

茂钛催化剂间规聚苯乙烯-b-聚丙烯 嵌段共聚物的合成及产物分离与表征*

祝方明 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以茂基三正丙氧基钛[$\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3$]和改性的甲基铝氧烷(MAO)为催化体系,用于合成间规聚苯乙烯-b-聚丙烯嵌段共聚物.丙烯先预聚,然后加入苯乙烯进行嵌段共聚合反应,具有较高的催化效率(9500gP/gTi).研究了丙烯预聚合时间,共聚合反应温度、催化体系组份及浓度等聚合条件对嵌段共聚合反应的影响.共聚反应总产物经沸丁酮、沸庚烷和40℃四氢呋喃(THF)等溶剂的连续抽提分离,发现嵌段共聚物主要存在于沸丁酮的可溶级份中.将各分离级份用 ^{13}C -NMR、X-射线衍射和DSC等分析手段进行结构表征并加以讨论.

关键词 茂金属催化剂,苯乙烯与丙烯共聚合反应,间规聚苯乙烯-b-聚丙烯嵌段共聚物

1986年 Ishihara^[1]用 TiCl_4 和 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化体系在室温以上的温度合成出间规聚苯乙烯(sPS).sPS是一种新型的半结晶性热塑性工程塑料,它的熔点高达270℃,比iPS高40℃,具有优良的耐热、耐化学、耐水、耐蒸汽和耐溶剂性,由于sPS的结晶速率可以控制在一个较宽的范围,因此适合于常规方法加工.但是sPS属刚性分子链,质硬且脆,抗弯、抗冲击强度低,加工流动性差,因而限制了它的广泛应用^[2].预期苯乙烯若能与 α -烯烃进行嵌段共聚,则嵌段共聚物仍然保持良好的耐热、耐化学性,且共聚物分子链具有刚性和韧性相结合的特点,其物理力学性能将得到明显的改善.但是,这方面的研究进展缓慢,文献报道为数较少,主要是由于钛化合物和MAO组成的均相催化体系进行苯乙烯间规聚合和 α -烯烃聚合的配位活性存在一定的差异.Longo^[3]用 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯和乙烯共聚,改变聚合条件可得到嵌段共聚物.林尚安^[4,5]等报道 $\text{CpTi}(\text{OPh})_3/\text{MAO}$ 和 $\text{CpTi}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3/\text{MAO}$ 催化体系可以合成苯乙烯和乙烯嵌段共聚物.

本文利用 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}/\text{TMA}$ 催化体系进行苯乙烯和丙烯嵌段共聚合,并通过外加三异丁基铝(TIBA)以促进苯乙烯和丙烯嵌段共聚合的催化效率(CE),对共聚合反应影响因素进行研究.共聚合反应产物用沸丁酮、沸庚烷和40℃四氢呋喃(THF)等溶剂的连续抽提分离,可得到sPS-b-aPP嵌段共聚物.将各分离级份分别用 ^{13}C -NMR、X-射线衍射和DSC等分析手段进行结构表征并加以讨论.尚须指出上述嵌段共聚合反应总产物若不经分离其组份本身是一种新型的高分子合金,其性能将另文介绍.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

CpTiCl_3 (自制)与正丙醇在三乙胺存在下,用苯作溶剂, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -取代全部Cl制

备主催化剂 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3^{[6]}$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 与 TMA 水解缩合反应制得 MAO^[7]; 用 $^1\text{H-NMR}$ 分析 MAO 中 TMA 含量, 本文用 TMA 含量为 $20\text{mol}\cdot\%$ 的改性 MAO 作助催化剂; 并以适量的三异丁基铝作促进剂组成催化体系。

1.2 试剂及纯化

甲苯为分析纯试剂, 用金属钠回流 8h 后, 在氮气保护下蒸出。苯乙烯为分析纯试剂, 先用 10% NaOH 溶液洗涤以除去阻聚剂, 然后用无水 CaCl_2 干燥 24h, 再用三异丁基铝 (TIBA) 处理 4h, 在氮气保护下减压蒸馏, 蒸馏过的苯乙烯用高纯氮鼓泡脱氧并在氮气下低温保存备用。丙烯为聚合级单体, 使用前用苏州净化设备厂 DC-IB 型气体纯化装置处理。

