

等规聚苯乙烯的合成及其结晶性能*

廖凯荣 卢泽俭 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) 在甲苯溶剂中进行苯乙烯的定向聚合, 单体转化率, 催化效率和产物的等规度随单体浓度增大先是提高, 达到最大值后, 逐渐下降, 等规度最高可达 98%. 产物的分子量则随单体浓度增大而增大. DSC 测定表明, 产物中的无规物 (aPS) 有利于等规聚苯乙烯 (iPS) 结晶, 但对结晶的熔点有降低作用. 向产物加入更多的 aPS 则由于稀释效应而使 iPS 的结晶度线性下降. 在聚乙烯 (PE)/iPS 共混物中, PE 含量对 iPS 的结晶度无显著影响; 但在聚碳酸酯 (PC)/iPS 共混物中, PC 含量对 iPS 的结晶度影响较复杂.

关键词 齐格勒-纳塔型催化剂、等规聚苯乙烯、合成、结晶性能

前文^[1]曾报道, 用钛系负载催化剂 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$, $\text{NdCl}_3/\text{AlEt}_3$ (SN-1 催化剂)^[2]进行苯乙烯定向聚合, 催化效率、单体转化率及产物等规度等方面, 都超过文献报道值, 至今仍是制备等规聚苯乙烯 (iPS) 最好的催化剂^[3, 4]. 为了进一步研究该催化剂对苯乙烯的聚合规律及探讨聚合产物的性能, 本文采用该催化剂, 以甲苯为溶剂, 考察了单体浓度对聚合的影响, 并根据 iPS 的结晶度 (X_c %) 和结晶熔点 (T_m) 的变化, 讨论了聚合产物中的无规物 (aPS) 以及在共混物中, 聚碳酸酯 (PC) 和聚乙烯 (PE) 对 iPS 结晶性能的影响.

实 验 部 分

1. 聚合

于经加热抽真空通氮处理过的三口瓶中, 加入单体苯乙烯和溶剂甲苯. 搅拌、加热, 待至预定温度后, 加入 SN-1 催化剂. 恒定温度聚合 2h, 聚合结束, 反应物倾入含盐酸的乙醇中析出产物. 经洗涤、干燥后得产品.

2. 共混物的制备

iPS/aPS: 将 80 °C 的 5% wt 的 aPS ($\overline{M}_n = 2.07 \times 10^5$) 甲苯溶液与 80 °C 5% wt 的 iPS 聚合产物的 O-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

* 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

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 °C 真空干燥至恒重。

iPS/PE: 将 iPS 聚合产物和 HDPE ($\overline{M}_n = 1.69 \times 10^5$, $MI = 0.43$) 按比例混合后, 用 O—二氯苯为溶剂, 配成聚合物浓度为 1.0% wt 的溶液, 在 130 °C 完全溶解后, 趁热慢慢倒入 3 倍于聚合物溶液体积的冰冷的甲醇—丙酮 (3 : 1) 混合溶剂中, 并同时剧烈搅拌。过滤产生的沉淀, 用甲醇洗涤 2—3 次, 凉干, 60 °C 真空干燥至恒重。

iPS/PC: 将 iPS 聚合产物和 PC ($\overline{M}_w = 28000 - 32000$, 广东顺德树脂化工厂) 按比例混合后, 用 $CHCl_3$ 为溶剂, 配成聚合物浓度为 20% wt 的溶液, 在强烈搅拌下慢慢倒入 4 倍于聚合物液体积的冰冷甲醇中, 把产生的沉淀过滤, 洗涤凉干, 60 °C 真空干燥至恒重。

3. 表征

聚合产物的分子量和等规度测定参见 [1]。

^{13}C -NMR 谱用 JEOL FX-90Q NMR 仪测定, O—二氯苯为溶剂, 温度 100 °C。聚合产物和共混物中 iPS 的 X_C % 和 T_m 用 DSC 法测定, 仪器为 CDR-1 型差动热分析仪, 氮气气氛, 量程 ± 2.5 mcal/s。试样先以 10 °C/min 升温至 250 °C 后, 按设定的降温速率降至室温, 再以 10 °C/min 升温速率测定。温度和熔融热均用纯钢校正, 计算 iPS 的 X_C % 用的完全结晶 iPS 的熔融热为 20.0 cal/g^[3]。

