

釜内聚合法制备间规聚苯乙烯与聚丙烯共混复合材料*

徐德民 柯毓才 胡友良**

(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 北京 100080)

吴春红

(燕山石化研究院 分析中心 北京 102500)

摘 要 采用 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\beta$ -二酮-MAO 催化体系合成间规聚苯乙烯(*s*PS)与等规聚丙烯(*i*PP)共混复合材料. 对催化剂的活性和共混复合材料的组成随 $\text{Al}:\text{Ti}$ 和聚合温度的变化进行了表征, 催化剂的活性可达 $1.5 \times 10^5 \text{ gB}[\text{mol Ti} \cdot \text{h}]^{-1}$, *s*PS 的含量可控制在 55% ~ 82%. 采用示差量热扫描仪(DSC)和扫描电镜(SEM)对共混复合材料的热性能和微观结构进行了研究.

关键词 共混复合材料, 间规聚苯乙烯, 等规聚丙烯, 催化剂

高分子复合材料因其优良力学和热性能一直是高分子化学物理研究的重要领域^[1-3]. 间规聚苯乙烯(*s*PS)是一种新型的半结晶热塑性工程塑料, 熔点高达 270℃, 具有优良的耐热、耐水、耐溶剂及良好的电绝缘性^[4]. 但是 *s*PS 分子链刚性较强, 属于硬质工程塑料, 比较脆, 抗弯、抗冲击强度低, 加工流动性差, 因此限制了其广泛应用. 在提高它的韧性, 改善加工性能方面, 最常用的方法是物理共混和化学共聚.

物理共混方法得到的工程塑料的性能决定于聚合物间的相容性, 只有使共混物的微观相结构尺寸小到一定的程度, 才能使共混材料具有二者的优良性能^[5,6]. 间规聚苯乙烯与聚丙烯间的极性差别大, 聚合物界面的粘结性低, 使用共混方法达不到微观结构的复合, 共混物的性能得不到明显的改善.

化学共聚方法使苯乙烯单体与第二单体共聚或接枝共聚反应, 生成的共聚物. 一般采用的催化剂有茂金属催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂, 其主要不足是: 催化剂共聚活性低, 共聚单体选择性差^[7-10]; 生成的聚合物是共聚物和均聚物的混合物, 其组成难以控制; 生产的聚合物形态差, 粘釜等缺点.

本文采用一种新型 3-茚基乙酰丙酮为给电子体合成 MgCl_2 负载型催化剂, 控制不同的聚合温度和 $\text{Al}:\text{Ti}$ 进行苯乙烯和丙烯聚合, 一步法合成组

成可控的 *s*PS 和 *i*PP 共混材料, 从而使生成的 *s*PS 和 *i*PP 在微观结构上的复合, 克服了釜内聚合制备共混物组成不易控制的缺点. 该催化体系以氯化镁为载体, 催化剂活性高, 聚合物形态好, 催化剂的活性可达 $1.5 \times 10^5 \text{ gB}[\text{mol Ti} \cdot \text{h}]^{-1}$. 从合成工艺看, 有利于工业化生产. 3-茚基乙酰丙酮的结构式如图 1 所示, 并采用 DSC 和 SEM 对聚合物的结构进行了研究.

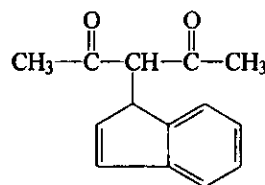


Fig.1 The structure of 3-indenyl-2,4-pentanedione

1 实验部分

1.1 原料

分析纯无水氯化镁和四氯化钛由营口向阳化工厂提供; 工业级己烷和分析纯庚烷均由北京化工二厂生产, 经 0.4 nm 分子筛除水, 采用金属钠回流 24 h 后使用; 聚合级丙烯和苯乙烯由燕山石化公司产品, 其中苯乙烯经氢化钙干燥, 减压蒸馏后使用; 甲基铝氧烷(MAO)为 Aybemarle 公司产品, 其浓度为 1.4 mol/L 的甲苯溶液; 3-茚基乙酰丙酮参照文献^[11,12]合成.

