})$; $T = 60^\circ\text{C}$; Toluene = 10mL; Styrene = 10mL; $P(\text{ethene}) = 0.121\text{MPa}$; $[\text{Ti}] = 0.2\text{mmol/L}$; $t_{\text{total}} = 2\text{h}$

2.2 嵌段共聚产物的组份分离

依据 1.3 的分级分离程序,对两种 E-S 嵌段共聚产物进行分离(表 2).4h 沸四氢呋喃中的可溶级份即嵌段共聚物 PE-b-sPS 占 40wt% ~ 60wt%,其中乙烯链节的含量约占 15wt% ~ 18wt%.

Table 2 Successive extraction fractionation of the E-S block copolymers

Catalyst	Feed ratio E/S (wt/wt)	Extraction soluble fractionation (wt%)					block copolymer from boiling THE fraction	wt% contents of S and E in block copolymer	
		Boiling butanone 8h	Boiling THF 4h	Boiling(6h) chloroform 6h	Residue (wt%)	sum (wt%)		S	E
cat-1	8/92	8.2	42	48	1.4	99.6	PE-b-sPS(1-5)*	85.0	15.0
cat-2	12/88	7.6	62	29	0.7	99.3	PE-b-sPS(2-5)	81.8	18.2

* (1-5) Denotes the block copolymer obtained with cat-1/MAO, and ethene prepolymerization for 5 minutes before adding styrene

2.3 嵌段共聚物表征

2.3.1 DSC 分析 图 2 示出两种催化体系所合成的嵌段共聚物的 DSC 曲线,两条 DSC 曲线形状相似,都有两个峰,一个与聚乙烯的熔融峰相当,一个与 sPS 的熔融峰相近.由于

乙烯预聚,使得乙烯链段排列规整,结晶性好,相当于聚乙烯的结晶熔融峰尖而强,相当于 sPS 链段熔融峰亦较明显,说明接在乙烯链段上的苯乙烯链段足够长,能形成 sPS 结晶.

2.3.2 WAXD 特征 两种催化体系合成的 PE-b-sPS 嵌段共聚物的 WAXD 图谱见图 3,从图 3 可以看出,由于嵌段共聚物中有能形成结晶的聚乙烯链段和聚苯乙烯链段,图谱上在 2θ 为 8.0、18 和 22、24 附近出现较明显的聚苯乙烯和聚乙烯特征衍射峰.经分峰并计算出它们的结晶度分别为: $X_{\text{PE-b-sPS}(1-5)} = 38\%$; $X_{\text{PE-b-sPS}(2-5)} = 36\%$.

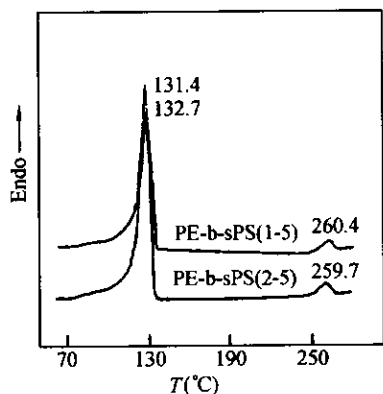


Fig. 2 DSC curves of PE-b-sPS block copolymers

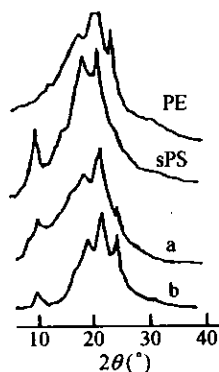


Fig. 3 WAXD spectra of E-S block copolymers and corresponding homopolymers

2.3.3 FTIR 研究 由于嵌段共聚物有相同的红外共振基团,因此它们的 FTIR 图谱非常相似. PE-b-sPS(2-5) 的 FTIR 谱图见图 4. 由于聚乙烯链段的引入,使得亚甲基含量增加,因基团的相对含量与红外共振峰强弱有关,所以在 $2875 \sim 2972\text{cm}^{-1}$ 和 1510cm^{-1} 处有较强的亚甲基振动峰. 亚甲基的含量较高,从而使其它基团的含量相对减少了,在

