

· 研究简报 ·

## 用负载型钛催化剂合成带端羟基的低分子量乙丙共聚物\*

贺继东 朱勤勤 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州)

**关键词:** 端羟基乙丙低聚物、负载型钛催化剂、配位聚合

合成带端羟基的反应性低聚物是目前令人感兴趣的研究课题之一。因为这种低分子量的预聚物 ( $\bar{M}_n < 10^4$ ), 可作为大分子单体进行接枝或嵌段共聚, 获得一系列具有特殊性能的新型高分子材料。本文用高效负载型钛催化剂 ( $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ ), 以  $\text{ZnEt}_2$  为链转移剂, 进行乙烯丙烯共聚, 再通  $\text{O}_2$  氧化, 首次从配位聚合途径合成了带端羟基的乙丙低聚物。这为乙丙弹性体的功能化增添了应用前景。

### 1. 负载型钛催化剂的制备

催化剂的制备参见文献<sup>[1]</sup>。

### 2. 端羟基乙丙低聚物的合成

乙丙低聚物是采用常压溶液聚合法制备。具体过程如下: 在严格除水除氧的聚合反应瓶中, 不断通入持有 2:1 比例的丙烯乙烯混合气, 10 分钟后, 用针筒注入 45ml 正庚烷, 在搅拌下继续通入乙丙混合气, 直至庚烷溶剂饱和, 然后依次注入  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 $\text{ZnEt}_2$  和  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  催化剂。在 30(°C) 下, 反应 5 分钟, 即刻停止通入乙丙混合气。快速搅拌下, 慢慢通入干燥的氮气(含氧), 并升温至氧化反应温度, 进行氧化。氧化过程中可见体系逐渐由泥黄色变为褐黑色, 白色烟雾由浓变淡。30 分钟后再通入高纯氧, 氧化 20 分钟, 此时白色烟雾已经消失, 认为氧化反应已基本完成。接着加入盐酸甲醇溶液 (1:1) 终止, 分解过量的烷基金属化合物。用过量的甲醇沉淀出聚合物, 经洗涤、过滤、真空干燥, 得到白色蜡状低聚物。

### 3. 端羟基乙丙低聚物的表征

产物经 Soxhlet 型抽提器用正庚烷抽提至恒重, 不溶物含量  $\ll 0.1\%$ , 用西德 KNAUER 型 VPO 仪测定聚合物的分子量。

在 Nicolet FTIR 170 SX 仪上测定了端羟基乙丙低聚物的 IR 图(图 1), 在  $3600\text{ cm}^{-1}$  处明显可见有 OH 基吸收峰。如采用 10cm 长的样品液体池, 并用差减光谱法扣除四氯化碳溶剂中微量三氯甲烷的干扰, 就能得到端羟基乙丙低聚物的羟基红外差减光谱图(图 2), 这是一个非对称的带有肩膀的 OH 基吸收峰, 与模型化合物对照,  $3640\text{ cm}^{-1}$  处是与正戊醇-1 或 3-甲基丁醇-1 的伯 OH 基吸收峰一致, 而  $3623\text{ cm}^{-1}$  处是与丁醇-2 的

\* 国家自然科学基金资助项目; 1988 年 12 月 3 日收到。

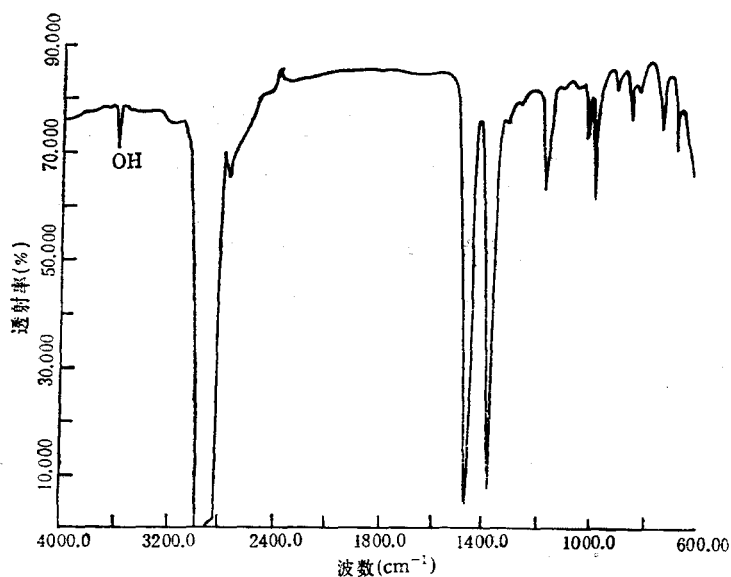


图1 端羟基乙丙低聚物的红外光谱图

仲 OH 基吸收峰一致。这证明了我们制备的端羟基乙丙共聚物中,存在有伯羟基和仲羟基。Burfield<sup>[2]</sup> 曾用放射性同位素标记法测定了低分子量的带端羟基的聚乙烯与聚丙烯的官能度,我们采用 IR 法能定量测定分子量 < 2 万的端羟基乙丙低聚物的官能度,并通过分峰计算伯羟基和仲羟基的百分含量<sup>[3]</sup>

