

茂钛催化剂苯乙烯/1-丁烯嵌段共聚物的合成与表征*

黄启谷 祝方明 伍青 林尚安**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘要 用 η^5 -五甲基环戊二烯基三苄氧基钛/改性甲基铝氧烷($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$)催化剂对苯乙烯/1-丁烯嵌段共聚合进行了研究.考察了外加三异丁基铝(TIBA),1-丁烯预聚合时间及苯乙烯浓度对聚合结果的影响.发现外加 TIBA 的量对催化活性的影响存在峰值, $[\text{TIBA}] = 26\text{mmol/L}$ 时催化活性最大,达到 12.2kgP/gTi ;催化活性随 1-丁烯预聚时间延长而降低;苯乙烯的浓度较低时,催化活性随其浓度增大而增大,但当苯乙烯的浓度大于 4.18mol/L 时,催化活性变化不明显.对嵌段共聚物用丁酮,四氢呋喃和氯仿连续萃取分离,四氢呋喃和氯仿中的可溶级份是嵌段共聚物 $s\text{PS}-b\text{-PB}$,占共聚合产物的 $21.0\sim 41.3\text{wt}\%$.对嵌段共聚物用 $^{13}\text{C-NMR}$,DSC,WAXD 和 FTIR 等手段进行了表征.

关键词 茂钛金属催化剂,共聚合,间规聚苯乙烯- b -聚 1-丁烯嵌段共聚物,结构表征

间规聚苯乙烯($s\text{PS}$)是一种新型的热塑性工程塑料,它的熔点高达 270°C ,具有优良的耐热、耐化学腐蚀、耐水蒸汽和溶剂性. $s\text{PS}$ 的结晶速率可以控制在一个较宽的范围,适合常规加工工艺.然而 $s\text{PS}$ 脆性大,应用范围受到了限制.苯乙烯与 α -烯烃共聚合,共聚物具有刚性与韧性相结合的特征,可改善 $s\text{PS}$ 的力学性能.但是,茂钛化合物/MAO 均相催化体系催化苯乙烯间规聚合和 α -烯烃聚合的配位活性中心不同. $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心有利于苯乙烯聚合而不利于 α -烯烃聚合, $\text{Ti}(\text{IV})$ 活性中心才有利于 α -烯烃聚合^[1].林尚安^[2]研究了 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化体系催化苯乙烯与丙烯嵌段共聚合,在后段加入苯乙烯的同时再外加三异丁基铝(TIBA)可以提高催化活性.共聚产物经萃取分离,用 $^{13}\text{C-NMR}$ 、WAXD 和 DSC 等手段表征,证实共聚物是由长序列的 $s\text{PS}$ 链节和 $a\text{PP}$ 链节嵌段组成.目前国内外有关采用茂金属催化体系催化苯乙烯与 1-丁烯共聚合的研究报道极少.我们首次采用新型单茂钛催化剂: η^5 -五甲基环戊二烯基三苄氧基钛($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$)/MAO 催化苯乙烯与 1-丁烯嵌段共聚合.通过顺序加料的方法得到的共聚产物,经溶剂连续萃取分离,得到嵌段共聚物 $s\text{PS}-b\text{-PB}$,并对嵌段共聚物用 $^{13}\text{C-NMR}$,DSC,WAXD 和 FTIR 等手段进行了表征,结果表明它是一种新型结构的嵌段共聚物,聚 1-丁烯链段的等规度很低(约 20%),聚苯

乙烯链段是高度间规的.此研究对拓宽 $s\text{PS}$ 的应用范围及实现聚合物分子设计、合成是有意义的.

1 实验部分

1.1 催化剂和试剂

改性甲基铝氧烷($m\text{MAO}$)自制^[3], η^5 -五甲基环戊二烯基三苄氧基钛($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$)自制^[3].元素分析: C 73.81% (cal. 73.96%), H 7.48% (cal. 7.36%). $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化体系在甲苯溶液中 Ti 的氧化钛 [$\text{Ti}(\text{IV})$, $\text{Ti}(\text{III})$, $\text{Ti}(\text{II})$] 分布是在高纯氮气保护下,用重铬酸钾氧化-还原滴定法测定^[4].甲苯使用前在氮气保护下用金属钠回流 8h 以上,聚合级 1-丁烯经气体净化器除氧干燥.苯乙烯在使用前加入适量的三乙基铝,在氮气保护下室温搅拌 6h,真空蒸馏.

