

文章编号: 0529-6579 (1999) 03-0038-05

催化合成聚降冰片烯-聚(乙烯-co-丙烯)嵌段共聚物^{*}

伍 青, 温 青, 卢泽俭

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 将活性开环易位聚合得到的聚降冰片烯所带的茂钛取代环丁烷末端基转变成烷氧基茂钛, 然后在 AlEtCl_2 助催化剂存在下催化乙烯与丙烯配位共聚合, 合成出聚降冰片烯-聚(乙烯-co-丙烯)两嵌段共聚物. 考察了铝钛比、聚合温度和单体配比对乙丙共聚合的影响, 并通过溶剂萃取及 ^{13}C NMR 分析对聚合产物进行表征. 结果表明约 36% 的活性聚降冰片烯有效地转换并在助催化剂 AlEtCl_2 存在下使乙丙共聚合形成嵌段共聚物. 低的聚合温度和铝钛比以及高的乙烯单体比有利于增加乙丙共聚物中形成嵌段共聚物比例.

关键词: 开环易位聚合; 配位聚合; 嵌段共聚物; 降冰片烯; 乙烯; 丙烯

中图分类号: O 632 12 **文献标识码:** A

嵌段共聚物具有与相应的均聚共混物或无规共聚物不同的特殊性质^[1], 对其合成是高分子分子设计的一个重要手段. 80 年代后期 Grubbs 等^[2] 首次报道用茂基钛取代环丁烷化合物催化张力环烯烃的活性开环易位聚合 (ROMP), 随后一系列 W, Mo, Ta 及 Ru 的亚烷基化合物^[3~6] 的合成并用于催化环烯烃的活性聚合, 得到许多种类的环境友好嵌段共聚物^[7,8], 为合成新型嵌段共聚物开辟了一条新途径.

由茂基钛取代环丁烷化合物引发降冰片烯 (NBE) 活性 ROMP 得到的 PNBE 活性链带有茂基钛取代环丁烷末端基, 通过适当转换反应有可能催化 α -烯烃配位聚合. 曾使用等摩尔醇处理活性聚降冰片烯 (PNBE) 的方法实现不同机理聚合之间的转换, 合成出 PNBE-PE 两嵌段共聚物^[9,10]. 还以与活性链末端基结构一致的 $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{OMe})$ 加上烷基铝作为催化剂进行乙烯 (E) 与丙烯 (P) 共聚合^[11], 结果表明该体系产生无规共聚物. 本文进一步通过聚合转换的方法合成 PNBE-P(E-co-P) 嵌段共聚物.

1 实验部分

1.1 试 剂

降冰片烯 (NBE, Aldrich 商品) 用金属钠干燥, 使用前蒸出. 其它化合物的合成及试剂处理方法见文 [11].

* 基金项目: 国家自然科学基金 (29574188) 和广东省自然科学基金 (970173) 资助项目

收稿日期: 1998-05-03 作者简介: 伍青, 男, 1954 年生, 教授.

1.2 聚合与反应

NBE 的活性 ROMP 按文 [10] 方法进行, 得到红色的 PNBE (2) 甲苯溶液. 将此溶液冷却到 0 ℃, 在 N₂ 保护下用注射器缓慢滴加等摩尔的甲醇(1 mol/L 甲苯溶液), 搅拌反应 10 h, 得到末端基为茂钛酯化物的 PNBE(3).

EP 共聚合是在配有电磁搅拌的 50 mL 反应瓶中进行, 甲苯 15 mL, 主催化剂(3)的浓度为 0.007 mol/L, 助催化剂为 AlEtCl₂, 聚合 1 h. 聚合结束, 用 HCl-乙醇溶液使聚合物沉淀并除去金属化合物残留物, 然后过滤、用乙醇洗涤, 在真空下干燥至恒量.

1.3 聚合物表征

聚合物的萃取用己烷或二氯甲烷在索氏抽提器中连续进行, 直至没有聚合物溶出为止. 聚合物¹³C NMR 谱由 JEOL FX-90Q NMR 谱仪测定, 溶剂为邻二氯苯, φ 约为 25%, 测定温度 110 ℃. 聚合物的相对分子质量及分布用 Waters-208 LC/GPC 仪测定, 溶剂为氯仿, 测试温度 50 ℃.

2 结果与讨论

嵌段共聚物的合成: 首先由茂基钛取代环丁烷化合物 1 引发 NBE 活性聚合, 得到相对分子质量为 1×10⁴、相对分子质量分布 $M_w/M_n=1.15$ 的 2; 接着用等摩尔的甲醇在和缓的条件下与 2 反应, 使其茂基钛取代环丁烷末端基转变为茂基甲氧基钛(3); 然后 3 在 AlEtCl₂ 存在下催化 EP 共聚合. 对前 2 步已报道^[10], 本文仅对 3 催化 EP 共聚合及产物表征的结果进行讨论.

