

## 助催化剂对 N 催化剂催化乙烯-苯乙烯共聚反应的影响\*

王 齐\*\* 季立文

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

**摘 要** 研究了 N 催化剂分别与助催化剂  $AlEt_3$  和  $Et_2AlOAlEt_2$  结合,在给电子体二苯基二甲氧基硅烷(DDS)存在下,催化乙烯和苯乙烯共聚反应,考察了 Al/Ti 摩尔比对共聚反应的影响.共聚产物经过丁酮(MEK)和四氢呋喃(THF)连续抽提,表明共聚产物包括无规聚苯乙烯,乙烯-苯乙烯共聚物和乙烯均聚物.乙烯-苯乙烯共聚物分别用  $^{13}C$ -NMR、DSC 和 GPC 进行表征,结果表明,助催化剂不仅对 N 催化剂的聚合活性有影响,而且对共聚产物中各级份的重量比例也有显著影响;特别是对乙烯-苯乙烯共聚物中苯乙烯的含量、熔点( $T_m$ )和玻璃化转变温度( $T_g$ )有明显的影

**关键词** N 催化剂, 助催化剂, 乙烯-苯乙烯共聚物

近几年来,乙烯与苯乙烯配位共聚合引起人们的广泛关注,到目前为止,有关乙烯、苯乙烯共聚的报道很多,依照催化体系特征和反应条件,可合成出无规、嵌段、交替和假无规共聚物.早期,林尚安<sup>[1]</sup>等曾采用含稀土钛系催化体系合成出了乙烯-苯乙烯无规共聚物.后来 Pellechia<sup>[2]</sup>等采用  $Cp^*TiBz_3/B(C_6F_5)_3$  催化体系制备交替共聚物;1995 年,Oliva<sup>[3]</sup>等用茂钨化合物均相催化体系得到乙烯-苯乙烯无规共聚物;林尚安等<sup>[4]</sup>也曾采用  $CpTi(Obz)_3/MAO$  为催化体系合成出乙烯-苯乙烯嵌段共聚物;Dow 化学公司<sup>[5,6]</sup>采用 insite 技术合成出了微结构可从结晶到无定形之间变化的乙烯-苯乙烯的假无规共聚物.

传统的 Ziegler-Natta 催化剂主要以烷基铝为助催化剂,而茂金属催化剂主要以铝氧烷为助催化剂.我们就不同铝氧烷对茂金属催化剂<sup>[7]</sup>和后过渡金属催化剂<sup>[8,9]</sup>的聚合行为的影响作了较为详细的研究.研究表明,助催化剂不仅影响茂金属和后过渡金属催化剂的聚合行为,而且对聚合产物的微观结构也有影响.N 催化剂是由毛炳权等<sup>[10]</sup>发明的新一代聚丙烯高效催化剂,其主要成分为  $MgCl_2/TiCl_4$ /给电子体.本文选择了两种不同的助催化剂,将它们分别与 N 催化剂结合,在外给电子体二苯基二甲氧基硅烷(DDS)存在下,催化乙烯和苯乙烯的共聚,重点报道了助催化剂对聚合反应和共聚物微观结构的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及处理

甲苯经预先处理后,在氩气氛中用金属钠回流,使用前蒸出;苯乙烯经洗涤后,减压蒸馏出,加入  $CaH_2$  备用;乙烯为聚合级单体,使用前用气体纯化装置处理;二苯基二甲氧基硅烷经减压蒸馏后直接使用;N 催化剂从北京化工研究院购得;三乙基铝为德国 Fluka 公司产品,直接使用.

### 1.2 助催化剂制备

四乙基铝氧烷( $Et_2AlOAlEt_2$ )按下面的方法合成,在氩气保护下,在 100 mL Schlenk 瓶中加入 42.71 mL 甲苯及 6.84 mL  $AlEt_3$ ,用干冰/丙酮浴使体系的温度降至  $-75^\circ C$  以下.缓慢加入 0.45 mL 水,然后使体系自然升至室温,搅拌过夜,即得浓度为 1 mol/L 的  $Et_2AlOAlEt_2$  溶液.