1.3 嵌段共聚合反应

将装有气体导入管、进料口和磁力搅拌子的 250ml 三颈瓶加热真空干燥脱氧后, 通入丙烯单体, 保持反应瓶压力为 0.11MPa。然后加入 MAO、甲苯。将温度升至一定温度后, 注入主催化剂 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3$, 通过控制阀调节丙烯的通入速度, 使预聚合反应在 0.11MPa 下进行。反应过程中每隔一定时间记录丙烯单体储瓶的压力降以测算丙烯的聚合量。预聚合一定时间后, 同时加入计量的苯乙烯单体和 TIBA 的混合液。空白实验已反复验证在苯乙烯存在下丙烯不再聚合, 此时只有苯乙烯能聚合 (含有嵌段共聚物和均聚物); 因此苯乙烯单体加入前不必先抽除丙烯。聚合一定时间后用含 1% 盐酸乙醇溶液终止反应。产物经洗涤、真空干燥, 称重并计算催化效率。

1.4 共聚反应产物抽提与分离

共聚反应产物在 Soxhlet 溶剂抽提器中, 顺序用沸丁酮 (80.5°C), 沸庚烷 (98°C) 抽提。沸丁酮抽提后将抽提液冷至 30°C , 如有沉淀, 过滤, 将沉淀真空干燥。沸丁酮不溶部分用沸庚烷再抽提, 将沸庚烷可溶部分, 真空抽干, 然后用 40°C 的四氢呋喃抽提。又分出可溶与不溶 THF 的级份。

1.5 结构表征

JEOLFX-90Q 核磁共振仪记录聚合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱, 样品浓度为 20% (溶剂为 O-二氯苯), 测试温度为 110°C , O-二氯苯的 130.5PPm 峰作为参考标准。日本理光 D/MAX-3AX-射线衍射仪测定聚合物的 X-衍射谱图。Nicolet 205FT-IR 红外光谱仪测定聚合物的红外光谱。Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热计测定聚合物的 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 苯乙烯/丙烯嵌段共聚合条件

2.1.1 丙烯预聚时间对嵌段共聚合的影响 丙烯预聚时间对嵌段共聚合行为的影响见表 1。最佳丙烯预聚合时间为 10min, 通过溶剂抽提得到的间规聚苯乙烯/聚丙烯嵌段共聚物占总共聚合反应产物的重量可达到 $30\text{wt}\cdot\%$, 预聚时间再增加, 则此值反而下降减少, 主要是由于带有丙烯增长链的活性中心因预聚时间增长而逐渐失活, 不能再与苯乙烯进行共聚。增加丙烯预聚时间, 相对增加丙烯单体的投入量, 共聚反应产物中丙烯的含量增加, 苯乙烯的含量则因活性中心数减少而减少。

2.1.2 反应温度对苯乙烯/丙烯嵌段共聚合的影响 聚合温度对丙烯、苯乙烯顺序加料

Table 1 Influence of prepolymerization time of propene on block copolymerization of styrene and propene

Time of prepolymerization (min)	Monomer feeding ratio S:P (mol/mol)	C. E (gP/gTi)	Conversion of styrene (wt%)	Content of block co-of styrene polymer in total product (wt%)
5	92.8:7.2	9500	79	16.8
10	87.1:12.9	9250	70	29.6
15	82.8:17.8	8500	60	19.9
20	79.9:20.1	7875	52	11.3
30	78.0:22.0	7250	43	5.5
40	74.5:25.5	7250	37	5.1

Polymerization conditions: $[Ti] = 6.7 \times 10^{-4}$ mol/L, $[MAO] = 0.13$ mol/L, $[TMA] = 3.2 \times 10^{-2}$ mol/L, $[TIBA] = 6.7 \times 10^{-2}$ mol/L, $P(C_3H_6) = 0.11$ MPa, styrene = 10 mL, toluene = 15 mL, $T = 60^\circ\text{C}$, total $t = 2$ h

嵌段共聚合的影响是多方面的. 一方面对于丙烯预聚合, 温度升高, 丙烯聚合链增长速率常数 K_p 值增加, 但是丙烯在甲苯中的溶解度会减少, 聚合速率将出现峰值. 另一方面, 温度升高, 苯乙烯进行均聚和在丙烯增长链活性中心上发生嵌段共聚合反应速率增加; 同时链转移速率也会增加, 活性链寿命降低, 不利于嵌段共聚合. 由于上述诸因素随温度的变化对嵌段共聚合行为影响不一致, 共聚合催化效率在 60°C 时最大, 50°C 时共聚合反应总产物中嵌段共聚物含量最多, 如图 1 所示.