2.1 乙烯/丙烯共聚合

在固定单体气配比为 $p_E:p_P=60:40$ 、改变 $c(Al)/c(Ti)$ 比及聚合温度, 由 3-AlEtCl₂ 催化 EP 共聚合的结果列于表 1. 能与 PNBE 形成嵌段聚合物的乙丙共聚物质量用 E_B 表示, 即 $E_B=(\text{形成嵌段物的乙丙共聚物质量}/\text{生成的乙丙共聚物总质量})\times 100\%$, 通过溶剂萃取可得出形成嵌段聚合物的乙丙共聚物质量. 随 $c(Al)/c(Ti)$ 从 1 增大到 6, 共聚合活性由 2.8 kg·mol⁻¹·h⁻¹ 增加为 12.9 kg·mol⁻¹·h⁻¹, 而 E_B 则从 62% 下降为 28%. 这是由于这一段的共聚合是非活性聚合, 烷基铝浓度增大容易使增长链发生向烷基铝链转移, 导致非嵌段的 EP 共聚物量增加. 聚合温度从 0 ℃ 增加到 40 ℃, 共聚合的活性及 E_B 均有所下降.

表 1 铝钛比和温度对乙烯/丙烯共聚合的影响¹⁾

Tab 1 Effects of $c(Al)/c(Ti)$ and temperature on ethylene-propylene copolymerization with 3/AlEtCl₂

$\frac{c(Al)}{c(Ti)}$	$\theta_p/^\circ C$	催化活性 (kg·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	$E_B/\%$	$\frac{c(Al)}{c(Ti)}$	$\theta_p/^\circ C$	催化活性 (kg·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	$E_B/\%$
1	0	2.8	62	6	0	12.9	28
2	0	4.7	50	3	25	4.8	34
3	0	6.1	44	3	40	3.5	24

1) $n(P)/(n(E)+n(P))=0.40$

改变单体配比, EP 共聚合的活性和 E_B 值均随丙烯单体含量增加而下降, 共聚产物中丙烯链节含量则增加. 对由茂基钛化合物 1 直接和等摩尔甲醇作用得到的、具有与 3 末端基一样结构的酯化物 Cp₂TiR(OMe) 与 AlEtCl₂ 催化的 EP 共聚合研究^[11], 测得单体竞聚率

为： $r_E=5.3$ ， $r_P=0.03$ ， $r_E r_P=0.16$ 。这结果表明 2 种单体在这种催化体系存在下是无规共聚合，丙烯单体的相对活性明显低于乙烯。因此，丙烯单体比例增加使共聚合的活性下降。在这所研究范围(单体中 $x(P)$ 为 30%~80%)及聚合条件下， $w(BE)$ 值为 26%~46%。对于聚合 1 和 2 得到的样品由于无法分离出非嵌段的 PE 均聚物或 EP 共聚物，不能得到它们的 E_B 值。聚合产物的 M_w/M_n 明显比 2 (1.15) 宽。这是由于后一段的 EP 共聚是非活性聚合，存在链转移反应。

表 2 不同单体比下的乙 烯/丙 烯共聚合¹⁾

Tah 2 Ethylene-propylene copolymerizations with 3/ AlEtCl₂ at various monomer feed ratios^a

编号	原料 ²⁾ $x(P)/\%$	催化活性 ($\text{kg}^\circ\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)	产物 ³⁾ $x(P)/\%$	$\frac{M_n}{10^{-4}}$	$\frac{M_w}{M_n}$	$\frac{E_C}{\%}$	$\frac{E_B}{\%}$
1	0	8.1	0	—	—	37	—
2	20	7.4	7	—	—	36	—
3	30	5.8	14	4.77	2.1	—	46
4	40	6.1	20	3.90	2.3	—	44
5	50	3.6	26	3.40	2.4	—	39
6	60	3.8	34	—	—	—	28
7	80	3.4	41	2.33	2.2	—	26

1) $c(\text{Al})/c(\text{Ti})=3$ ， $\theta_p=0^\circ\text{C}$ ；2), 3) $x(P)=n(P)/(n(E)+n(P))\times 100\%$