1.2 嵌段共聚合

将装有加料孔、气体导入管和磁力搅拌子的二颈烧瓶经真空干燥除氧后,用高纯氮气置换两次,依次加入 $m\text{MAO}$ 、甲苯和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 的甲苯溶液,通入 1-丁烯,维持聚合体系压力为 0.13Mpa ,聚合 30min 后,立即抽除体系中的 1-丁烯,补充 N_2 至相同压力,再同时加入苯乙烯和三异丁基铝,升温,维持恒温反应 1h.用含 10wt% HCl 乙醇溶液中止反应.产物经洗涤、真空干燥至恒重,称重并计算催化活性.

1.3 分离与表征

依次用沸丁酮, 冷氯仿, 四氢呋喃和沸氯仿溶剂连续分级萃取聚合产物, 萃取级份进行 ^{13}C -NMR, FTIR, DSC, WAXD 和 GPC 表征. INOVA500MHz 核磁共振仪, 三氯甲烷作溶剂, 40°C , TMS 作参比. BRUKER 公司 EQUINOX55 FTIR 红外光谱仪, KBr 粉末压片. PERKIN-ELMER DSC-7C 示差扫描量热计, 氮气保护, 升、降温速率均为 $10\text{K}/\text{min}$. 日本 Rigaku D/MAX-12003X-射线衍射仪, 室温, $\text{CuK}\alpha$ 线发射, Ni 片滤波, $\lambda = 1.5406 \times 10^{-10}\text{m}$, 扫描范围 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$. Water-Cal/GPC, CHCl_3 作溶剂, 40°C , 聚苯乙烯为标样.

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚合

2.1.1 外加 TIBA 对嵌段共聚反应的影响 外加 TIBA 对嵌段共聚反应催化活性和聚合物分子量的影响见图 1. TIBA 的加入对嵌段共聚物的产生有着非常重要的作用. 不加 TIBA, 不能得到嵌段共聚物, 产物经抽提分离和 ^{13}C -NMR, DSC 等手段表征, 没有嵌段共聚物, 而是聚 1-丁烯和间规聚苯乙烯的共混物. 其原因是 $m\text{MAO}$ 中 TMA 含量为 18.0% 时, 催化剂体系中 $\text{Ti}(\text{IV})$ 含量占 80.1%, 而 $\text{Ti}(\text{III})$ 仅为 19.3%, $\text{Ti}(\text{IV})$ 有利于 α -烯烃聚合, 而不利于苯乙烯聚合, 相反, $\text{Ti}(\text{III})$ 有利于苯乙烯聚合, 不利于催化 α -烯烃聚合. TIBA 可以将 $\text{Ti}(\text{IV})$ 还原为 $\text{Ti}(\text{III})$. 因此在 1-

丁烯预聚一定时间后, 抽除剩余的 1-丁烯, 再外加适量的 TIBA 可以将聚 1-丁烯“活性”链中 $\text{Ti}(\text{IV})$ 活性中心还原为 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心, 后期加入的苯乙烯单体在聚 1-丁烯链与 $\text{Ti}(\text{III})$ 之间插入, 进行苯乙烯间规聚合, 形成两嵌段共聚物. 随着外加 TIBA 的量增加, 共聚反应催化活性增大, 当外加 $\text{TIBA} = 26\text{mmol}/\text{L}$ 时, 催化活性最大, 为 $12.2\text{kgP}/\text{gTi}\cdot\text{h}$. 但当 TIBA 的加入量过多, 共聚反应活性反而下降. 原因可能是过量的 TIBA 会使有利于苯乙烯聚合 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心进一步还原为 $\text{Ti}(\text{II})$, 减少了 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心数目, 同时, TIBA 的加入量过多能加快链转移反应速率. 共聚物的分子量随外加 TIBA 量增加而减小, 主要原因可能是 TIBA 起了链转移剂的作用. 外加 TIBA 也影响苯乙烯的转化率, 其变化情况与催化活性相似, 当 TIBA 的浓度为 $26\text{mmol}/\text{L}$ 时, 苯乙烯转化率为 63.2%, 达到最大值.

