

新型茂钛催化剂合成聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯 嵌段共聚物的研究

II. 嵌段共聚物的分离及结构性能*

方玉堂 祝方明 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 将五甲基茂基三苄氧基钛($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$)/改性甲基铝氧烷(mMAO)催化体系以顺序加料溶液法合成的乙烯与苯乙烯嵌段共聚反应产物进行沸丁酮、沸四氢呋喃(THF)和沸氯仿等溶剂连续抽提分离,发现嵌段共聚物主要存在于 THF 和 CHCl_3 的可溶级分中,嵌段共聚物的总含量占共聚产物的 22.8 wt% ~ 38.2 wt%,对 THF 和 CHCl_3 可溶级分分别用 ^{13}C -NMR、WAXD、DSC 和 GPC 等手段进行表征。 ^{13}C -NMR 谱显示出含有支化聚乙烯链段和间规聚苯乙烯链段的嵌段共聚物特殊结构,WAXD 谱表明嵌段共聚物因两链段的相互缠结使各自结晶度显著较低,由于嵌段共聚物苯乙烯链段较长、乙烯链段较短,DSC 图谱只显示苯乙烯链段的结晶熔融峰,GPC 曲线表明,单茂钛催化体系催化乙烯-苯乙烯嵌段共聚物的单一活性中心特征.由此对 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ /mMAO 催化体系的苯乙烯-乙烯嵌段共聚机理进行初探.

关键词 茂金属催化剂, 聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物, 抽提分离, 结构表征

前文^[1]报道了用新型茂钛催化剂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)组成催化体系催化乙烯-苯乙烯嵌段共聚反应,探讨了不同聚合条件对共聚反应的催化效率、共聚物含量以及结构组成等方面的影响.共聚产物中除了聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物外,还含有间规聚苯乙烯、聚乙烯均聚物及少量的无规聚苯乙烯(*a*PS).本文主要介绍用沸丁酮、THF、氯仿等溶剂抽提的方法对共聚产物进行合理分离纯化,并对分离出的聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物采用 ^{13}C -NMR、WAXD、DSC 及 GPC 等方法进行表征,依此对嵌段共聚物的结构和性能进行讨论,同时对单茂钛催化体系催化乙烯-苯乙烯嵌段共聚反应机理进行初探.

1 实验部分

1.1 嵌段共聚物反应

以甲苯为溶剂,加入主催化剂五甲基茂基三苄氧基钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]$ 和助催化剂改性甲基铝氧烷(mMAO),先进行乙烯预聚合,然后加入含三异丁基铝(TIBA)的苯乙烯混合液进行共聚和反应得共聚产物.

1.2 嵌段共聚物的分离

将共聚产物在 Soxhlet 溶剂抽提器中分别以沸丁酮、沸 THF 以及沸氯仿进行顺序抽提,前一种溶剂的抽提不溶物再用下一种溶剂抽提.对抽提不溶物及各组分可溶物分别保留.

1.3 嵌段共聚物的结构表征

用 Nicolet 205 FTIR 红外光谱仪, KBr 粉末压片; Inova-500 NB 型核磁共振仪,样品浓度 20 wt% (溶剂为 CDCl_3),测试温度为 60℃, CDCl_3 , $\delta = 77.00$; Perkin-Elmer DSC-7C 示差扫描量热计,氮气保护,升温 and 降温速率均为 10 K/min; 日本 Rigaku D/Max-12003 X-射线衍射仪,室温测定, $\text{CuK}\alpha$ 线发射, Ni 片滤波, $\lambda = 1.5406 \times 10^{-10} \text{ m}$, 步进扫描: $2\theta = 6^\circ \sim 40^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$; Water-Calco/GPC 仪,氯仿作洗脱剂, 40℃ 下测定分子量,以聚苯乙烯作为标准.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物的分离

获得的共聚产物经 GPC 测试,发现其分子量及其分布受聚合条件影响不太大,重均分子量 M_w 在 $5.5 \times 10^5 \sim 7.5 \times 10^5$ 范围内变化,分子量分布 M_w/M_n 在 1.5 ~ 1.8 较窄的范围内.采用沸丁

酮、沸 THF 及氯仿进行顺序抽提分离,分子量不影响分离结果;同时与同一催化体系相同聚合条件下反应制得的均聚物 PS,PE 以及二者的共混物的抽提结果进行比较,其结果如表 1 所示.

