

茂金属催化聚合的聚 1-丁烯的结构表征*

黄启谷 祝方明 伍 青 林尚安**

(中山大学高分子所 广州 510275)

摘 要 以 η^5 -五甲基茂基三苄氧基钛($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$)和改性甲基铝氧烷(mMAO)为催化剂,合成立体嵌段聚 1-丁烯,分子量高,分子量分布窄($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.1 \sim 1.2$). 聚合产物经沸乙醚、沸庚烷连续抽提分离,聚合物在两种溶剂中都能部分溶解. 各级份经 ^{13}C -NMR, WAXD, DSC 和 GPC 等手段分析,结果表明乙醚可溶级份是无规聚 1-丁烯,庚烷可溶级份是立体嵌段聚 1-丁烯,庚烷不溶级份是等规聚 1-丁烯. 聚合温度较低(0°C 和 30°C)时,聚合物有结晶性,结晶度达 30% 以上, DSC 分析有两个吸热峰;聚合温度较高(40°C)时,聚合物无结晶尖锐 X 射线衍射峰,也无熔融吸热峰.

关键词 聚 1-丁烯, 微观结构, 性能, 表征

二茂基金属催化剂曾被用于合成微观结构不同的聚 1-丁烯. Kaminsky^[1]等人用 $[\text{Et}(\text{4,5,6,7-H}_4\text{-1-Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}]$ 催化剂催化 1-丁烯聚合,得到的聚合物经 ^{13}C -NMR 和 GPC 表征,产物为无规聚 1-丁烯- α PB,分子量在 50,000~150,000 之间,可溶于甲苯. Zambelli^[2]采用 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$ 催化丁烯-1 聚合,经 ^{13}C -NMR 表征产物为等规聚丁烯-1 (i PB); Asanuma^[3]用 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化剂催化 1-丁烯聚合,产物经 ^{13}C -NMR 表征分别得到间规和等规聚 1-丁烯,并用 DSC 和 X-ray 进行了表征. 本文用新型单茂钛催化剂——五甲基茂基三苄氧基钛($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$)/改性 MAO(mMAO)催化 1-丁烯聚合,产物经多种溶剂连续抽提分级,各级份用 ^{13}C -NMR, DSC, WAXD 和 GPC 等手段进行表征,结果表明在适当条件下能合成出立体嵌段的超高分子量聚 1-丁烯,分子量可超过 1×10^6 ,分子量分布很窄, $D = 1.1 \sim 1.2$. 聚合产物经溶剂抽提分离得到不同立体结构的 PB. 本文着重介绍聚 1-丁烯的微观结构与表征,其合成部分已另文发表^[4].

1 实验部分

^{13}C -NMR 的测定采用 INOVA500MHz 核磁共振仪,氯仿作溶剂, 40°C 下测定, TMS 作参比; WAXD 测定采用日本 Rigaku D/max-1200X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 射线, Ni 片滤波, $\lambda = 1.5405 \times$

10^{-10}m , 扫描范围: $2\theta = 5 \sim 40.0^\circ$.

DSC 测定采用 PERKIN-ELMER DSC-7C 型示差扫描量热计, 氮气保护, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

分子量和分子量分布采用 Water-208LC/GPC 测定, 氯仿作溶剂, 测试温度为 40°C , 单分散聚苯乙烯作标准.

2 结果与讨论

2.1 聚 1-丁烯抽提分离

分子量和微观结构不同的聚合物根据它们在溶剂中的溶解度不同通过连续抽提的方法进行分离. 用 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化剂合成的聚 1-丁烯分子量大, 分子量分布窄(见表 1), 因此溶剂抽提只分离结构不同的聚合物. 三种温度下得到的聚 1-丁烯产物经沸乙醚和沸庚烷连续抽提, 各聚合物在这两种溶剂中都能部分溶解. 聚合温度越高, 乙醚可溶级份含量越高; 而庚烷可溶级份含量减小. 乙醚可溶级份为透明粘状物; 庚烷可溶级份和不溶级份都为白色固体.

Table 1 Successive extraction of poly(1-butene) prepared

Run	T_p ($^\circ\text{C}$)	$\overline{M}_w$ $\times 10^{-5}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	Fraction in boiling solvents (wt%)		
				Ether	Heptane	Residue ^a
1	0	11.68	1.12	12.6	64.9	22.5
2	30	10.60	1.16	16.9	60.9	22.2
3	40	6.27	1.18	38.2	47.5	14.3

^a Heptane-insoluble fraction; T_p = Polymerization temperature

2.2 ¹³C-NMR 分析

聚 1-丁烯抽提各级份经¹³C-NMR 表征,结果表明乙醚可溶级份为无规聚 1-丁烯(*a*PB),正庚烷不溶级份为等规聚 1-丁烯(*i*PB). Run 2 乙醚可溶级份及庚烷不溶级份的¹³C-NMR 见图 1. 乙醚可溶级份在 $\delta = 24.5 \sim 28.0$ 之间有多重峰,并且 $\delta = 27.1$ 处峰吸收强度较弱,说明聚 1-丁烯分子链中各单体单元的构型是无规分布;庚烷不溶级份只在 $\delta = 27.1$ 处有一单峰,是侧链亚甲基(—CH₂)的等规构型吸收峰.