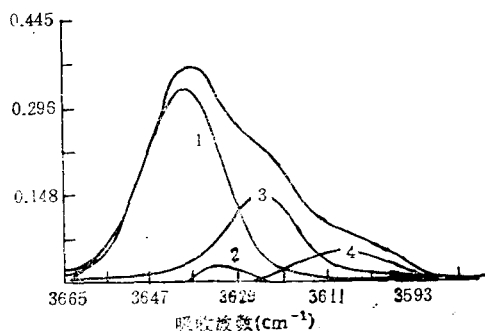
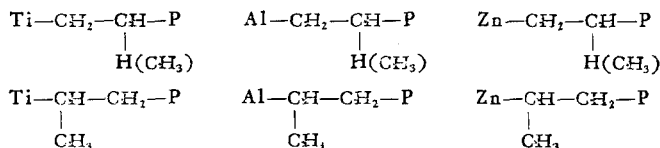


图2 端羟基的红外差减光谱图

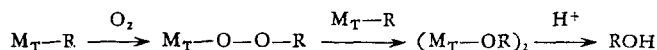
#### 4. 制备条件对乙丙低聚物的分子量及其端羟基官能度的影响

合成端羟基乙丙低聚物的关键是控制链转移反应和大分子链末端的氧化反应。

在配位聚合反应中,烷基铝和二乙基锌都起着链转移作用,因此所生成的共聚物大分链末端应有下列几种金属烷基键的存在:



这些烷基金属键与氧的消活反应可示意如下<sup>[3]</sup>:



通过氧化反应后,除生成端羟基大分子链之外也可能有低级醇的产生,但经甲醇沉析与洗涤,能去除聚合物中的小分子杂质。据 IR 表征,大分子链末端存在有伯羟基和仲羟基,

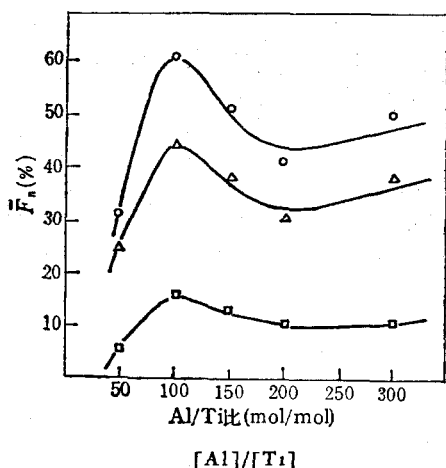


图3 铝钛比对端羟基官能度的影响

○总的端羟基官能度 △伯羟基官能度  
□仲羟基官能度

聚合条件:  $[\text{Ti}] = 0.28 \text{ mmol/L}$  乙/丙 = 1/2 (mol/mol)

$[\text{ZnEt}_2] = 50 \text{ mmol/L}$  聚合温度:  $30^\circ\text{C}$

氧化温度  $60^\circ\text{C}$

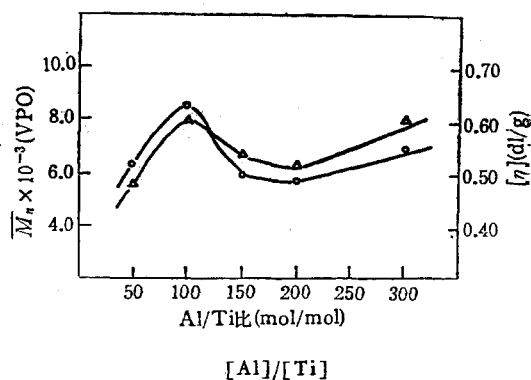


图4 铝钛比对分子量的影响

○ $\bar{M}_n$  △ $[\eta]$

聚合条件同图3.

这说明了用负载型钛催化剂进行乙丙共聚反应中,存在有丙烯二级插入增长的过程。

图3、4是端羟基乙丙低聚物的分子量和官能度随铝钛比的变化曲线。由图可见成波浪变化,当  $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 100$  时,分子量和官能度都达最大值。曲线变化与不加  $\text{ZnEt}_2$  的聚合规律不同,这可能是反应体系中,  $[\text{Al}]/[\text{Zn}]$  比也发生变化所引起。

