

含氧单体和1-烯烃配位共聚合研究及共聚物表征*

项茂良 封麟先** 王 齐 范志强 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 考察了极性含氧单体, 4-戊烯氧基三甲基硅烷 (PTMS) 在络合 II 型 TiCl_3 - $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 催化体系下与丙烯共聚合情况。通过脱三甲基硅保护基, 合成了丙烯, 戊烯醇共聚物, 并用 IR, NMR 等方法进行表征, 详细考察了 Al/Ti 比, 温度等聚合条件对共聚合的影响。初步研究了共聚合的动力学行为。此外, 还发现丙烯, 戊烯醇共聚物保持了较好的物理性质, 如较高的熔点, 等规度, 抗降解能力, 粘接性等, 为聚烯烃功能化提供了一条新的途径。

关键词 聚烯烃功能化, 配位共聚合, 含氧极性单体, 丙烯

聚烯烃尽管得到了广泛的商业应用, 但由于它和其它材料的相互作用较差, 故聚烯烃功能化尤其是聚丙烯, 在近三十年来一直是热门的研究对象^[1-4]。聚丙烯可以通过接枝共聚方法进行功能化, 但常伴随着交联和降解, 影响其机械流变性能。也可通过与极性单体直接共聚方法来改性, 这方面报道很少^[3-4]。由于丙烯的特殊性质, 它只能通过配位聚合方法才能得到高分子量聚丙烯。然而, 极性单体的引入往往造成杂原子与催化剂组份 Lewis 酸络合而使催化剂失活。本文采用引入亚甲基以隔开双键和杂原子, 以及采用保护基的方法有效地减弱了杂原子对催化剂的破坏能力^[5]。

1 实验部分

1.1 原料

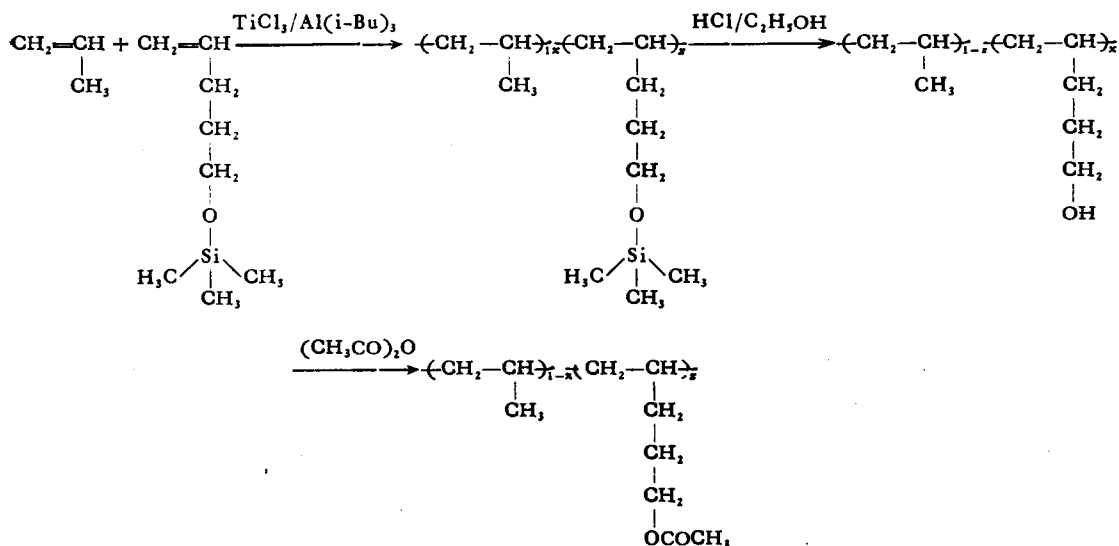
主催化剂络合 II 型 TiCl_3 , 北京化工研究院提供; 助催化剂三异丁基铝(德国进口); 溶剂 石油醚, AR, 90—120℃, 0.3—0.5nm 分子筛浸泡, 高纯氮保护备用; 极性单体 PTMS 合成见文献^[6]。

1.2 共聚物的合成

聚合过程必须在严格除水, 除氧的条件下进行, 所用玻璃仪器均需在 100℃ 下干燥 12 小时以上, 以保证系统无水无氧。聚合前, 系统应预通经分子筛, 活性 Al_2O_3 , KOH 干燥柱干燥的丙烯半小时以上, 向聚合管加入计量的溶剂, 通丙烯 5min 使溶剂饱和, 依次加入烷基铝, 极性单体, TiCl_3 , 开始聚合。聚合一定时间后, 用乙醇盐酸溶液沉析, 浸泡过夜。洗涤后真空干燥至恒重。

