

用 SN 型催化剂合成苯乙烯-丙烯 嵌段共聚物的研究

I. 聚合条件对共聚合反应的影响*

许光学 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 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,考察了苯乙烯预聚时间、单体比、外加给电子体(EB)、烷基铝浓度、催化剂浓度和聚合温度等条件对共聚合的影响。发现外加酯(EB)降低了共聚合反应催化活性,在 EB/Ti 摩尔比为 5 范围内,外酯有助于提高嵌段共聚物(iPS-b-iPP)中 PS 段和 PP 段的等规度及增加苯乙烯链节含量。SN 型催化剂对苯乙烯-丙烯嵌段共聚合有较高的催化活性,催化效率在 1000g 聚合物/g-Ti 以上。共聚物通过溶剂萃取分级除去均聚物后,所得嵌段共聚物中苯乙烯链节含量可在 15~85mol% 之间调节。其结构表征续见第 II 报。

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 苯乙烯-丙烯共聚物, 苯乙烯, 丙烯

等规聚苯乙烯(iPS)和等规聚丙烯(iPP)均有较高的热融特性,但前者刚性大,后者则有一定的韧性。故合成出具有两嵌段的共聚物 iPS-b-iPP, 可望得到一种新型高分子合成材料。过去对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很少报道,因为两种单体的配位聚合活性相差较大而难以共聚。少数文献中曾报道的催化剂其共聚活性也较低,而且共聚物结构不明确,共聚产物往往是均聚物和少量共聚物等多组份形成的混合物^[1-3]。Soga^[4]用 $\text{TiCl}_3\text{-Cp}_2\text{TiMe}_2$ 催化体系合成的苯乙烯-丙烯嵌段共聚物,其得率含量虽在 93% 以上,但苯乙烯链节含量只有 1mol% 左右且催化剂的共聚活性相当低。Bertinotti 的专利^[5]报道曾用 Ziegler-Natta 催化剂合成了结晶性的苯乙烯-丙烯嵌段共聚物,不仅得率不高(嵌段共聚物只占总聚合产物 20%),而且所用的催化剂不能提高或控制共聚物中苯乙烯链节含量。如何提高催化剂的共聚合活性,进而提高共聚物中苯乙烯链节含量这一关键问题仍未得到解决。本文用自行研制的稀土 NdCl_3 改性的钛系高效催化剂(SN 型催化剂)进行顺序加料配位共聚合,催化效率和嵌段共聚物得率及嵌段共聚物中聚苯乙烯链段的链节含量都同时可加调节提高,并对各种影响共聚合反应的因素进行分析研究。

* 1994-4-19 收稿; 1994-10-17 修回; 国家自然科学基金资助项目

1 实验部分

1.1 试剂及催化剂

甲苯溶剂为分析纯试剂, 用金属钠丝回流处理 13h, 在氮气保护下蒸馏, 置于盛有活化了的分子筛容器中, 再用高纯氮鼓泡脱氧, 在氮气下保存备用. 苯乙烯为分析纯试剂, 先用 NaOH 碱液洗涤除去阻聚剂, 然后用无水氯化钙干燥 24h, 再用 CaH_2 处理 24h, 最后在氮气保护下减压蒸馏, 置于盛有活化了的分子筛容器中, 在氮气下保存备用. 丙烯为聚合级单体, 使用前通过干燥脱水装置纯化. SN 型催化剂的组成为 TiCl_4 , $\text{NdCl}_x(\text{OR})_y / \text{MgCl}_2 / \text{Ph}_2\text{SiCl}_2 / \text{EB}$, 用共研磨法制备, 合钛量为 3.5wt%. 使用前用 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 活化.

1.2 聚合方法

将装有搅拌器、温度计、加料孔和气体导入管的 250ml 密闭三颈瓶真空干燥除氧后, 加入 100ml 甲苯和一定量比例的 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 和 EB 混合液, 再加入 SN 型催化剂, 在 50℃ 左右活化 1~10min, 温度升到 65℃ 左右迅速加入苯乙烯单体, 预聚合一定时间, 随即连续通入计量的丙烯单体进行共聚合反应. 通过控制阀调节丙烯的通入速度, 整个反应在常压下进行. 聚合一定时间后用含 10% 盐酸的甲醇溶液终止反应. 产物经洗涤, 真空干燥, 称重以计算催化效率.