1.2 催化剂和共混复合材料的合成

在氩气气氛下,向 Schlenk 反应器中加入过量的 TiCl_4 ^[13],冷却至 -20°C ,加入一定量的 $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 载体,温度升至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 加入 3-茚基乙酰丙酮(镁:酮摩尔比为 8),再升温至 120°C 反应 2 h,抽滤后,用己烷于 60°C 洗涤 5 次,真空干燥得固体催化剂. $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 载体的合成根据文献[14]方法.

采用常压浆液聚合法,将反应瓶中充入丙烯气体,使体系的压力高于 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,加入苯乙烯 100 mL,于给定温度下依次加入甲基铝氧烷(MAO,浓度 1.4 mmol/mL)和催化剂,聚合 1 h 后,加入 100 mL 酸化乙醇终止反应,抽滤,用无水乙醇洗涤, 60°C 真空干燥至恒重,不同的聚合温度和 Al/Ti 聚合结果列于表 1.

Table 1 Blends of sPS/iPP prepared with catalyst $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\beta$ -diketone-MAO^a

Run	Polymerization temperature (°C)	Al/Ti (mol/mol)	Activity ^b ($\times 10^4$)	Weight fractions of the blends (S/P) ^c
1	30	300	4.52	55.5/44.5
2	50	300	6.63	59.0/41.0
3	60	300	9.57	76.3/23.7
4	70	300	13.2	82.1/17.9
5	80	300	16.2	83.8/16.2
6	80	100	14.5	83.7/16.3
7	80	500	22.3	83.9/16.1
8 ^d	80	300	17.6	0/100
9	80	300	20.7	100/0

^a The blends of sPS/iPP were prepared according to the procedure described in the experimental part. Ti wt% of catalyst = 4.52

^b The unit of activity is $\text{g} \cdot \text{blend}[\text{mol Ti} \cdot \text{h}]^{-1}$

^c Weight fractions of blends were determined by ^{13}C -NMR. S for syndiotactic polystyrene, P for isotactic polypropene

^d Run 8 for iPP, $M_w = 1.026 \times 10^5$, $M_w/M_n = 8.95$ and Run 9 for sPS, $M_w = 6.001 \times 10^5$, $M_w/M_n = 6.96$

1.3 表征测试

^{13}C -NMR 谱采用 DMX-300 (Bruker) 核磁共振仪(内标为 TMS,溶剂为 $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$), 373 K 测定. DSC 采用 Perkin-Elmer DSC-7 测定,温度范围 $-50 \sim 300^\circ\text{C}$,升温速度为 10 K/min . 纯聚丙烯和纯间规聚苯乙烯的分子量和分子量分布采用 GPC 方法测定(PL-200 凝胶渗透色谱仪),在 145°C 下测定,以邻二氯苯作溶剂. 扫描电镜 (SEM) 采用

Hitachi S-530,样品压片制成样条,再用液氮冷冻淬断后,断面经喷金处理. 催化剂中钛含量采用分光光度法在 72-1 型分光光度仪上测定,催化剂钛含量为 4.52%.