酯化共聚物的合成: 向聚合后的淤浆液直接加入乙酸酐^[7], 在氮气保护下反应 1 天。

* 1994-09-19 收稿; 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人



1.3 分析测试

1.3.1 IR 光谱 在 Nicolet-5DXFTIR 仪上测得,样品在 170℃ 下加压成膜并淬冷而制得。

1.3.2 元素分析 CARLO ERBA MOD1106 元素分析仪上测得氧重量百分含量数 Owt%。载气为高纯氮,燃烧温度为 1052℃,热导池检测。丙烯,戊烯醇共聚物组成 F 由下式计算:

$$F_2 = \frac{42.08}{\frac{1600}{\text{Owt}\%} - 44.05}$$

1.3.3 核磁共振氢谱和碳谱 Jeol-90QFT-NMR 仪上测得,样品浓度分别为 5wt%, 20wt%, 溶剂为氘代邻二氯苯 (ODCB- d_4), 六甲基二硅氧醚 (HMDS) 为内标。

1.3.4 共聚物熔点 PE-2DSC 仪上测得,升温速率 10℃/min。样品经正庚烷 8h 抽提并真空干燥。

1.3.5 结晶度 广角 X 衍射仪上测得,铜靶 CuK_α , 发射功率 40kV × 30mA。

1.3.6 粘接性能的测试 将样品均匀地分散在表面光洁的铝基上,面积为 2cm × 1.5cm,待加热熔融后,压上另一块基材(铝片或聚烯烃片材),保持压力冷却。在 XL-250A 拉力试验机上测试剪切强度。拉伸速度为 10mm/min。

1.3.7 热稳定性 在 Shimadzu DT-30 热分析仪上进行 TGA 测试,升温速率为 10℃/min,测试气氛为空气,流量为 30ml/min。

1.4 共聚动力学的测试方法

在密闭体系中,利用聚合体系压力的变化,通过一个压力控制器控制电磁阀进气,测定丙烯消耗量(进气次数)随时间的变化情况。采用大容量丙烯储罐的压力略大于体系压力以保证每次进气量相同。

2 结果与讨论

2.1 丙烯, 戊烯醇共聚物的表征

在 IR 光谱 (Fig. 1) 中, 所有的 i-PP 吸收峰均存在, 同时还有 3340cm^{-1} , 1050cm^{-1} 的伯羟基吸收峰。样品经正庚烷抽提 8 小时, 可溶物含量小于 10%, 可溶与不可溶部分均存在羟基和丙烯单元。为了证明未产生聚戊烯醇均聚物, 将含三甲基硅基的聚合物直接用乙酸酐进行酯化, 用 THF 抽提 15 小时, 沉析得到的聚合物其 IR 光谱 (Fig. 2) 显示羟基已基本消失。不可溶部分的酯基吸收强度(相对于 974cm^{-1}) 与抽提前基本一致, 且未沉析得 THF 可溶的聚乙酸戊烯酯。以上分析表明, 极性单体 PTMS 基本上与丙烯形成共聚物。

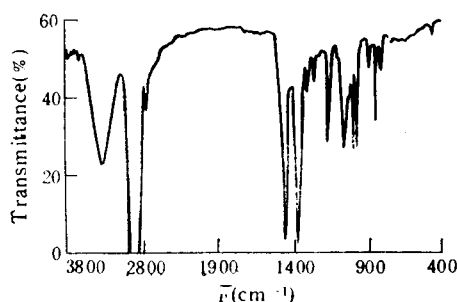


Fig. 1 IR spectrum of poly (propylene-co-4-pentenol-1)

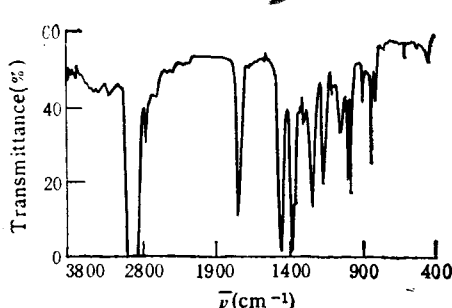


Fig. 2 IR spectrum of poly (propylene-co-4-pentenyl acetate)

