

·研究简报·

碳笼烯-60 对 Ziegler-Natta 催化剂 催化苯乙烯聚合的影响*

洪 瀚 周锡煌 李福绵

(北京大学化学学院 北京 100871)

关键词 碳笼烯-60(C_{60}), Ziegler-Natta 催化剂, 配位聚合, 等规聚苯乙烯

C_{60} 独特的球笼形空间结构和电子结构决定了其有许多奇异的性质^[1]. 关于 C_{60} 的化学反应性质的研究方兴未艾^[2]. 由于 C_{60} 可以和许多贵金属、过渡金属和有机金属化合物形成配合物, 这为其在催化领域的应用提供了前提. 我们曾报道过 C_{60} 负载的 Pd 催化剂对烯烃的催化加氢表现出很高的催化效率^[3]. C_{60} 的高分子化是其材料化的一个重要途径. C_{60} 对烃类单体聚合反应的影响也很有兴味. Webber 等^[4]和 Sun 等^[5]曾分别报道过把 C_{60} 添加在自由基引发的苯乙烯聚合反应过程中, 得到含 C_{60} 的聚苯乙烯. 汪长春等^[6]用 C_{60} 与丁基锂引发的聚苯乙烯阴离子链反应, 得到含 C_{60} 的聚苯乙烯并研究了其光导性能. Wang 等^[7]发现 C_{60}^{2+} 可引发丁二烯的气相聚合. 有人报道 C_{60}/C_{70} 的衍生物负载钨催化剂催化丁二烯的溶液聚合^[8], 本文初步研究了在经典 Z-N 催化剂($TiCl_4/AlEt_3$)催化苯乙烯聚合过程中添加 C_{60} 的影响, 即 C_{60} 对催化剂的活性、聚合产物的分子量及分子量分布、所得 PS 的精细结构的影响, 以及 C_{60} 是否参与 PS 链中.

Z-N 催化剂的 Al/Ti = 3 (摩尔比), 陈化时间均为 30 min. 其他反应条件如图 1 注所示. 聚合反应体系用含 HCl 的甲醇终止, 甲苯层在甲醇中沉淀, 沉淀干燥后用甲基乙基酮 (MEK) 提取, 提取液浓缩后用甲醇沉淀, 得固体产物 (F-1); MEK 提取后的剩余物用 THF 提取, 浓缩提取液用甲醇沉淀, 得固体产物 (F-2).

1 C_{60} 对 Z-N 催化剂催化苯乙烯聚合反应的影响

添加 C_{60} 至 Z-N 催化剂催化苯乙烯聚合反应的影响, 如图 1 所示, 在 C_{60}/Ti 摩尔比在 0.5% 左右时, 体系有最高聚合转化率, 比不加 C_{60} 的体系约高 1 倍, 当 C_{60} 加入量再增加, 聚合转化率开始下降, 当 C_{60}/Ti 摩尔比大于 2% 时, 聚合转化率则不随 C_{60} 添加量的改变而变化. 这方面的机理有待于进一步探讨.

2 C_{60} 对所得 PS 的精细结构的影响

PS 的精细结构可用 ^1H -NMR 谱和 ^{13}C -NMR 谱清楚地表征. 无规结构 a-PS 的 ^1H -NMR 谱中各类质子峰均为宽峰; 有规结构 PS 的 ^1H -NMR 谱中各类质子峰和 ^{13}C -NMR 谱中各类 C 峰均为窄峰, 并且全同立构 i-PS 的苯环上 C-1 峰的化学位移为 146.3; 间同立

* 1997-02-20 收稿, 1997-04-29 修稿; 国家自然科学基金资助项目

构 s-PSt 的苯环上 C-1 峰的化学位移为 $145.0^{[9]}$ 。

文献报道以 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ ($\text{Al}/\text{Ti} = 3$) 催化的苯乙烯聚合, 所得产物用 MEK 提取, 可溶部分为无规结构 a-PSt, 不溶部分为全同立构 i-PSt^[10], 对本文中添加 C_{60} 和未添加 C_{60} 体系所得产物分级后所得的 F-1 级分的 ^1H -NMR 表征结果为: 两体系产物中的 CH 的 ^1H 峰均是 δ 位于 $1.3 \sim 1.65$ 的宽峰, CH_2 的 ^1H 峰均是 δ 位于 $1.65 \sim 1.85$ 的宽峰, 苯环上质子峰均是 δ 位于 $6.3 \sim 6.65$ 和 $6.8 \sim 7.2$ 的两个宽峰, 表明 F-1 均为 a-PSt; 对两体系产物中 F-2 的 ^{13}C -NMR 表征的结果为: F-2 的中各类 C 峰均为窄峰, 且苯环上 C-1 的 δ 位于 146.3 , 表明两体系产物 F-2 均为 i-PSt, 且 C_{60} 的加入并未导致 s-PSt 的出现。

