

球形 MgCl_2 负载钛催化剂催化苯乙烯 等规聚合与产物分子量分布研究*

王国成 范志强** 徐君庭

(浙江大学高分子科学研究所 杭州 310027)

摘 要 采用球形高效负载 Ziegler-Natta 催化体系(TiCl_4 - MgCl_2 / AlR_3 /二苯基二甲氧基硅烷(DPDMS))合成等规聚苯乙烯(*i*PS),催化效率最高可达 7.7×10^3 gPS/gTi·h. 通过多个 Schulz-Flory 最可几分布对产物的分子量分布曲线拟合分峰来研究 *i*PS 的分子量及分子量分布的变化, AlEt_3 能使产物中低分子量部分含量增加, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 则倾向于形成高分子量的活性中心. 体系中加入氢气不仅能显著提高催化效率,而且使 *i*PS 的分子量分布显著增宽.

关键词 等规聚苯乙烯, 分子量分布

等规聚苯乙烯(*i*PS)是一类重要的具有立体规整结构的聚合物,1955年 Ziegler^[1]和 Natta^[2]分别合成出了等规聚苯乙烯. 随着配位聚合催化剂的进展,关于 *i*PS 合成研究有大量的文献报道,研究内容主要集中在提高催化效率、等规度及转化率方面. 对 *i*PS 合成的进展已有较全面的综述文章^[3]. 分子量及分子量分布对聚合物的流变性能及物理机械性能等都有很大的影响,控制聚合物的分子量及分子量分布是聚合物合成研究中的一个重要方面. 在现有文献报道中,还没有对负载型 Ti/Mg 催化体系合成 *i*PS 的分子量分布进行详细的研究. 在作者以往的研究中,发现助催化剂主要通过影响负载型催化剂的活性中心分布来影响其合成的聚(α -烯烃)的分子量分布^[4]. 本文用负载型 Ziegler-Natta 高效催化剂合成了 *i*PS,通过 GPC 曲线拟合分峰的方法对 *i*PS 分子量及分子量分布的控制进行探讨.

1 实验部分

1.1 试剂与催化剂

聚合反应在纯氮保护下进行,氮气经过 KOH 净化柱、0.4 nm 分子筛和除氧柱后使用;石油醚(AR)经金属钠和二苯甲酮回流纯化后使用;苯乙烯(CP),经碱洗、水洗、干燥、减压蒸馏后加入氯化钙低温保存;二苯基二甲基硅烷(CP),减压蒸馏后用石油醚配成溶液使用; $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 AlEt_3 (德国 Fluka 公司),用石油醚配成溶液使用; TiCl_4 /

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{DIBP}$ (DIBP, 邻苯二甲酸二异丁酯)催化剂, DQ-1 型,北京化工研究院提供,钛含量约 3%.

1.2 合成

装有机械搅拌的干燥三颈瓶在加热的条件下抽真空、通纯氮气 3 次,将溶剂、单体、助催化剂、外给电子体、主催化剂依次加入三颈瓶中,在一定的温度下搅拌聚合一定时间,用盐酸酸化的乙醇中止聚合反应. 过滤,用乙醇洗涤数次,室温晾干,真空干燥至恒重.

1.3 表征

等规度的测定是将一定量的等规聚苯乙烯在索氏抽提器中用沸腾的丁酮抽提 24 h 后,不溶物真空干燥至恒重,不溶物占原聚合物的重量分数为产物的等规度. ^{13}C -NMR 谱用 Bruker AMX-400 核磁共振仪测定,在 120℃ 下以氘代邻二氯苯为溶剂、六甲基二硅醚作内标. 分子量分布用 PL220 GPC 仪,柱分离范围为 500 ~ 10^7 ,配成 3‰ ~ 5‰ 的 1,2,4-三氯苯溶液于 150℃ 下测试,用窄分布 PS 标样获得校正曲线.