2 结果与讨论

2.1 聚合反应条件对催化剂活性和共混复合材料组成的影响

从表 1 可见,共混材料的组成通过 ^{13}C -NMR 峰值积分面积计算得出,催化剂的活性可达 $1.5 \times 10^5 \text{ gB}[\text{mol Ti} \cdot \text{h}]^{-1}$. 当 Al/Ti 保持不变时,催化剂的活性和共混材料中间规苯乙烯的含量随聚合温度的升高而增加. 聚合温度为 80°C 时,催化剂的活性随 Al/Ti 的增加而增大,但是共混材料的组成基本保持不变, sPS 与 iPP 重量比约为 84:16. 共混材料中催化剂分别对应于 sPS 和 iPP 的活性随聚合温度的变化如图 2 所示,发现催化剂对应于 iPP 的活性受聚合温度的变化影响较小,而催化剂对应于 sPS 的活性随聚合温度升高而显著的增加,表明共混材料的组成随温度的变化主要是催化剂对应于 iPP 的活性保持不变的情况下,催化剂对应于 sPS 的活性随温度升高而增加所引起,因此可通过控制聚合温度进行控制共混材料的组成. 从上述聚合结果可以看出该类催化剂主要有两种活性中心:一种是 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 表现出高活性的 sPS 链增长活性中心;另一种是受温度影响较小的 iPP 链增长活性中心. 复相 Ziegler-Natta 催化剂在进行苯乙烯和丙烯共聚时,链增长因苯乙烯单体的插入导致共聚链对丙烯单体失活而转变为均聚物^[7-10],因此在制备 sPS 和 iPP 共混材料中,可能有少量的共聚物生成,另外,从共混材料的 DSC 和 SEM 结果可以得出相似的结论. $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/3$ -茚基乙酰丙酮-MAO 催化剂同时催化苯乙烯和丙烯两种单体聚合,3-位含有较大空间位阻

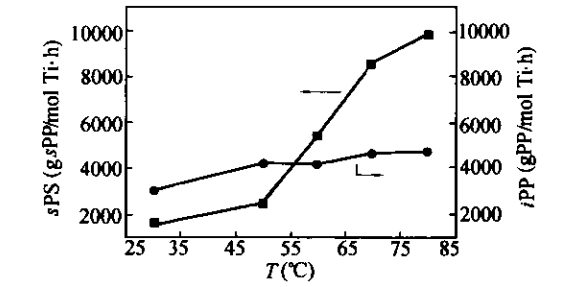


Fig.2 Dependence of polymerization temperature on productivity of sPS and iPP in the blends

取代基的 3-茚基乙酰丙酮作为给电子体在形成立体定向活性中心时起着很重要的作用。

2.2 热性能

*s*PS, *i*PP 和共混材料的 DSC 曲线如图 3 所示. 267.7 ~ 258.3℃ 的峰为 *s*PS 的熔化吸热峰, 而 156.7 ~ 152.0℃ 的峰为 *i*PP 的熔化吸热峰. 共混材料因加入一种组分而导致另一种组分的熔点和结晶度降低^[15], 从图 3 可以看出在 *s*PS 和 *i*PP 共混材料中无论是 *s*PS 还是 *i*PP 结晶相的熔点均比其相应的纯组分的熔点低. 随着聚合温度的增加, 共混材料中 *s*PS 的含量也在增加 (55.5% ~ 83.8%), *i*PP 的熔点有所下降, 但下降的幅度较小. 随着聚合温度的降低, 共混材料中 *i*PP 含量的增加, *s*PS 的熔点在逐渐升高. 共混材料中 *s*PS 和 *i*PP 的熔点除了组分相互作用使其结晶相的熔点降低外, 另一方面 *s*PS 的间规度和 *i*PP 等规度对其熔点也有较大的影响. 从图 2 可以看出, 随着聚合温度的升高, 催化剂对应于 *s*PS 的活性显著增加, *s*PS 的间规度下降^[9, 10, 16], 熔点降低. 而催化剂对应于 *i*PP 的活性随温度的变化较小, *i*PP 的等规度受聚合温度的影响较小, 其熔点变化不大.

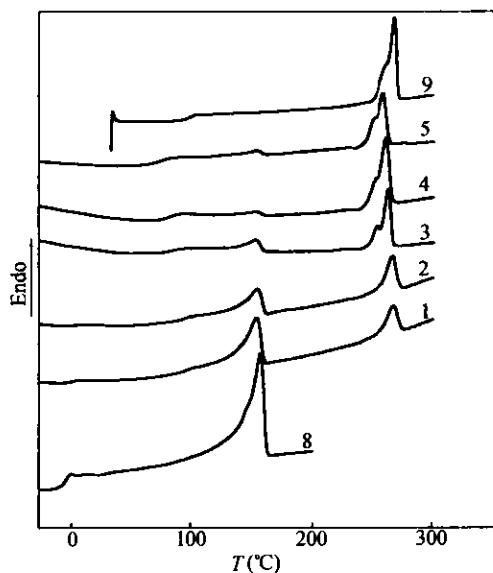


Fig. 3 The differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of *i*PP, *s*PS and *s*PS/*i*PP blends
8 for *i*PP, 9 for *s*PS and 1 ~ 5 for blends