### 1.3 聚合方法

向 100 mL 带有气体导管和搅拌磁子的干燥的 Schlenk 瓶内,依次加入乙烯气体、甲苯、助催化剂、苯乙烯及 DDS,然后在  $70^\circ C$  下搅拌至溶解平衡.加入 N 催化剂进行共聚反应,聚合一定时间后,用酸化的乙醇使聚合终止.产物经过滤和  $50^\circ C$  下真空干燥后,称重并计算催化效率.

### 1.4 共聚产物的抽提

抽提是在索氏抽提器中进行.将约 2 g 的共聚产物用丁酮抽提 12 h,然后不溶部分再用四氢

\* 2003-11-01 收稿,2004-01-15 修稿; \*\* 通讯联系人

咪喃抽提 56 h. 经过上述抽提, 共聚产物被分为 3 个级份, 分别为丁酮可溶物(A), 丁酮不溶、THF 可溶物(B)和 THF 不溶物(C).

### 1.5 聚合物表征

聚合物的<sup>13</sup>C-NMR 谱在 120℃下, 以氘代邻二氯苯为溶剂, 在 Bruker AMX-400 上测定. 玻璃化转变温度和熔点用 PE-Pyris-1 测定, 升温速度为 20 K/min, 记录第二次扫描结果. 分子量和分子量分布在 PL 220 型高温凝胶色谱仪上测定, 以三氯苯为溶剂, 测定温度是 150℃, 以苯乙烯标样作普实校正.

## 2 结果与讨论

在  $\alpha$ -烯烃的配位共聚中, 催化剂的聚合行为与催化体系的活性中心性质密切相关, 而不同

活性中心是主催化剂和助催化剂通过一定的化学反应而形成的. 在本论文中, 我们选择了两种不同的烷基铝化合物作为助催化剂, 重点考察了两种助催化剂对 N 催化剂催化乙烯和苯乙烯共聚的影响, 特别是对共聚产物及其微观结构的影响.

表 1 是以 N 催化剂为主催化剂、Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 和 AlEt<sub>3</sub> 为助催化剂, 催化乙烯和苯乙烯共聚的结果.

从表 1 可知, 两种不同的助催化剂对乙烯和苯乙烯共聚反应的影响是不同的. 当选用四乙基铝氧烷作助催化剂时, 聚合活性随着 Al/Ti 摩尔比的增加先增加, 然后再降低. 聚合活性在 Al/Ti 摩尔比为 200 时达到最大. 而采用 AlEt<sub>3</sub> 为助催化剂时, 聚合活性随 Al/Ti 摩尔比的增加变化不大.

Table 1 Copolymerization of ethylene and styrene by N-Catalyst with different cocatalyst<sup>a</sup>

Run	Al/Ti	Activity <sup>b</sup>	Fraction								
			A <sup>c</sup>		B <sup>d</sup>					C <sup>e</sup>	
			wt%	wt%	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	[St] <sup>h</sup> (mol%)	M <sub>w</sub> 10 <sup>5</sup>	PDI	wt%	T <sub>m</sub> (°C)
1 <sup>f</sup>	50	119.6	45.50	17.7	95.3	-19.0	36.4	2.4	3.8	36.8	125.4
2 <sup>f</sup>	100	168.9	43.60	12.7	98.8	-18.1	20.8	2.2	3.1	43.7	126.3
3 <sup>f</sup>	200	349.7	35.33	10.2	104.2	-17.8	21.5	1.7	2.4	54.3	127.1
4 <sup>f</sup>	300	242.7	25.60	11.2	107.2	-18.6	17.3	1.1	2.7	63.2	127.3
5 <sup>g</sup>	50	167.4	34.66	8.9	96.2/102.2	-26.7	15.1	2.0	2.5	56.5	-
6 <sup>g</sup>	100	193.9	26.84	8.2	99.2/105.6	-20.4	18.1	1.3	2.4	64.9	-
7 <sup>g</sup>	200	189.5	26.30	6.0	102/107.9	-19.1	16.2	1.2	2.9	67.7	-
8 <sup>g</sup>	300	183.1	25.04	6.0	106.2	-19.6	14.8	0.7	2.7	68.9	-