2 结果与讨论

2.1 聚合活性及其影响因素

图 1 为聚合反应温度对催化体系的催化效率的影响. 在 50℃ 时,催化效率达到最高值. 由于苯乙烯单体有较大的苯环侧基,具有很强的空间位阻,而且苯环与苯乙烯的双键形成 p- π 共轭,使得双键上的电子云密度降低,因此,苯乙烯单体的配

位聚合较乙烯等要困难得多.升高温度有利于提高聚合反应速率常数和单体插入时克服空间位阻所需的能量,因而,催化效率随之增加.但是,随着温度的升高,部分活性中心的稳定性下降,衰减失活加剧.这种现象在其它 α -烯烃的聚合中同样存在^[4],但苯乙烯的最高活性出现于相对较低的温度(同一体系的丙烯聚合最高活性出现在 60 ~ 70℃).这可能说明催化苯乙烯聚合的活性中心的稳定性相对较低.

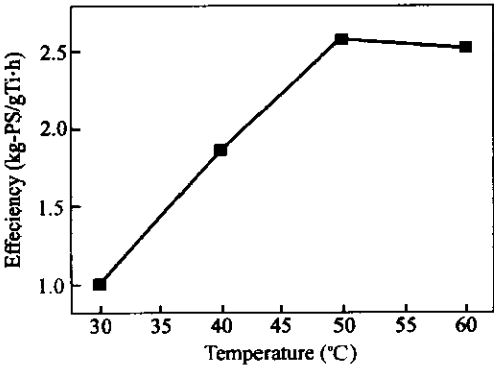


Fig. 1 Effect of temperature on polymerization of styrene
Polymerization conditions: Al/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5; initial styrene concentration $[\text{St}]_0 = 2.16$ mol/L; $t = 30$ min; solvent, petroleum ether

图 2 为助催化剂 ($\text{Al}(i\text{-Bu})_3$) 用量对苯乙烯聚合反应催化效率的影响.随着 Al/Ti 比的逐渐增加,催化效率也随之增加,到 Al/Ti 比为 120 时,催化效率略有下降.这说明,Al/Ti 比达到 100 时催化剂已能充分活化.

图 3 为不同外给电子体 DPDMS 用量对催化

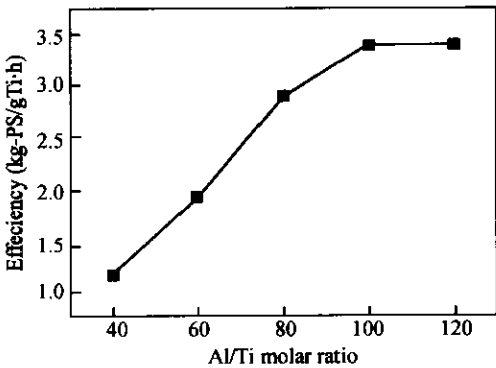


Fig. 2 Effect of Al/Ti molar ratio on polymerization of styrene
Polymerization conditions: Si/Ti molar ratio = 5; polymerization temperature = 50℃; $t = 30$ min; initial styrene concentration $[\text{St}]_0 = 2.47$ mol/L, solvent, petroleum ether

效率的影响.从图中可以看出,在外给电子体用量较低时,催化效率随着外给电子体用量的增加而增加,但当外给电子体的用量增加到 Si/Ti 摩尔比为 15 时,由于其对烷基铝的络合作用过强而导致催化效率下降.对比 Si/Ti 比为 10 时和未加外给电子体时的催化效率可见,添加适当量的外给电子体使聚合活性提高了一倍以上.这与 α -烯烃聚合时催化效率随 Si/Ti 比的增加而明显下降的现象完全不同^[4].对此现象后文将作进一步的分析.