2.1.2 预聚时间对嵌段共聚反应的影响 按照顺序加料的方式, 研究了 1-丁烯预聚时间对嵌段共聚反应的影响, 见表 1. 从表 1 可以看出, 1-丁烯预聚时间越长, 共聚反应总的催化活性及苯乙烯转化率越小. 原因可能是 1-丁烯预聚时间越长, 生成聚 1-丁烯的量越多, 大部分聚合物从甲苯溶剂中沉淀下来, 导致部分活性中心因包埋而失活; 时间越长, 活性中心包括 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心因链转移而失活的数目也越多.

Table 1 The effects of 1-butene prepolymerization time on block copolymerization of styrene with 1-butene

Run	t_{pre} (min)	Activity ($\text{kgP}/\text{gTi}\cdot\text{h}$)	C. S (%)	M_n ($\times 10^5$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	15	13.1	71.8	4.13	1.55
2	30	12.2	63.2	4.56	1.81
3	40	9.8	48.9	4.31	1.80
4	60	6.4	28.1	4.28	1.78

t_{pre} : prepolymerization time; $[\text{TIBA}]$: $26\text{mmol}/\text{L}$; C. S: conversion of styrene; Other conditions are the same as Fig. 1.

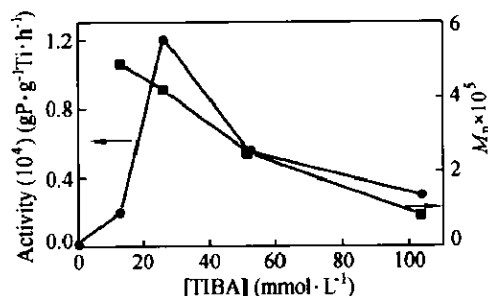


Fig. 1 The effects of external TIBA on catalytic activity and molecular weight of block copolymer of styrene with 1-butene

Polymerization conditions: styrene: 20mL ; toluene: 20mL ; $\text{Al}(\text{MAO})/\text{Ti}$: $200(\text{mol}/\text{mol})$; $[\text{Ti}]$: $0.5\text{mmol}/\text{L}$; P_{C4H8} : 130kPa ; 1-butene prepolymerization time: 30min ; Prepolymerization temperature: 30°C ; styrene 1-butene copolymerization time: 60min ; copolymerization temperature: 90°C

2.1.3 苯乙烯浓度对嵌段共聚反应的影响 固定甲苯溶剂体积(20mL), 改变苯乙烯单体的投入量, 发现苯乙烯的浓度对 1-丁烯苯乙烯嵌段共聚的影响很大, 见表 2. 苯乙烯浓度过低, 不能生成苯乙烯均聚物和嵌段共聚物. 可能是甲苯溶剂与 $\text{Ti}(\text{III})$ 活性中心也能配位, 与苯乙烯形成竞争. 苯乙烯需在其临界浓度以上才能发生均聚合或共聚合. 苯乙烯浓度增加, 共聚反应催化活性明显提高. 进一步证实了甲苯与苯乙烯配位竞争的

存在.但是苯乙烯浓度大于 4.18mol/L 以后,催化活性随苯乙烯的浓度增大而变化不明显.因为苯乙烯浓度大于 4.18mol/L 以后,共聚反应温度

Table 2 The effect of concentration of styrene on block copolymerization of styrene with 1-butene

Run	[St] (mol/L)	Activity (kgP/gTi·h)	C.S (%)	$\overline{M}_n$ ($\times 10^5$)	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
5	1.67	1.31			
6	2.79	4.2	36.5	0.52	2.01
7	4.18	12.2	63.2	4.56	1.81
8	5.02	12.5	64.9	4.58	1.79
9	5.58	12.6	65.5	4.60	1.77

[St]: concentration of styrene (mol/L); [TIBA]: 26mmol/L, toluene: 20mL; C.S: conversion of styrene; Other conditions are the same as Fig. 1.

升到 90℃,反应 10min 左右,就有 sPS 从体系中沉淀出来,体系变得很粘稠,搅拌困难,苯乙烯单体扩散慢,苯乙烯聚合速率受到影响.

2.2 聚合物分离

采用溶剂连续萃取对聚合物进行分离,并与同一催化体系相应聚合条件得到的聚 1-丁烯和间规聚苯乙烯均聚物对照萃取.结果见表 3.从表 3 可知,聚 1-丁烯均聚物已全部溶于冷氯仿,不会在沸 THF 和沸氯仿中存在.苯乙烯与 1-丁烯嵌段共聚物溶于沸 THF 和沸氯仿,两部分之和占聚合总产物的 21.0~41.3wt%,其中丁烯链节含量占 18.7~41.7wt%.不溶于氯仿的是间规聚苯乙烯(sPS).无规聚苯乙烯(aPS)溶于沸丁酮.