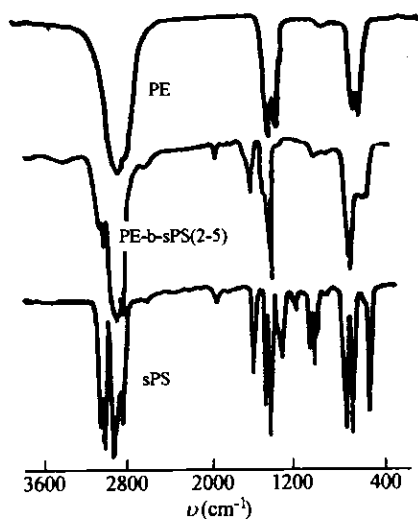


Fig. 4 FTIR spectra of PE-b-sPS block copolymer and corresponding homopolymer

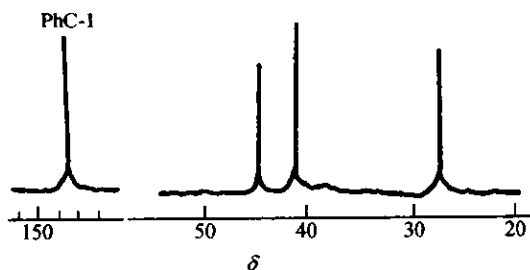


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum of PE-b-sPS(2-5) block copolymer

Table 3 Peak assignment of ^{13}C -NMR spectrum

Copolymer	Sequence structure	Carbon type	Chemical shift (δ)	
			Calculated	Observed
PE-b-sPS(2~5)	SSS	S_{aa}	45.2	45.1
	SSS	T_{pp}	41.8	41.6
	EEE	S_{bb}	27.6	27.8

3024 cm^{-1} 左右及 1602~1447 cm^{-1} 附近有较弱的与苯环有关的 $=\text{C}-\text{H}$ 振动和苯环的骨架振动红外吸收峰。

2.3.4 PE-b-sPS(2~5)嵌段共聚物的 ^{13}C -NMR 特征 由 cat-2/MAO 催化体系合成的嵌段共聚物的 ^{13}C -NMR 图谱见图 5. 各核磁峰的归属如表 3 所示. 在化学位移为 $\delta = 45.1$ 和 $\delta = 41.6$ 处有 SSS 序列结构中的 S_{aa} 、 T_{pp} 碳的核磁峰, 化学位移为 $\delta = 27.8$ 处有 EEE 序列结构中的 S_{bb} 碳的核磁峰. 只有两种序列结构可以分辨, 这正是嵌段共聚物的特点。

REFERENCES

- 1 Richardo P, Nicoletta C. *Prog Polym Sci*, 1996, 21: 85~86
- 2 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, 4: 462~467
- 3 Cam D, Albizzati E, Chinquina P. *Macromol Chem*, 1990, 191: 1641~1645
- 4 Wang Zhenghui(王正辉). *Dissertation of Zhongshan University* (中山大学博士论文), 1997. 80~82

SYNTHESIS OF BLOCK COPOLYMER OF ETHENE AND STYRENE WITH NOVEL TITANOCENE CATALYST

WANG Zhenghui

(Department of Chemistry, Guangzhou Normal University, Guangzhou 510400)

LIN Shangan

(The Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The PE-b-sPS block copolymers were synthesized with η^5 -cyclopentadienyltrifurfuryloxyltitanium/MAO and η^5 -cyclopentadienyltribenzoyloxyltitanium/MAO catalyst systems respectively. The effect of [TMA] and ethene prepolymerization time on catalytic efficiency were investigated. The results showed that total catalytic efficiency came down with the increasing of ethene prepolymerization time and the [TMA] had a optimum value for different catalyst system. The PE-b-sPS block copolymers were obtained by butanone extraction fractionation. The PE-b-sPS block copolymers accounted for 40wt%~60wt% of the total copolymerization products and the weight content of styrene segment in the block copolymer is up to 80%~85%. The block copolymers were characterized by DSC, WAXD, FTIR and ^{13}C -NMR methods.

Key words Block copolymerization, PE-b-sPS, Characterization