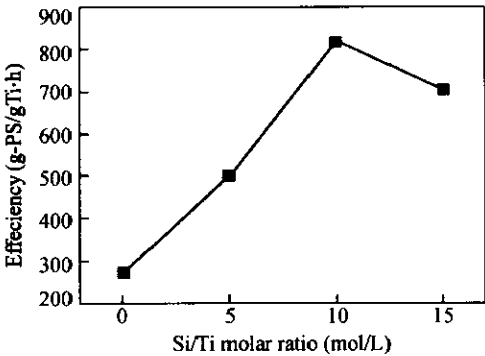


Fig. 3 Effect of Si/Ti molar ratio on polymerization of styrene
Polymerization conditions: Al/Ti molar ratio = 100; initial styrene concentration $[\text{St}]_0 = 1.44$ mol/L; temperature = 40℃; $t = 30$ min; solvent, petroleum ether

图 4 是不同初始单体浓度对催化效率的影响.随着单体浓度的增加,聚合反应链增长速率增加,催化效率增加.但由于产物聚苯乙烯能够被单体苯乙烯溶胀,过高的苯乙烯浓度会使生成的聚苯乙烯相互粘连成团,导致扩散障碍显著增大,催化效率下降.此体系的最大催化效率约为 7.7×10^3 gPS/gTi·h.

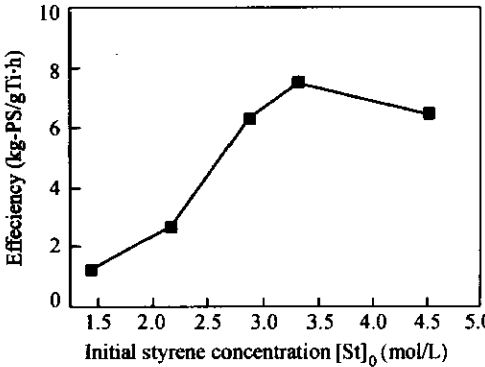


Fig. 4 Effect of initial styrene concentration on polymerization of styrene
Polymerization conditions: Al/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5; temperature = 50℃; $t = 30$ min; solvent, petroleum ether

图 5 为加入 H_2 后催化效率的变化. 加入少量 H_2 可以使催化效率明显增加, 催化效率最高比不加 H_2 时要大一倍左右, 但进一步加大 H_2 量使催化效率急剧下降. 对苯乙烯配位聚合的氢调效应还鲜见文献报道. Kissin^[5] 等在研究丙烯聚合的氢调效应时, 认为聚合过程中丙烯反接后使高活性的 $Ti-CH_2-$ 活性中心转变为低活性的 $Ti-CH(CH_3)-$ 的活性中心, 而 H_2 可使该低活性的 $Ti-CH(CH_3)-$ 活性中心又转化为高活性的 $Ti-H$ 活性中心, 从而使丙烯聚合催化效率增加. 苯乙烯聚合时氢调提高活性的原因很可能与此类似.

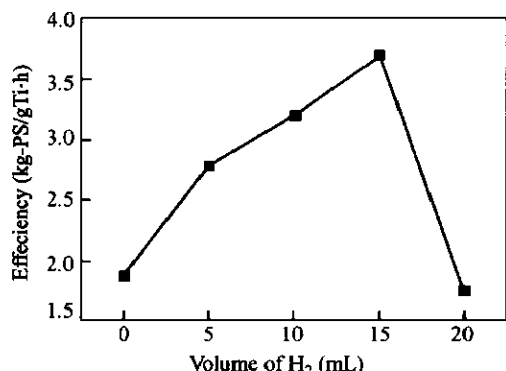


Fig. 5 Effect of hydrogen on styrene polymerization

The polymerization is carried out in 100 mL Schlenk bottle and 40 mL petroleum ether and 15 mL styrene are injected.

Other polymerization conditions: temperature = $50^\circ C$; $t = 30$ min; Al/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5

2.2 *i*PS 的 ^{13}C -NMR 分析

图 6 为合成的等规聚苯乙烯的 ^{13}C -NMR 谱, 在 $\delta = 145$ 附近的放大图中可以看出, 144 ~ 145 处没有明显的小峰出现, 而该处的峰归属于 mr 三元组^[6]. 同时在高场, $\delta = 42$ 处是一个明显的单峰, 说明产物具有很高的等规度. 用沸腾丁酮抽提法测得等规度为 99.1%.