Table 3 Extraction fraction of copolymerization products with various solvents^a

Run	Fraction in solvent(wt%)					mol% contenets of S and B in block copolymer ^b	
	Boiling butanone	Cool	Boiling	Boiling	Residue		
		CHCl ₃	THF	CHCl ₃		S	B
1	4.5	3.0	7.1	13.9	71.5	81.3	18.7
2	4.3	2.2	8.9	25.2	59.4	76.8	23.2
3	4.4	2.8	11.0	25.8	56.0	66.4	33.6
4	4.9	4.1	13.8	27.5	49.7	58.3	41.7
sPS	3.6	0	0	1.8	94.6		
PB	1.1	98.9	0	0	0		

^a The samples from Table 1
^b Calculated from feeding monomers and extractive result

2.3 聚合物表征

图 2 是 Run2 在沸 THF 和沸氯仿中可溶物的¹³C-NMR 谱图.在化学位移 δ = 145.2 处有一个 sPS 链段苯环上 C-1 的特征单尖峰,δ = 44.0 和 40.6 处存在 SSS 序列结构中的 S_{aa}和 T_{bb}碳的核磁峰^[5],在 δ = 10.3~10.7(CH₃),25.6~27.1(侧链上的 CH₂),33.5~33.8(CH)和 38.5~39.2(主链上的 CH₂)处出现 BBB 序列结构的特征峰^[6].根据 Grant,Paul^[7]和 Randall^[5]方法计算出了苯乙烯链段与 1-丁烯链段相连接处两个碳原子的化学位移,次甲基(CH)δ = 38.4,亚甲基(CH₂)δ = 38.5(见图 2).¹³C-NMR 谱分析表明只存在上述两种序列结构,这正是嵌段共聚物的特征.沸丁酮及冷氯仿可溶级份分经¹³C-NMR 表征,分别是无规聚苯乙烯(aPS)和均聚物聚 1-丁烯氯仿不溶物是间规聚苯乙烯.

FTIR 分析也证明了沸 THF 和沸氯仿中可溶物是嵌段共聚物.各嵌段共聚物的化学结构和组成相同,它们的 FTIR 图谱非常相似.Run2 在沸 THF 和沸氯仿中可溶物的 FTIR 谱图见图 3.嵌段共聚物与均聚物相比,由于嵌段共聚物中含有聚 1-丁烯链段和 sPS 链段,因此,嵌段共聚物的 FTIR 谱图中存在两种均聚物的红外吸收特征峰.3026cm⁻¹是苯环 —C—H 伸缩振动;1601 cm⁻¹,906 cm⁻¹,750 cm⁻¹和 697 cm⁻¹附近有较强的与苯环 C—H 面外弯曲振动有关的红外吸收峰;1601 cm⁻¹处也是苯环存在的特征吸收峰.在 2800~2900cm⁻¹和 2900~3000 cm⁻¹是饱和烃 C-H 伸缩振动和弯曲振动吸收峰;1450~1541cm⁻¹处有较强的亚甲基弯曲振动吸收峰.在 1378 cm⁻¹附近有较强的与侧链甲基弯曲振动(平面摇摆)有关的吸收峰,但比均聚物聚 1-丁烯的弱.