<sup>a</sup>) Copolymerization conditions: Si/Ti = 10; time is 0.5 h, 70℃; styrene, 20 mL, solvent, toluene, volume is 50 mL, ethylene pressure: 0.1 MPa; <sup>b</sup>) in g Polymer/g catalyst × h; <sup>c</sup>) MEK-soluble fraction; <sup>d</sup>) THF-soluble (MEK-insoluble) fraction; <sup>e</sup>) THF-insoluble fraction; <sup>f</sup>) Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> as cocatalyst; <sup>g</sup>) AlEt<sub>3</sub> as cocatalyst; <sup>h</sup>) Calculated from <sup>13</sup>C-NMR spectra

为了进一步研究助催化剂对共聚物组成和结构的影响, 我们采用不同的溶剂对共聚产物进行了抽提. 共聚产物首先用丁酮(MEK)进行抽提, 不溶部分再用四氢咪喃(THF)进行抽提. 经过两次连续抽提<sup>[11-14]</sup>, 共聚物被分成 3 个级份, 分别为 MEK 可溶物(A), MEK 不溶、THF 可溶物(B)和 THF 不溶物(C). 根据<sup>13</sup>C-NMR 和 DSC 的表征, 上述 3 个级份分别为无规聚苯乙烯, 乙烯-苯乙烯共聚物及乙烯均聚物.

从抽提的结果来看, 助催化剂对共聚产物的组成有显著影响. 对于 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 体系, 随着 Al/Ti 摩尔比的增加, 共聚产物中无规聚苯乙烯的含量不断减小, 而聚乙烯含量不断增加; 而对于 AlEt<sub>3</sub> 体系, 随着 Al/Ti 摩尔比的增加, 共聚产物中

无规聚苯乙烯和聚乙烯虽然也表现出相同的变化趋势, 但变化的幅度较 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 体系要小的多. 而乙烯-苯乙烯共聚物含量的变化视助催化剂的不同也有明显的差别. 对于 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 体系, 乙烯-苯乙烯共聚物含量随 Al/Ti 摩尔比增加从 17.7 wt% 降低到 11.2 wt%; 而对于 AlEt<sub>3</sub> 体系, 共聚物含量从 8.9 wt% 减少到 6.0 wt%, 下降幅度明显小于 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 体系. 上述结果表明, 采用 Et<sub>2</sub>AlOAlEt<sub>2</sub> 为助催化剂, 使 N 催化剂变得有利于苯乙烯的聚合, 既有利于苯乙烯的均聚, 又有利于乙烯和苯乙烯的共聚.

我们对用两种不同的催化体系所得共聚产物中乙烯-苯乙烯共聚物级份进行了较为详细的表

征.通过乙烯-苯乙烯共聚物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱,参照Ray<sup>[15]</sup>等的方法,可以计算得到共聚物中苯乙烯的摩尔百分含量.从表1可以看出,当以 $\text{AlEt}_3$ 为助催化剂时,随着 $\text{Al/Ti}$ 摩尔比的变化,乙烯-苯乙烯共聚物中苯乙烯的含量变化不明显;而当采用 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 为助催化剂时,随着 $\text{Al/Ti}$ 摩尔比的增加,共聚物中苯乙烯的含量有显著降低.

以 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 为助催化剂制得的苯乙烯含量较高的样品1的共聚物级份的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱见图1.其中 $\delta$  29.73处的共振峰是乙烯-苯乙烯共聚物中EEE的 $S_{\beta} + \delta$ 的振动; $\delta$ 在25.42, 27.65处的振动峰可分别归于共聚物中SEES的 $S_{\beta\beta}$ 和SEE的 $S_{\beta\beta}$ 的振动, $\delta$  36.98处的振动应为SES + SEE的 $S_{\alpha\gamma}$ 和 $S_{\alpha\delta}$ 的振动峰. $\delta$  46.23是ESE的 $T_{\beta\beta}$ 的振动,为单独苯乙烯链节的次甲基的化学位移.谱图中还在 $\delta$  43.6和 $\delta$  41.3处观察到了明显的峰,它们分别对应于苯乙烯链段的 $S_{\alpha\alpha}$  and  $T_{\beta\beta}$ 结构,这说明在乙烯-苯乙烯的共聚物中存在有两个苯乙烯头-尾相接的链节,即在乙烯-苯乙烯共聚物中存在苯乙烯的嵌段结构.采用 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 为助催化剂,不仅增加了共聚产物中乙烯-苯乙烯共聚物的含量,而且也大大提高了共聚物中苯乙烯单体的含量,这是传统的助催化剂所不及的.