3 C_{60} 添加量对 a-PSt(F-1), i-PSt(F-2) 的分子量及其分布的影响

反应体系中添加 C_{60} , 对 a-PSt(F-1), i-PSt(F-2) 的分子量及其分布也有影响, 从表 1

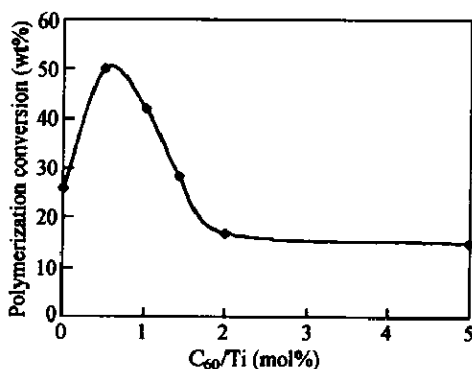


Fig. 1 The influence of C_{60} concentration on the polymerization conversion conducted by using Ziegler-Natta catalyst
 Polymerization condition: $\text{Al}/\text{Ti} = 3$ (molar ratio), $[\text{Ti}] = 0.2 \text{ mmol}$; 5.0 ml of toluene was used as a reaction media, Ar atmosphere 0.1 MPa, 2.0 ml of styrene was Polymerized at 60°C for 10 h

Table 1 GPC traces of F-1 and F-2

	$\text{C}_{60}/\text{Ti}(10^{-2})$	$M_n(10^3)$	$M_w(10^3)$	d	Remark
F-1	0.0	8.9	20.5	2.3	white
	0.5	7.1	17.0	2.4	pale-brown
	1.0	6.2	14.9	2.4	brown
	2.0	5.5	18.2	3.3	brown
	5.0	4.2	17.6	4.2	dark-brown
F-2	0.0	270	351	1.3	white
	0.5	256	358	1.4	white
	1.0	283	339	1.2	white
	2.0	265	333	1.3	white
	5.0	181	275	1.5	white

Measurement condition: THF was used as an eluent at 25°C ; PSt as a standard

可以看出, 随体系中 C_{60} 用量的增大, F-1 的分子量下降, 当 C_{60} 用量为 $\text{C}_{60}/\text{Ti} = 5.0\%$ (摩尔比) 时, 与未加 C_{60} 的产物相比, F-1 的数均分子量由 8.9×10^3 降至 4.2×10^3 , 且分散度 (d) 由 2.3 变宽至 4.2. 这可能是由于 C_{60} 与 Al/Ti 形成的活性中心容易发生链转移或链终止作用所致. C_{60} 添加量对于 F-2 的分子量及其分布影响不如对 F-1 那样明显, 这可能是由于未与 C_{60} 作用的 Z-N 催化剂的活性中心发生通常的配位聚合所致。

4 Z-N 催化聚合过程中 C_{60} -PSt 的形成

在本实验条件下对照的 Z-N 催化剂所得的聚苯乙烯为白色,而添加有 C_{60} 的 Z-N 催化剂所得的聚合物都呈褐色,且随体系中 C_{60} 添加量增大,产物的颜色加深.有颜色的部分均在 F-1 中.

含 C_{60} 级分不仅可溶于能溶解 C_{60} 的溶剂如甲苯, CS_2 等,也可溶于不能溶解 C_{60} 的溶剂如 THF, $CHCl_3$, MEK 等而成为均相的褐色溶液,说明 C_{60} 已进入聚合产物中.与 PSt 比较,含 C_{60} 的 PSt 的 FT-IR 谱呈如图 2 所示的明显变化,含 C_{60} 的 PSt 在 527 cm^{-1} 962 cm^{-1} 1096 cm^{-1} 处出现新的吸收峰.从本文所得的 F-1 的 UV-vis 光谱(图 3)可以看出,与

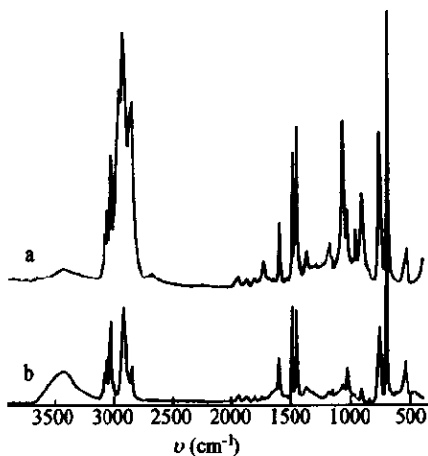


Fig. 2 FT-IR spectra of the polymerization products obtained by using Z-N catalyst in the presence(a) and absence(b) of C_{60} . C_{60} used in polymerization system was $C_{60}/Ti = 5.0\%$ (molar ratio)

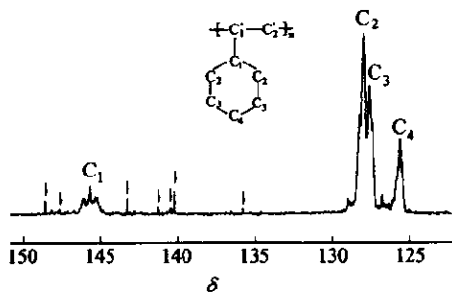


Fig. 4 ^{13}C -NMR spectrum of F-1. C_{60} used in system was $C_{60}/Ti = 5.0\%$ (molar ratio)