2.3 *i*PS 的分子量及分子量分布

聚合物的分子量及分子量分布 (MWD) 对其物理机械性能有很重要的影响, 而已知文献中对 *i*PS 的研究大部分集中在其结晶性能方面, 对其分子量及分子量分布的控制基本没有报道. 对分子量与分子量分布的研究, GPC 是最常用也是最有力的工具. 通过对 GPC 测定的分子量分布数据进行拟合分峰, 可以得到有关多活性中心催化体系导致聚合物分子量分布增宽及其微观机理的信息^[7]. 对于异相 Ziegler-Natta 催化体系催化烯烃聚合, 如果排除扩散控制, 单活性中心产生的聚合物

的分子量分布应符合 Schulz-Flory 最可几分布. 通过对整个聚合物的分子量分布曲线采用多个 Schulz-Flory 最可几分布进行拟合, 可以得到异相 Ziegler-Natta 催化体系多活性中心的更为详细的信息^[7-9].

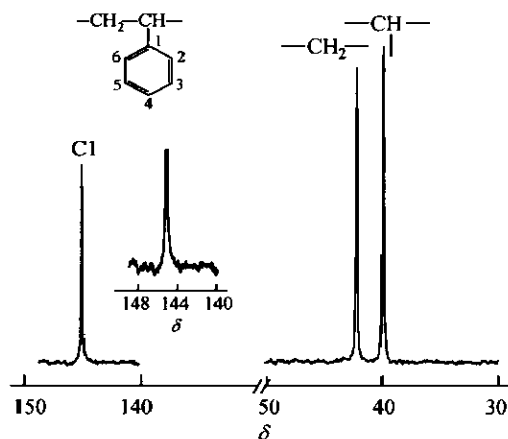


Fig. 6 Representative ^{13}C -NMR spectra of *i*PS

Polymerization conditions: Al(*i*-Bu)₃ as cocatalyst, A/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5; $[St]_0 = 2.16$ mol/L, temperature = $50^\circ C$; $t = 30$ min; solvent, petroleum ether

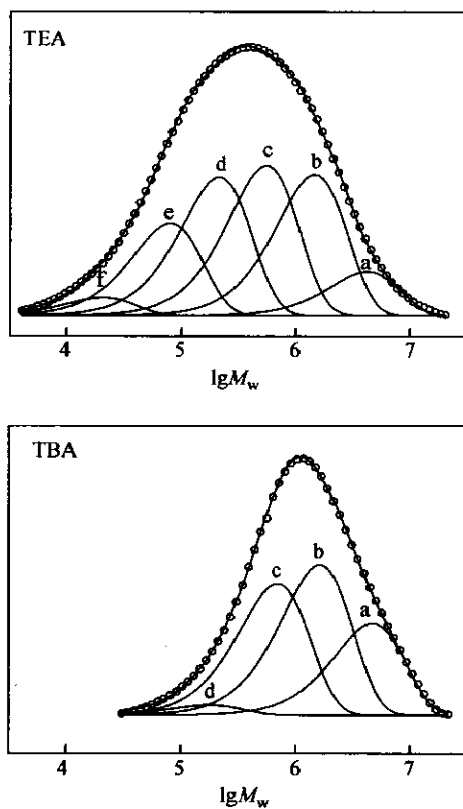


Fig. 7 GPC curves of *i*PS prepared with different cocatalyst

Polymerization conditions: Al/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5; temperature = $50^\circ C$; $t = 30$ min; initial styrene concentration $[St]_0 = 2.16$ mol/L

图 7 为使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 AlEt_3 助催化剂及不同 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{AlEt}_3$ (TBA/TEA) 摩尔比的混合物为助催化剂制备等规聚苯乙烯的 MWD 曲线及拟合分峰情况. 具体的混合比例、催化效率、产物的分子量和分子分布以及拟合分峰结果见表 1 所示

(各个曲线的拟合, 其相关系数一般大于 0.9993). 按分子量由高到低的顺序, 把拟合出来的峰依次命名为 a、b、c、d 等, 各个峰的重均分子量及其在整个 MWD 曲线中所占的面积分数 (f) 也列在表 1 中.