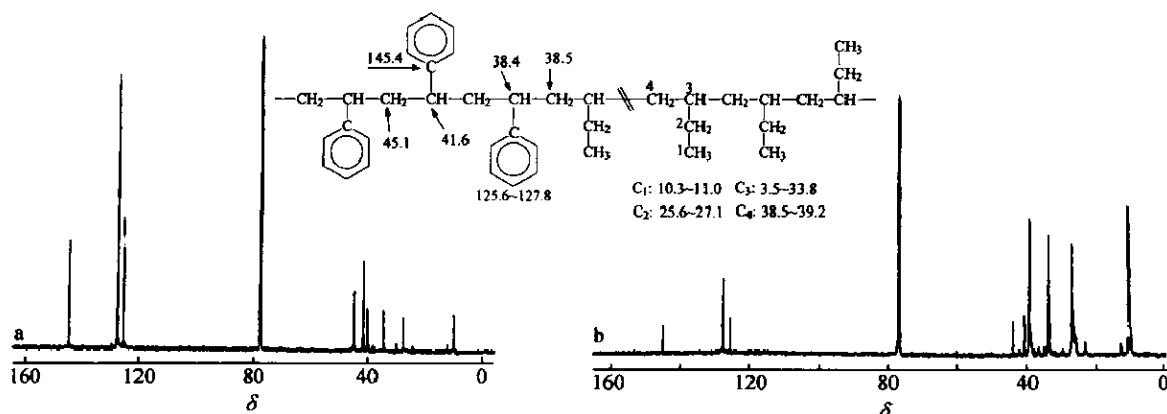
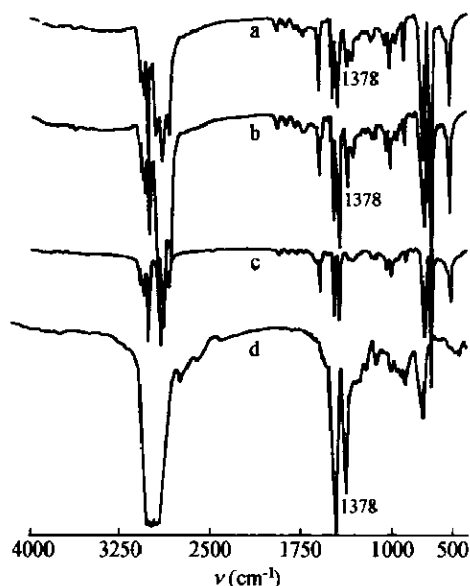
Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of block copolymers from Run 2 in Table 1a) Boiling CHCl_3 -soluble fraction; b) Boiling THF-soluble fraction

Fig. 3 FTIR spectrum of block copolymer from Run 2 in Table 1 and homo-polymers

a) Boiling CHCl_3 -soluble fraction; b) Boiling THF-soluble fraction; c) sPS; d) PB

对沸 THF 和沸氯仿可溶物进行了 DSC 分析,图 4 是 Run2 沸 THF 和沸氯仿可溶物 DSC 曲线,两条曲线都显示两个玻璃化温度(T_g),共聚物低温 $T_g = -18.7^\circ\text{C}$ 比均聚物聚 1-丁烯和 $T_g (-25.4^\circ\text{C})$ 高,而高温 $T_g = 92.1^\circ\text{C}$ 低于 sPS 的 $T_g (102.8^\circ\text{C})$. 共聚物的熔点 T_m 为 263.5°C 低于 sPS 的熔点 271.7°C . 进一步证明该共聚物是嵌段共聚物(sPS-*b*-PB). 嵌段共聚物的 T_g 和 T_m 与各自均聚物的 T_g 和 T_m 有所变化,是因为嵌段共聚物中聚 1-丁烯、链段和 sPS 链段运动互相牵制引起的. DSC 曲线中没出现嵌段共聚物中聚 1-丁烯链段熔融峰的原因,是由于它的等规度很低.

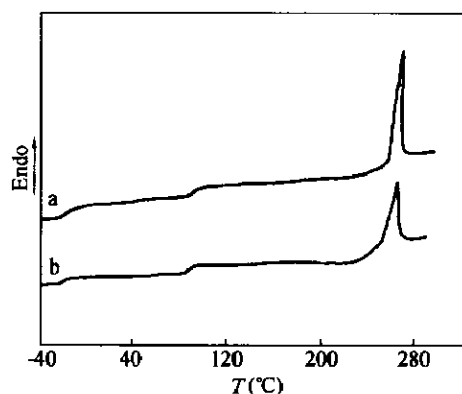


Fig. 4 DSC curves of block copolymer from Run 2 in Table 1

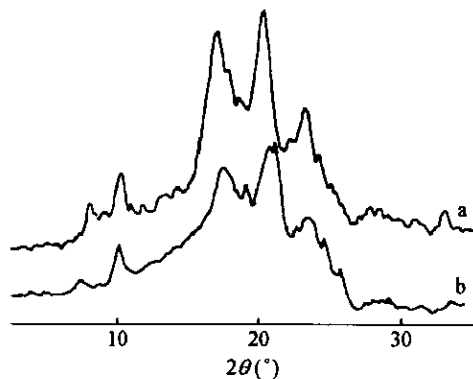
a) Boiling CHCl_3 -soluble fraction; b) Boiling THF-soluble fraction

