

用 δ - TiCl_3 - Et_2AlCl 淤浆聚合合成乙丙嵌段共聚物的可能性*

王立筱** 胡宝元 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所)

自六十年代初即有不少文献和专利声称用 Ziegler-Natta 催化剂制备了 A-B、A-B-A 和 $\langle\text{A-B}\rangle_n$ 型乙烯、丙烯嵌段共聚物^[1-3]。根据络合催化聚合活性中心寿命的有限性和链转移的可能性, 有人对络合催化聚合合成嵌段共聚物的可能性提出了质疑^[3,4], 从实验上说明商品聚丙烯-聚乙烯 (PP-PE) 实际是 PP + PE 的混合物^[5]或含大量 PP^[6]。

近年来人们注意到在某些条件下络合催化剂的长寿命或“活性”特征。Ingberman 等 1966 年即提出 TiCl_3 - Et_2AlCl 体系的“活性”性质^[7]。约十年前注意到, 稀土催化剂下丁二烯聚合完毕后, 再加丁二烯或异戊二烯可以继续聚合^[8]。1979 年 Doi 等发现 $\text{V}(\text{acac})_3$ - Et_2AlCl 下 -65°C 丙烯聚合是“活性”聚合每个钒原子产生的大分子数目不随时间而变^[9]; 稀土催化剂 $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{ROH}$ - Et_3Al 下丁二烯聚合在 -70°C 也是这样^[10]。最近 Doi 等利用这一条件用钒催化剂合成了 PP-EPR (EPP 为乙丙共聚橡胶) 和 PP-EPR-PP 嵌段共聚物 (PP 为间同立构)^[11]。Gilbert 等报告了无溶剂下合成了 $(\text{PP-PE})_n$ 型^[12]和 PE-EPR-PE、PP-EPR-PP 型^[13,14]嵌段共聚物, 认为在 TiCl_3 (Stauffer AA)- Et_2AlCl 下 -50°C 时没有链转移反应。本工作研究 δ - TiCl_3 - Et_2AlCl 下溶剂中淤浆聚合合成 PP-EPR-PP 的可能性。

PP、EPR 和嵌段共聚物的合成在庚烷中进行。 δ - TiCl_3 按文献 [15] 制备。原料乙烯、丙烯为辽阳化纤厂聚合级产品, 用镍催化剂 (南京化学工业公司)、氧化铝和分子筛干燥柱进一步净化后氧和水都 $<5\text{ppm}$ 。

聚合在搅拌下进行, 用电磁阀控压自动补气。聚合中换嵌段单体时, 用下一段单体吹赶上一段单体, 气相色谱分析表明在二分钟内足以把前一段单体完全置换干净, 在此短时间内将有部分组成渐变的共聚链段生成。在换下一段单体前通入氢气 2 分钟, 这样由链转移生成的活性中心在下一段聚合中继续反应, 所得产物称为链转移混合物。

PP、EPR 和嵌段共聚物的特性粘数在 135°C 下十氢萘中 (含 0.2% β -苯基萘胺) 测定。用 Kinsinger 的方程^[16]计算 PP 数均分子量:

$$[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.8}$$

合成预期嵌段结构至少需要满足三个基本条件: (1) 不同嵌段的单体可在同一催化剂下聚合 (本工作采用钛体系); (2) 催化剂有足够长的活性链寿命, 足以形成所期嵌段结

* 1983 年 6 月 19 日收到;

** 现在南京大学化学系工作。

构;(3)没有或较少有链转移发生。下面讨论后两个问题:

报道的钛催化剂寿命差别很大,除称 70 秒钟^[4]外,从数分钟至数小时,甚至数天不等^[1]。Bier 等^[17]和 Kontos 等^[18]分别报道,在钛催化剂寿命(至少 15 小时^[7]; 25℃, 240 小时^[18])下,合成了乙丙嵌段共聚物。

本工作实验证明,在所用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 催化体系下,在长达 6 小时内 PP 分子量随聚合时间的增加而增大(图 1)。在乙丙共聚中,EPR 的 $[\eta]$ 在 1 小时内也不断增加(图 2)。在按 PP-EPR-PP 三嵌段进行的聚合过程中,产物的 $[\eta]$ 也随聚合时间,亦即嵌段数的增加而增长(图 2)。这种分子量或 $[\eta]$ 的增长,说明在聚合过程中有具长寿命的活性链,虽然其量是不详的。

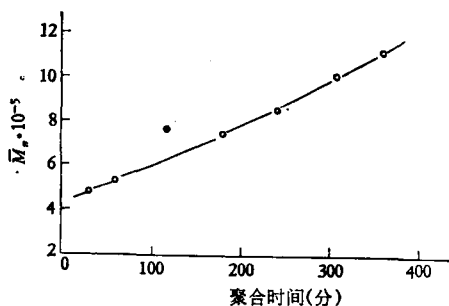


图 1 PP 的分子量和聚合时间的关系

[TiCl₃] = 10mM;
[Al]/[Ti] = 3; 40℃.

