

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

I. 嵌段共聚合反应*

方玉堂 祝方明 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$]为主催化剂、改性甲基铝氧烷(mMAO)为助催化剂,进行乙烯与苯乙烯的嵌段共聚合反应.讨论了乙烯预聚温度、预聚时间、主催化剂的浓度、 $\text{Al}(\text{mMAO})/\text{Ti}$ 摩尔比、苯乙烯的浓度以及外加三异丁基铝(TIBA)等条件对共聚合反应的影响.发现适宜的共聚合反应条件为,预聚温度为40℃;主催化剂的浓度为 $6.67 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$;铝钛摩尔比为200.共聚合反应的催化效率随预聚时间的延长而降低;嵌段共聚物中苯乙烯链节含量随苯乙烯的浓度的增加而增加;外加TIBA对嵌段共聚物的形成及催化效率的提高起关键性作用.

关键词 茂金属催化剂, 间规聚苯乙烯, 嵌段共聚合, 聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物

随着人们对间规聚苯乙烯(*s*PS)结构和性能的深入了解,采用茂金属催化剂合成含有间规聚苯乙烯链段结构的苯乙烯与 α -烯烃嵌段共聚物,开发间规聚苯乙烯作为工程塑料的研究已成为人们关注的重要研究课题.间规聚苯乙烯具有耐热、耐腐蚀、耐溶剂、结晶速率可控区域大,加工简便等优点,然而其脆性制约了其应用.利用聚乙烯优良的柔韧性能,以茂金属催化剂合成苯乙烯-乙烯共聚物,特别是苯乙烯-乙烯嵌段共聚物,这种改性后的间规聚苯乙烯就有望成为一种新型工程塑料,其应用领域得以拓宽.

到目前为止,有关茂金属催化剂合成聚乙烯-*b*-间规聚苯乙烯嵌段共聚物的报道较少^[1,2].专利文献[1]报道用五甲基茂基三甲氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OMe})_3$]和甲基铝氧烷(MAO)组成均相催化体系,催化乙烯、苯乙烯共聚合得到PE-*b*-*s*PS嵌段共聚物,但对聚合物的结构表征不详.1998年,林尚安等^[2]采用茂基三苄氧基钛[$\text{CpTi}(\text{OBz})_3$]/MAO催化体系,得到含PE和*s*PS二嵌段共聚物,不过共聚合反应的催化效率较低.本文首次使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)组成的催化体系,采用顺序加料溶液聚合法,进行乙烯与苯乙烯的嵌段共聚合反应,成功地合成了嵌段共聚物(PE-*b*-*s*PS),共聚合反应催化效率高,嵌段共聚物经表征显

示其特殊的结构特征.着重探讨预聚温度($T_{\text{pre-P}}$)、预聚时间($t_{\text{pre-P}}$)、主催化剂的浓度[Ti]、 $\text{Al}(\text{mMAO})/\text{Ti}$ 摩尔比、苯乙烯的浓度[St]以及外加三异丁基铝(TIBA)等条件对嵌段共聚合反应催化效率、共聚物的含量及组成的影响;优化了共聚合反应的条件.

1 实验部分

1.1 实验试剂

参照文献[3,4],自制的五甲基茂基三氯化钛($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$)在苯作溶剂、三乙胺存在下与苄醇反应制得主催化剂五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$];以 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 为水源,甲苯作溶剂,按一定水铝比部分水解三甲基铝(TMA)制得助催化剂改性甲基铝氧烷(mMAO),用¹H-NMR测定mMAO中三甲基铝(TMA)的含量^[5].甲苯、苯为分析纯, N_2 保护下金属钠回流干燥,使用前蒸出;乙烯,聚合级,使用前用气体纯化装置处理.苯乙烯,AR级,在氮气保护下加入占苯乙烯3 wt% TIBA己烷溶液,在60℃油浴下磁力搅拌8 h以去除杂质,减压蒸馏,馏分用高纯氮鼓泡脱氧并在氮气下低温保存.

