

用 SN 型催化剂合成苯乙烯-丙烯嵌段共聚物的研究

II. 共聚物的结构表征与性能*

许光学 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 报道用稀土化合物改性的钛系载体催化剂(SN 催化剂)进行苯乙烯和丙烯顺序嵌段共聚合(Sequential block copolymerization)的研究. 通过对初生嵌段共聚产物进行溶剂萃取与分级, 并用 ^{13}C -NMR、WAXD、DSC、DMA 和电子显微镜进行表征, 推断共聚物为具有等规聚苯乙烯链和等规聚丙烯链段的 A-B 型二嵌段共聚物, 且各段均能结晶. 发现嵌段共聚物比相应的均聚物具有较好的综合力学性能和热性能, 而且对 iPS /iPP 共混具有良好的增容作用.

关键词 苯乙烯-丙烯共聚物, 苯乙烯, 丙烯, 结构表征

苯乙烯/ α -烯烃嵌段共聚物是一类新型的高分子合成材料或塑料合金, 具有广泛的应用前景. 用 Ziegler-Natta 型催化剂合成苯乙烯- α -烯烃嵌段共聚物一直是人们感兴趣的研究课题, 并有不少报道^[1~3]. 然而文献中报道的催化剂共聚活性差, 而且共聚物结构不明确, 共聚物往往是均聚物和共聚物等多组份形成的共混物. 苯乙烯与丙烯配位共聚合获得苯乙烯-丙烯嵌段共聚物的研究更为甚少. 前文报道了用 SN 型催化剂^[4]合成苯乙烯-丙烯嵌段共聚物的研究, 发现其催化效率及嵌段共聚物得率和聚苯乙烯段链节含量都同时得到较大提高. 本文进一步对苯乙烯-丙烯嵌段共聚物进行分级、结构表征和性能的研究.

1 实验部分

1.1 共聚物的合成 详见 I 报^[4].

1.2 聚合物的表征

用美国 Waters 150-CALC /GPC 仪, 以邻二氯苯为溶剂在 115 $^{\circ}\text{C}$ 测定产物的 GPC 曲线和分子量及分布. 标准聚苯乙烯胶作为校正柱.

用 Pekin-Elmer DSC-2C 量热计记录共聚物 DSC 谱, 升温速率为 10 $^{\circ}\text{C}$ /min.

日本 JEOLFX-90Q 核磁共振仪记录共聚物的 ^{13}C -NMR 谱, 样品浓度为 25% (溶剂为邻二氯苯), 测试温度为 110 $^{\circ}\text{C}$, 观察频率 22.49 MHz, 观察道偏置 42.8 kHz, 脉冲宽变 3 μs , 脉冲延迟时间 3 ms, 重复时间 1.0 s, 8K 双粒度数据点. O-二氯苯的 $\delta=130.5$ 峰作参考.

*1994-04-19 收稿; 1994-10-17 修稿; 国家自然科学基金资助项目

日本理光 D /Max-3A X-射线衍射仪测共聚物 WAXD 谱, Rheovibron DDV-II-EA 动态粘弹谱仪测定共聚物模量-温度曲线, 频率 110 Hz, 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$; TEM-100CXII 透射电镜观察共聚物形态; HITACHI S-570 扫描电镜观察共聚物表面形态; 用中山大学机械厂生产的热机械分析仪测定共聚物热机械曲线, 用零点恒压法, 升温速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 压力为 10 g.

1.3 共聚物力学性能测定

将共聚物和相应均聚物分别溶解于含有抗氧剂的邻二氯苯中 (160°C), 然后用 1:1 的丙酮/乙醇溶液沉淀下来, 沉淀物干燥, 并用压片机压片, 再裁成所需规格形状的样条或样块作力学性能. 用 DL-1000B 型电子拉力试验机测试样品力学性能, 用悬臂梁式摆锤冲击试验机测试冲击强度.