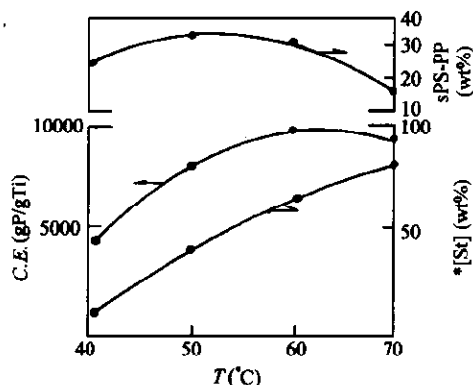


Fig. 1 Effect of polymerization temperature on sequential copolymerization of propene with styrene

* [St] denote styrene content in total product
Copolymerization conditions: propene prepolymerization $t = 10$ min, $[Ti] = 6.7 \times 10^{-4}$ mol/L, $[MAO] = 0.13$ mol/L, $[TMA] = 3.2 \times 10^{-2}$ mol/L, $[TIBA] = 6.7 \times 10^{-2}$ mol/L, $P(C_3H_6) = 0.11$ MPa, styrene = 10 mL, toluene = 15 mL, $t = 2$ h

2.1.3 MAO 和 $CpTi(O-n-Pr)_3$ 浓度

对苯乙烯/丙烯嵌段共聚合的影响 在 α -烯烃配位聚合中, 催化效率与 Al/Ti 摩尔比密切相关^[8], MAO 和 $CpTi(O-n-Pr)_3$ 浓度对丙烯-苯乙烯顺序嵌段共聚合的影响结果见表 2.

固定 MAO 的用量, 主催化剂 $CpTi(O-n-Pr)_3$ 用量较低时, 共聚合反应总产物中苯乙烯含量高(苯乙烯含量的计算, 如实验部份所述, 苯乙烯存在下丙烯不再聚合, 此时只有苯乙烯能发生嵌段共聚合和均聚, 所以, 聚合总产量减去丙烯预聚合的量可算出苯乙烯的聚合量); 丙烯预聚产量很低, 也难得得到嵌段共聚物. 随着 $CpTi(O-n-Pr)_3$ 用量增加, 共聚合催化效率降低; 共聚合反应总产物中, 苯乙烯含量降低, 丙烯含量随之增大; 嵌段共聚物含量增加, 钛浓度为 6.7×10^{-4} mol/L 时增至最大值. 固定

$CpTi(O-n-Pr)_3$ 用量, 共聚合催化效率在 MAO 浓度为 0.26 mol/L 时出现峰值, 但是, 嵌段共聚物含量在 MAO 浓度为 0.195 mol/L 时为最大, 随后减少; 主要是因为 MAO 和 TMA 用量增加, 丙烯增长链向 MAO 和 TMA 链转移速率增大, 从而使活性中心寿命减

短,不利于嵌段共聚合。

Table 2 Effect of MAO, TMA and $\text{CpTi}(\text{O-n-Pr})_3$ concentration on sequential copolymerization of propene with styrene

MMAO $\times 10^2$ mol/L	TMA $\times 10^2$ mol/L	Ti $\times 10^4$ mol/L	C. E. (gP/gTi)	[St] * in total products (wt %)	Content of copolymer in total products (wt %)
13.0	3.2	1.7	25000	96.0	0
13.0	3.2	3.4	19500	94.9	0
13.0	3.2	5.1	12300	93.8	8.1
13.0	3.2	6.7	9250	85.1	29.6
13.0	3.2	8.4	7400	83.6	27.6
13.0	3.2	10.1	5800	80.5	21.8
6.5	1.6	6.7	500	0	0
19.5	4.8	6.7	10000	85.0	26.4
26.0	6.4	6.7	10130	92.6	17.5
32.5	8.0	6.7	9250	94.6	4.9