Table 1 Effect of different cocatalyst on molecular weight and MWD of isotactic polystyrene

TBA/TEA	Efficiency (gPS/gTi·h)	M_w ($\times 10^{-6}$)	PDI	$M_w (\times 10^{-5})$						Fraction of Flory component (f)					
				a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
TEA	684	0.89	8.09	41.7	14.4	5.46	2.11	0.79	0.22	0.081	0.242	0.263	0.241	0.151	0.022
1	702	1.14	6.06	37.0	13.6	4.96	1.84	0.72	-	0.130	0.337	0.267	0.178	0.088	-
10	1346	2.41	4.02	48.8	16.8	8.55	1.89	-	-	0.326	0.349	0.245	0.080	-	-
TBA	4490	2.03	3.37	46.5	16.1	6.90	1.76	-	-	0.239	0.392	0.343	0.026	-	-

从表 1 中可以看出, 随着助催化剂中 TBA 含量的增加, 催化效率逐渐增大. TEA 与 TBA 相比, TEA 的还原能力强, 所以催化效率的变化说明对苯乙烯有高活性的中心可能是价态较高的 Ti(III) 或 Ti(IV), TEA 更易使 Ti 还原到 II 价而导致催化活性较低.

从产物的分子量及分子量分布数据可以发现, 以 TEA 为助催化剂和以 TBA 为助催化剂制备的 *i*PS 相比, TEA 为助催化剂制备的 *i*PS 分子量要小而分子量分布宽度要大很多. 从拟合分峰的结果也可看出, TEA 为助催化剂制备的 *i*PS 的分子量分布曲线可分成 6 个 Schulz-Flory 最可几分布, 高分子量部分(a)所占的分数很小. 随着混合助催化剂中 TBA 的含量逐渐增加, 高分子量部分(a)所占分数不断增大, 低分子量的峰 f、e 消失, 而峰 d 所占的分数也逐渐减小. 说明在本催化体系中, TEA 容易形成生成低分子量产物的活性中心而 TBA 倾向于形成生成高分子量产物的活性中心, 因而, 在助催化剂中添加适量的 TEA 可以调节产物的分子量及分子量分布.

外给电子体对产物的分子量和分子量分布也有很大的影响. 图 8 为外给电子体 DPDMS 的用量不同时 *i*PS 的分子量及分子量分布的变化情况. 普遍认为外给电子体有 3 种基本作用, 选择性毒化无规活性中心; 使无规活中心转变为等规活性中心; 增加等规活性中心的链增长速率常数. 从图 8 可以发现, 随着外给电子体用量的增加, 低分子量的峰 d 含量逐渐减小直至消失, 并且从表 2 中可以看出, 随着 Si/Ti 比的增加, 产物的 MWD 逐渐变窄而等规度逐渐增大, 说明在本体系中, 生成低分子量产物的活性中心很可能也是生成低等规度产物的活性中心.

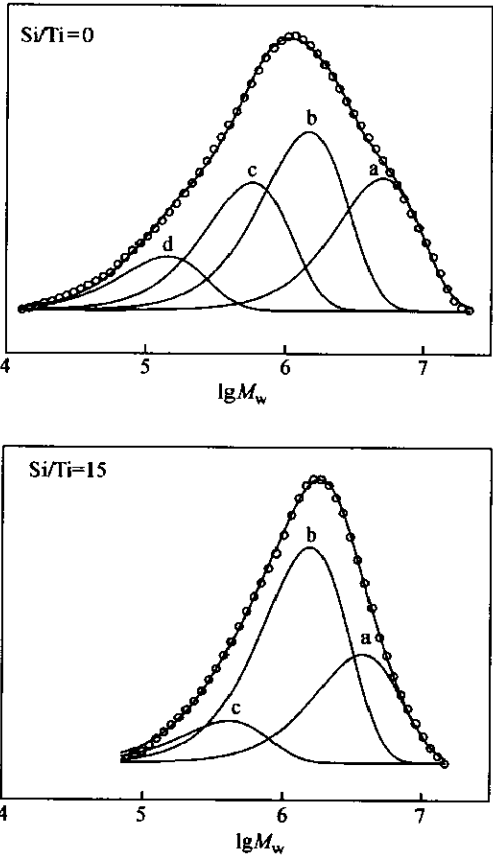


Fig. 8 GPC curves of *i*PS prepared with different Si/Ti molar ratio
Polymerization conditions: Al/Ti molar ratio = 100; $[\text{St}]_0$ = 1.44 mol/L; temperature = 40 °C; t = 30 min; solvent, petroleum ether

