

## 苯乙烯 - 乙烯共聚物的合成 及其结构性能的研究\*

卢泽俭 廖凯荣 沈 坚 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

### 摘 要

用负载型钛系催化剂  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NdCl}_3/\text{AlEt}_3$  (SN-1 催化剂) 制备出组份比例变化的苯乙烯 - 乙烯共聚产物. 共聚产物通过溶剂萃取分离,  $^{13}\text{C}$ -NMR、IR、动态粘弹谱进行表征, 并初步进行了与聚苯乙烯 (aPS) 共混作用的研究. 结果表明, SN-1 催化剂能有效地催化苯乙烯与乙烯共聚合. 共聚产物为含有均聚聚苯乙烯的共聚物复合物, 其中约 25mol% 的苯乙烯参加了共聚. 共聚产物与 aPS 共混可明显提高 aPS 的冲击强度和断裂伸长率.

**关键词** 齐格勒 - 纳塔型催化剂、苯乙烯、乙烯、共聚作用、结构表征

负载型钛系催化剂  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NdCl}_3/\text{AlEt}_3$  (SN-1 催化剂) 是苯乙烯定向聚合高活性催化剂<sup>[1,2]</sup>. 我们<sup>[3]</sup>曾用该催化剂初步进行过乙烯与苯乙烯共聚研究, 发现不仅有相当高的共聚催化活性, 而且容易制得具有不同苯乙烯链节含量的共聚产物. 这些结果, 至今还远高于文献报道值<sup>[4,5]</sup>. 进一步研究不同条件下共聚作用规律及共聚产物的结构与性能关系, 开拓共聚产物的用途, 无疑具有重要的理论和实际意义. 本文报道用 SN-1 催化剂、甲苯为溶剂、苯乙烯预聚合时间等条件对共聚合的影响. 用  $^{13}\text{C}$ -NMR、IR、动态粘弹谱等对产物结构进行表征, 并初步考察了共聚产物作共混改性剂的作用.

## 实 验 部 分

### 1. 共聚合

于经加热抽真空通氮处理过的三口瓶中, 分别加入计量溶剂甲苯和单体苯乙烯. 搅拌, 加热至预定温度后, 加入催化剂, 让苯乙烯预聚合一定时间后, 恒压下连续通入乙烯单体进行共聚反应至计量乙烯通完后再反应一定时间为止. 共聚产物经乙醇沉淀洗涤烘干处理. 经测定, 在本实验条件下, 100% 乙烯转化成聚合物. 故共聚产物中两单体组分比例, 以乙烯全部转化成产物而计算.

\* 1992 年 1 月 24 日收到; 国家自然科学基金、中山大学科学基金资助项目

2. 共聚产物的溶剂萃取分离

与前文<sup>[3]</sup>同.

3. <sup>13</sup>C-NMR

仪器为 JEOL FX-90Q NMR 仪, 共振频率 22.49MHz. 实验谱宽 5000Hz, 观察道偏置 43.3 kHz, 脉冲宽度 3μs, 脉冲延迟时间 3ms, 重复时间 1.0s, 8K 双精度数据点. 样品管直径 10mm, 溶剂 0-二氯苯, 试样浓度 20wt%, 操作温度 100℃, 0-二氯苯的 127.7ppm 峰作参考.

4. 红外光谱

仪器为 Nicolet 5MX FTIR 光谱仪, 薄膜法测定.

5. 动态粘弹谱

仪器为 Rheovibron DDV-II-EA, 工作频率 110Hz, 升温速度 3℃/min.

6. 聚苯乙烯(aPS)//苯乙烯-乙烯共聚产物(S-E)共混物的制备

将 80℃ 5wt% 的 aPS 甲苯溶液与 80℃ 5wt% 的共聚产物的 0-二氯苯溶液按一定比例在剧烈搅拌下混合 1h, 然后在搅拌下慢慢倒入 5 倍于聚合物溶液体积的乙醇中. 沉淀出的共混物用乙醇洗涤 2—3 次后, 于 80℃ 真空干燥至恒重.

7. 力学性能的测定

冲击强度用悬臂梁式摆锤冲击试验机测试; 抗张强度和断裂伸长率用 YGDPIA 纤维电子张力仪测定, 拉伸速度 8-24mm/min. 所有试样均模压成片再裁成所需规格测定.

结 果 与 讨 论

1. 苯乙烯-乙烯共聚合

用 SN-1 催化剂, 甲苯为溶剂, 不同条件下苯乙烯与乙烯的聚合结果如表 1、2 所示.