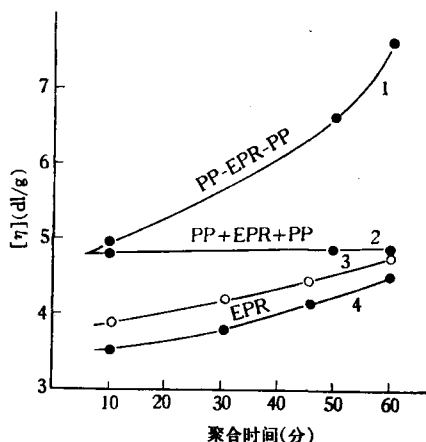


图 2 EPR 和嵌段共聚产物 $[\eta]$ 和聚合时间关系

[Al]/[Ti] = 3; -●- [TiCl₃] = 10mM, 40℃; -○- [TiCl₃] = 15mM, 35℃.

在按 PP-EPR-PP 程序共聚中,换下一段单体前通入氢气 2 分钟,由于链转移而生成的链转移混合物。虽然其产量随聚合时间而不断增加,但其 $[\eta]$ 却不增大(图 2)。有无氢的对比,说明无链转移存在下, δ -TiCl₃-Et₂AlCl 体系有寿命较长的活性链。

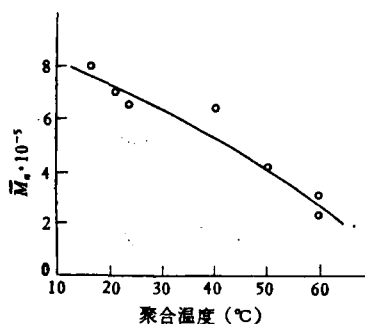


图 3 聚合温度对 PP 分子量的影响

[TiCl₃] = 10mM; [Al]/[Ti] = 3; 60 分钟.

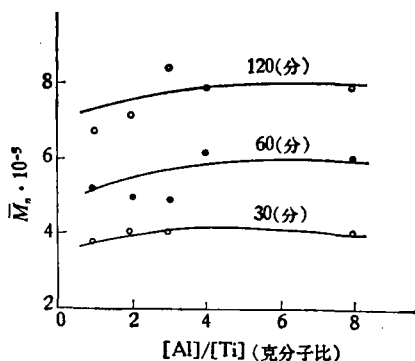


图 4 不同聚合时间下 [Al]/[Ti] 比对 PP 分子量的影响

[TiCl₃] = 10mM; 45℃

钛催化体系下的丙烯聚合,有称有链转移存在,也有称没有链转移^[7,12]。随温度升高的 PP 分子量大幅度下降(图 3),可能表明本工作所用体系下有链转移的存在。

PP 分子量随 [Al]/[Ti] 比的变化不显著(图 4),说明在所用实验条件下向 Et₂AlCl 的链转移是次要的。

增长链端歧化链转移和向单体链转移都应产生 $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > C=CH_2$ 型链末端双键,后者在红外光谱上表现为 885—895 厘米⁻¹处 =CH₂ 非平面摇摆振动吸收峰^[19]。一个嵌段共聚物的庚烷常温溶出部分(18 重量%)显示该红外吸收峰(图 5),说明这两种链转移是存在的。该庚烷可溶部分仍系共聚物(C₃ = 70 摩尔%),但与不溶部分(C₃ = 49 摩尔%, $[\eta] = 7.43$ 分升/克,有结晶)不同,分子量低($[\eta] = 1.29$ 分升/克),X-射线衍射表明没有结晶。这个红外光谱显示的链转移迹象,似乎表明可溶部分系来自不同于产生不溶部分的另一种活性中心。

已知在 TiCl₃ 催化剂上可以存在两类活性中心^[20-23]。例如,活性中心总数的 65% 产生的全同立构 PP 占全部 PP 的 93%, 35% 活性中心产生 7% 的无规 PP^[20]。因此部分活性中心上发生链转移不一定影响另一部分活性中心上的嵌段形成。不排除本工作中产生庚烷不溶部分的活性中心寿命较长,生成含等规 PP 嵌段共聚物的可能。