NMR 氢谱在 $\delta_{\text{exp}} = 3.5$ 处存在一个三重峰, 表明共聚物中确实存在 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 结构, 从碳谱中可观察得八个化学位移峰, 列于 Tab. 1 中。与用 Grant-Paul 参数^[9]计算得到的各碳化学位移相比较, 符合得很好。此外还计算了存在二个戊烯醇单元的化学位移, 应出现 $\delta_{\text{cal}} = 40.6, 42.8$ 吸收峰, 实测碳谱未见此二峰, 可以认为戊烯醇基本是单个地分散在聚合物链上的。

Tab. 1 The ^{13}C chemical shifts of poly (propylene-co-pentenol)

Peak	a	b	c	d	e	f	g	h
δ_{exp}	20.1	27.4	28.8	30.4	32.0	42.2	45.0	61.8
δ_{cal}^*	20.9	27.4	30.6	31.3	32.2	42.8	44.9	62.8

* Calculated by using Grant-Paul parameters.

2.2 丙烯, PTMS 共聚合反应的影响因素

2.2.1 Al/Ti 比的影响 在固定 TiCl_3 用量的情况下, 改变 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 的用量对共聚合的影响如 Fig. 3 所示。随着 Al/Ti 比的增加, 共聚物产率增加但共聚物组成 F_2 下降。为此, 我们还考察了极性单体与 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 预络合对共聚合反应的影响, 结果显示预络合时间加长, 产率和组成 F_2 均下降。我们认为, $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 与 PTMS 预络合后, 一方面更难与 TiCl_3 形成活性中心, 另一方面络合后的单体位阻增大, 使得竟聚率下降。且 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量的增大, 增加了其与单体络合的几率。

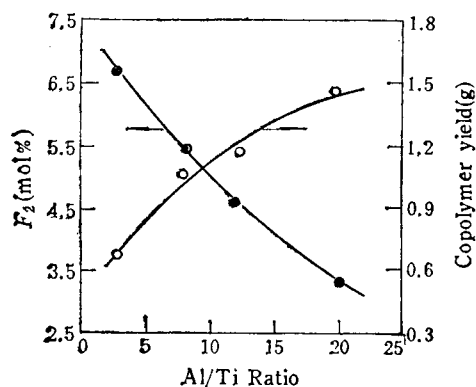


Fig. 3 The dependence of copolymer composition (F_2) and yield upon Al/Ti ratio ($[PTMS] = 0.51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[Ti] = 1.70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 50°C , $V_{\text{total}} = 50 \text{ ml}$)

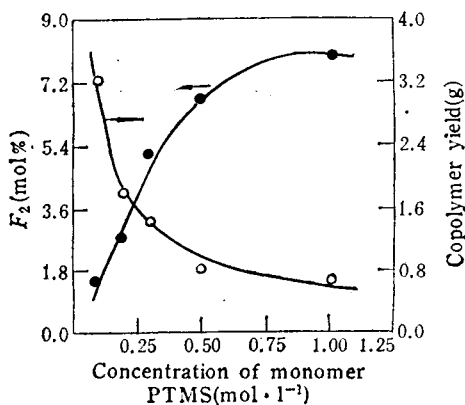


Fig. 4 Plot of copolymer composition (F_2) and yield versus PTMS concentration ($\text{Al/Ti} = 6$, $[Ti] = 1.70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, 50°C)

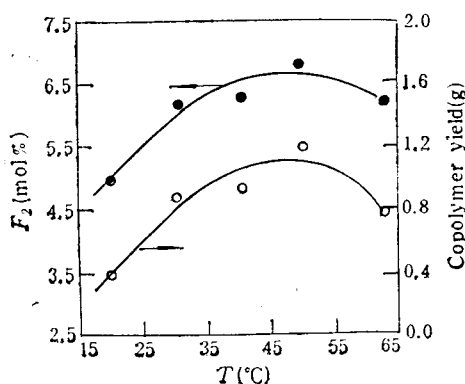


Fig. 5 Plot of copolymer composition (F_2) and yield versus polymerization temperature ($[Ti] = 1.70 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Al/Ti} = 6$, $[PTMS] = 0.51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