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构表征

2.1.1 共聚产物的萃取分级 用丁酮-2、庚烷、氯仿对共聚产物进行顺序萃取分级分别除去无规聚苯乙烯, 无规聚丙烯和等规聚苯乙烯, 然后用 α -氯代萘在 110°C 下进行重结晶除去等规聚丙烯, 并以 iPP/iPS 共混物进行对比. 对比实验结果表明, 在 110°C 不从 α -氯代萘溶液中结晶出来的产物认为主要是 iPS-b-iPP 嵌段共聚物. 各级分的 ^{13}C -NMR 谱分析支持了顺序萃取分级所得的结论, ^{13}C -NMR 谱表明共聚产物中的 A 级分为无规聚苯乙烯; B 级分为无规聚丙烯均聚物; C 级分主要为 iPS, 只含少量等规度较低的聚丙烯和无规共聚物; D 级分主要为 iPP; E 级分为嵌段共聚物, 占共聚产物 40% 左右. 结果列于表 1.

实验中发现, 当共聚产物中苯乙烯链节含量超过 50 mol% 时, 用以上顺序萃取分级方法往往相当困难, 因为嵌段共聚物易溶或溶胀于沸腾氯仿中. 可采用不用氯仿分级, 而直接用丁酮、庚烷萃取后, 在 α -氯代萘中分别于 110°C 和 95°C 左右重结晶进行分级^[5]. 应该指出, 由于高分子链与链之间相互缠结, 往往在 110°C 重结晶 iPP 时, 一部分共聚物也会带下来, 所以在结晶过程中对溶液浓度、结晶温度和结晶速率的控制甚为重要. 以下选择表 1 中 4 号样品分级所得的 E 级分 (纯苯乙烯-丙烯共聚物) 进行结构表征.

2.1.2 GPC 曲线 图 1 是表 1 中 4 号样品的 E 级分苯乙烯-丙烯共聚物 (S/P=40/60) 的 GPC 曲线. 从图可见共聚物的 GPC 曲线只出现一个形状较对称的峰, 说明苯乙烯-丙烯顺序加料共聚的活性中心相对比较均一; 另外, GPC 曲线只呈现单一式的分子量分布, 说明这是单一化学物种的共聚物, 而相应的共混物和未分级的共聚产物的 GPC 则出现双态分布^[6].

2.1.3 ^{13}C -NMR 分析 图 2 为表 1 中 4 号样品的 E 级分苯乙烯-丙烯共聚物 (S/P=40/60) 的 ^{13}C -NMR 谱. 对谱图中相应碳峰的位置进行归属, 认为用 SN 型催化剂合成的苯乙烯-丙烯共聚物是 $(\text{A})_m-(\text{B})_n$ 型两嵌段共聚物 (表 2 所示). 而且发现所有碳峰几乎与等规聚苯乙烯 (iPS) 和等规聚丙烯 (iPP) 各自均聚物的化学位移相近, 在 $\delta=146.5$ 左右只有等规 PS 的 Ph-Cl 共振吸收峰, 而在 $\delta=20\sim 22$ 左右只有等规 PP

Tab.1 Successive extraction fractionation of styrene-propene copolymerization products

Sample	A (wt%)	B (wt%)	C (wt%)	D (wt%)	E (wt%)	Total parts (wt%)	F (S : P) (mol / mol)
Copolymers ^{a)} :							
1 ⁼ (90 / 10)	4.2	1.5	56.3	8.8	27.7	98.5	85 : 15
2 ⁼ (80 / 20)	4.0	1.8	50.5	13.5	30.8	98.6	70 : 30
3 ⁼ (55 / 45)	2.7	3.2	28.5	25.4	40.0	99.8	50 : 50
4 ⁼ (50 / 50)	3.2	3.8	28.3	23.9	40.5	99.7	40 : 60
5 ⁼ (35 / 65)	2.1	4.1	21.8	30.8	40.7	99.5	30 : 70
6 ⁼ (20 / 80)	3.6	5.1	15.2	32.3	42.5	98.7	15 : 85
iPS	3.8	0	93.7	0.5	0.2	98.2	
iPP	0	4.0	1.8	91.7	1.5	99.0	
iPS / iPP blends ^{b)} :							
1 ⁼ (50 / 50)	1.8	2.2	50.1	43.8	1.2	99.1	
2 ⁼ (15 / 85)	0.5	2.9	15.6	79.8	0.3	99.1	