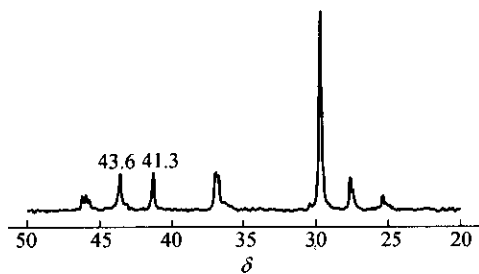


Fig. 1  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of ethylene-styrene copolymer of Run 1 ( $[\text{St}] = 36.4 \text{ mol}\%$ )

乙烯-苯乙烯共聚物级份的DSC图见图2.结果表明,采用不同助催化剂制备的乙烯-苯乙烯共聚物在微观结构上也有明显差别.采用 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 为助催化剂时,共聚物均有一个相近的玻璃化转变温度和不同的熔点,熔点随着 $\text{Al/Ti}$ 摩尔比的增加而增大.采用 $\text{AlEt}_3$ 为助催化剂时,观察到一个玻璃化转变温度和两个相近的熔点.两个熔点随着 $\text{Al/Ti}$ 摩尔比的增加而逐渐升高,最后变成一个熔点.上述结果表明,采用两种助催化剂制备的乙烯-苯乙烯共聚物的嵌段倾向比较明

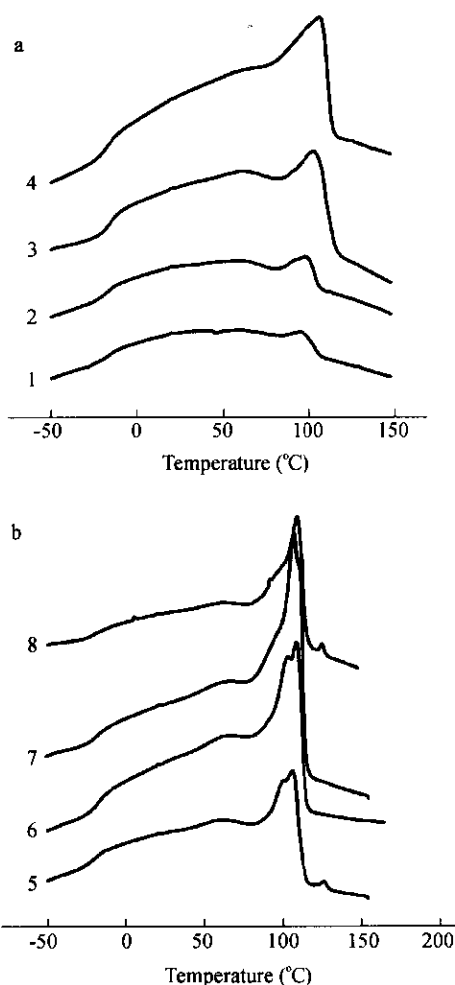


Fig. 2 DSC curves of ethylene-styrene copolymer (Number of curves correspond to the entries in table 1)

显.其中位于 $-20^\circ\text{C}$ 附近的玻璃化转变,是由于乙烯链段引起的.由于乙烯链段两端连结了苯乙烯链段,而苯乙烯链段比较刚性,所以造成共聚物中乙烯链段的活动能力下降,因此造成其玻璃化转变温度比均聚乙烯的玻璃化转变有较大提高.由于在 $100^\circ\text{C}$ 附近有熔融峰,所以苯乙烯链段的玻璃化转变就变得不明显了.由DSC得出的共聚物的嵌段倾向与前面 $^{13}\text{C-NMR}$ 的结果是一致的.从共聚物的熔点不难发现,采用 $\text{AlEt}_3$ 为助催化剂时,苯乙烯嵌段在共聚物链内的分布不够均匀,造成乙烯嵌段的长短不一,从而导致了两个熔点的存在;而以 $\text{Et}_2\text{AlOAlEt}_2$ 为助催化剂时,共聚物中苯乙烯嵌段的分布就相对比较均匀,乙烯嵌段的长度就比较接近,因而只表现出一个熔点.