1.2 嵌段共聚合

将带有气体导入管和磁力搅拌子的150 mL二颈聚合瓶经加热真空干燥除氧后,通入氮气,然

后依次加入自行研制的 mMAO、甲苯,室温下搅拌 15 min,升至设定的预聚温度,抽除氮气,换成乙烯气体,加入主催化剂进行乙烯预聚合反应,并不断通入乙烯气体,用控制阀调节乙烯的流速,使聚合瓶内保持在 0.13 MPa 的恒定压力,同时计算通入反应的乙烯流量,预聚合一定时间后,快速抽除乙烯,并立即换成氮气,加入苯乙烯和 TIBA 的混合溶液,同时升高温度到 90℃在恒温下共聚合反应一段时间后,用含 10 wt% HCl 的乙醇溶液终止反应.产物经洗涤、真空干燥后称重并计算共聚反应催化效率.

1.3 共聚产物的抽提与分离

共聚产物依次用沸丁酮、沸四氢呋喃和沸氯仿进行连续抽提,并与相同条件下反应所得的均聚物 PS、PE 以及共聚产物苯乙烯与乙烯相同质量百分组成(如 S/E = 90.8/9.2,可由投料比计算出)的二者共混物抽提结果进行比较(见表 1),表明共聚物主要存在于 THF 和氯仿的可溶级分中(分别记 T_{BES} , C_{BES}).沸丁酮的可溶级分经 ^{13}C -NMR 谱表征为无规聚苯乙烯(a PS),而沸氯仿不溶物为 s PS 和 PE 均聚物.

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

Polymer	Polymer successive extraction fraction(wt%)			Residue (wt%)
	Boiling butanone	Boiling THF	Boiling chloroform	
	(12 h)	(12 h)	(12 h)	
PS	2.45	0.76	3.10	93.7
PE	0	1.01	0.61	98.4
PS/PE blends	2.22	0.78	2.93	93.7
S-E Copolym products	2.96	11.2	27.1	58.7

1.4 嵌段共聚物的结构表征

INOVA-500 NB 型核磁共振仪记录聚合物的 ^{13}C -NMR 谱,美国 PE 公司 240C 型元素分析仪分析聚合物中碳氢摩尔百分含量.

2 结果与讨论

前文^[6]报道了 $Cp^*Ti(Obz)_3/mMAO$ 催化体系的苯乙烯、乙烯均聚合,发现 Ti(III)活性中心对苯乙烯间规聚合有利,而 Ti(IV)活性中心对乙烯聚合有利.因此,为保证乙烯-苯乙烯嵌段共聚合反应的顺利进行,催化活性中心需要一个价态转变过程,而加入烷基铝(如 TIBA)可以使这一转变成可能.

2.1 乙烯预聚温度对共聚合的影响

乙烯预聚温度对乙烯-苯乙烯嵌段共聚合的影响如图 1.预聚温度低,链增长速度常数 K_p 小,得到的共聚物中乙烯链段较短,可能较难从共聚产物中分离出来,故共聚物含量少;不过较低的预聚温度,产生聚乙烯的量少,催化活性中心因包埋而失活的可能性降低,对后期升温时引发苯乙烯间规聚合有利,催化效率(C.E.)高;预聚温度高,链转移速率增加,活性寿命缩短,不利于共聚合反应,但由于较高的温度降低了体系的粘度,使乙烯单体易于扩散与配位,且链增长反应速率常数 K_p 大,加大了发生嵌段共聚合的可能性.因此上述诸因素显示了预聚温度与嵌段共聚合反应行为的不一致性,发现预聚温度为 0℃时催化效率最大达 5883 gP/gTi,预聚温度 40℃时共聚物含量最多(38.2 wt%).

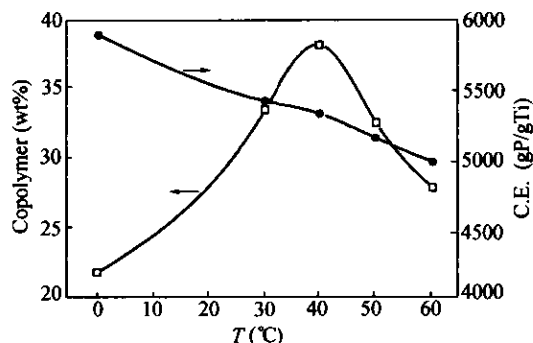


Fig. 1 Effect of ethylene prepolymerization temperature on block copolymerization of styrene and ethylene

Copolymerization conditions: $Cp^*Ti(Obz)_3/mMAO$ catalytic system, TMA in mMAO 16.2(wt%), $[Ti] = 6.67 \times 10^{-4}$ mol/L, $Al(mMAO)/Ti = 200$ (mol/mol), $[TIBA] = 6.67 \times 10^{-2}$ mol/L, styrene = 10 mL, toluene = 20 mL, $P(C_2H_4) = 0.13$ MPa, $t_{pre-p} = 10$ min, $T = 90^\circ C$, $t = 2$ h