Table 1 Fractionation of PS, PE, PS/PE blends and S-E copolymerization products

Sample no	Polymer	S/E ** (wt %)	C. E. (gP/gTi)	Successive extraction fraction (wt %)			Residue (wt %)	Symbol of copolymer obtained
				Boiling butanone (12 h)	Boiling THF (12 h)	Boiling CHCl ₃ (12 h)		
1	PS	—	6513	2.50	0.71	3.01	93.8	—
2	PE	—	775	0	1.03	0.62	98.3	—
3	PS/PE blends	93.8:6.2	—	2.40	0.81	2.53	94.3	Blends
4	Copolym products	93.8:6.2	6233	2.99	7.10	19.2	70.7	T _{BES1} , C _{BES1}
5	Copolym products	90.8:9.2	5326	2.96	11.2	27.1	58.7	T _{BES2} , C _{BES2}
6	Copolym products	90.6:9.4	4547	2.37	6.98	22.8	67.8	T _{BES3} , C _{BES3}
7	Copolym products	88.1:11.9	4033	3.03	5.27	17.5	74.9	T _{BES4} , C _{BES4}

* S/E denotes weight percent of styrene with ethylene in total products, estimated from S/E feeding ratio and elemental analysis of copolymerization products;

** C. E. = catalytic efficiency

Cp* Ti(OBz)₃/mMAO catalytic system, trimethylaluminum (TMA) in mMAO 16.2 wt %

从表 1 可知,共聚产物的溶解性能与均聚物 PS,PE 以及相应配比的共混物的溶解性能均不相同.除样品 2 外,其余在沸丁酮的溶解性能相近,为无规聚苯乙烯(*a*PS);样品 3 在沸 THF、沸氯仿溶解量极少,基本与两种均聚物按相同重量百分比抽提之和相吻合;而在共聚产物的样品中,沸 THF、沸氯仿中的可溶级分比样品 3 中的相应成分大得多,由此可以初步确认共聚物主要分布于 THF 和氯仿的可溶级分中.由于在此实验条件下合成的 *s*PS 及 PE 的分子量较大,且 *s*PS 间规度及结晶度较高^[2],因而它们在 THF、氯仿等溶剂中溶解较为困难,而在嵌段共聚物里,由于 *s*PS 链段与 PE 链段之间的相互作用,其溶解性能明显受到影响,因此,通过控制抽提条件可以分离出较纯净的嵌段共聚物.最后抽提的不溶物主要为 *s*PS 和少量的 PE. 总之,从 THF 和氯仿可溶级分中分离出来的嵌段共聚物总含量占共聚产物的 22.8 wt % ~ 38.2 wt % .

2.2 嵌段共聚物的结构性能

图 1 为样品 5 的 THF 和氯仿可溶物即 T_{BES2}, C_{BES2} 的¹³C-NMR 谱. 根据 Grant-Paul 经验公式^[3],计算出共聚物可能出现的苯乙烯与乙烯共聚物链不同序列结构中有关 C 原子的化学位移, 其结果见表 2. 在共聚物 T_{BES2}, C_{BES2} 的¹³C-NMR 谱图里, δ 在 145.2、43.90 和 40.59 区域分别归属为 *s*PS 链段的苯环上 C-1 (C₆), 次甲基 (T_β) 亚

甲基 (S_α), 说明存在长序列的 *s*PS 链节; δ 在 14.11、22.69、29.69 及 37.69 附近分别归属于支化聚乙烯的侧链端甲基 (PCH₃), 侧链端亚甲基 (PCH₂), 主链亚甲基 (S_β), 次甲基 (T_β), 表明存在乙烯-乙烯结构单元; 而 δ = 31.92 可能为 S_{αβ} 的贡献, 加上可能与 S_α 处于同一位置的 T_γ, 标明共聚物里存在乙烯与苯乙烯相连的过渡链, 包括过渡链 ESE (对应于次甲基 T_γ 吸收峰) 及过渡链 SES (对应于亚甲基 S_{αβ} 吸收峰), 且乙烯与苯乙烯为头-头相连, 即具有这样的过渡链结构^[4]—CH₂CH(Ph)CH₂CH₂CH(Ph)CH₂—. 由此可以推知,THF 和氯仿可溶物为嵌段共聚物,并且嵌段共聚物结构有其特殊性,即乙烯链段含有一定的支化度.根据有关 C 原子的积分强度可以粗略计算出共聚物中两种单体的摩尔比 T_{BES2}:S/E = 56.5:43.5 (mol/mol), C_{BES2}:S/E = 65.4:34.6 (mol/mol).