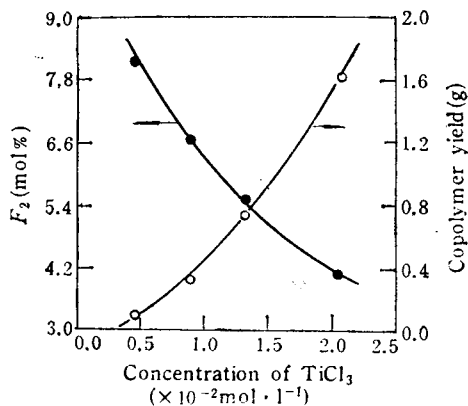


Fig. 6 Plot of copolymer composition (F_2) and yield versus concentration of TiCl_3 ($[Ti]$) ($\text{Al/Ti} = 6$, 50°C , $[PTMS] = 0.51 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$)

2.2.2 PTMS 浓度的影响 如 Fig. 4 所示,随着 PTMS 浓度的增加,共聚物的组成 F_2 迅速上升,产率很快下降,并趋于恒定。

2.2.3 温度的影响 如 Fig. 5 所示,在 50°C 时共聚物的组成 F_2 和产率均达最佳值。这与丙烯和 1-烯烃共聚合规律一致。

2.2.4 TiCl_3 浓度的影响 随着 TiCl_3 浓度的升高,共聚物组成 F_2 迅速下降,产率很快上升,如 Fig. 6 所示。这是由于 TiCl_3 用量的增加,提高了活性中心浓度的缘故,同时由于 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 用量也增加(保持 Al/Ti 比不变),这两方面都有利于丙烯的聚合。

2.3 共聚合动力学

聚合动力学趋势与丙烯均聚相同,为衰减型动力学,如 Fig. 7 所示。不同极性单体

浓度对聚合初期丙烯消耗速率的影响列于 Tab. 2。可见 PTMS 浓度增加, 丙烯初期消耗速率迅速减小。但丙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚对比实验却在相同条件下不能进行, 表明三甲基硅基团有一定的保护能力, 使极性单体 PTMS 能与丙烯共聚。

Tab. 2 Effect of PTMS concentration on propylene consumption rate(R_p)*

No.	1	2	3	4	5
[PTMS](mol · l ⁻¹)	0	0.05	0.21	0.31	0.52
$R_p \times 10^3$ (g/min)	7.96	4.13	2.71	1.18	0.94

* [TiCl₃] = 0.018 mol · l⁻¹, Al/Ti = 6, 50℃

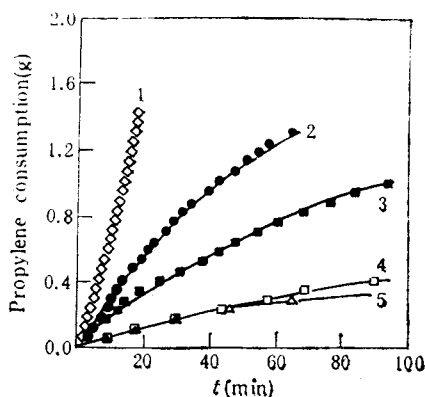


Fig. 7 Kinetics behavior of copolymerization of propylene with monomer PTMS

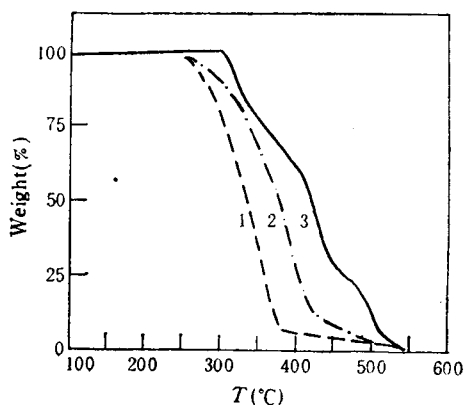


Fig. 8 TGA curves of i-PP (1), Poly(propylene-co-4-pentenol-1) (2) and Poly(4-pentenol-1) (3)

2.4 丙烯, 戊烯醇共聚物的物理性质

这种经共聚改性得到的含羟基聚丙烯有许多令人感兴趣的物理性质, 它不仅保持了等规立构聚丙烯 (i-PP) 的一些优良的物理性质, 而且含有功能化基团羟基。

2.4.1 结晶度 将含羟基 5.2 mol% 的共聚物, 聚丙烯 (TiCl₃/Al(i-C₄H₉)₃ 体系制得) 及 i-PP 的广角 X-衍射谱相比较, 发现共聚物的结晶度比 i-PP 的稍差, 但共聚物的各衍射峰位置, 相对强度与 i-PP 一致。这里, 我们认为共聚物能基本达到 i-PP 结晶度的原因在于 PTMS 不仅作为一种聚合单体, 还起着一种给电子体的作用。而同样条件下丙烯均聚(未加给电子化合物)得到的聚丙烯, 其结晶度则比共聚物要差得多。