2.2 乙烯预聚时间对共聚合的影响

乙烯预聚时间对共聚合反应的影响如表 2 所示.随着乙烯预聚时间的延长,共聚合反应的催化效率逐渐降低;共聚物的总含量以预聚合时间 10 min 时为最大(38.24 wt%).可能的原因为:随着乙烯预聚时间的增加,生成聚乙烯的量增多,一部分活性中心因包埋而失活,使得引发苯乙烯间规聚合及共聚合的活性中心数减少;另一方面, $Cp^*Ti(Obz)_3/mMAO$ 催化体系对乙烯、苯乙烯各自均聚合的催化活性相差较大^[6],在总的共聚时间不变的情况下,乙烯预聚时间的延长,势必使总

的催化效率降低. PE-*b*-sPS 的量及组成与乙烯预聚时间密切相关.若预聚时间短,链增长速率大,引发苯乙烯进行嵌段共聚的几率多,但因嵌段共聚物中乙烯链节量少,共聚物的量可能也少(如 Run1);若预聚时间太长,虽然聚乙烯的量增加,但由于活性中心数减少,用于形成嵌段共聚物的乙烯链节也可能少,总的共聚物的量依然较少(如

Run3、Run4);因此乙烯预聚时间有一个最佳值.

2.3 主催化剂浓度 [Ti]、铝钛摩尔比 [Al-(mMAO)/Ti]对共聚合反应的影响

采用 Cp*Ti(OBz)₃/mMAO 催化体系催化苯乙烯-乙烯嵌段共聚合,需要对主催化剂浓度 [Ti]、铝钛摩尔比 [Al(mMAO)/Ti]进行优化,找出其适宜的催化剂浓度及铝钛摩尔比,具体结果如图 2 所示.

Table 2 Effect of ethylene prepolymerization time on block copolymerization of styrene and ethylene

Run	<i>t</i> _{Pre-P} (min)	C. E. (gP/gTi)	Composition of copolymerization products					Composition of copolymer		Weights of total copolymer (g)
			T _{BES} ^a (wt%)	C _{BES} ^b (wt%)	sPS ^d (wt%)	aPS ^c (wt%)	PE ^d (wt%)	T _{BES} ^a S-E (mol: mol)	C _{BES} ^b S-E (mol: mol)	
1	5	6233	7.09	19.2	67.9	2.98	2.83	68.2:31.8	65.4:34.6	1.638
2	10	5326	11.2	27.0	55.3	2.96	3.52	56.5:43.5	62.5:37.5	2.037
3	20	4547	6.98	22.8	61.1	2.37	6.79	67.4:32.6	78.5:21.5	1.531
4	30	4033	5.27	17.5	63.1	3.03	11.1	85.5:14.3	89.3:10.7	0.9173

^a Calculated from the THF-soluble fraction;
^b Calculated from the CHCl₃-soluble fraction;
^c Calculated from the butanone-soluble fraction;
^d Estimated from elemental analysis and ¹³C-NMR spectra of the CH₂Cl₂-insoluble fraction;
^e Chain ratio of S/E is determined by ¹³C-NMR spectra and elementary analysis (EA) of the THF-soluble fraction and the CHCl₃-soluble fraction;
Copolymerizations: *T*_{Pre-P} = 40 °C, other conditions are the same as Fig. 1.