从 THF 及氯仿可溶物 T_{BES2}, C_{BES2} 的广角 X 射线衍射谱图(图 2)可以看出,它们既存在特征晶相的 *s*PS 均聚物的衍射峰,也有不太明显的聚乙烯结晶衍射峰,说明嵌段共聚物具有长序列结构,两链段可以各自形成晶相.采用分峰法对各峰的衍射强度经计算机处理,得到的嵌段共聚物的结晶度:T_{BES2} 中 *s*PS 为 16.5%,PE 为 7.4%;C_{BES2} 中 *s*PS 为 21.1%,PE 为 5.6%.表明在嵌段共聚物里,一方面 PS 链段的规整性(结晶性)大于 PE 链

段,另一方面可能是链段之间相互缠结的影响,使得各链段的结晶度较之均聚物显著下降(一般

s PS 的结晶度为 55% 左右,支链乙烯的结晶度为 40% 左右).

Table 2 Assignments of the ^{13}C -NMR chemical shifts of the E-S copolymers

T_{BES2}					C_{BES2}				
Peak no	Chemical shift		Carbon type ^a Sequence		Peak no	Chemical shift		Carbon type	Sequence
	Calcd	Obsd				Calcd	Obsd		
1	14.46	14.11	PCH_3	—	1	14.46	14.11	PCH_3	—
2	22.88	22.69	PCH_2	—	2	22.88	22.69	PCH_2	—
3	29.99	29.69	$S_{\alpha\alpha}$	EEE	3	29.99	29.70	$S_{\alpha\alpha}$	EEE
4	37.48	37.39	$T_{\alpha\alpha}$	EEE	4	37.48	37.41	$T_{\alpha\alpha}$	EEE
5	40.80	40.59	$T_{\beta\beta}$	SSS	5	40.80	40.60	$T_{\beta\beta}$	SSS
6		145.2	C-1	—	6		145.2	C-1	—
7	43.20(43.7)	43.90	$S_{\alpha\alpha}(T_{\gamma\gamma})$	SSS(ESE)	7	43.20(43.7)	43.91	$S_{\alpha\alpha}(T_{\gamma\gamma})$	SSS(ESE)
8	32.20	31.92	$S_{\alpha\beta}$	SES	8	32.20	31.93	$S_{\alpha\beta}$	SES

^a S = secondary carbon, T = tertiary carbon; The Greek letters indicate the nearest tertiary in every direction.

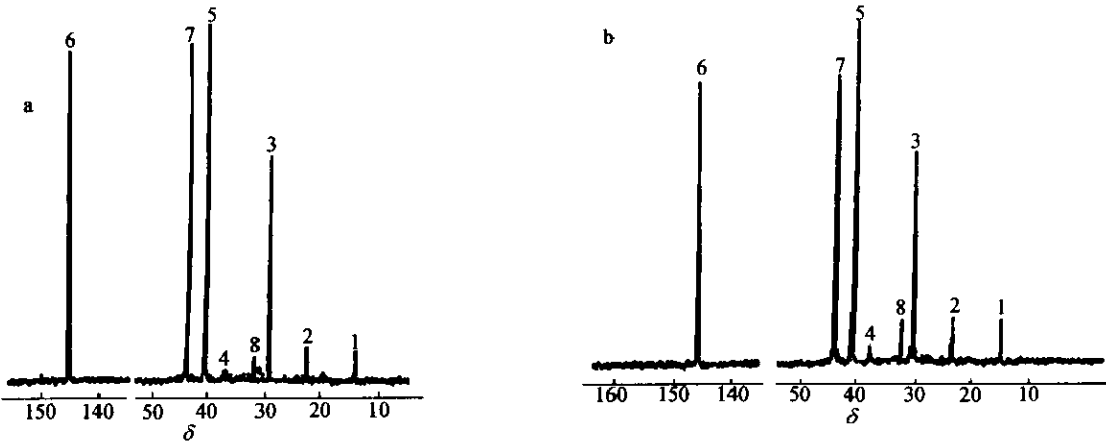


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of T_{BES2} copolymer and C_{BES2} copolymer
a) T_{BES2} ; b) C_{BES2}