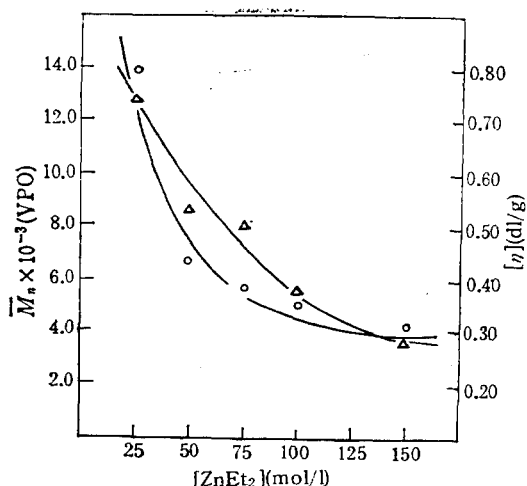


图5 二乙基锌浓度对分子量的影响

○ $\bar{M}_n$  △ $[\eta]$

聚合条件:  $[\text{Ti}] = 0.25 \text{ mmol/L}$

$[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 200$

其他条件同图3.

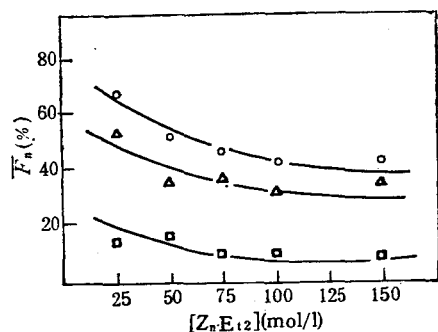


图6 二乙基锌浓度对端羟基官能度的影响

○总的端羟基官能度

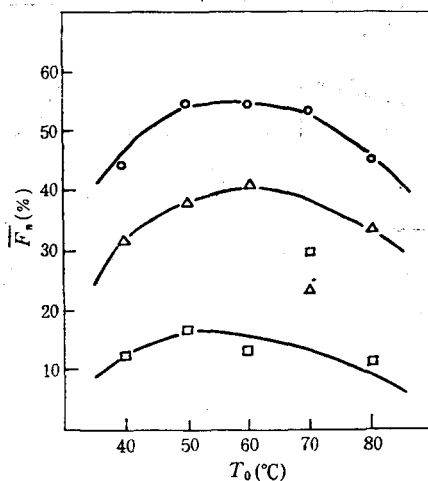
△伯羟基官能度

□仲羟基官能度

聚合条件同图5.

图5、6分别表明了端羟基乙丙低聚物的分子量和官能度随  $\text{ZnEt}_2$  用量的增大而呈

现较大幅度的下降。这是  $\text{ZnEt}_2$  作为配位聚合中优良的链转移剂的结果<sup>[4]</sup>在这里主要起分子量调节剂的作用。与 Burfield<sup>[2]</sup> 合成端羟基聚乙烯聚丙烯的工作结果一致。



氧化温度  $T$  (°C)

图 7 氧化温度对端羟基官能度的影响

○ 总的端羟基官能度

△ 伯羟基官能度

□ 仲羟基官能度

聚合条件:  $[\text{Ti}] = 0.27 \text{ mmol/L}$   $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 200$

$[\text{ZnEt}_2] = 150 \text{ mmol/L}$  乙/丙 = 1/2 (摩尔比)

聚合温度 40 (°C)

氧化温度对端羟基官能度有影响(图 7),当氧化温度为 50—70 °C 的范围内,获得的端羟基官能度比较高,氧化温度过高,可能致使大分子链自动终止的几率增加,生成非端羟基大分子链数增加,从而降低了官能度。

致谢 本工作得到冯新德先生的热情关怀与指导。

## 参 考 文 献

- [1] 朱勤勤、文丁一、封麟先、杨士林《石油化工》, 1986, 4, 201.
- [2] Burfield, D. R, *Polymer*, 1984, 25, 1817.
- [3] 石明孝、贺继东、朱勤勤、杨士林《高分子学报》, 1989, 1, 6.
- [4] Boor, J. J. *polm. sci*, 1963, c1, 237.
- [5] Brikina, T. G, and Shushunov, V. A, "Reactions of organometallic compounds with oxygen and peroxide", 1969, ILIFFE, London.

## THE SYNTHESIS OF LOW MOLECULE WEIGHT HYDROXYL-TIPPED ETHYLENE AND PROPYLENE COPOLYMER

HE Jidong, ZHU Qinqin and YANG Shilin

(*Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou*)

### ABSTRACT

The supported Zeigler-Natta catalyst  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$   $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  have been used to synthesize low molecular weight hydroxyl-tipped ethylene and propylene copolymer in conjunction with diethylzinc (as transfer agent). The functionality value of the prepolymer were depended on the experimental conditions. The most of functionality was over 70%. Diethyl-zinc was used to control the molecular weight of the prepolymer, in the meantime, the functionality of the prepolymer also be dropped.

**Key words** Supported Catalyst, Low Molecular Weight Hydroxyl-tipped Ethylene and Propylene Copolymer Coordination Polymerization