2.2 共聚产物的表征

用溶剂萃取的方法确定这一合成方法形成嵌段共聚物的有效性。首先是由活性 ROMP 转换为配位聚合的效率，即有多少活性 PNBE 转变成为嵌段共聚物的其中一个嵌段，以转换效率 $E_C=(\text{嵌段物所含 PNBE 质量}/\text{所用的活性 PNBE 总质量})\times 100\%$ 表示。对各聚合物溶解性能研究表明，PNBE 均聚物是可溶于 CH_2Cl_2 ，而 PE 和丙烯含量较低的 EP 共聚物则不溶，因此用 CH_2Cl_2 萃取样品 1 和 2 ($x(P)$ 分别为 0% 和 7%，表 2) 来测定 E_C 值。图 1 是样品 1 萃取级分的 ^{13}C NMR 谱图。该样品的 CH_2Cl_2 可溶级分是 PNBE 均聚物(图 1a)，谱图的饱和碳区仅呈现 PNBE 链上环的三组碳的峰。而不溶级分谱图(图 1b)上除了 PNBE 的峰外，还呈现 PE 链段的 S_{ss} 峰。说明该 CH_2Cl_2 不溶级分的 PNBE 是以嵌段形式存在的，由此计算出 $E_C=37\%$ 。同样对样品 2 测得 $E_C=36\%$ ，基本与样品 1 的值一样，由此可见活性 ROMP 转换为配位聚合的效率与配位聚合的单体配比无关。

聚合物溶解性试验也表明 $x(P)$ 高于 14% 的 EP 共聚物是可溶于己烷，而 PNBE 则不溶于己烷，因此用己烷萃取来测定 EP 共聚的嵌段效率 E_B 。图 2 为样品 4 萃取级分的 ^{13}C NMR 谱图。己烷可溶级分是典型的 EP 无规共聚物，其谱图(图 2a)与由 $\text{CpTiR}(\text{OMe})-\text{AlEt}-\text{Cl}_2$ 所制备的具有近似丙烯含量的 EP 共聚物谱图一样。己烷不溶级分的谱图(图 2b)呈现 PNBE 链段和 EP 共聚物链段峰，其中对 EP 共聚链段的 $n(P)/n(E)$ 的估算结果($\approx 2/8$)与己烷可溶级分一致，说明该级分中的 EP 共聚物是嵌段共聚物的一部分。由样品 3~7 测得的 E_B 值列于表 2。样品 1 和 2 基本不溶于己烷中，无法测定这 2 个样品的 E_B 值。

研究结果表明：使用本合成方法可有效地制备 PNBE- $\text{P}(\text{E}-\omega\text{-P})$ 两嵌段共聚物；约 36% 的活性 PNBE 能成为嵌段共聚物的其中一个嵌段；EP 共聚成为嵌段共聚物的比例取决于聚合条件和单体配比，和缓的聚合条件，如低的聚合温度 and 低 $c(\text{Al})/c(\text{Ti})$ ，有利于得到高的嵌段效率，单体中丙烯含量增加则使嵌段效率下降。

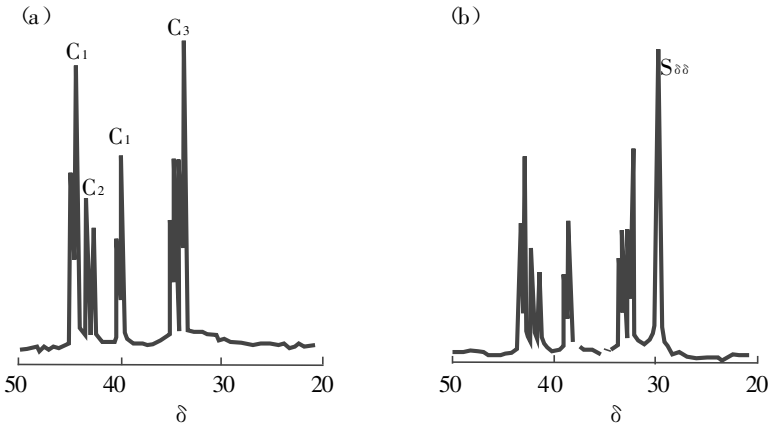


图 1 样品 1 的 CH₂Cl₂ 可溶级分(a)和不溶级分(b)的¹³C NMR 谱图

Fig 1 ¹³C NMR spectra of CH₂Cl₂-soluble fraction (a) and -insoluble fraction (b) of sample 1