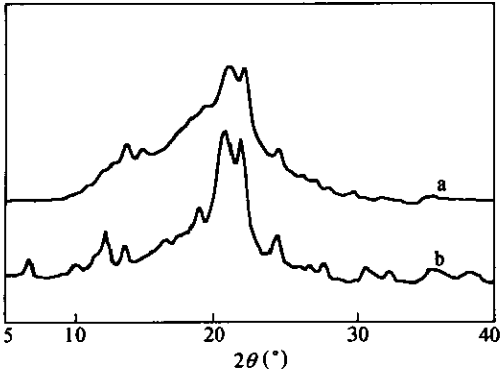


Fig. 2 WAXD spectra of T_{BES2} and C_{BES2}
a) T_{BES2} ; b) C_{BES2}

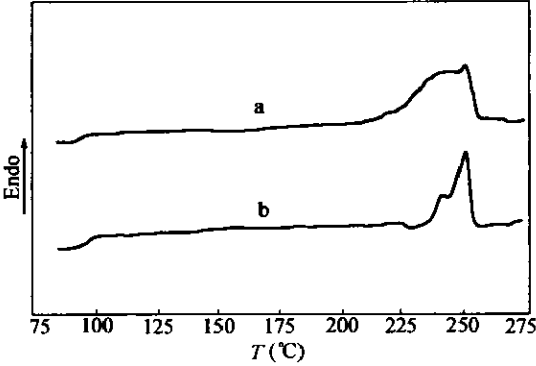


Fig. 3 DSC curves of T_{BES2} and C_{BES2}
a) T_{BES2} ; b) C_{BES2}

图 3 为 T_{BES2} 和 C_{BES2} 的 DSC 曲线。它们在 254.5℃ 附近均出现一个熔程较宽的结晶熔融峰(对应于 *s*PS 链段的结晶熔融峰),与均聚 *s*PS^[5] ($T_m = 270.41^\circ\text{C}$, $T_g = 100.1^\circ\text{C}$) 比较,结晶熔融峰有较大的降低 ($\sim 17^\circ\text{C}$),其玻璃化转变 ($T_g = 95.6^\circ\text{C}$) 也有所下降,这可能是链段之间的缠结作用使得嵌段共聚物总的结晶度较低的缘故。由于在嵌段共聚物里乙烯链节含量较低,或受其本身支化、苯乙烯链段缠结及苯乙烯结晶速率慢等因素的影响,共聚物里乙烯链段的结晶度太低 (5%~7%),因此在 DSC 里乙烯链段的结晶熔融峰没有显示出来。

对样品 5 经沸丁酮、沸 THF、沸氯仿抽提所得的 THF、 CHCl_3 可溶级分 T_{BES2} 和 C_{BES2} 进行 GPC 谱分析,其结果如图 4 所示。 T_{BES2} 嵌段共聚物的分子量及其分布: $M_n = 4.59 \times 10^5$, $M_w = 7.05 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.54$ 。 C_{BES2} 嵌段共聚物的分子量及其分布: $M_n = 4.52 \times 10^5$, $M_w = 7.11 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.57$ 。这两种共聚物的重均分子量、数均分子量、