综上,本工作实验所用催化剂和具体淤浆聚合条件下,链转移是存在的,产物含嵌段杂质且具有良好热塑弹性体性能。

致谢: 承中国科学院化学研究所谢光华同志提供制备 δ -TiCl₃ 的宝贵经验,谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Hegg, T. G., in "Block Copolymers", Allport, D. C. and Janes, W. H., eds., Chapters 4 and 8D, Wiley, New York, 1973.
- [2] Noshay, A. and McGrath, J. E., "Block Copolymers, Overview and Critical Survey", Chapter 5, Academic Press, New York, 1977.
- [3] Boor Jr., J., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization", Chapter 21, Academic Press, New York, 1979.
- [4] 谢有畅、桂琳琳、卜乃瑜、刘万祺、唐有祺,中国科学, 1979, 655.
- [5] 谢有畅、段连运、李希明,塑料工业, 1979, (1), 15.
- [6] Pennings, A. J., J. Polym. Sci., (C), 1967, 16, 1799.
- [7] Ingberman, A. K., Levine, I. J. and Turbett, R. J., J. Polym. Sci., A-1, 1966, 4, 2781.
- [8] 沈琪等,《稀土催化合成橡胶文集》,中国科学院长春应用化学研究所第四研究室,科学出版社,1980 年,238 页.
- [9] Doi, Y., Ueki, S. and Keii, T., Macromolecules, 1979, 814.
- [10] 嵇显忠,中国科学院长春应用化学研究所研究生硕士论文, p. 1981.

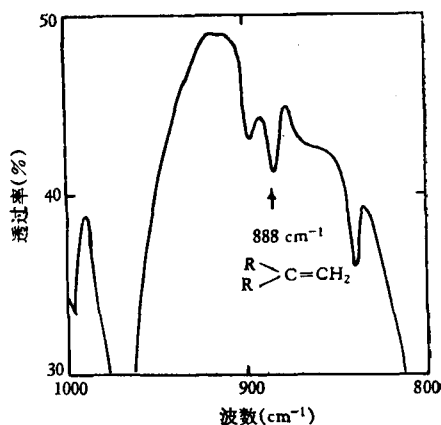


图 5 嵌段共聚物庚烷可溶部分的红外光谱

- [11] Doi, Y., Ueki, S. and Keii, T., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **1982**, 3, 225.
- [12] Prabhu, P., Schindler, A., Teil, M. H. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci.*, (B), **1980**, 18, 389.
- [13] Prabhu, P., Fornes, R. E. and Gilbert, R. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1980**, 25, 2589.
- [14] Prabhu, P., Schindler, A., Teil, M. H. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1981**, 19, 523.
- [15] 中国科学院化学研究所四室六组, 化学研究, 1977, 1.
- [16] Kinsinger, J. B. and Hughes, R. E., *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63, 2002.
- [17] Bier, G., Gumboldt, A. and Lehmann, G., *Plast. Inst. Trans. J.*, **1960**, 28, 98.
- [18] Kontos, E. G., Esterbrook, E. K. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci.*, **1962**, 61, 69.
- [19] Luongo, J. P., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1960**, 3, 302.
- [20] Natta, G., Mazzanti, G., DeLuca, D., Giannini, U. and Bandini, F., *Makromol. Chem.*, **1964**, 71, 54.
- [21] Grieveson, B. M., *Makromol. Chem.*, **1965**, 84, 93.
- [22] Pasquon, I., *Pure Appl. Chem.*, **1967**, 15, 465.
- [23] Мещкова, И. Н., Дубникова, И. Л., Визер, Е. И. и Чирков, Н. М., *Высокомолек. Соед.*, **1969** B11, 486.

POSSIBILITY OF SYNTHESIS OF ETHYLENE- PROPYLENE BLOCK COPOLYMERS WITH δ - TiCl_3 - Et_2AlCl IN SLURRY POLYMERIZATION

Wang Lixiao, Hu Baoyuan and Huang Baotong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Possibility was studied of synthesizing polypropylene-ethylene propylene copolymer-polypropylene (PP-EPR-PP) triblock copolymer with δ - TiCl_3 - Et_2AlCl in slurry polymerization in heptane. Molecular weight ($\bar{M}_n$) of PP increased with polymerization time; $[\eta]$ of product in polymerization according to PP-EPR-PP scheme also increased with addition of successive blocks. In spite of evidence of chain-transfer (negligible with Et_2AlCl), especially through the isolation of a noncrystalline low MW fraction, it is suggested that block structure is obtainable on assumption of the presence of two different active centers.