将共聚合反应总产物按顺序用沸庚烷、丁酮(80℃)、沸氯仿萃取, 分别除去可溶性的各种均聚物: 无规聚丙烯, 无规与等规聚苯乙烯后, 再将氯仿不溶物用 α -氯代萘在 110℃ 重结晶除去等规聚丙烯均聚物, 或将上述庚烷、丁酮萃取后不溶物直接用 α -氯代萘分别在 110℃ 和 95℃ 条件下重结晶除去等规聚丙烯均聚物和等规聚苯乙烯均聚物^[5]. 共聚物组份含量用元素分析和 ^{13}C -NMR 谱确定, 并证实共聚物为等规立构嵌段共聚物(iPS-b-iPP), 其结构与性能表征见另文报道. 元素分析法计算苯乙烯含量^[6]:

$\text{St}(\text{wt}) = (\text{C}\% - \text{C}_p\%) / (\text{C}_{\text{St}}\% - \text{C}_p\%)$ 式中 $\text{C}\%$ 为共聚物中碳的百分重量实测值, $\text{C}_p\%$ 和 $\text{C}_{\text{St}}\%$ 分别为丙烯和苯乙烯中碳的理论百分重量值.

共聚物分子量由美国 Waters 150-CALC / GPC 仪测定, 标准聚苯乙烯胶作为校正柱.

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯预聚时间对共聚合的影响

苯乙烯和丙烯单体的配位共聚合活性相差较大, Soga^[4]用 $\text{TiCl}_3\text{-Cp}_2\text{TiMe}_2$ 催化体系进行苯乙烯和丙烯共聚合所得的单体竞聚率分别为 $r_m=0.37$ 和 $r_p=130$. 我们用 SN 型催化剂进行苯乙烯和丙烯共聚合所得的单体竞聚率则分别为 $r_m=0.47$ 和 $r_p=87$ ^[7]. 因此, 在顺序嵌段共聚合中首先预聚苯乙烯形成活性链, 然后引发丙烯配位共聚合. 表 1 为不同苯乙烯预聚时间对共聚合的影响结果. 从表可见, 随着苯乙烯预聚合时间的增加, 共聚产物中苯乙烯的含量增加, 催化效率则随苯乙烯预聚时间增加而有所下降, 但预聚时间达 25 分钟后催化效率下降速率缓慢而趋于恒定不变. 预聚后引起催化效率下降的主要原因是反应体系粘度较大, 影响了丙烯单体向苯乙烯链活性中心扩散和传质, 限制了

每个活性中心充分发挥共聚链增长的作用. 用 SN 催化剂进行苯乙烯-乙烯共聚研究也发现有以上规律^[8], 这说明 SN 催化剂对苯乙烯- α -烯烃共聚具有相同的共聚特性.

Tab.1 Effect of prepolymerization time on catalytic efficiency and copolymer composition^{a)}

Run No.	Prepolym. time (min)	Catalytic efficiency (gP / gTi)	Content of styrene unit in block copolymer (mol%) ^{b)}
1	0	2100	10.8
2	5	1850	20.9
3	10	1625	32.8
4	15	1530	40.5
5	20	1300	63.8
6	25	1140	72.4
7	30	1000	83.6
8	40	989	—
9	60	995	—

a: Catalyst system: $\text{MgCl}_2 - \text{NdCl}_3 - \text{TiCl}_4 - \text{EB} - \text{Ph}_2\text{SiCl}_2$;

Copolymerization condition: $[\text{Ti}] = 2.2 \text{ mM} / \text{l}$, $\text{Al} / \text{Ti} = 15$, $\text{EB} / \text{Ti} = 4$, 65°C , 2h., $p = 0.1 \text{ MPa}$, toluene 150ml, $\text{Al}(\text{iBu})_3$ as cocatalyst, comonomer feed ratio $[\text{St}] / [\text{Pr}] = 50 / 50 (\text{mol} / \text{mol})$

b: Calculated by elemental analysis

2.2 单体比例的影响

由表 2 可见, 随单体比例增大共聚物中苯乙烯含量增加, 催化效率降低. 在实验条件范围内催化效率平均值在 1000 倍以上, 共聚产物中苯乙烯链节含量则随单体比例中苯乙烯含量增大而提高, 苯乙烯链节含量从 15 到 85mol% 变化.

Tab.2 Influence of comonomer feed ratio on catalytic efficiency and copolymer composition^{a)}.