Fig. 5 WAXD diagrams of block copolymer from Run 2 in Table 1

a) Boiling THF-soluble fraction; b) Boiling CHCl_3 -soluble fraction

沸 THF 和沸氯仿可溶物的 WAXD 图谱见图 5. 从图 5 可以看出, 由于嵌段共聚物中存在聚 1-丁烯链段, 对 *s*PS 的结晶产生了影响, 使其结晶度降低. 在 $2\theta = 8.0^\circ, 10.23^\circ, 17.10^\circ, 20.7^\circ, 23.2^\circ$ 处出现间规聚苯乙烯特征衍射峰^[8]. 沸氯仿可溶物的 WAXD 图谱(图 5a)用分峰法计算出结晶度为 28.2%, 比纯 *s*PS 的结晶度(46.8%)低.

沸 THF 可溶物的 X-ray 衍射峰强度更弱(图 5b), 结晶度为 20.6%. 而均聚物聚 1-丁烯在 $2\theta = 11.6^\circ, 12.1^\circ, 17.3^\circ, 18.6^\circ, 20.3^\circ$ 处有特征衍射峰^[9]. 嵌段共聚物 WAXD 图谱中没有聚 1-丁烯的特征衍射峰. 表明了嵌段共聚物中聚 1-丁烯链段不结晶.

REFERENCES

- (a) Longo P, Proto A, Zambelli A. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 3015 ~ 3022; (b) Grassi A, Zambelli A, Laschi F. *Organometallics*, 1996, 15: 480 ~ 489; (c) Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shangan(林尚安). *Acta polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, 4: 424 ~ 492
- Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). *Acta polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, 4: 462 ~ 466
- Zhu Fangming(祝方明), Huang Qigu(黄启谷), Lin Shangan(林尚安). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1999, 20: 1156 ~ 1160
- Chien J C W, Salajka Z, Dong S. *Macromolecules*, 1992, 25: 3199 ~ 3204
- Randall J C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1975, 13: 889 ~ 893
- Asanuma T, Nishimori Y, Ito M, Uchikawa N, Shlomura T. *Polymer Bulletin*, 1991, 25: 567 ~ 572
- Grant D M, Paul E G. *J Am Chem Soc*, 1964, 86: 2984 ~ 2989
- Gomez M A, Tonelli A E. *Macromolecules* 1991, 24: 3533 ~ 3538
- 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, (3): 489 ~ 491

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF BLOCK COPOLYMER OF STYRENE AND 1-BUTENE FROM TITANOCENE/MAO CATALYZED COPOLYMERIZATION

HUANG Qigu, ZHU Fangming, WU Qing, LIN Shangan

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

Abstract The stereospecific block copolymer of styrene and 1-butene i. e. *s*PS-*b*-PB was synthesized with η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzoyloxidotitanium ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$)/modified methylaluminumoxane (*m*MAO) catalyst. The effects of external triisobutylaluminium(TIBA), prepolymerization time of 1-butene and concentration of styrene on catalytic activity and molecular weight were investigated. The catalytic activity of copolymerization increases and then decreases with successive increasing concentration of external TIBA, and exhibited the highest value of 12. 2kgP/gTih at $[\text{TIBA}] = 26 \text{ mmol/L}$. As increasing concentration of styrene, the catalytic activity increases at first and then level off. But it decayed with prolonging prepolymerization time. Molecular weight of the polymers obtained decreases with increasing concentration of external TIBA, but it is weak relative to prepolymerization time. Those copolymerization products obtained were extracted successively with various solvents to separate the existed *homo*-and *co*-polymers. The block copolymer of *s*PS-*b*-PB are soluble either in boiling tetrahydrofuran or boiling chloroform. It accounted for 21.0% ~ 41.3% of the total weight of copolymerization products. The weight percent of 1-butene segments of the block copolymer was in the range of 18.7mol% ~ 41.7mol%. The block copolymer was characterized and confirmed by ^{13}C -NMR, FTIR, DSC, WAXD and GPC methods.

Key words Titanocene catalyst, Copolymerization, Syndiotactic polystyrene/polybutene block copolymer, Structure characterization