Tab.1 Effect of styrene prepolymerization time on copolymerization

| Run | Prepolym-Time<br>(min) | Efficiency<br>(g product/g Ti) | Styrene in Product<br>(mol %) | Styrene in Copolymer<br>(mol %) |
|-----|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1   | 0                      | 3423                           | 9.9                           | 3.0                             |
| 2   | 5                      | 2180                           | 15.8                          | 4.6                             |
| 3   | 10                     | 2053                           | 25.5                          | 7.1                             |
| 4   | 15                     | 1341                           | 48.7                          | 11.8                            |
| 5   | 20                     | 1190                           | 69.9                          | 16.1                            |
| 6   | 30                     | 1043                           | 77.9                          | 18.7                            |
| 7   | 60                     | 983                            | 89.8                          | 20.7                            |

Polymerization conditions: [catalyst] = 1.5m mol/l, [AlEt<sub>3</sub>] = 30mmol/l, [styrene] = 20g/dl, Time = 2.5h, Temp. = 50℃, Ethylene pressure: 2.7 kPa. Solvent: Toluene

从表 1 看到, 随着苯乙烯预聚合时间增加, 共聚产物及共聚物中苯乙烯含量增加. 1

号实验, 苯乙烯未经预聚, 所得产物中苯乙烯占 9.9mol%, 共聚物中苯乙烯占 3.0mol%, 催化效率 3423 倍; 7 号实验, 苯乙烯预聚 1h 后再通乙烯进行共聚, 共聚产物中苯乙烯含量为 89.8 mol%, 共聚物中苯乙烯含量 20.7 mol%, 效率仍达 983 倍. 表 2 可见, 改变苯乙烯单体浓度及乙烯分压同样可制得具有不同苯乙烯量的共聚物. 这些结果都超过文献报道值<sup>[4, 5]</sup>, 表明 SN-1 催化剂是苯乙烯与乙烯共聚合的有效催化剂.

Tab.2 Effect of styrene concentration and ethylene pressure on copolymerization

| [Styrene]<br>(g/dl) | Ethylene pressure<br>(k Pa) | Styrene in product<br>(mol %) | Styrene in copolymer<br>(mol %) |
|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 40                  | 13.3                        | 88.0                          | 20.2                            |
| 40                  | 26.7                        | 80.0                          | 19.2                            |
| 30                  | 13.3                        | 70.0                          | 16.8                            |
| 30                  | 20.0                        | 61.8                          | 14.8                            |
| 30                  | 26.7                        | 59.4                          | 14.3                            |
| 30                  | 33.3                        | 50.0                          | 12.5                            |
| 20                  | 26.7                        | 48.7                          | 12.2                            |
| 20                  | 40.0                        | 33.5                          | 9.0                             |
| 20                  | 46.7                        | 33.0                          | 8.2                             |

Polymerization conditions: Prepolym. time, 15 min; Other are the same as in Table 1

## 2. 共聚产物的组成和结构

共聚产物(表 1 中 4 号)的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱如图 1a 所示. 图中除出现长乙烯序列和

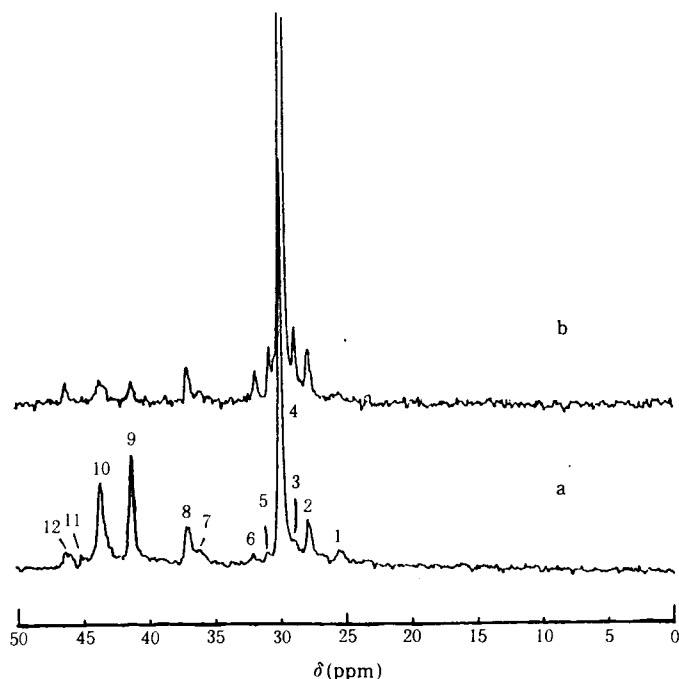


Fig.1  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of (a) product 4 in Table 1 and (b) copolymer extracted by boiling toluene