A: Soluble parts in boiling methyl ethyl ketone for 7h; B: Soluble parts in boiling heptane for 6h; C: Soluble parts in boiling chloroform for 20h; D: Crystalline parts in α -chloronaphthylene at 110 °C; E: Remanent in α -chloronaphthylene solution; F: Composition of block copolymer;

a): Number in parentheses represents comonomeric feed molar ratio of styrene ([S]) and propene ([P]) in copolymerization;

b): Number in parentheses represents molar ratios of composition in iPS with iPP blends

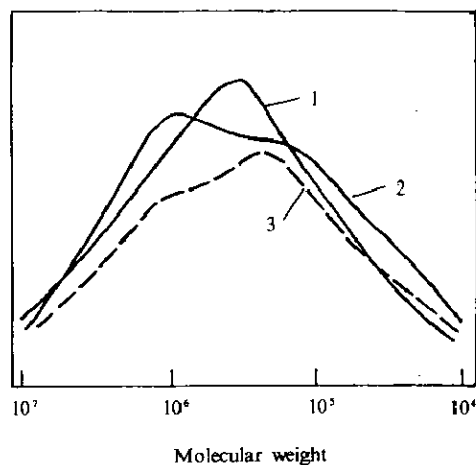


Fig.1 GPC curve of block copolymer of styrene with propene

1.pure copolymer (S / P=40 : 60); 2.blend (S / P=40 : 60); 3.nascent copolymer (S / P=40 : 60)

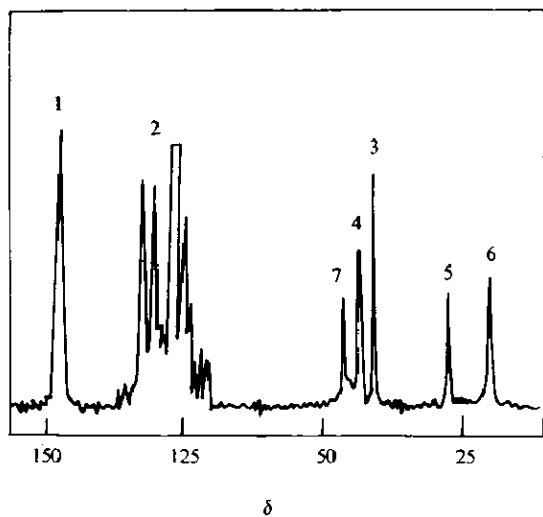


Fig.2 ¹³C-NMR spectra of the copolymer (S / P=40 / 60) after fractionation

甲基碳的共振吸收峰, 并没有出现无规 PS 和无规 PP 链结构的化学位移, 这表明通过顺序加料共聚得到的共聚物是两个相当长序列纯 iPS 段和 iPP 段组成的 A-B 型嵌段共聚物。由于丙烯-苯乙烯链重复单元相互作用而引起的化学位移变化较小, 故嵌段共聚物的 ^{13}C -NMR 谱表现不出与纯 iPS 和 iPP 共混物的化学位移有明显差异, 但从聚合过程和分级处理及 GPC 曲线和以下表征结果, 应该得出是嵌段共聚物的结论。

Tab.2 Calculated and observed chemical shifts of copolymer (S/P=40/60) after fractionation

Structure	Carbon type	Chemical shift ppm from TMS	
		Calc.	Obs.
	C1	146.88	146.72
	C2	128.00	127.50
	C3	41.78	41.50
	C4	44.08	44.04
	C5	29.00	28.92
	C6	21.79	21.82
	C7	46.63	46.52