图 4 是共混材料中 *s*PS 和 *i*PP 各组分结晶熔化热与 *i*PP 含量的关系图. 图中的虚线表示扣出另一组分含量稀释的贡献后计算的熔化热值. 可以看出各组分的熔化热或结晶度基本上均比纯聚合物低. 上述熔点和熔化热下降的现象是符合

Flory^[15]有关共聚和共混作用能降低熔点和结晶度的理论.

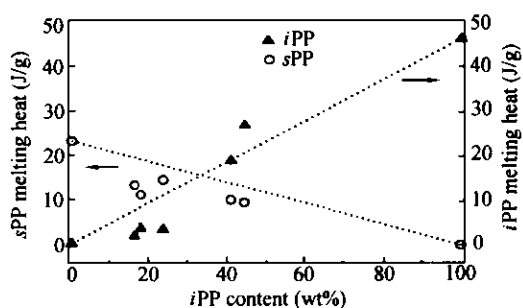


Fig. 4 Variation of melting heat for *s*PS and *i*PP components with *i*PP content in *s*PS/*i*PP blends

..... Curves deducted the dilution contribution

纯 *s*PS 和 *i*PP 的玻璃化温度 T_g 分别为 97.6℃ 和 -6.5℃. 共混材料中只有 *i*PP 含量较高时 (41.0%), DSC 图上有两个 T_g 出现, 分别约为 73℃ 和 -1℃. 随着 *i*PP 的含量降低 (23.7% ~ 16.2%), 在 0℃ 以下的 *i*PP 的 T_g 难以观察到. 随着聚合温度的升高, 共混材料 *s*PS 含量增加, *i*PP 的 T_g 向高温移动, 而随着 *i*PP 含量增加 *s*PS 的 T_g 向低温移动, *s*PS 和 *i*PP 两相非晶区的玻璃化温度存在明显的内移现象, 表明共混材料组分非晶区存在部分相容性. 从文献报道中知道 *s*PS 和 *i*PP 是不相容的, 只有加入共聚物才能改善 *s*PS 和 *i*PP 的相容性^[17], 因此 *s*PS 和 *i*PP 共混材料中可能有少量的共聚物生成.

2.3 微观形貌

纯 *s*PS, 纯 *i*PP 和共混材料的扫描电镜照片 (SEM) 如图 5 所示. 纯 *i*PP 的扫描电镜照片显示均匀平滑的断面 (图 5a), 而纯 *s*PS 的扫描电镜照片有白色的银纹断头, 这是淬断时应力回缩引起的应力变白所致 (图 5b)^[18]. 图 5(c) ~ (g) 是共混材料的断面扫描电镜照片, 显示共混材料中 *s*PS 和 *i*PP 两相共存, 白色小球或网状结构为 *s*PS 相, 深色球状或光滑的深色连续相为 *i*PP 相. 与纯 *s*PS 淬断面相似, 共混材料的淬断面上 *s*PS 相呈白色球状或网状, 这是淬断时熔融回缩的结果, 与溶剂结晶得到的 *s*PS δ 晶型或 γ 晶型不同^[19, 20]. 当共混材料中 *s*PS 含量大于 76% 时 (图 5c ~ 5d), *s*PS 为连续相, 分散在 *s*PS 连续相中的深色球体为 *i*PP 相, 其直径约为 0.5 ~ 1 μm . 从两相界面较平滑看出共混材料中可能含有少量的共聚物起到相溶剂的作用, 使 *s*PS 和 *i*PP 两相界面有机的结