氢调在聚烯烃的工业化生产中被广泛用于调节聚乙烯、聚丙烯等的分子量和分子量分布, 加入氢气对聚丙烯的催化效率有明显的提高而对聚乙烯略有降低. 从图 5 中可以看出, 适量的氢气对苯乙烯聚合的催化效率也有明显的提高作用. 图 9

为氢调聚苯乙烯的 GPC 曲线及拟合分峰的情况， 如表 3 所示。 其对等规聚苯乙烯的分子量及分子量分布的影响

Table 2 Effect of Si/Ti molar ratio on molecular weight and MWD of isotactic polystyrene

Si/Ti	I. I. (%)	$M_w (\times 10^{-6})$	PDI	$M_w (\times 10^{-5})$				Fraction of Flory component(f)			
				a	b	c	d	a	b	c	d
0	85.2	2.04	5.64	50.0	14.6	5.73	1.42	0.269	0.363	0.260	0.108
5	88.5	2.34	4.42	50.0	18.9	9.17	1.90	0.275	0.345	0.317	0.063
10	91.0	2.57	2.66	47.6	17.2	4.17	—	0.311	0.595	0.094	—
15	99.7	2.10	2.49	37.0	15.5	4.18	—	0.297	0.589	0.114	—

Table 3 Hydrogen effects in polymerization of styrene

V_{H_2} mL	$M_w \times 10^{-6}$	I. I. (%)	PDI	$M_w (\times 10^{-5})$						Fraction of Flory component(f)					
				a	b	c	d	e	f	a	b	c	d	e	f
0	3.44	85.8	2.79	62.5	19.4	5.68	—	—	—	0.360	0.578	0.062	—	—	—
5	2.69	89.5	3.49	62.5	24.7	12.0	3.33	—	—	0.208	0.373	0.300	0.119	—	—
10	2.72	96.7	3.98	66.7	22.5	10.2	2.74	—	—	0.232	0.385	0.266	0.117	—	—
20	1.84	85.5	12.8	71.4	23.5	9.85	3.51	1.13	0.27	0.128	0.253	0.223	0.218	0.131	0.047

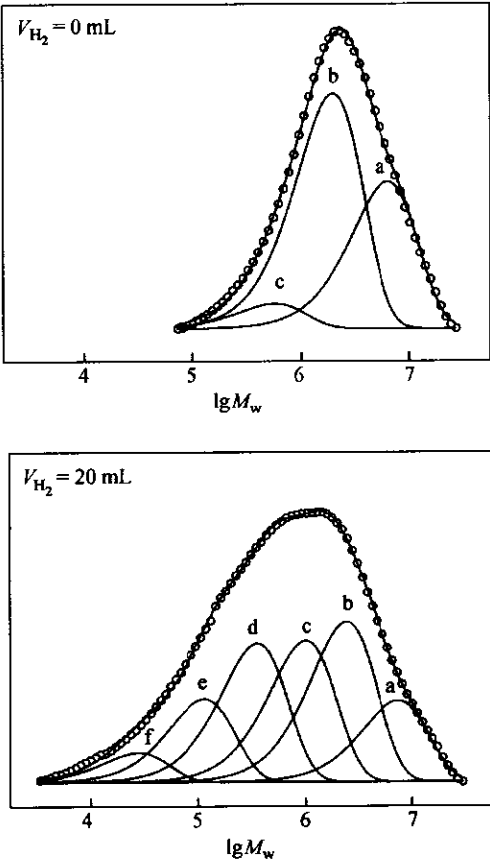


Fig. 9 GPC curves of iPS prepared with hydrogen
The polymerization is carried out in 100 mL schlenk bottle and 40 mL petroleum ether and 15 mL styrene are injected; Hydrogen is injected after the catalyst added in; Other polymerization conditions: temperature = 50℃; t = 30 min; Al/Ti molar ratio = 100; Si/Ti molar ratio = 5