* [St] denote styrene content in total product; Copolymerization conditions: propene prepolymerization $t = 10\text{min}$, [TIBA] = $6.7 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, $P(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.11\text{MPa}$, styrene = 10mL, toluene = 15mL, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 2\text{h}$

2.2 丙烯、苯乙烯顺序加料共聚合反应产物的分离与表征

表 3 中的各种聚合物均在同一聚合条件下制得的, 样品 4 为 $\text{CpTi}(\text{O-n-Pr})_3/\text{MAO}/\text{TMA}$ 先催化丙烯预聚 10min, 然后加入苯乙烯和 TIBA 的共聚反应产物; 其中 S 与 P 链节重量百分比为 85:15。将样品 4 用沸丁酮抽提 8h, 发现可溶部分要比表 3 中样品 3 大很多。其中沸丁酮可溶部分占样品 4 的 21%, 从样品 1~3 的抽提结果可知道, 该可溶部分含有共聚物和小量 aPS; 将它冷却至 30°C , 有沉淀析出, 其重量占样品 4 的 17.3%。从样品 1 的对比实验可以知道溶于沸丁酮的 aPS 冷至室温不会有沉淀析出, 所以此沉淀只可能是苯乙烯和丙烯的共聚物。对它进行 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析结果见图 2。

Table 3 Fractionation of PS/PS/PP blends and S/P* copolymerization products

Sample	Polymer (wt %)	C. E. (gP/gTi)	Conversion of styrene	Successive extraction fraction (wt %)				
				Boiling butanone (8h)	Boiling heptane (8h)	40°C THF (4h)	Residue (wt %)	total (wt %)
1	PS	8750	78	4.0(aPS)	0	5.0	90.9	99.9
2	PP	4600	—	0.7	94(aPP)	0	5.5	9.2
3	PS/PP Blends (PS:PP = 85:15)	—	78	3.6	14	4.0	77.9	99.5
4	Copolym. Products ([S]:[P] = 85:15)*	9250	70	21.0	18	3.0	57.9	99.9

* S and P denote styrene and propene;

** [S] and [P] denote the content of styrene and propene in total products Polymerization conditions for all samples: [Ti] = $6.7 \times 10^{-4}\text{mol/L}$, [MAO] = 0.13mol/L, [TMA] = $3.210 \times 10^{-2}\text{mol/L}$, styrene = 10mL, $P(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.11\text{MPa}$, propene prepolymerization $t = 10\text{min}$, toluene = 15mL, $T = 60^\circ\text{C}$, total $t = 2\text{h}$

根据 Grant-Paul 的经验公式^[9]计算出共聚物可能的两种结构中各种碳原子的化学位移, 其结果与观察值基本吻合, 见表 4。

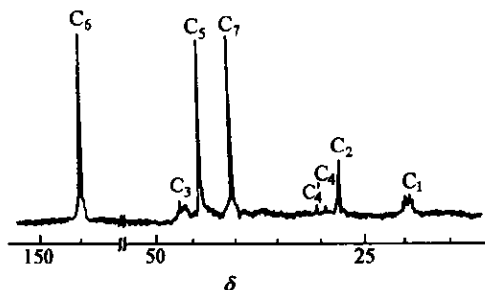
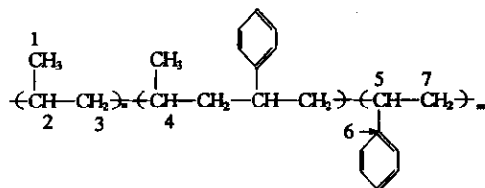


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of sPS-b-aPP copolymer from butanone soluble fraction of sample 4 in table 3

结构 1:



结构 2:

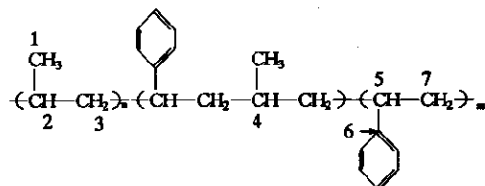


Table 4 ^{13}C -NMR assignments and structure of sPS-b-aPP copolymer from butanone soluble fraction of sample 4 in table 3

Structure	Peak No. in ^{13}C -NMR	Chemical shifts in (δ)	
		Calculated	Observed
Structure 1	C ₁	20.010~22.031	20.039~20.635
	C ₂	27.000~28.121	28.219
	C ₃	44.180~46.500	47.021~46.371
	C ₄	30.020	29.899
	C _{4'}	31.102	31.036
	C ₅	44.863	44.702
	C ₆	145.450	145.398
	C ₇	41.241	41.278

各核磁共振吸收峰的归属结果表明,在 $\delta = 145.398$ 处有一个 sPS 链段苯环上 C-1 的特征单尖峰^[1];在 $\delta = 20.635 \sim 20.039$ 处出现一个 aPP 链段甲基碳的特征多重峰.由于 sPS 均聚物不溶于沸丁酮^[1],可以确证该聚合物是由长序列的 sPS 链节和 aPP 链节组成的嵌段共聚物.根据链节交接处丙烯次甲基碳在 ^{13}C -NMR 谱上分别于 $\delta = 29.899$ 和 31.036 处出现核磁共振峰,以及与 sPS 链段和 aPP 链段碳原子峰相比,这两个峰非常弱,可以推断该共聚物为结构 1 和结构 2 的嵌段共聚物.在结构 2 中两嵌段之间存在一个极短的 S-P-S 过渡链.由 ^{13}C -NMR 谱图峰面积计算出共聚物中苯乙烯和丙烯链节克分子组成比为 68.4:31.6.该共聚物经 DSC 分析,在 95°C 和 -20°C 分别出现 sPS 和 aPP 的玻璃化转变,又在 245°C 出现 sPS 的结晶熔融峰,见图 3,

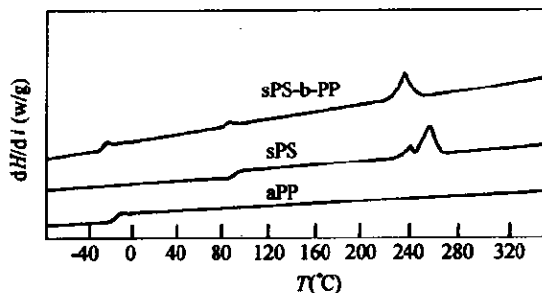


Fig. 3 DSC spectra of aPS-b-aPP copolymer, sPS and aPP from butanone soluble fraction of sample 4, butanone insoluble fraction of sample 1 and heptane soluble fraction of sample 2 respectively in table 3

其熔点与 sPS 均聚物相比降低了 15°C , 进一步证明共聚物是 sPS-b-aPP 嵌段共聚物, 且 sPS 链段具有结晶性. 该嵌段共聚物的广角 X-射线谱见图 4, 在 $d = 11.272$ 、 8.715 、 5.061 、 4.457 和 $3.852\text{\AA}$ 处分别出现 sPS 链段结晶的特征衍射锐峰, 用分峰法计算它的结晶度为 21.86% , 比 sPS 均聚物的结晶度 39.74% 小, 以上主要是因为 aPP 链段影响了 sPS 链段的结晶能力.

样品 4 的沸丁酮不溶物占该样品的 79.0% , 将它再用沸庚烷抽提 8h , 其不溶物占样品 4 的 60.9% , 经 ^{13}C -NMR 分析, 证明它是纯的 sPS; 沸庚烷可溶部分占样品 4 的 18.0% , 对其进行 ^{13}C -NMR 分析, 结果发现在 $\delta = 145.398$ 和 $\delta = 19.216 \sim 20.013$ 处分别出现 sPS 和 aPP 链段的特征峰, 因为样品 1 已经证明 sPS 均聚物是不溶于沸庚烷的, 所以可以确证沸庚烷可溶部分中也含有嵌段共聚物和 aPP 均聚物. 将上面沸庚烷可溶部分蒸发溶剂后, 再用 40°C 的四氢呋喃抽提 4h . 其中不溶物占 6.2% . 红外光谱分析它是 aPP 均聚物而不含有共聚物. 四氢呋喃抽提可溶物占样品 4 总重的 11.8% , 由前述 ^{13}C -NMR 的测试表明主要是嵌段共聚物.