长等规苯乙烯序列的特征共振峰(分别为 29.95ppm 和 41.33、43.66ppm)外, 还有多个乙烯和苯乙烯各自的均聚物不会出现的共振峰. 它们显然是苯乙烯 - 乙烯共聚物链中不同序列结构的反映. 根据 Grant 和 Paul<sup>[6]</sup> 的经验参数和 Randall<sup>[7]</sup> 的工作, 计算了不同序列结构中有关 C 原子的化学位移, 结果与实测值吻合, 见表 3. 表中 SEES 的  $S_{\gamma\gamma}$  和 SEEE 的  $S_{\gamma\delta}$  的计算值与实测值相差较大. 考虑到  $^{13}\text{C}$ -NMR 中, 苯乙烯 - 乙烯共聚物有关 C 原子的化学位移, 除苯环对  $\alpha$ -C 和  $\gamma$ -C 的化学位移有较大影响外, 其它情况与乙丙共聚物几乎相同. 因此, 根据 [9] 并参考 [10], 把  $\delta$  为 32.05 和 30.80ppm 两峰分别归属为 SEES 的  $S_{\gamma\gamma}$  和 SEEE 的  $S_{\gamma\delta}$ . S(头)EE(头)S 的  $S_{\beta\gamma}$  也有类似情况, 也是按上述原则归属的. 表 3 结果说明, 用 SN-1 催化剂制备的苯乙烯 - 乙烯共聚物大分子链结构是较复杂的.

Tab.3 Peak assignments of  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of styrene-ethylene copolymerization product

| Sequence <sup>(1)</sup> | Carbon type <sup>(2)</sup> | Chemical shift ( $\delta$ , ppm) |                              | Peak No. |
|-------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------|
|                         |                            | Observed                         | Calculated <sup>[6, 7]</sup> |          |
| SS                      | $S_{\alpha\alpha}$         | 43.66, 45.05                     | 43.80                        | 10, 11   |
| SES                     | $S_{\alpha\gamma}$         | 36.24                            | 36.88                        | 7        |
| SEE $n \geq 1$          | $S_{\alpha\delta}$         | 37.18                            | 36.88                        | 8        |
| SEES                    | $S_{\gamma\gamma}$         | 32.05                            | 29.87                        | 6        |
| SEEE $n \geq 1$         | $S_{\gamma\delta}$         | 30.80                            | 29.87                        | 5        |
| EEE $n \geq 1$          | $S_{\delta\delta}$         | 29.95                            | 29.87                        | 4        |
| S(头)EE(头)S              | $S_{\beta\gamma}$          | 29.10                            | 27.88                        | 3        |
| SEE $n \geq 1$          | $S_{\beta\delta}$          | 27.84                            | 27.88                        | 2        |
| SEES                    | $S_{\beta\beta}$           | 25.30                            | 25.89                        | 1        |
| ESE                     | $T_{\delta\delta}$         | 46.25                            | 45.18                        | 12       |
| SSE                     | $T_{\beta\delta}$          | 43.66                            | 43.19                        | 10       |
| SSS                     | $T_{\beta\beta}$           | 41.33                            | 41.20                        | 9        |

- (1) S — Styrene, E — Ethylene;
- (2) S — Secondary carbon, T — Tertiary carbon

由于共聚产物中存在两种单体的均聚物, 不能根据表 3 的归属和图 1a 各有关峰的积分强度得到各种序列分布的正确结果, 但仍可参照 Ray 等<sup>[11]</sup> 的方法, 从二元序列结构的有关 C 原子的积分强度计算试样中两种单体的摩尔组成比为  $S/E = 47.2/52.8$ , 与从乙烯单体消耗量计算结果一致(参见表 1 中 4 号实验). 因  $T_{\beta\delta}$  和  $S_{\alpha\alpha}$  的两种 C 原子的共振峰未能分辨, 故不宜用三元序列结构中有关 C 原子的积分强度来作定量计算.