随着氢气量的增加,产物中低分子量部分的分子量逐渐减小,并且出现新的低分子量的峰.当氢气量为 20 mL 时,产物的分子量急剧减小而且分子量分布指数增加到 12.8,新出现了两个更低分子量的峰,其低分子量部分(d、e、f)所占的分数接近 40%.可见,氢气在苯乙烯的配位聚合中也可同乙烯、丙烯聚合一样起到调节产物分子量与分子量分布的作用.从表 3 可以看出,氢气对各个活性中心的分子量调节幅度并不是很大(a、b、d),主要效应是使活性中心的种类数增加,分子量分布变宽.从等规度来看,随着氢气用量的增加,产物等规度先增加然后减小,这可能说明 c、d 是高等规的活性中心,而新增加的 e、f 是低等规的活性中心.

高效负载型 Ziegler-Natta 催化体系 (TiCl₄-MgCl₂/ Al (i-Bu)₃/DPDMS) 比较适合苯乙烯的聚合,催化效率可达到 7000 gPS/gTi·h 以上,超出现有文献报道的苯乙烯聚合的催化效率,产物的等规度可达 99% 以上.通过改变助催化剂的种类和配比、外给电子体的用量及添加少量氢气,iPS 的分子量分布可在 2.5 ~ 13 之间变化.对产物 GPC 曲线用多个 Schulz-Flory 最可几分布进行拟合分峰,其结果清楚地表明了产物内不同分子量部分在改变聚合条件时的变化情况,为有效控制产物的分子量及分子量分布提供了依据.

REFERENCES

- 1 Ziegler K. Belg patent, 543 259. 1955-07-19
- 2 Natta G. J Polym Sci, 1955, 16(1): 143 ~ 147
- 3 Xu Guangxue(许光学), Lu Zejian(卢泽俭). Polymer Bulletin(高分子通报), 1993, (1): 20 ~ 28
- 4 Fan Zhiqiang(范志强), Yang Ke(杨柯), Deng Haiying(邓海鹰), Jiang Xue(蒋学). Petrochemical Technology(石油化工), 2003, 32(4): 281 ~ 284
- 5 Kissin Y V, Rishina L A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2002, 40: 1353 ~ 1365
- 6 Kawamura T, Toshima N. Macromol Rapid Commun, 1994, 15: 479
- 7 Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34: 3329 ~ 3334
- 8 Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先), Yang Shilin(杨士林). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1991, 12: 1681 ~ 1685
- 9 Kissin Y V. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 227 ~ 237

SYNTHESIS OF ISOTACTIC POLYSTYRENE WITH MgCl_2 SUPPORTED TITANIUM CATALYST AND STUDIES ON ITS MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

WANG Guocheng, FAN Zhiqiang, XU Junting

(Institute of Polymer Science, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The highest catalytic efficiency of styrene polymerization reached 7.7×10^3 gPS/gTi·h by using MgCl_2 supported spherical Ziegler-Natta catalyst systems (TiCl_4 - MgCl_2 / AlR_3 /diphenyldimethoxy silane). ^{13}C -NMR analysis showed that the products were isotactic. The influences of polymerization conditions on molecular weight and molecular weight distribution (MWD) were studied by fitting the GPC curves of isotactic polystyrene (*i*PS) with the Schulz-Flory “most probable” distributions. When triethylaluminium was used as cocatalyst, the produced *i*PS may have more low molecular weight fractions. *i*PS with narrow distribution was produced with triisobutylaluminium as cocatalyst. When molecular hydrogen was added in the system, the catalytic efficiency was increased and the MWD of *i*PS was strongly broadened.

Key words Isotactic polystyrene, Molecular weight distribution