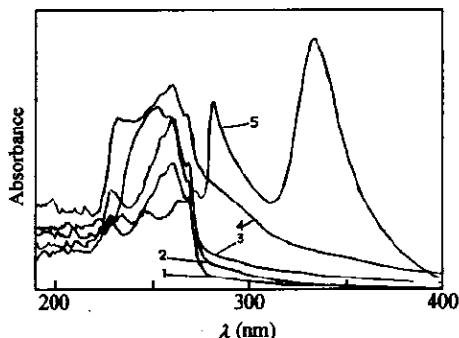


Fig. 3 UV-vis spectra of F-1 of the products (1-4) obtained by using Z-N catalyst in presence of various amount C_{60} and free C_{60} (5)
 C_{60}/Ti (molar ratio, %): (1) 0.0; (2) 0.5; (3) 2.0; (4) 5.0
Solvent: (1-4 in THF); (5) in toluene

PSt 相比,含 C_{60} 的 PSt 在 280 nm 处有明显的吸收,为 C_{60} 的一个特征吸收,说明 C_{60} 已进入聚合物中,同时随 C_{60} 用量的增加,产物 280 nm 的吸收增强,说明产物中 C_{60} 的含量增加. ^{13}C -NMR 也明确地表明 C_{60} 进入聚合产物中,图 4 为含 C_{60} PSt 的 ^{13}C -NMR 谱,在化学位移为 143.28 处有明显 C_{60} 的 C 峰,这与 Christine^[11] 的报道一致.我们发现在化学位移为 135.7, 140.25, 140.48, 141.28, 147.66 和 148.58 处有明显的吸收峰,这是无质子不饱和 C 原子的化学位移范围,该样品只有 PSt

苯环上的 C-1 和 C_{60} 的 C 原子为无质子的不饱和 C 原子, 而 PSt 苯环上的 C-1 的化学位移为 145.0~146.3, 所以上述 6 个吸收峰可指认为 C_{60} 的 C 峰, C_{60} 的 C 峰由单峰裂分为多峰说明其分子 I_h 点群的对称性已被破坏, 即 C_{60} 以共价键连入聚合物链中。

REFERENCES

- 1 Hulfer R E, Conceicao J, Chibante L P F, et al. J Phys Chem, 1990, 94: 8634~8639
- 2 Hirsch A. The Chemistry of fullerenes Thieme: New York, 1994
- 3 Yuan Guoqing(袁国卿), Liu Zhongyang(柳忠阳), Pan Pinglai(潘平来), et al. GaoJiShuTongXun(高技术通讯), 1992, (10), 6~8
- 4 Cao T, Webber S E. Macromolecules, 1995, 28: 3741~3743
- 5 Bunker C E, Lawson G E, Sun Y. Macromolecules, 1995, 28: 3744~3746
- 6 Wang C, Pan B, Fu S, et al. Makromolecules Chem Phys, 1996, 197: 3783~3760
- 7 Wang J, Javahery G, Petrie S, et al. J Am Chem Soc, 1992, 114: 9665~9666
- 8 Zhao Chunying(赵春英), Chen Dianbao(陈滇宝), Zhong Chongqi(仲崇祺), et al. Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (3), 361~363
- 9 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. Macromolecules, 1986, 19: 2464~2465
- 10 Kern B J, Hurst H G, Richard W R. J Polym Sci, 1960, 45: 195~204
- 11 Christine W, Christine F, Rolf M, et al. Macromolecules, 1995, 28: 403~405

THE EFFECT OF C_{60} ON THE POLYMERIZATION OF STYRENE CONDUCTED BY USING ZIEGLER-NATTA CATALYST

HONG Han, ZHOU Xihuang, LI Fumian

(College of Chemistry and molecular engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The effect of C_{60} on the polymerization of styrene (St) conducted by using Ziegler-Natta catalyst in toluene has been explored. It has been found that the presence of C_{60} seriously affects the activity of Ziegler-Natta catalyst which is represented by polymerization conversion with a concentration maximum of C_{60} at a certain catalyst concentration and the molar ratio of Al/Ti. Atactic PSt(a-PSt) and isotactic PSt(i-PSt) are separated by extracting with methyl ethyl ketone and are characterized by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectra. It has also found that partial C_{60} covalently incorporates in the a-PSt fraction evidencing by FT-IR, UV-vis, $^{13}\text{C-NMR}$ spectra and the solubility. GPC traces demonstrate that the higher amount of C_{60} used, the lower molecular weight and the broader molecular weight dispersity has been got. This means that C_{60} acts as a chain transfer or chain termination agent during the polymerization.

Key words C_{60} , Ziegler-Natta catalyst, Coordinated polymerization, Isotactic polystyrene