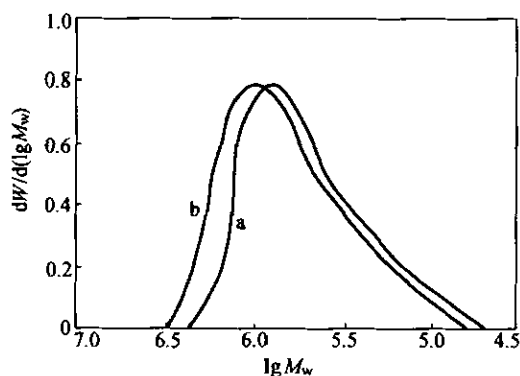


Fig. 4 GPC curves of T_{BES2} and C_{BES2}

a) T_{BES2} ; b) C_{BES2}

分子量的分布十分的接近,且都是一个单峰分布、分子量分布窄的 GPC 曲线,因此,一方面表明了嵌段共聚物存在的可能性(若为 *s*PS 和 PE 的共混物,得到的为非单峰曲线),另一方面显示了单茂钛催化体系催化苯乙烯-乙烯嵌段共聚合反应的单一活性中心特征。

2.3 乙烯-苯乙烯嵌段共聚合的机理初探

我们曾经比较 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化体系催化苯乙烯、乙烯均聚合的聚合特征^[1],发现 Ti(III) 活性中心有利于苯乙烯聚合,而 Ti(IV) 活性中心有利于乙烯聚合。因此,对于相同催化体系溶液法合成聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物可能经过如下反应过程:(1) 乙烯预聚合形成带乙烯增长链的 Ti(IV) 活性中心;(2) 加入 TIBA,带乙烯增长链的 Ti(IV) 活性中心发生还原形成带乙烯增长链的 Ti(III) 活性中心与苯乙烯配位进行间规链增长反应。因此,对于 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化体系,要想形成嵌段共聚物,需考虑下列因素:(a) 助催化剂的选择。使用 TMA 含量较低的 mMAO, Ti(IV) 活性中心百分含量高,有利于乙烯预聚合,当然对后面的共聚合有利。(b) 加入适量烷基铝(如 TIBA)。由于 Ti(III) 活性中心有利于苯乙烯间规聚合,因此,需加入烷基铝等还原剂使带乙烯增长链的 Ti(IV) 活性中心还原为 Ti(III) 活性中心,从而可以进一步进行苯乙烯间规链增长反应;但加入的量必须适量,过量会使 Ti(III) 活性中心进一步还原为 Ti(II),同时链转移加速,不利于共聚合。不外加 TIBA,共聚合的催化效率低,得到的共聚物的量较少,对 THF 和氯仿可溶级分进行 ^{13}C -NMR 表征,发现只能得到无规共聚物。因此, TIBA 的加入对嵌段共聚物的形成起关键性的作用。

REFERENCES

- 1 Fang Yuang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (4): 499~503
- 2 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 41~45
- 3 Grant D M, Paul E G, J Amer Chem Soc, 1964, 86: 2984~2990
- 4 Oliva L, Caporaso L, Pellicchia C, Zambelli A. Macromolecules, 1995, 28: 4665~4667
- 5 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (1): 74~78

**STUDIES ON SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE-*b*-POLYETHYLENE
BLOCK COPOLYMER CATALYZED BY A NOVEL TITANOCENE CATALYST
II. FRACTIONATION AND CHARACTERIZATION OF PE-*b*-*s*PS BLOCK COPOLYMER**

FANG Yutang, ZHU Fangming, LIN Shang'an

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

Abstract The sequential block copolymerization products of styrene and ethylene catalyzed by mono-titanocene catalyst η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzoyloxy titanium [$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$] and modified methylaluminoxane (mMAO) were fractionated by successive extraction with boiling butanone, THF and chloroform solvents. The isolated block copolymers (22.8 wt% ~ 38.2 wt% in total), chiefly existing in THF and chloroform soluble fractions, were characterized by ^{13}C -NMR, WAXD, DSC and GPC methods. The ^{13}C -NMR spectrum of copolymers showed a special structure which composed of *s*PS segments and branching PE segments. The WAXD pattern of copolymers displayed low crystallinity of both segments. There are long *s*PS segments and short PE segments in the block copolymers, which showed single *s*PS melt peak in DSC curves. GPC curves indicated the block copolymerization of styrene and ethylene with mono-titanocene catalytic system has single active species character. A block copolymerization mechanism of styrene and ethylene with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ catalyst was proposed.

Key words Metallocene catalyst, PE-*b*-*s*PS block copolymer, Fractionation characterization