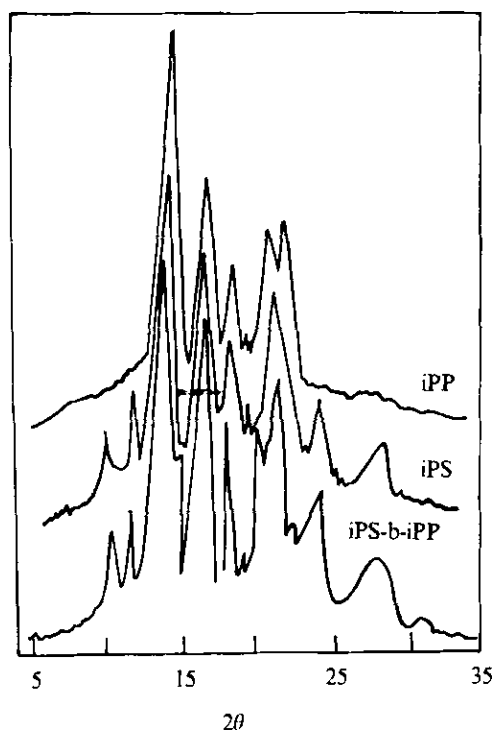


Fig.3 X-Ray diagrams of styrene-propylene copolymer and corresponding homopolymer (S/P=40/60)

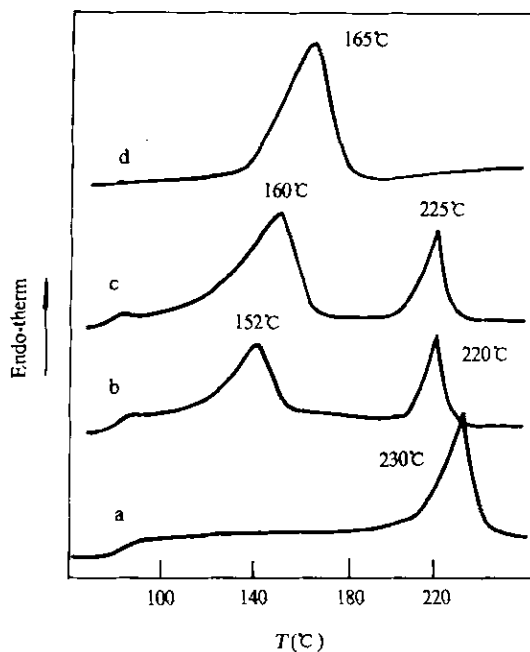


Fig.4 DSC thermograms of the polymers obtained by SN-1 catalyst

a. isotactic polystyrene; b. styrene-propylene copolymer (S/P=40/60); c. iPS/iPP blend (S/P=40/60) d. isotactic polypropylene

2.1.4 广角 X-射线的衍射 (WAXD) iPP 的 X-射线衍射图在 2θ 为 13.8° 、 16.7° 、 18.4° 和 21.6° 等出现等规 PP 特征衍射峰。而 iPS 在 2θ 为 10.3° 、 11.7° 、 13.8° 、 14.5° 、 16.7° 、 18.5° 、 21.8° 、 24.5° 、 27.8° 等出现 iPS 特征衍射峰 (图 4 (a)、(b) 所示), 共聚物的 X-射线的衍射图上 (图 4 (c)) 既有 iPP 特征晶相衍射峰, 又有 iPS 特征的晶相衍射。这也表明共聚物中丙烯链段和苯乙烯链段是一种长序列, 各自形成晶相。iPS 段和 iPP 段组成的嵌段共聚物各自都能结晶。

2.1.5 DSC 分析 图 5 是均聚物和共聚物的 DSC 谱图。从图可见, 共聚物在 150 和 220 $^\circ\text{C}$ 左右出现一级转变峰, 这分别是 iPP 和 iPS 段的熔融峰, 相应 iPP 和 iPS 均聚物的熔点为 165 和 230 $^\circ\text{C}$ 。这表明共聚物是由等规聚丙烯链段和等规聚苯乙烯链段组成的 $-(A)_m-(B)_n-$ 型嵌段共聚物, 这与 WAXD 结果相一致。嵌段间的共价键影响使各嵌段的熔点比相应均聚物的低。甚至比与嵌段共聚物组成相同的混合物的各自熔点也低。iPS / iPP 为 40 / 60 摩尔比时, 其熔点为 160 $^\circ\text{C}$ 和 225 $^\circ\text{C}$, 而嵌段共聚物 (S / P = 40 / 60) 熔点分别为 152 $^\circ\text{C}$ 和 220 $^\circ\text{C}$ 。另外, 嵌段共聚物各段结晶度也比相应混合物中各组分的结晶度都低, 共聚物 (S / P = 40 / 60) 中 iPP 链