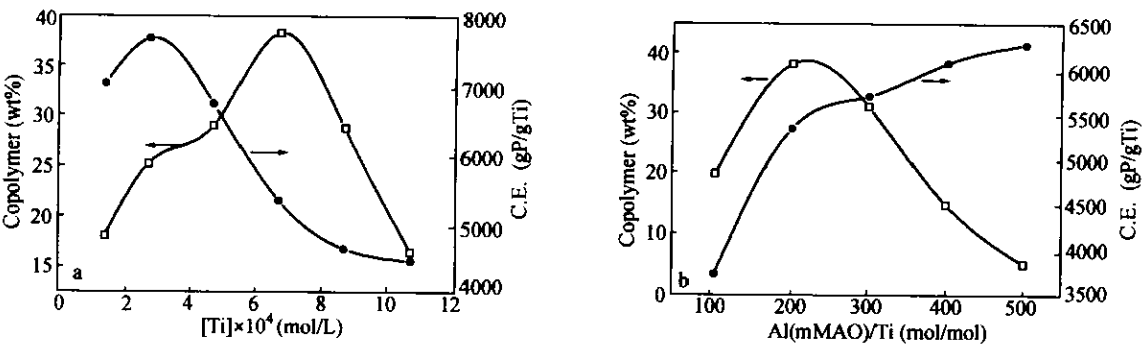


Fig. 2 Effect of catalysts concentration (a) and Al/Ti molar ratio (b) on block copolymerization of styrene and ethylene
Copolymerization conditions: [TIBA] = 6.67 × 10⁻² mol/L, styrene = 10 mL, toluene = 20 mL, *P*(C₂H₄) = 0.13 MPa, *T*_{Pre-P} = 40 °C, *t*_{Pre-P} = 10 min, *T* = 90 °C, *t* = 2 h

固定[Al(mMAO)/Ti]摩尔比为 200,随着[Ti]浓度增加,共聚物的含量提高,当[Ti]为 6.67 × 10⁻⁴ mol/L 时,共聚物含量最多.继续增加主催化剂浓度,共聚物含量下降明显,这可能是主催化剂浓度过高,乙烯均聚合的速率过快,形成的聚乙烯包裹了大量的乙烯增长链活性中心使之失活,从而影响后面的嵌段共聚合反应.过高或过低的[Ti]浓度都会使共聚反应的催化效率降低,发现当[Ti]浓度为 2.67 × 10⁻⁴ mol/L 时,催化效率达最大值(7560 gP/gTi).

固定[Ti]浓度为 6.67 × 10⁻⁴ mol/L,随着

[Al(mMAO)/Ti]摩尔比的增加,共聚物的含量逐渐增加,当[Al(mMAO)/Ti]摩尔比为 200 时共聚物的含量出现峰值(38.2 wt%).继续增加[Al(mMAO)/Ti]摩尔比,虽然可以提高共聚反应的催化效率,但共聚物的含量急剧减少.如当[Al(mMAO)/Ti]摩尔比为 500 时催化效率高达 6279 gP/gTi,但共聚物含量极少(5.288 wt%);可能是过高的 Al/Ti 摩尔比,能将更多的 Ti(IV)活性中心还原为 Ti(III)活性中心,这不利于乙烯聚合及共聚合、有利于苯乙烯进行间规聚合反应.

2.4 苯乙烯的浓度[St]对共聚合反应的影响

表 3 所示,苯乙烯的浓度对乙烯-苯乙烯嵌段共聚合的影响很大,[St]浓度过低(如 Run5),发现不能发生嵌段共聚合,可能是苯乙烯单体与活性中心配位时,甲苯溶剂与之竞争^[7]的缘故,使得苯乙烯需在其临界浓度以上才能发生均聚合或共聚合;随着[St]浓度的增加,共聚反应的催化效率显

著提高.共聚物的含量在[St] = 2.88 mol/L(Run6)时出现最大值,但共聚物的量在[St] = 4.33 mol/L(Run7)时出现最大值.对于共聚物的组成,发现无论是 THF 可溶级分,还是 CHCl₃ 可溶物,苯乙烯链节含量均随[St]浓度的增加而增大.如 Run9,在共聚物的组成里,苯乙烯链节高达 94.5 mol% 以上,乙烯链节极少.

Table 3 Effect of [St] concentration on block copolymerization of styrene with ethylene

Run no	[St] (mol/L)	C. E. (gP/gTi)	Composition of copolymer			C _{BES} S-E (mol:mol)	Weights of total copolymer (g)
			T _{BES} (wt%)	C _{BES} (wt%)	T _{BES} S-E (mol:mol)		
5	1.73	—	—	—	—	—	—
6	2.88	5326	11.2	27.0	56.5:43.5	62.5:37.5	2.037
7	3.71	9450	8.21	14.5	70.4:29.6	73.6:26.4	2.149
8	4.33	12284	6.18	12.0	81.3:18.7	86.7:13.3	2.233
9	5.19	123085	5.80	9.18	94.5:5.5	95.5:4.5	1.844

a, b, c: Determination of T_{BES}, C_{BES} and T_{BES} is the same as Table 2.
Copolymerization conditions: T_{pre-P} = 40℃, other conditions are the same as Fig.1.