Run No.	Comonomer feed ratio (mol / mol) [S]: [P]	Catalytic efficiency (gP / gTi)	Conversion of styrene ^{b)} (%)	Composition of block copolymer ^{c)} S: P (mol / mol)
1	90:10	980	61.3	85:15
2	80:20	1050	70.7	70:30
3	65:35	1200	78.2	60:40
4	55:45	1380	78.1	50:50
5	50:50	1537	80.3	40:60
6	35:65	2410	68.1	30:70
7	20:80	3000	50.2	15:85

a: Copolymerization condition: prepolymerization time = 15min, other conditions see Tab.1;

b: Estimated by copolymerization products;

c: Calculated by elemental analysis

由于稀土 Nd 络合物中 Nd 的推电子作用(Nd^{+3} 的电负性比 Ti^{+3} 小), 使活性中心的电子密度增大, 加上 Nd 络合物中 OR 基是强的给电子体, 也使活性中心微环境的电子密度增大, 有利于单体的配位及插入移位的链增长反应从而提高了催化剂的催化活性。另外, 可能稀土 Nd 原子 f 轨道与苯乙烯分子 π 轨道交叠且电子间相互作用, 使苯乙烯单体预先配位并起活化作用, 从而提高了苯乙烯聚合立体规整选择性和聚合活性。

2.3 外酯(EB)对共聚合的影响

给电子体(如 EB)对 α - 烯烃定向聚合活性和聚合物立体规整性都有很大影响。据认为给电子体直接与活性中心配位, 进而改善或转化活性中心^[9]; 同时, 还直接影响负载在 MgCl_2 上的 TiCl_4 的等规活性中心与非等规活性中心平衡的微环境^[10], 从而表现出选择性毒化非等规活性中心; 增长活性中心数目和活性及稳定性^[11]; 提高等规活性中心 K_p 值而降低了链转移常数 K_{tr} ^[11]。但给电子体(如 EB)对 α - 烯烃与苯乙烯共聚合的影响研究甚少。

图 1 是给电子体(EB)对苯乙烯-丙烯顺序单体配位共聚合的影响。结果表明, 催化效率随 EB/Ti 摩尔比增加而显著下降, EB/Ti 摩尔比为 8.0 左右, 共聚合难以进行。而在共聚合中 EB/Ti 摩尔比小于 5 时共聚物中苯乙烯链段含量随 EB/Ti 摩尔比增加而有所提高。外酯的加入有利于提高共聚物中苯乙烯链节含量, 这说明外酯有助于增加聚苯乙烯链活性种的寿命, 减缓活性种衰减。但 EB/Ti 摩尔比超过 5 左右, 共聚物中苯乙烯链节含量迅速下降。这可能是外酯太多, 封闭了聚苯乙烯链活性中心的配位空位使其共聚合反应受阻或完全被抑制。

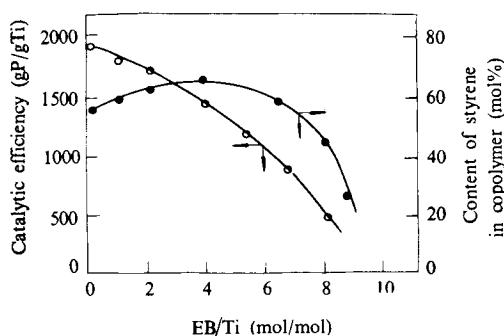


Fig. 1 Effect of EB/Ti molar ratio on catalytic efficiency and copolymer composition (copolymerization condition: see Table 1, prepolymerization time = 15 min)

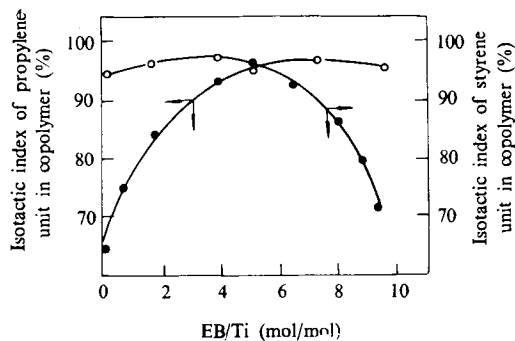


Fig. 2 Effect of EB/Ti molar ratio on stereo-sequence structure of block copolymers (copolymerization condition: see Tab. 1), prepolymerization time = 15 min)