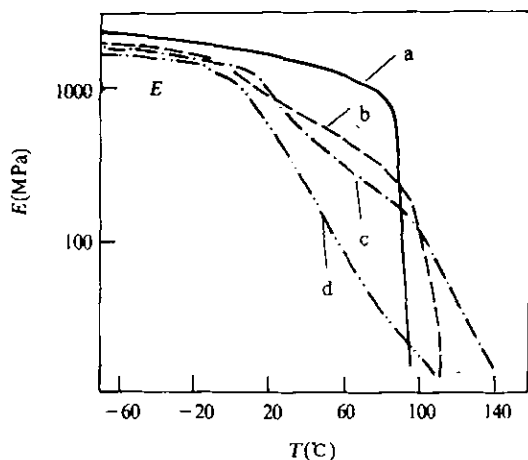


Fig.5 Dynamic mechanical spectrum of iPS-b-iPP (S / P = 40 / 60) and 40 / 60 iPS / iPP blend.

a. iPS; b. iPS / iPP blend; c. iPS-b-iPP copolymer; d. iPP

段结晶度为 31.1%, iPS 链段结晶度为 14.6%, 而相同组分混合物中 iPP 结晶度为 39.8%, iPS 为 18.3%。嵌段共聚物及混合物在结晶时, 每段结晶能力都会因受到相邻 (或相近) 的不同作用力的影响。故使其结晶能力发生变化。在可结晶嵌段共聚物中, 由于各段结晶速率及构成微晶途径等差别形成的作用, 使先结晶链段影响尚未来得及结晶链段的结晶过程; 反之, 未结晶部分又抑制着先结晶部分的结晶形成, 这样往往就会导致样品结晶度下降, 微晶尺寸减小。混合物中不存在嵌段间的共价键, 当链段运动时作用力则大大减小, 因而表现出其对结晶度影响较小。

2.1.6 聚合物的动态力学行为 共聚物和相应混合物的动态粘弹行为有明显的差异 (图 6 所示)。图中在 2 $^\circ\text{C}$ 和 97 $^\circ\text{C}$ 出现的转折分别是等规聚丙烯和等规聚苯乙烯的 T_g 。由于共聚物存在嵌段相连的共价键, 与混合物相比, 嵌段共聚物的模量随温度变化的敏感性较低, 样品的形变较小, 而混合物的形变较大。

2.1.7 聚合物的微观结构 由于 iPS、iPP 和 iPS-b-iPP 嵌段共聚物没有较可行的蚀刻剂选择蚀刻样品于透射电镜下观察微观结构, 即使用 OsO_4 染色增加对比所得的 TEM 照片仍没有足够对比反差可观察到较细微观结构, 蚀刻和染色 iPS-b-iPP 的方法正在研究。但嵌段共聚物与混合物不同之处是, 嵌段共聚物容易进行超薄切片, 而混合物很难进行超薄切片, 往往得到碎片颗粒。TEM 观察的均聚物和共聚物的结晶形态结构则

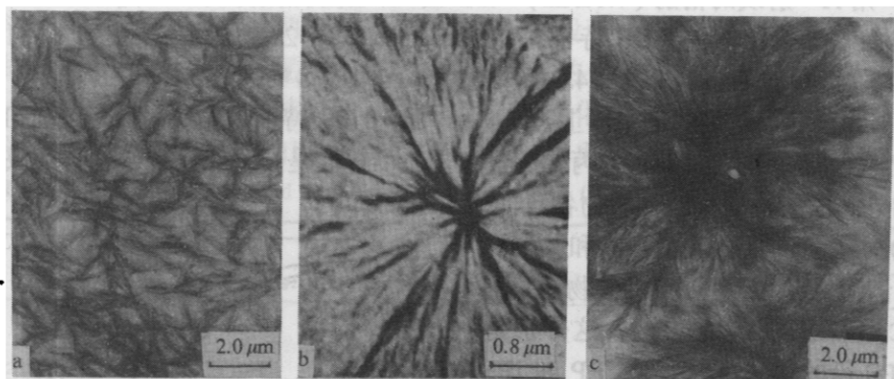


Fig.6 TEM micrographs of crystalline morphology of (a) iPS, (b) iPP and (c) 40 / 60 iPS-b-iPP cast from α -dichlorobenzene