乙烯-苯乙烯共聚物的平均分子量和分子量分布由高温凝胶色谱法测得.对于两种不同的助催化剂,它们制备得到的共聚物的平均分子量和

分子量分布比较接近,且分子量分布均比较窄,这表明上述乙烯-苯乙烯共聚物均是由单一的或简单的活性中心制得的。

综上所述,以 N 催化剂为主催化剂,采用不同的助催化剂可以催化乙烯和苯乙烯的共聚合反应.研究表明,助催化剂的种类对共聚反应有显著影响.助催化剂不仅影响共聚反应的聚合活性,而且影响共聚产物的组成分别,特别是对乙烯-苯乙

烯共聚物含量有显著影响.助催化剂还对共聚物中苯乙烯的含量,熔点及玻璃化转变有进一步的影响.上述结果表明,在不改变主催化剂的前提下,通过改变助催化剂的结构,也可以有效地改变 Ziegler-Natta 催化剂的聚合行为,这与我们对茂金属催化剂和后过渡金属催化剂相关研究的结果是一致的.因此,研究和开发新的助催化剂也是一条改造已有催化剂和开发新催化剂的有效途径。

## REFERENCES

- 1 Lu Zejian(卢泽俭), Liao Kairong(廖凯荣), Shen Jian(沈坚), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (3): 282 ~ 288
- 2 Pellecchia C, Pappalardo D. *Macromolecules*, 1996, 29: 1158 ~ 1161
- 3 Oliva L, Caporaso L, Pellecchia C. *Macromolecules*, 1995, 28: 4665 ~ 4667
- 4 Wang Zhenghui(王正辉), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (6): 720 ~ 725
- 5 Chen H, Guest M I, Chum S, Hiltner A, Baer E. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70: 109 ~ 119
- 6 Stevens J C, Timmers F J, Gatzke A L, Bredeweg C J, McKay K W, Gros W A, Diehl C F. US patent, C08L, 5703187. 1997-12-30
- 7 Wang Qi(王齐), Weng Jianhua(翁建华), Xu Junting(徐君庭), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2): 154 ~ 159
- 8 Yang H X, Wang Q, Fan Z Q, Lou W B, Feng L F. *Eur Polym J*, 2003, 39: 275 ~ 279
- 9 Wang Q, Yang H X, Fan Z Q. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 639 ~ 642
- 10 Mao Bingquan(毛炳权), Yang Aichun(杨鸞春), Zheng Ying(郑莹). China patent. CN85 100 997. 1985-04-01
- 11 Wu Qing, Ye Zhong, Gao Qinghai, Lin Shangan. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1715 ~ 1720
- 12 Sacchi M C, Zuchi D, Tritto I, Locatelli P, Dall'Occo T. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 581 ~ 590
- 13 Xu G, Lin S. *Macromolecules*, 1997, 30: 685 ~ 693
- 14 Xu G. *Macromolecules*, 1998, 31: 2395 ~ 2402
- 15 Ray G J, Johnson P E, Knox J R. *Macromolecules*, 1977, 10: 773 ~ 778

## INFLUENCE OF COCATALYST ON THE COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND STYRENE CATALYZED BY N-CATALYST

WANG Qi, JI Liwen

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** The copolymerization of ethylene and styrene was carried out using N catalyst activated with  $AlEt_3$  and  $Et_2AlOAlEt_2$  at the present of DDS. The optimum copolymerization conditions of Al/Ti was investigated. The copolymerization products were fractionated by successive solvents extraction with boiling butanone and THF. The experimental results indicate the copolymerization products include polystyrene, ethylene-styrene copolymer, and polyethylene. The ethylene-styrene copolymers were characterized by  $^{13}C$ -NMR, DSC and GPC. It is found that cocatalyst not only affects copolymerization activity of N-catalyst, but also influences the ratio of different fractions in copolymerization products, especially the styrene incorporation, the melting point and the glass transition temperature of ethylene-styrene copolymer,

**Key words** N-catalyst, Cocatalyst, Ethylene-styrene copolymer