结 果 与 讨 论

1. iPS 的合成

用 SN-1 催化剂, $AlEt_3$ 作助催化剂, 甲苯为溶剂, 不同单体浓度下的聚合结果如图 1、2 所示。

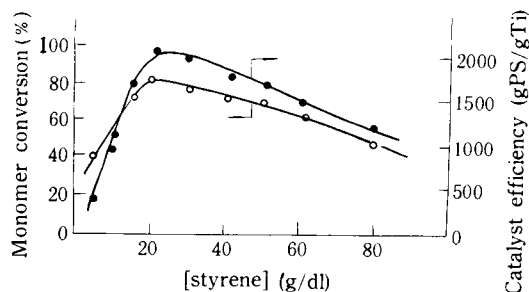


Fig.1 Relationships between monomer concentration and monomer conversion and catalytic efficiency
Polymerization conditions: [catalyst]=1.5 mmol/L, $Al/Ti = 20$, $T = 50$ °C, $t = 2$ h

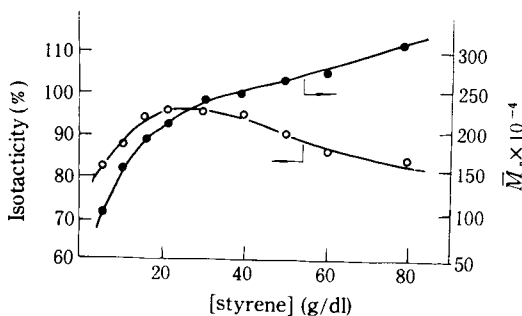


Fig.2 Relationships between monomer conversion and isotacticity and molecular weight of the products (The polymerization conditions were the same as Figure 1)

从图 1 可见, 单体转化率及催化效率随单体浓度增大先是提高, 达到最大值后, 逐渐下降, 即出现峰值变化的关系。苯乙烯的空间位阻大, 是较难进行配位聚合的单体。配

位聚合中,第一步是单体向活性中心配位,配位与解配位存在平衡关系.苯乙烯浓度太低,单体与活性中心碰撞而配位,进而实现移位插入进行链增长成大分子可能性低,因而随单体浓度增大,单体转化率及催化效率提高.当单体浓度达到一定值后,再提高单体浓度时,由于聚合体系的粘度较大,妨碍单体向活性中心扩散,导致转化率及效率下降.本实验条件下,最合适的单体浓度为 20—30g/dl,此时催化效率达 2100gPS/gTi,单体转化率最高达 81%,超过文献报道值^[3,4],显示出 SN-1 催化剂对苯乙烯等规聚合的特效作用.

聚合产物的 ^{13}C -NMR 谱如图 3 所示,表明产物分子链有很高的等规性.产物中 iPS 的 $X_c\%$ 一般为 25—45%,取决于聚合温度、产物的分子量和等规度等.产物的等规度随单体浓度变化规律(图 2)与图 1 关系相似.等规度的这种变化规律,与 SN-1 催化剂的特性有关,但真实原因还有待进一步深入研究.图 2 还表明,产物的分子量是随单体浓度增大而提高的,这是因为单体浓度愈大,链增长速率愈大,因而分子量也就愈高.

2. aPS 存在时 iPS 的结晶性能

聚合物结晶的 T_m 和 $X_c\%$,是聚合物结晶完整性和结晶能力的反映.在相同的结晶条件下, T_m 愈高,结晶的完整性愈好; $X_c\%$ 愈大,晶核的形成和结晶的增长速度愈快,即结晶能力愈大.

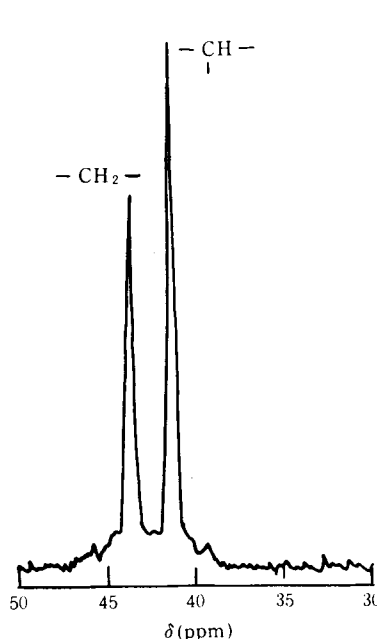


Fig.3 The ^{13}C -NMR spectrum of a product
($\bar{M}_n = 2.07 \times 10^5$, isotacticity = 98.0%)