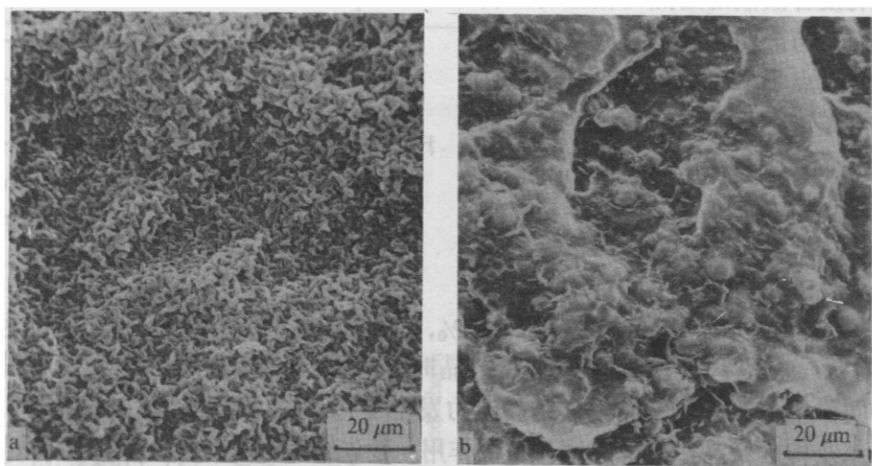


Fig.7 SEM micrographs of (a) iPS-b-iPP (40 / 60) and (b) iPS /iPP blend (40 / 60) after etching with allylamine vapors for 1 hour at room temperature

有明显不同(图6)。样品配成0.5%邻二氯苯溶液在甘油面上成膜,恒温(130℃)培养数十小时,在TEM下观察。结果表明iPS是枝状结晶,而iPP和嵌段共聚物都是球晶。但共聚物的球晶形态与iPP不相同,iPP的球晶较为完善。

图7是嵌段共聚物和共混物的SEM电镜照片。样品用溶液成膜,置于干燥器皿中8h,然后用烯丙胺在室温下蚀刻1h除去iPS。从图可见,嵌段共聚物表面形态与共混物有明显差异,前者微相结构排列规整而且连续均匀,而后者存在两相分散结构。

我们发现共聚物的熔融态呈透明,而共混物则不透明。另外,还观察到高浓度的共聚物溶液也能形成透明的单相溶液,而共混物则形成云雾状。综合合成的方法、抽提分级以及结构表征和微观结构,表明用SN型高效催化剂能合成由长序列等规聚苯乙烯和

长序列等规聚丙烯段组成的 A-B 型苯乙烯-丙烯嵌段共聚物。

2.2 共聚物的性能

2.2.1 力学性能 嵌段共聚物具有其独特的机械性质。比较表 3 的实验结果，嵌段共聚

Tab.3 Mechanical Properties of iPS-b-iPP copolymers

Sample No.	Elastic modulus (MPa)	Unnotched Izod impact strength (kJ/m ²)	Tensile strength at yield (MPa)	Yield strain (%)	Break load (MPa)	Ultimate elongation (%)	Hardness (Rockwell R Scal)
iPS	2120	2.5 ~ 4.0	43.0	—	44.1	3 ~ 5	102
Copolymer*							
1 [#] (72 / 28)	1920	14.9	42.0	3.7	38.0	139	95
2 [#] (50 / 50)	1890	30.6	29.0	5.8	28.5	256	82
3 [#] (40 / 60)	1880	34.1	28.0	10.5	29.8	302	80
4 [#] (30 / 70)	1860	35.5	25.8	9.8	28.5	362	75
5 [#] (15 / 85)	1480	35.2	25.1	10.9	27.6	389	73
iPP	1330	26.0	23.9	12.8	28.3	898	70