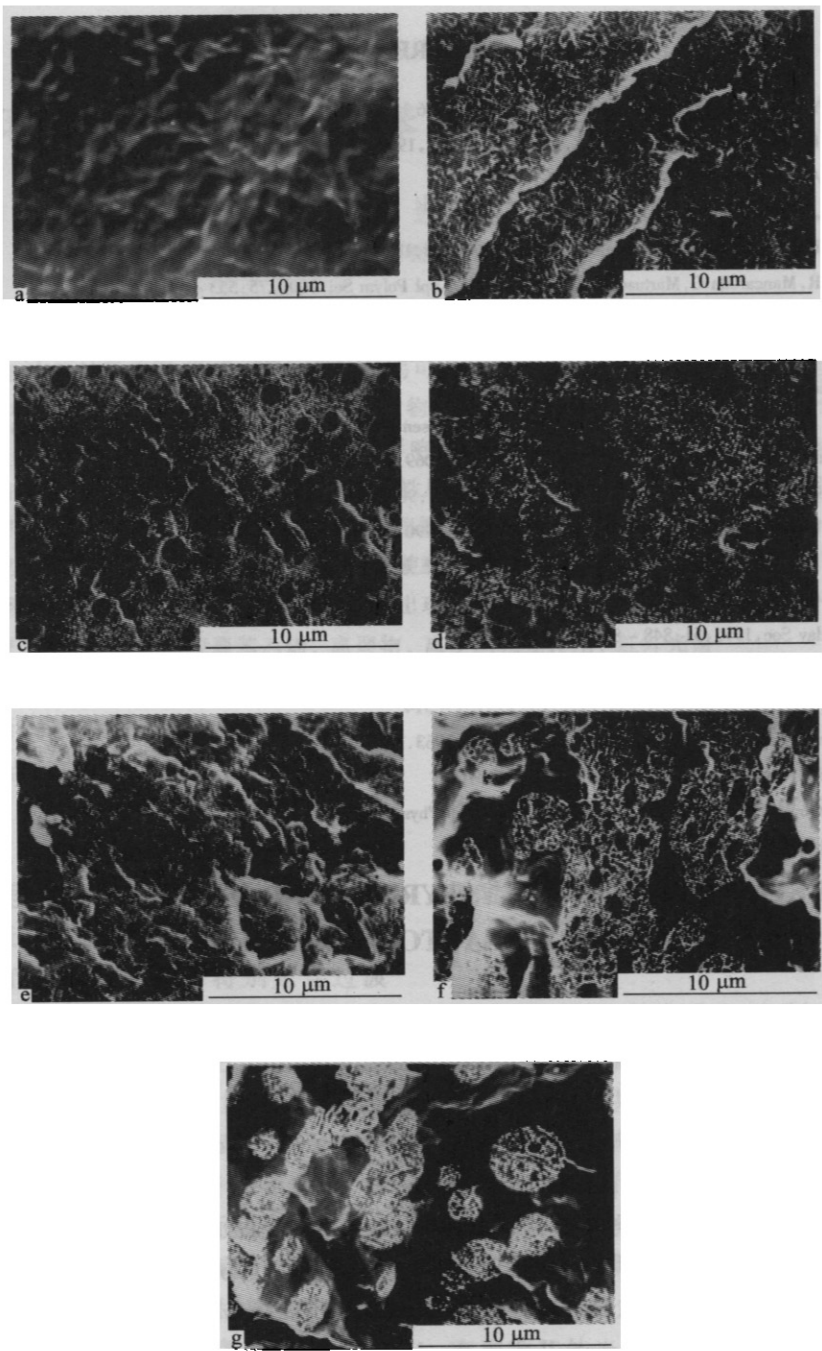


Fig.5 SEMs of cryogenic fracture surfaces of iPP, sPS and sPS/iPP blends
a) for iPP; b) for sPS; c) ~ g) for blends

合在一起.当共混材料中 sPS 的含量低于 59% (图 5g)白色的 sPS 球形相分散在深色的 iPP 连续相中.当 sPS 的含量在 59% ~ 76% 范围内(图 5e

~ 5f), sPS 和 iPP 两相共连续,由此可见 SEM 的结果与 DSC 的结果是一致的.