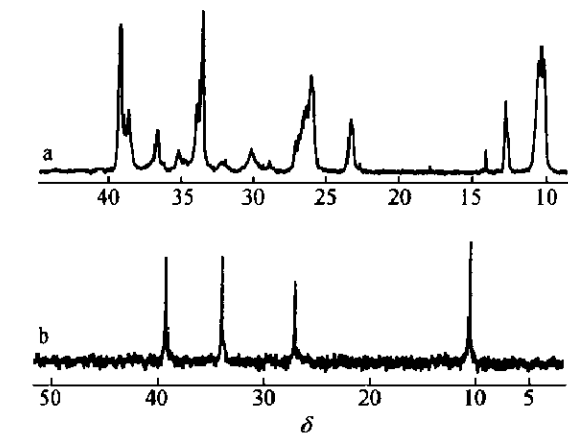


Fig. 1 The ¹³C-NMR spectra of poly(1-butene) from ether-soluble and heptane-insoluble fractions of Run 2 from Table 1
a) Ether-soluble fraction; b) Heptane-insoluble fraction

¹³C-NMR 分析结果说明,沸庚烷可溶级份是立体嵌段的.图 2 是 Run 2 聚合产物沸庚烷可溶级份侧链亚甲基¹³C-NMR 谱图.表 2 是在不同聚合温度下所得聚合产物 沸庚烷可溶级份侧链亚甲基二元组、三元组和五元组的浓度分布. $mm > rr$,表明该级份聚 1-丁烯是立体有规的.

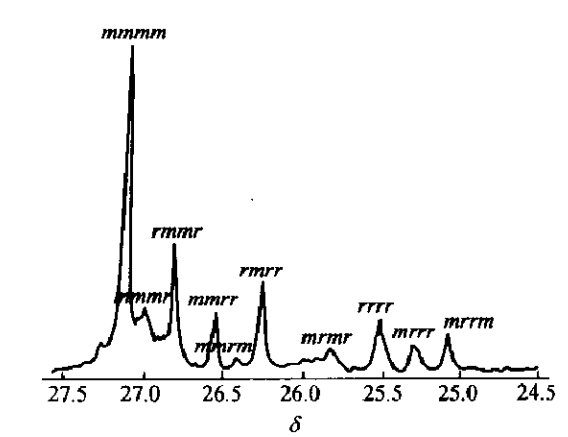


Fig. 2 The ¹³C-NMR spectrum of poly(1-butene) from boiling heptane-soluble fraction as Run 2 (30℃) in Table 1

Bernoullian 系数 $B = [mr]/(2[mm] + [mr]) + [mr]/(2[rr] + [mr]) < 1$,说明聚合机理不遵循链末端控制模型^[5].

Table 2 Stereospecificity of poly(1-butene) of heptane-soluble fraction			
Sequence	Run 1(0℃) ^a	Run 2(30℃) ^a	Run 3(40℃) ^a
<i>m</i>	0.84	0.762	0.598
<i>r</i>	0.16	0.238	0.402
<i>mm</i>	0.743	0.653	0.426
<i>mr</i>	0.189	0.216	0.344
<i>rr</i>	0.068	0.131	0.230
<i>mmmm</i>	0.603	0.520	0.159
<i>mmmr</i>	0.082	0.024	0.162
<i>rmmr</i>	0.058	0.110	0.105
<i>mmrr</i>	0.068	0.082	0.081
<i>mmrm</i>	0.021	0.011	0.063
<i>rmrr</i>	0.089	0.094	0.112
<i>mrmr</i>	0.011	0.029	0.088
<i>rrr</i>	0.027	0.066	0.101
<i>mrrr</i>	0.025	0.032	0.076
<i>mrrm</i>	0.016	0.033	0.053
Bernoullian parameter	0.693	0.592	0.716

^a Run numbers are all from Table 1.