表 1 中 4 号共聚产物的溶剂抽提结果如表 4. 各抽提物的红外光谱见图 2. 图中 700 和  $760\text{cm}^{-1}$  两峰为苯乙烯链段中芳环的 C-H 面外弯曲振动,  $720\text{cm}^{-1}$  谱带为乙烯链

Tab.4 Solvent extration results of product 4 in table 1

| Solvent | Boiling butanone | Boiling chloroform | 75 °C Toluene | Boiling toluene | Remainder |
|---------|------------------|--------------------|---------------|-----------------|-----------|
| (wt %)  | 7.6              | 29.3               | 4.3           | 45.7            | 13.0      |

段中  $\text{CH}_2$  平面摇摆振动吸收, 分裂出的  $730\text{cm}^{-1}$  谱带表示试样有聚乙烯结晶存在. 红外光谱表明, 沸丁酮抽提物是 aPS, 沸氯仿抽提物基本为等规聚苯乙烯 (iPS), 只含有少量苯乙烯-乙烯共聚物 (其中的乙烯组分含量极少). 苯乙烯-乙烯共聚物主要存在于  $75^\circ\text{C}$  甲苯和沸甲苯的抽提物以及抽提残余物中. 这些结果与前期的研究结果<sup>[3]</sup> 一致. 根据表 4 抽提结果, 扣除苯乙烯的均聚物 (包括 aPS 和 iPS) 后, 共聚产物实际与乙烯形成共聚大分子的苯乙烯组分摩尔含量为 24.2%.

图 1b 是沸甲苯抽提物的  $^{13}\text{C}$ -NMR 谱. 与图 1a 相比, 图 1b 中  $\delta$  值为 41.05ppm 峰消失, 41.33 和 43.66ppm 两峰强度大为降低. 这三个峰都是苯乙烯长序列的反映, 它们的消失或强度的降低, 表明该抽提物中不存在苯乙烯均聚物. 反映 SES 序列结构的 25.30 和 36.24ppm 两峰也观察不到, 可能是共聚物中 SES 序列含量太低之故. 相反, 29.10ppm 峰强度增加, 表明具有 S(头)EE(头)S 序列结构的共聚大分子较多地存在于这一抽提物中. 参照前述方法, 从图 1b 中各有关 C 原子的共振峰积分强度求得该抽提物的苯乙烯组分摩尔含量为 9.5%.

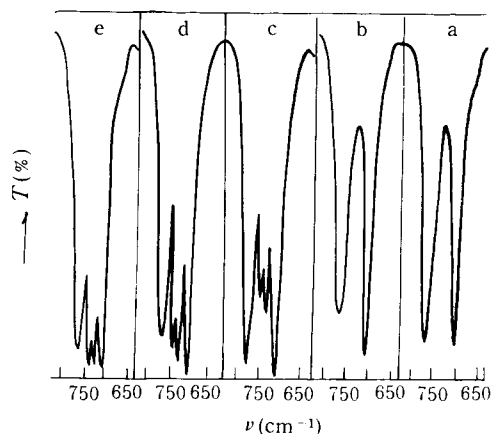


Fig.2 IR spectra of extracts of product 4 in Table 1

- (a) Boiling butanone. (b) Boiling chloroform.  
(c)  $75^\circ\text{C}$  toluene. (d) Boiling toluene.  
(e) Remainder

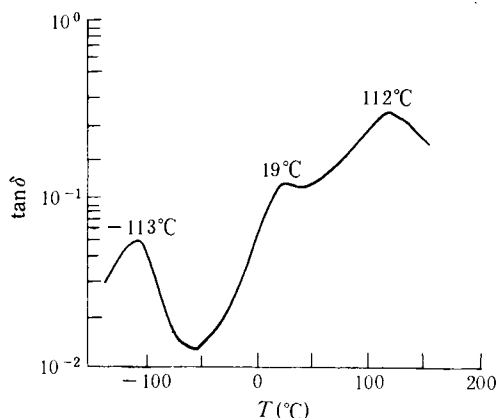


Fig.3 DMA spectrum of product 4 in Table 1

S-E 共聚产物的组成和结构在动态粘弹谱 (图 3) 也得到反映. 图中  $-113^\circ\text{C}$  的转变为  $(-\text{CH}_2-)_n$  链段的局部运动 ( $\gamma$ -松弛); 位于  $112^\circ\text{C}$  的峰来自聚乙烯  $\alpha$ -晶及熔融转变以及苯乙烯均聚物的  $\alpha$ -松弛;  $19^\circ\text{C}$  的转变峰在一般的线性聚乙烯均聚物不出现, PS 的  $\beta$ -松弛虽也在该温度范围出现, 但其峰一般较宽. 因此,  $19^\circ\text{C}$  峰较窄且较突出, 可以认为是来自苯乙烯-乙烯共聚链段的  $\beta$ -松弛.