* Number in parentheses represents molar ratios of copolymer (S / P) in iPS-b-iPP copolymer

物的张力强度比 iPP 高，随着苯乙烯段含量增加，张力强度提高。硬度实验表明，共聚物的硬度比 iPP 高，随着 iPS 段增加而提高。断裂伸长率则随 iPS 段含量增加而降低，但比 iPS 和 aPS 有较大改进。另外，嵌段共聚物的冲击强度比 iPP 高，不过 iPS 段超过 50 mol%，其共聚物的冲击强度比 iPP 低。综合表 3 所示数据，共聚物 2[#]、3[#]、4[#] 具有较好的综合性能。

2.2.2 热行为 图 8 的热机械曲线表明，共聚物的温度-形变性质随 iPS 段组份含量增加而向 iPS 方向变化，热变形温度随 iPS 段组份增加而增加。共聚物的热机械曲线与相应共混物有明显差异，而且 iPS-b-iPP 共聚物对 iPS / iPP 共混具有较好增容作用^[7]。

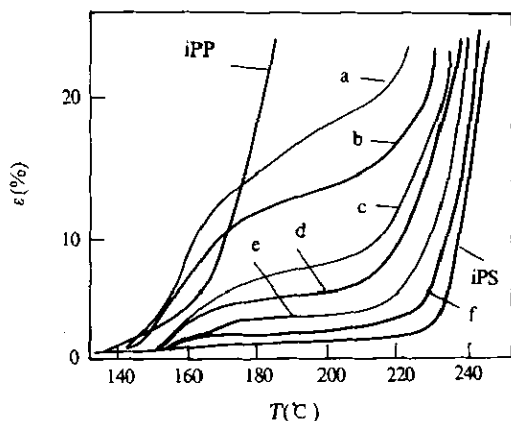


Fig.8 Thermomechanical curves of copolymers obtained with SN-1 catalyst

a. S / P = 15 / 85; b. S / P = 30 / 70; c. S / P = 40 / 60;
d. S / P = 50 / 50; e. S / P = 70 / 30; f. S / P = 85 / 15

参 考 文 献

- [1] Schimmel C, Gehrke K. *Plaste und Kautschuk*, 1980, 27(1): 6
- [2] Soga K, Yanagihara H. *Polym Bull. (Berlin)*, 1988, 20: 237
- [3] Kakugo M. *Eur Pat Appl, EP* 405446, 1991
- [4] 许光学, 林尚安. 高分子学报, 1996, (4): 416
- [5] Nocci R, Attala G, Del Giudice L, et al. *Eur Pat Appl, EP*99271, 1984
- [6] Noshay A, McGrath E. *J Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, Academic Press, 1977
- [7] Xu G (许光学), Lin S (林尚安). *Polym Mat Sci and Eng*, 1994, 70: 151

**SYNTHESIS OF iPS-b-iPP BLOCK COPOLYMER
WITH HIGH FUNCTIONAL ACTIVE SN CATALYST
II. STRUCTURAL CHARACTERIZATION AND PROPERTIES OF
iPS-b-iPP BLOCK COPOLYMER**

XU Guangxue, LIN Shangan

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

Abstract Sequential block copolymerizations of styrene with propylene were carried out with MgCl_2 -supported TiCl_4 catalyst modified with rare earth compound of $\text{NdCl}_x(\text{OR})_y$ (called SN catalyst) which was developed in our laboratory. After fractionating by successive solvent extraction with suitable solvents, the remaining copolymer was subjected to extensive molecular and morphological characterization with ^{13}C -NMR, WAXD, DSC, DMA, TEM. The results of these experiments indicate that the purified polymers are a crystalline diblock copolymer of isotactic polystyrene and isotactic polypropylene, with 15 ~ 85 mol% styrene-unit content. The diblock copolymer has superior mechanical and thermal properties to their corresponding homopolymers.

Key words Styrene-propylene copolymer, Styrene, Propylene, Characterization