Cp* Ti(OBz)₃/mMAO3 催化 1-丁烯聚合,链增长机理与聚合物规整性的关系可以根据¹³C-NMR 表征结果来推断.图 3 是 0℃、30℃ 和 40℃ 下聚合物沸庚烷可溶级份¹³C-NMR 谱.用 Grant-Paul 方法^[6]对谱图上各种化学位移进行归属,发现在不同聚合温度下 1-丁烯单体与活性中心配位时链增长方式不同.聚合温度为 0℃ 时几乎只有头-尾(定义主链上次甲基为头,亚甲基为尾)1,2-插入反应, $T_{pp} = 33.54 \sim 33.83$; 30℃ 时有一定含量(23.6%)的尾-尾 2,1-插入反应, $T_{pp} = 33.45 \sim 33.86$, $T_{py} = 34.93$; 40℃ 时除有 38.1% 的尾-尾 2,1-插入外,还有 6.9% 的头-头 2,1-插入, $T_{pp} = 33.42 \sim 33.90$, $T_{py} = 35.03$, $T_{ap} = 34.48$.可能是因为进行 1,2-插入反应的活化能较进行 2,1 插入反应的低.

2.3 WAXD 分析

沸庚烷可溶级份的 WAXD 谱见图 4.聚合物的结晶度与聚合温度有关.聚合温度为 0℃ 和 30℃,在 $2\theta = 11.6, 12.1, 17.3, 18.6, 20.3$ 处分别出现聚 1-丁烯的结晶特征衍射锐峰,结晶度分别为 36.9% 和 31.0%.说明聚 1-丁烯立体规整性

的熔融温度(T_m)低,并且出现更多的结晶形式。而 Run 3 沸庚烷可溶级份 DSC 没有出现熔融吸热峰,说明聚合物长链上没有长序列的有规链段。聚合物的 DSC 图谱见图 5。DSC 降温曲线无结晶峰。可能是由于分子链中含有无规和等规链段及聚合物分子量大,熔融后分子链之间相互缠绕严重,结晶排列阻碍增大,大分子的等规链段扩散进入晶相结构所需活化能提高,从而结晶速度慢且难^[7],最终导致不结晶。

3 1-丁烯聚合机理

通过对聚合产物微观结构分析,1-丁烯聚合机

理可能是由于所用的单茂钛催化剂活性中心比二茂钛活性中心有较宽阔的配位环境,其立体配位聚合的选择性较弱,使 1-丁烯单体对活性中心有两种立构方向性的配位和插入方式,并在进行一定链段增长后能转型,形成了等规和无规立体多嵌段的聚 1-丁烯(见图 6)。分子链中等规和无规序列长度受聚合温度的影响。聚合温度越高,无规序列长度越长;聚合温度越低,等规序列长度越长。

REFERENCES

- 1 Karninsky W, Kulper K, Wild F R W P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 507~508
- 2 Longo P, Grasi A, Pellecchia C, Zambelli A. *Macromolecules*, 1987, 20: 1015~1018
- 3 Asanuma T, Nishimori Y, Ito M, Uchikawa N, Shlomura T. *Polymer Bulletin*, 1991, 25: 567~570
- 4 Huang Qigu(黄启谷), Zhu Fangming(祝方明), Wu Qing(伍青), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (4): 489~491
- 5 Koenig J L. *Chemical Microstructure of Polymer Chains*. New York: John Wiley & Sons, 1980
- 6 Grant D M, Paul E G. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 2984~2994
- 7 Li Wendong(李文东), Yang Guisheng(杨桂生). *Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1996, 12(1): 41~46

STRUCTURE AND CHARACTERIZATION OF POLY(1-BUTENE) FROM POLYMERIZATION WITH METALLOCENE CATALYST

HUANG Qigu, ZHU Fangming, WU Qing, LIN Shangan

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

Abstract A stereo-block poly(1-butene) was synthesized with η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzyl-oxidetitanium($Cp^*Ti(OBz)_3$) and modified methylaluminumoxane(MAO) as catalyst. The original polymer was extracted successively by boiling ether and heptane, and each fraction was characterized by ^{13}C -NMR, WAXD and DSC. It was found that ether soluble fraction was atactic poly(1-butene), heptane soluble fraction was stereo-block poly(1-butene), and heptane insoluble fraction was isotactic one. The isotacticity, glass transition temperature and crystallinity of the polymers soluble in boiling heptane were increased with decreasing polymerization temperature. At lower polymerization temperature (30℃ and 0℃), the polymers with the degree of crystallinity over 30% had two melting peaks which were 43℃/55℃ and 85℃/88℃, respectively. But at higher temperature (40℃), noncrystalline polymer obtained from heptane-soluble fraction was characterized by WAXD and DSC. The relationship between the propagation mechanism and the microstructure of the prepared products was studied by ^{13}C -NMR. It was indicated that the 1,2-insertion was easier than 2,1-insertion.

Key words Poly(1-butene), Microstructure, Properties, Characterization