共聚物的 ^{13}C -NMR 谱分析结果表明, 嵌段共聚物中聚丙烯嵌段的等规度随 EB/Ti 比增加而迅速提高, 在 EB/Ti 为 4.5 左右就趋于恒定, 而且聚苯乙烯嵌段的等规度也随 EB/Ti 比增加而有所提高。但在 EB/Ti 超过 5 时, 其聚苯乙烯段的等规度迅速下降而无规序列含量明显增多(图 2)。这可能是由于外酯(EB)达到一定量后, 未与烷基铝络合的自由 EB 会破坏等规活性中心和非等规活性中心平衡的微环境, 反而对等规活性中心有毒化作用或对等规活性中心有抑制作用。在苯乙烯-己烯-1 共聚合中也观察到这种类似现象^[12]。

2.4 催化剂浓度的影响

图 3 可见, 催化剂浓度对于催化效率也存在一个最佳值, 约在 $[Ti]=2.2\text{mmol/l}$ 左右. 对苯乙烯均聚合或苯乙烯与 α - 烯烃共聚合体系, 当催化剂浓度过高时, 由于初始的聚合反应速度过快, 聚合体系变得相当粘稠, 使单体的扩散、传质作用受阻, 所以催化效率降低. 催化剂浓度太低时, 由于部分催化剂与苯环络合而失活, 往往不易引发苯乙烯聚合. 催化剂浓度对共聚物组成的影响不甚明显, 共聚物组成基本上不随催化剂浓度增大而发生变化.

2.5 烷基铝浓度的影响

Al /Ti 摩尔比对苯乙烯- 丙烯顺序单体共聚的影响如图 4 所示. 随 Al /Ti 增加, 催化效率出现峰状变化, 在 Al /Ti=15 的位置出现峰值. 再继续提高铝钛比, 催化效率又逐渐下降. 由于三异丁基铝是形成活性中心的必要组份, 且对杂质十分敏感. 故当其浓度太小时, 被杂质消耗一部分后, 可能不足以形成足够多的活性中心而造成活性低. 但三异丁基铝浓度过高也可能会把部分三价钛进一步还原成二价钛而降低其活性. 共聚物中苯乙烯链节含量随 Al /Ti 摩尔比增大也略呈峰状变化关系. 这与用 SN 催化剂进行苯乙烯- 乙烯共聚合时规律一致^[8], 据认为这是苯乙烯单体的聚合活性随 Al /Ti 变化呈峰状变化引起的. 此外, 随着三异丁基铝浓度提高, 共聚物的分子量下降, 这是因为三异丁基铝本身在聚合体系中是一种主要的链转移剂.

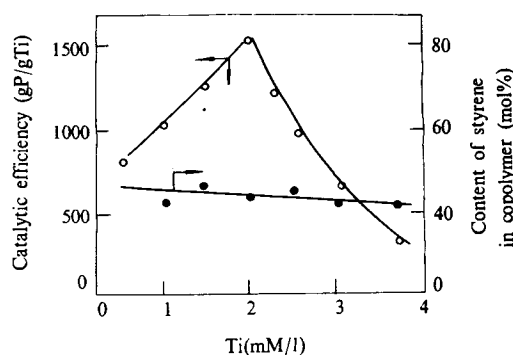


Fig.3 Effect of catalyst concentration on styrene / propylene copolymerization (copolymerization condition: see Tab.1, prepolymerization time=15 min)

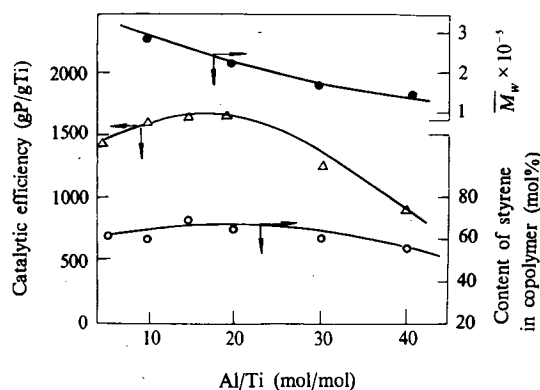


Fig.4 Effect of Al /Ti molar ratio on copolymerization of styrene with propylene (copolymerization condition: see Tab.1, prepolymerization time=15 min)

2.6 反应温度对共聚合的影响

聚合温度对共聚合的影响是较为复杂的. 一方面引起聚合链增长速率常数 K_p 值增加, 同时也会引起链转移速率增加; 另一方面则使体系内甲苯的蒸汽压随温度增大使单体分压相对降低. 此外, 活性中心的衰减失活过程也强烈依赖于温度条件, 链的寿命随温度升高而降低^[13]. 由于上述诸因素随温度的变化对催化效率的影响不一致, 因而必然存在最大值(图 5 所示). 由图 5 可见, 催化效率随反应温度升高的变化呈峰状关系, 在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间催化效率最高. 共聚产物中苯乙烯链节含量则随反应温度线性递增, 苯