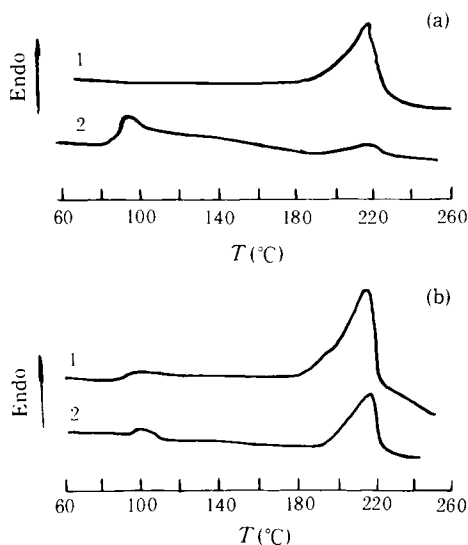


Fig.4 The DSC curves of a iPS sample
($\bar{M}_n = 4.03 \times 10^5$, isotacticity = 93.3%) a: aPS removed, b: aPS unremoved. Curves 1: First heating; Curves 2: After cooling at 2.2°C/min from melting temperature to room temperature and then determined at 10°C/min heating rate

含 aPS 的 iPS 聚合产物的 DSC 曲线如图 4b 所示.试样从熔融温度以一定降温速率冷却结晶后,再升温测得的 iPS 结晶熔融峰(图 4b 曲线 2)的峰温(T_m)与第一次升温测定的(图 4b 曲线 1)无明显变化,降温速率对 iPS 的 T_m 也无影响,但其峰面积(或结晶度 $X_c\%$)比第一次升温测定的小,说明 iPS 从熔体冷却结晶的速度慢.当降温速率

小于 5.5 ℃ /min 时, 第二次升温测得的 iPS 结晶熔融峰比纯 iPS (即去除无规物 aPS 的 iPS 试样) 的 (图 4a 曲线 2) 大得多. 表 1 列出了不同降温速率冷却结晶后, 再升温测得的 iPS 的 T_m 和 X_c %.

Tab.1 Effects of cooling rate (ϕ) on T_m and X_c % of iPS
(The iPS product was the same as Figure 4)

ϕ (℃/min)	aPS unremoved		aPS removed	
	T_m (℃)	X_c %*	T_m (℃)	X_c %
9.7	215.5	2.0	216.0	2.2
5.5	215.0	10.7	216.0	2.1
2.2	215.0	17.6	217.0	3.4
1.1	215.5	15.6	223.0	5.5

* Related to the content of iPS in the samples

由此可见, 缓慢的降温有利于 iPS 结晶的形成和增长, 符合聚合物结晶行为的一般规律. 在降温速率低于 5.5 ℃/min 后, 纯 iPS 的 X_c % 比含 aPS 的 iPS 试样的小, 说明聚合物中 aPS 的存在有利于 iPS 结晶的形成和增长. yet 和 Lambert^[6] 研究指出, iPS 和 aPS 在熔融温度下具有单相行为, 即它们是互容的. 但由于 iPS 链结构的规整性, 可以预料其熔体粘度要比 aPS 的大. 因此, 含 aPS 的 iPS 试样的熔体粘度要比相应的纯 iPS 的小, 从而有利于 iPS 链段的运动和较容易排入晶格, 使试样中 iPS 的结晶度增大. 表 1 的结果还表明, 对应于每一冷却速率, 纯 iPS 试样的 T_m 比含 aPS 的 iPS 试样的略高, 且随冷却速率降低有升高的趋势. 这些一方面说明缓慢的冷却速率有利于生成较完整的结晶, 同时也说明 aPS 的存在是不利于生成较完整的结晶的.

上述 aPS 对 iPS 结晶度的影响, 并不说明体系中 aPS 含量愈大, iPS 的结晶度就愈大. 向产物混入更多的 aPS, 共混物中 iPS 的 X_c % 是随 aPS 含量增加而线性减少的, 如图 5 所示. 这种情况与 yet 等^[6] 的结果是一致的. 由此看来, 只有聚合产物中含有一定量的 aPS 时, 才有利于 iPS 的结晶作用, 过多的 aPS 则由于稀释效应^[6] 使 iPS 的结晶作用降低.

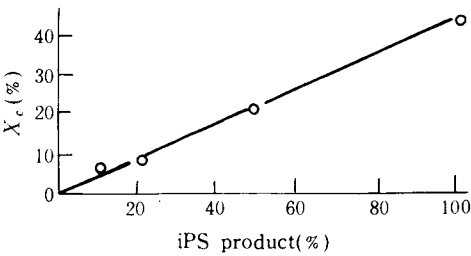


Fig.5 Effect of aPS content on the crystallinity of iPS in iPS/aPS blends. The iPS product was the same as Figure 4.

3. PE 和 PC 对 iPS 结晶的影响

PE 和 PC 对共混物中 iPS 结晶行为的影响的差别主要表现在 iPS 的 X_c % 的变化 (表 2). iPS/PE 系列中, iPS 的 X_c % 随 PE 含量增加变化很小, 但在 iPS/PC 系列中, iPS 的 X_c % 是随 PC 含量增加而增加的, 至 PC 含量为 20% 达最大值, 然后又有所下降, 变化较为复杂.