Table 4 Effect of external addition of TIBA concentration on block copolymerization of styrene and ethylene

Run no	c(TIBA) (× 10 ² mol/L)	C. E. (gP/gTi)	Composition of copolymerization products					Weights of total copolymer (g)	Conversion of styrene ^e (wt%)
			T _{BES} (wt%)	C _{BES} (wt%)	sPS ^d (wt%)	aPS ^c (wt%)	PE ^d (wt%)		
10	0	2028	3.50	10.3	63.2	2.99	20.0	0.2795	16.30
11	3.33	4072	6.38	18.1	60.9	2.69	11.9	0.9992	35.47
12	6.67	5326	11.19	27.0	55.3	2.96	3.53	2.037	50.76
13	10.0	5487	8.988	21.3	59.8	2.76	7.22	1.661	52.65
14	13.3	5442	8.658	16.8	64.1	3.00	7.47	1.383	52.05

a, b, c, d: Determination of T_{BES}, C_{BES}, aPS, sPS and PE is the same as Table2;
e: estimated from S/E feeding ratio and elemental analysis of copolymerization products
Copolymerization conditions: T_{pre-P} = 40℃, other conditions are the same as Fig.1.

2.5 外加 TIBA 对共聚合反应的影响

外加 TIBA 对共聚反应的影响见表 4. TIBA 的加入对嵌段共聚物的形成起着至关重要的作用,如 Run10,不加 TIBA,得到的共聚物含量少,共聚物的量也少,大部分为 PE、sPS 均聚物,对共聚产物进行抽提,得到两组分共聚物经¹³C-NMR 等手段表征,发现共聚物为无规共聚物,得不到嵌段共聚物.随着外加 TIBA 的量增加,共聚反应的催化效率、共聚物的量以及苯乙烯的转化率显著提高,

当[TIBA] = 6.67 × 10⁻² mol/L 时,共聚物含量最高,当[TIBA] = 0.1 mol/L 时,共聚反应的催化效率最大,苯乙烯的转化率由未加 TIBA 时的 16.3 wt% 增加到 52.65 wt% (Run13);继续增加[TIBA]浓度会使有利于苯乙烯聚合(包括共聚合)Ti(III)活性中心进一步还原为 Ti(II),降低了有效 Ti(III)活性中心数,同时,TIBA 的过量会加快链转移速率,从而使催化效率降低.

REFERENCES

- 1 Naganuma A, Tazaki T, Machida S. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP patent, 04130114. 1992-05-01
- 2 Wang Zhenghui(王正辉), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (6): 720 ~ 725
- 3 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shangan(林尚安). Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni(中山大学学报. 自然科学版), 1998, (5): 43 ~ 48
- 4 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shang'an(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (4): 432 ~ 436
- 5 Resconi L, Bossini S, Abis C. Macromolecules, 1990, 23: 4489 ~ 4492
- 6 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
- 7 Oliva L, Pellecchini C, Cinquina P, Zambelli A. Macromolecules, 1989, 22: 1642 ~ 1644

STUDIES ON SYNDIOTACTIC POLYSTYRENE-*b*-POLYETHYLENE BLOCK COPOLYMER CATALYZED BY A NOVEL TITANOCENE CATALYST

I. SYNTHESIS OF PE-*b*-*s*PS BLOCK COPOLYMER

FANG Yutang, ZHU Fangming, LIN Shang'an

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

Abstract The block copolymerization of styrene and ethylene was carried out using a novel catalytic system of η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzoyloxy titanium $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]$ and modified methylaluminoxane (mMAO). The influence of prepolymerization temperature, time, Ti concentration, Al(mMAO)/Ti molar ratio, styrene concentration and the amount of external addition of triisobutylaluminum (TIBA) on copolymerization were investigated in detail. It seems that the conditions of prepolymerization temperature at 40 °C, Ti concentration 6.67×10^{-4} mol/L and Al(mMAO)/Ti molar ratio 200 are favorable for block copolymerization of styrene and ethylene. The content of *s*PS segment in copolymer increases with increasing styrene concentration, but the catalytic efficiency decreased with increasing prepolymerization time. External addition of TIBA has an important effect on the formation of block copolymer and enhancing of catalytic efficiency.

Key words Metallocene catalyst, Syndiotactic polystyrene, Block copolymerization, Block copolymer of syndiotactic polystyrene and polyethylene