2.4.2 熔点 Tab. 3 列出了不同组成的共聚物的熔点。可见, 羟基 (F₂ = 0—8 mol%) 的引入对熔点影响较小, 其熔点下降在 10℃ 以内。由于共聚物基本保持了 i-PP 的结晶度, 但有所下降, 故表现为熔点略有下降。

Tab. 3 Effect of copolymer composition (F₂) on melting point (T_m)

Sample No.	1	2	3	4	5	6
F ₂ (mol%)	0	1.5	2.78	5.18	6.68	7.96
T _m (℃)*	164	159	157	156	156	155

* Determined by DSC.

2.4.3 粘接能力 我们测得含羟基 5.2 mol% 共聚物的剪切强度为: Al/Al 140 kg/cm², Al/PE 55kg/cm², 而用聚丙烯作对比试验, 均无粘接能力。可见羟基的引入, 大大改善了聚丙烯同极性基材(如 Al 片)的粘接能力。

2.4.4 热稳定性 Fig. 8 为聚丙烯, 含 5.2mol% 羟基的共聚物及聚戊烯醇的 TGA 曲线, 可见聚戊烯醇的热分解温度和分解过程抗氧化能力均比聚丙烯好, 其原因在于聚戊烯醇侧链中存在伯羟基, 能有效地抑制氧化分解过程。含羟基聚丙烯尽管其分解温度与 i-PP 一致, 但热分解过程中抗氧化能力好于 i-PP, 这正是这种伯羟基的贡献。值得一提的是, 要保持聚丙烯的热稳定能力, 伯羟基比仲羟基要好得多, 因为聚乙烯醇往往在低于 150℃ 就开始分解^[9]。

我们曾做过含羟基聚丙烯的可染色性和亲水性实验, 结果初步表明, 羟基的引入使得聚丙烯可用碱性染料着色, 静态接触角减小。

参 考 文 献

- [1] Natta G, Dall'asta G, Mazzanti G, et al. *Angew Chem*, 1959, 71:205
- [2] Yocum R H, Nyquist E B. *Functional Monomers*, New York:Marce Dekker, 1973
- [3] Chung T C, Raate M, Berluche E, et al. *Macromolecules*, 1988, 21:1903
- [4] Chung T C. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1989, 27:3251
- [5] Boor J Jr. *Ziegler—Natta Catalysts, Polymerizations*. New York: Academic Press, 1979, 532
- [6] 封麟先, 项茂良, 董为民, 范志强. *高等学校化学学报*, 1992, 13: 1609
- [7] 杜作栋, *有机硅化学*, 北京: 高等教育出版社, 1990, 192
- [8] 沈其丰, 徐广智, ¹³C-核磁共振波谱及其应用, 北京: 化学工业出版社, 1986, 87
- [9] Pritchard J G. *Polyvinyl Alcohol: Basic Properties and Uses*, New York: Gordon and Breach, 1971

INVESTIGATIONS ON COORDINATION COPOLYMERIZATION OF OXYGEN-CONTAINING MONOMER WITH 1-OLEFIN AND CHARACTERIZATION OF THE COPOLYMER

XIANG Maoliang, FENG Linxian, WANG Qi, FAN Zhiqiang, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Copolymerization of propylene with oxygen-containing monomer, 4-pentenoxyl trimethyl silane (PTMS), was studied under Solvay $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ catalyst system. Poly (propylene-co-pentenol) was synthesized by deprotecting trimethyl silica group, and characterized by IR, NMR method. The effect of polymerization condition, e.g., Al/Ti ratio, temperature etc., on the copolymer composition and yield was studied. The copolymerization kinetics was satisfied with that of propylene with 1-olefin. Furthermore, the copolymer was found having good physical properties, such as high melting point, isotacticity, crystallinity, good adhesive ability and antidegrading ability.

Key words Polyolefin functionalization, Coordination copolymerization, Oxygen-containing polar monomer, Propylene