一定量的 aPS 时, 才有利于 iPS 的结晶作用, 过多的 aPS 则由于稀释效应^[6] 使 iPS 的结晶作用降低. 图 5 中 iPS 聚合产物中 iPS 的结晶度较高 (> 40%), 这除了试样是在 iPS 的最大结晶温度 (~180℃^[7]) 等温结晶 6h 外, 还因为试样中含有的无规物 (aPS), 从而有利于 iPS 结晶度的增加.

Tab.2 Effects of PE and PC content on T_m and X_c % of iPS
(Cooling rate: 10 °C/min. iPS product: $\overline{M}_n = 1.07 \times 10^6$, isotacticity = 88.1%)

iPS/PE system			iPS/PC system		
PE % (wt)	T_m (°C)	X_c (%) [*]	PC (% wt)	T_m (°C)	X_c (%) [*]
0	220.0	12.5	0	220.0	12.5
5	216.0	16.2	5	216.5	11.9
10	216.0	16.3	10	215.0	12.4
15	218.0	15.7	16	215.0	15.4
20	215.0	14.5	20	217.0	17.0
30	215.0	15.1	30	216.0	13.6

^{*} Related to the content of iPS in the samples

PE 和 PC 是两种分子结构和性质都差别很大的聚合物。早有研究^[8, 9]指出, PE 和 aPS 是不互容的。aPS 和 iPS 的差别是在链的规整方面, 因此 aPS 和 PE 热力学上不互容的情形同样会在 iPS/PE 共混物中出现。PE 又是非极性的, 在 iPS 的最大结晶速率温度附近 (~ 180 °C) 仍处于熔融状态, 不可能对 iPS 有成核结晶作用。因此, 共混物中 PE 含量对 iPS 的 X_c % 几无影响。在 PC/aPS 共混体系中, PC 和 aPS 虽也不形成相容体系, 但 PS 相中仍有少量 PC 溶解^[10]。这可能是 PC 大分子中极性较强的酯基对 PS 大分子上的苯环产生诱导作用的结果。这种情形同样也会在 iPS/PC 共混物熔体中发生, 从而对 iPS 的结晶性能发生影响, 以致其结晶度变化较为复杂。

参 考 文 献

- [1] Zhou Xinhua, Zhao Zhenhe, Lu Yun, Lin Shangan, Chinese, *J. Polym. Sci.*, **1987**, (4), 309
- [2] 中国专利 CN85, 102, 292
- [3] Yamada, K., Machama, S., Ozuru, M., *Jpn. Pat.*, **1990** 02, 158, 608
- [4] Yanagihara, H., Soga, K., *Jpn. Pat.*, **1989** 01, 254, 708
- [5] Brandrup, J., Immergut, E. H., *Polymer Handbook, Second Edition*, 1975, V-59
- [6] Yeh, G. S. Y., Lambert, S. L., *J. Polym. Sci., Part A - 2*, **1972**, 10, 1183
- [7] Kenyon, A. S., Gross, R. C., Wurstner, A. L., *J. Polym. Sci.*, **1959**, 27, 159
- [8] Heikens, D., Hoen, N., Barentsen, W., Piet, P., Ladan, H., *J. Polym. Sci., Polym. Symposium* **1978**, 62, 309
- [9] Fayt, R., Jerome, R., Teyssie, D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1982**, 20, 2209
- [10] Wisniewski, C., Marin, G., Monge, Ph., *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21, 479

SYNTHESIS AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF ISOTACTIC POLYSTYRENE

LIAO Kairong, LU Zejian, SHEN Jian, LIN Shangan

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

ABSTRACT

Stereospecific polymerization of styrene was conducted in toluene using the $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$, $\text{NdCl}_3/\text{AlEt}_3$ catalyst. With increasing monomer concentration, the molecular weight of the products are increased while the polymer yield, the catalytic efficiency, and the isotacticity of the products are all first increased, reaching a maximum, and then decreased gradually. A maximum isotacticity of 98% of the products has been obtained. Results of DSC determinations show that an adequate content of atactic polystyrene (aPS) is favourable of the crystallization of isotactic polystyrene (iPS), but the addition of more aPS linearly decreases the crystallinity of iPS because of the dilution effect. The content of polyethylene (PE) in blends of iPS/PE has no significant influence on the crystallinity of iPS while polycarbonate (PC) exerts a more complicate effect on the crystallinity of iPS in iPS/PC blends.

Key words Ziegler–Natta type catalyst, Isotactic polystyrene, Synthesis, Crystallization