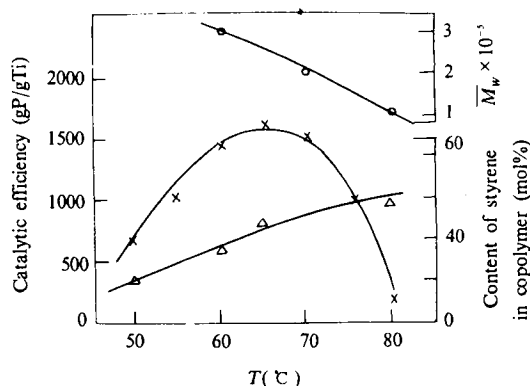


Fig.5 Effect of polymerization temperature on sequential copolymerization of styrene with propene (copolymerization condition: see Tab.1, prepolymerization time=15 min)

乙烯单体的空间位阻较丙烯大，其反应活化能也高，温度升高有利于苯乙烯单体的配位和链增长，因而苯乙烯进入聚合物链的量随之增加。从图中还可看到，共聚物的分子量 ($\overline{M}_w$) 随着聚合温度提高而下降，原因是链转移反应的活化能较大，随聚合温度升高，链转移速率的增长幅度大于链增长速率的增长幅度，故导致产物的分子量下降。

参 考 文 献

- [1] Gehrke K, Schimmel C. *Ger(East) Patent*, 108547, 1974
- [2] Castagna E G. *US*, 3937758, 1976
- [3] Kawasaki M. *PCT Int Appl*, WO 405446, 1991
- [4] Soga K, Yanagihara H. *Macromolecules*, 1989; **22**: 2875
- [5] Nocchi R, Attala G, DelGiudice L, et al. *Eur Pat Appl*, Ep 99271, 1984
- [6] 小林尚吾, 渡边治昭, 西岡篤夫. *高分子化学(日)*, 1966; **23**: 103
- [7] Xu G (许光学), Lin S (林尚安). *Polym Prepr*, 1994; **35**(1): 686
- [8] 卢泽俭, 陆耘, 林尚安. *高分子学报*, 1988; **4**: 268
- [9] Kang S K, Ok A M, Ihm S K. *J Appl Polym Sci*, 1990; **40**: 1303
- [10] Busico V, Corradini P, Demartino L, et al. *Makromol Chem*, 1986; **187**: 115
- [11] Lisola I E. "The role of donors in supported Ziegler-Natta catalyst chemistry and stereospecific polymerization", Presented at "New Frontiers in Ziegler-Natta catalyst chemistry", Corpus Christi(Texas), Nov. 30—Dec 2, 1988
- [12] Benaboura A, Deffieux A, Sigwalt P. *Makromol Chem*, 1990; **191**: 2047
- [13] 林尚安, 于同隐, 杨士林等. *配位聚合*, 第一版, 上海科技出版社, 1985.

SYNTHESIS OF iPS - b - iPP BLOCK COPOLYMER WITH SN CATALYST

I. EFFECT OF POLYMERIZATION PARAMETERS ON SEQUENTIAL BLOCK COPOLYMERIZATION OF STYRENE WITH PROPYLENE

XU Guangxue, LIN Shang'an

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

Abstract Sequential block copolymerization of styrene with propylene were carried out with $\text{TiCl}_4\text{-NdCl}_x(\text{OR})_y / \text{MgCl}_2 / \text{Ph}_2\text{SiCl}_2 / \text{EB}$ catalyst (called SN catalyst) which was developed in our laboratory. The influence of various polymerization conditions such as styrene prepolymerization time, monomer feed ratio, external donor (EB), $\text{Al}(\text{iBu})_3$ concentration, catalyst concentration and temperature on the copolymerization were studied in detail. Ethyl benzoate was found to reduce the activity of the catalyst. A much higher incorporation of styrene and higher stereoregularity of each segments of copolymer, however, were observed within mole ratio $\text{EB} / \text{Ti} = 5$; while further addition of EB reduced incorporation of styrene and suppressed the stereospecificity of PS segment. SN catalyst was found to give higher catalytic yield (over 1000 gP / gTi) and conversion yield of styrene. The styrene-units of copolymer obtained were within 15 to 85 mole%, depending upon the polymerization conditions.

Key words Coordination polymerization, Ziegler-Natta catalyst, Styrene-propylene copolymer, Styrene, Propylene