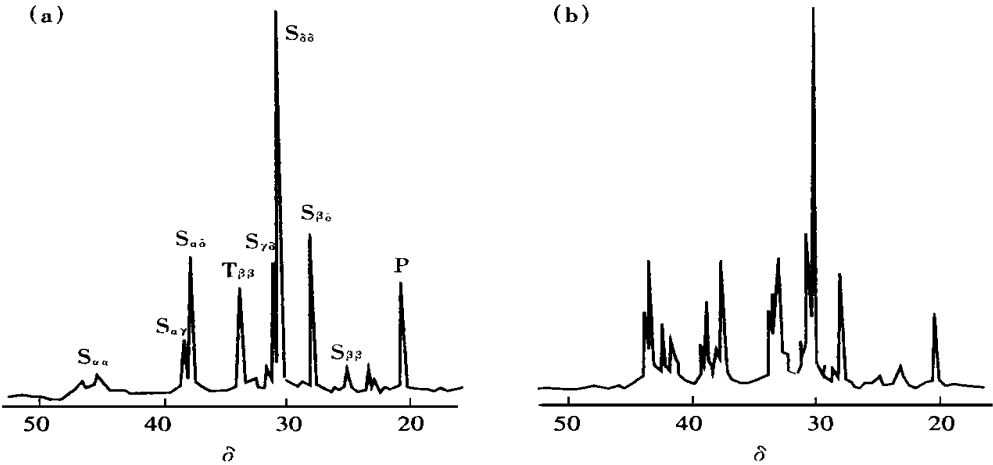


图 2 样品 4 的己烷可溶级分(a)和不溶级分(b)的¹³C NMR 谱图

Fig 2 ¹³C NMR spectra of hexane-soluble fraction (a) and -insoluble fraction (b) of sample 4

参考文献：

[1] DAWKINS J V. In: ALLPORT D C, et al eds. Block copolymer [M] . New York: Wiley, 1973. 363.

[2] GILLIOM L R, GRUBBS R H. Titanacyclobutanes derived from strained cyclic olefins for living polymerization of norbornene [J] . J Am Chem Soc, 1986, 108: 733.

[3] SCHROCK R R. Living ring-opening metathesis polymerization catalyzed by well-characterized transition-metal alkylidene complexes [J] . Acc Chem Res, 1990, 23: 158.

[4] WALLACE K C, SCHROCK R R. Ring-opening polymerization of norbornene by a tantalum catalyst: a living polymerization [J] . Macromolecules, 1987, 20: 448.

[5] FELDMAN J, SCHROCK R R. Recent advances in the chemistry of “d⁰” alkylidene and metallacyclobutane complexes [J] . Prog Inorg Chem, 1991, 39: 1.

[6] NGUYEN S T, SCHROCK R R. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene by a group VIII carbene complex in protic media [J] . J Am Chem Soc, 1992, 114: 3974.

- [7] GRUBBS R H, WILLIOM T. Polymer synthesis and organotransition metal chemistry [J]. Science, 1989, 243: 907.
- [8] BAZAN G C, SCHROCK R R. Synthesis of star block copolymers by controlled ring-opening metathesis polymerization [J]. Macromolecules, 1991, 24: 817.
- [9] WU Q, LU Z J, TANG F C. Synthesis and preliminary characterization of norbornene-ethylene copolymer [J]. Chin Chem Lett, 1995, 6: 907.
- [10] WU Q, LU Z J, CHEN X X et al. Synthesis of norbornene-ethylene block copolymer by the polymerization mechanism conversion [J]. Chem Res Chin Univ, 1996, 12: 188.
- [11] 伍青, 温青, 卢泽俭. $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{OMe})/\text{AlEtCl}_2$ 体系催化乙烯-丙烯共聚合 [J]. 催化学报, 1998, 19: 455.

Synthesis and Characterization of Polynorbornene- Poly (ethylene-co-propylene) Block Copolymer

WU Qing^{*}, WEN Qing, LU Ze-jian

Abstract: A change of polymerization mechanism from living ring-opening metathesis polymerization of norbornene into coordination copolymerization of ethylene and propylene by converting the titanacyclobutane attached to a polynorbornene chain into titanocene alkoxide was used to the synthesis of polynorbornene-poly (ethylene-co-propylene) block copolymers. The effects of polymerization temperature, $c(\text{Al})/c(\text{Ti})$ ratio and monomer feed ratio on the ethylene-propylene copolymerization have been studied and the polymerization products were characterized with solvent extraction and ^{13}C NMR spectra. The results showed that about 36% of the living polynorbornene can be effectively converted to polymerizing the olefins in the presence of AlEtCl_2 cocatalyst, to form block copolymer. The amount of the ethylene-propylene copolymers connected with polynorbornene segments in the form of diblock copolymer increases with lowering $c(\text{Al})/c(\text{Ti})$ ratio and polymerization temperature and increasing ethylene content in the monomer feed.

Keywords: ring-opening metathesis polymerization; coordination polymerization; copolymerization; block copolymer; norbornene; ethylene; propylene

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China