### 3. S-E 共聚产物对 aPS 的增韧作用

利用 PE 使 aPS 在不显著损失模量的前提下增加韧性, 具有重要的意义. 但由于 aPS 和 PE 热力学不互容, 通过两均聚物简单的共混, 不能获得增韧的效果<sup>[12, 13]</sup>, 只有在共混物中加入含 PE 和 PS 链段的共聚物, 才起增韧作用. 由于 S-E 共聚产物中有

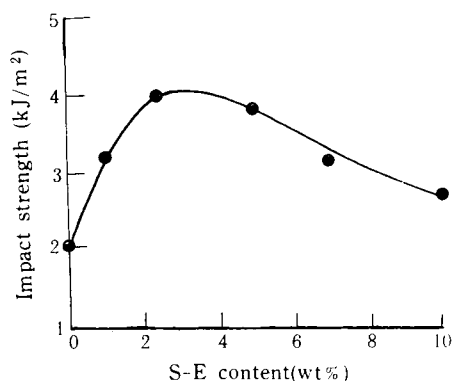


Fig. 4 Dependence of impact strength on S-E content in aPS/S-E blends

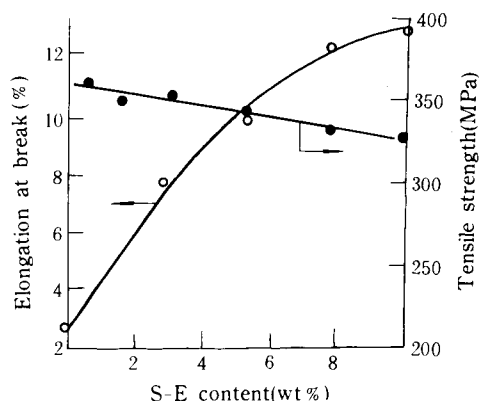


Fig. 5 Dependence of tensile strength and elongation on S-E content in aPS/S-E blends

一定量的共聚物, 因此, S-E 共聚产物与 aPS 共混, 可以预料必定会提高 aPS 的韧性。结果如图 4、5 所示。它们表明, 在 aPS 加入 S-E 共聚产物共混, 可显著地提高冲击强度和断裂伸长率。

### 参 考 文 献

- [1] 周新华、赵振河、陆 耘、林尚安, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1987**, (4), 309
- [2] 中国专利, CN85, 102, 292
- [3] 卢泽俭、陆 耘、林尚安, *高分子学报*, **1988**, (4), 268
- [4] 小林尚吾、渡辺治昭、西岡篤夫, *高分子化学*, **1966**, 23, 103
- [5] Longo, P., Grassi, A, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 2387
- [6] Grant D.M., Paul E.G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 2984
- [7] Randall J.C., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **1975**, 13, 889
- [8] Soga K., Dong-ho Lee, yanagihara, H., *Polym. Bull.*, **1988**, 20, 237
- [9] Randall J.C., *Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method*, Academic Press, New York, **1977**, P.53, 237
- [10] Randall J.C., *J. Polym. Sci., Polym. Ed.*, **1977**, 15, 1451
- [11] Ray G.J., Johnson P.E., Knox, J.R., *Macromolecules*, **1977**, 10, 773
- [12] Heikens D., Hoen N., Barentsen W., Piet P., Ladan H., *J. Polym. Sci. Symposium*, **1978**, 62, 309
- [13] Fayt R., Teyssie, D., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **1982**, 20, 2209

## SYNTHESIS, STRUCTURE AND PROPERTIES OF STYRENE-ETHYLENE COPOLYMERS

LU Zejian, LIAO Kairong, SHEN Jian, LIN Shangan

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

### ABSTRACT

Styrene-ethylene copolymers were synthesized by copolymerization of styrene and ethylene using the  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NdCl}_3/\text{AlEt}_3$  catalyst and characterized by  $^{13}\text{C}$ -NMR, IR, DMA and solvent extraction fractionation. The results show that the catalyst exhibits high activity for the copolymerization of styrene and ethylene and the obtained copolymers are composed of various comonomer sequences. The mechanical properties of blends consisted of polystyrene and the copolymers are much better than those of polystyrene.

**Key words** Ziegler-Natta type catalyst, Styrene, Ethylene, Copolymerization, Structure characterization