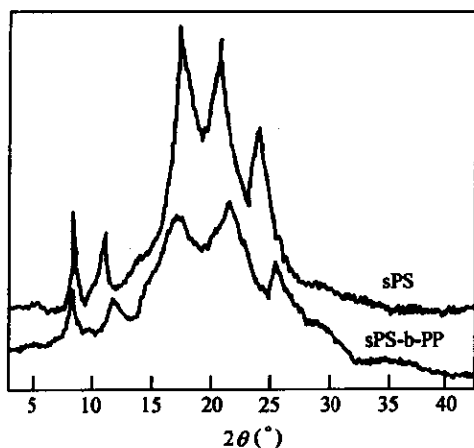


Fig. 4 X-ray diffraction spectrum of sPS and sPS-b-aPP copolymer from butanone insoluble fraction of sample 1 and butanone soluble fraction of sample 4 respectively in table 3

综合上述对共聚反应产物样品 4 的分离和表征可知, 用 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}/\text{TIBA}$

催化体系合成的间规聚苯乙烯-b-无规聚丙烯嵌段共聚物占该共聚反应产物(样品 4)总重量的 29.6% , 其中 17.8% 存在于沸丁酮抽提可溶部份中, 11.8% 存在于沸庚烷抽提后的 40°C 四氢呋喃的可溶部份中, 后者丙烯链节与苯乙烯链节克分子比略高于前者. 另外该共聚反应产物中还含有 60.9% 的 sPS(存在于沸丁酮和沸庚烷不溶部份), 3.2% 的 aPS(存在于沸丁酮抽提可溶部份)和 6.2% 的 aPP(沸庚烷抽提可溶部份).

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. *Macromolecules*, 1986, 19:2464~2465
- 2 Toshinori T, Masahiko K. *JP* 5, 260, 396, 1993
- 3 Longo P, Grassi A, Oliva L. *Makromol Chem*, 1990, 191:2387~2396
- 4 Xu Guangxue(许光学), Lin Shangan(林尚安). *Macromolecules*, 1997, 30(4):685
- 5 Ye zhong(叶忠), Wu Qing(伍青), Lin Shangan(林尚安). Symposium on Polymers, Guangzhou: Preprints('95 全国高分子学术论文报告会论文集), 1995, 212~213
- 6 Wada S. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1982, 271~274
- 7 Cam D, Alizzai E, Chinquina P. *Makromol Chem*, 1990, 191:1641~1647
- 8 Lin Shangan(林尚安), Yu Tongyin(于同隐), Yang Shilin(杨士林), et al. *Coordination Polymerization(配位聚合)*. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海科技出版社), 1985
- 9 Grant D M, Paul E G. *J Amer Chem Soc*, 1964, 86:2984~2990

TITANOCENE CATALYTIC SYNTHESIS OF sPS-b-aPP BLOCK COPOLYMER AND CHARACTERIZATION

ZHU Fangming, LIN Shangan

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

Abstract A novel syndiotactic polystyrene-b-polypropene(sPS-b-PP)copolymer was synthesized in this laboratory with homogenous metallocene catalyst of η^5 -cyclopentadienyltripropoxy titanium and MAO. The influence factor of monomers feed ratio, catalyst concentration, Al/Ti molar ratio and polymerization temperature on block copolymerization has been investigated. The copolymerization products were fractionated by successive solvents extration with boiling butanone, boiling heptane and 40°C THF. The titled block copolymer with 20 ~ 30wt% percent of total product, chiefly existing in butanone soluble fraction, were isolated and characterized by ^{13}C -NMR, FTIR, WAXD, DSC methods.

Key words Syndiotactic polystyrene-b-polypropene copolymers (sPS-b-aPP), Titanocene catalyst, Methylaluminoxane(MAO), Syndiospecific polymerization of styrene