REFERENCES

- 1 Bonnet M, Buhk M, Petermann J. *Polymer Bulletin*, 1999, 42: 353 ~ 356
- 2 D'Orazio L, Guarino R, Mancarella C, Martuscelli E. *J appl Polym Sci*, 1999, 72: 1429 ~ 1442
- 3 Cecchin G, Denicola A J. EP patent, 3914375. 1990-10-10
- 4 Ishihara N, Seimiya J, Uio M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 5 D'Orazio L, Guarino R, Mancarella C, Martuscelli E. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65: 1539 ~ 1553
- 6 D'Orazio L, Guarino R, Mancarella C, Martuscelli E, Cecchin G. *J Appl Polym Sci*, 2000, 75: 553 ~ 565
- 7 Oliva L, Caporaso L, Pellicchia C, Zambelli A. *Macromolecules*, 1995, 28: 4665 ~ 4667
- 8 Pellicchia C, Pappalardo D, D'Arco M, Zambelli A. *Macromolecules*, 1996, 29: 1158 ~ 1162
- 9 Longo P, Grassi A, Oliva L. *Macromol Chem*, 1990, 191: 2387 ~ 2396
- 10 Stevens J C, Timmers F J, Wilson D R, Schmidt G F, Nickias P N, Rosen R K, Knight G W, Lai S Y. EP patent, 0416815. 1991-03-13
- 11 Bedekar A V, Watanabe T, Tanaka K, Fuji K. *Synthesis*, 1995, (9): 1069 ~ 1070
- 12 Shono T, Kashimura S, Sawamura M, Soejima T. *J Org Chem*, 1988, 53: 907 ~ 910
- 13 Chien J C W, Hu Y, Vizzini J C. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1990, 28: 273 ~ 284
- 14 Xiao Shijing(肖仕镜), Xie Guanghua(谢光华), Wang Huifang(王惠芳), Cai Shimian(蔡世绵), He Dawei(贺大为). Chinese patent, ZL 94103454.2. 1997-04-30
- 15 Flory P J. *Trans Faraday Soc*, 1995, 51: 848 ~ 857
- 16 Zhou Nai, Yan Weidong, Xie Guanghua, Hu Youliang. *Chemical Research in Chinese Universities*, 1999, 15: 200 ~ 203
- 17 Krause S. *J Macromol Sci Revs Macromol Chem*, 1972, C7(2): 251 ~ 314
- 18 Geil P H. *Polymer Single Crystals*. New York: Wiley & Sons Press, 1963. 153 ~ 168
- 19 Kobayashi M, Nakaoki T, Uoi M. *Polym Prepr Jpn*, 1988, 37: 26 ~ 33
- 20 De Candia F, Carotenuto M, Guadagno L, Vittoria V. *J Macromol Sci Phys*, 1996, B35: 265 ~ 275

BLENDS OF SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE AND ISOTACTIC POLYPROPENE PREPARED BY REACTOR POLYMERIZATION

XU Demin, KE Yucai, HU Youliang

(State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

WU Chunhong

(Analytical Center, Research Institute of Yanshan Petrochemical Co. Ltd., Beijing 102500)

Abstract Blends of syndiotactic polystyrene (*s*PS) and isotactic polypropene (*i*PP) have been prepared using $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\beta$ -diketone-MAO. The influences of Al/Ti ratio and the polymerization temperature on the catalyst activity and the blend composition have been investigated. The catalyst shows a good activity of about 1.5×10^5 gB/mol Ti·h, and the *s*PS content can be controlled in the range of 55 wt% ~ 82 wt%. Thermal property and micro-morphology have been studied with differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM).

Key words Blend, Syndiotactic polystyrene, Isotactic polypropene, Catalyst