

用一稀土催化剂合成高分子量聚苯乙烯*

赵姜维 吴一弦** 王 静 朱 寒 武冠英 杨万泰

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘 要 由 $\text{Nd}(\text{oct})_3$ (Nd)、 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (Al) 和 $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ (BCL) 三组分组成稀土催化体系,催化苯乙烯(St) 在环己烷溶剂中进行配位聚合,考察 Al/Nd 摩尔比、 BCL/Nd 摩尔比、陈化温度、陈化时间、催化剂用量、聚合温度与时间等因素对苯乙烯聚合、催化活性以及聚苯乙烯产物(PS) 分子量与分子量分布的影响. 当 $\text{Al}/\text{Nd} = 8 \sim 12$ (摩尔比), $\text{BCL}/\text{Nd} = 5 \sim 25$ (摩尔比), $T_a = 40 \sim 50^\circ\text{C}$, $t_a = 6 \sim 20\text{ h}$, $T_p = 40 \sim 50^\circ\text{C}$ 时,可以得到高分子量聚苯乙烯,其中重均分子量可高达 7.6×10^5 . 聚合产物中不溶于丁酮的聚苯乙烯的熔点高达 268°C ,主要含有间规结构聚苯乙烯和少量等规结构聚苯乙烯. 偏光显微镜观察结果表明,可溶于丁酮的聚苯乙烯也是含有部分立构规整链段的聚合物.

关键词 稀土催化剂, 高分子量, 苯乙烯, 聚苯乙烯

聚苯乙烯的分子量是影响其性能的一个重要因素,通常重均分子量大于 4.0×10^5 的聚苯乙烯称为超高分子量聚苯乙烯(UHMWPS). UHMWPS 具有较高的机械性能和耐热性,同时保持着通用聚苯乙烯的优异的光学性能和易加工性能. 目前,大多数研究报道都是采用自由基聚合方法进行苯乙烯聚合,采用稀土催化配位聚合的研究报道较少. 沈之荃等^[1] 采用 $\text{Nd}(\text{naph})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ /第三组分(CCl_4 或 CHCl_3) 体系催化苯乙烯聚合,催化活性较低,聚合产物分子量低. 采用 $\text{EVA} \cdot \text{Nd}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{CCl}_4$ 催化体系进行苯乙烯聚合^[2], 所得产物为无规结构聚苯乙烯,重均分子量为 $0.6 \times 10^4 \sim 4.6 \times 10^4$. 在 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{NdCl}/\text{Me}_3\text{Al}$ 催化体系中分别加入烯丙基氯、烯丙基溴、烯丙基碘、苄基氯、环戊基氯、三苯甲基氯、正丁基溴和异丁基氯作为第三组分于邻二氯苯中催化苯乙烯聚合,均得到粘均分子量小于 1.5×10^4 的聚合产物^[3]. 近几年,采用 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2$ /六甲基磷酰胺(HMPA)^[4]、 $\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{Mg}(n\text{-Bu})_2 \cdot \text{AlEt}_3/\text{HMPA}$ ^[5]、杯芳炔铝/ $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2/\text{HMPA}$ ^[6] 和杯芳炔铝/ $\text{Mg}(n\text{-Bu})_2 \cdot \text{AlEt}_3/\text{HMPA}$ ^[7] 体系催化苯乙烯聚合,均可制备出 UHMWPS.

由于 HMPA 价格较昂贵,稳定价廉的卤代烃无疑仍是一种较好的选择. 我们曾报道使用 $\text{Nd}(\text{oct})_3/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ /三氯乙烷体系催化苯乙烯聚合,

可得到 M_w 达到 4.3×10^5 的聚苯乙烯^[8]. 在前期的相关研究中发现,使用氯代正丁烷作为第三组分组成的稀土催化体系,对于苯乙烯聚合也有一定的特点. 本文将研究以 $\text{Nd}(\text{oct})_3$ (Nd) 为主催化剂, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (Al) 为助催化剂,氯代正丁烷(BCL) 为第三组分组成三元催化体系用于苯乙烯定向聚合,探讨催化剂组分配比(Al/Nd 和 BCL/Nd)、催化剂制备条件(陈化温度、陈化时间和催化剂组分加入顺序)和聚合工艺条件(溶剂、催化剂用量和聚合温度及时间)对聚合反应以及产物微观结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

苯乙烯(St), 聚合级, 北京燕山石化公司产品, 经氢化钙回流后减压蒸馏备用; 稀土羧酸盐(Nd), 自制; 三异丁基铝(Al), 北京燕山石化公司产品, 直接使用; 氯代正丁烷, 分析纯, 北京化学试剂公司产品, 经氢化钙回流后蒸馏备用; 环己烷和抽余油, 北京燕山石化公司产品, 经氢化钙回流后, 用前蒸馏.

1.2 聚合反应

所用试剂瓶、催化剂配制瓶、聚合反应瓶均经抽真空、烘烤和充氮处理, 反复 3 次, 按一定的加料顺序加入一定量的 3 种催化剂组分, 并在设定

* 2006-01-20 收稿, 2006-03-03 修稿. 国家自然科学基金(基金号 20204001)、中国石油化工股份公司(项目号 X501018)、教育部优秀青年教师(项目号 2003355)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yxwu@263.net

温度下陈化一定时间,然后取一定量的催化剂溶液加入 St 的溶液在设定温度下聚合一定的时间后,用 1% ~ 2% NaOH 的乙醇/水溶液终止聚合反应.除去溶剂和未反应的单体后得到聚苯乙烯产物,并真空干燥至恒重.

1.3 聚合物表征

聚合物用甲苯配成溶液,经乌氏粘度计在 25℃ 下测定特性粘度,用 $[\eta] = 1.7 \times 10^{-5} M_{\eta}^{0.69}$ 计算聚合物的粘均分子量 (M_{η}).采用美国 Waters 公司 515-2410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定聚苯乙烯产物的数均分子量 (M_n) 及其分子量分布 (MWD, M_w/M_n),以四氢呋喃作为流动相流速为 1.0 mL/min,聚苯乙烯作为标准校正曲线,25℃ 下进行测定.聚合物经丁酮溶解分离,采用 Perkin Elmer Pyris 1 型差示扫描量热仪测量丁酮不溶物的熔点,丁酮可溶物采用北京泰克仪器厂 X-4 熔点仪测量软化点,并于丁酮溶液中成膜后,采用德国 Leitz 公司 SM-LUX-POL 型偏光显微镜下观察其结晶现象.

2 结果和讨论

2.1 溶剂对聚合的影响

在探索实验中,在分别确定不同聚合温度和保持其他反应条件不变的前提下,分别在 C₆ ~ C₈ 直链烷烃混合物和环己烷两种溶剂体系中进行苯乙烯聚合反应.两种溶剂对催化活性的影响如表 1 所示.可以看出,在聚合温度分别为 40℃、50℃ 和 70℃ 时,两种溶剂体系下催化活性相近,但在环己烷溶剂中所得聚合产物分子量比较大.这可能是由于聚合产物在环己烷中的溶解性好,有利于活性链端的不断增长,从而提高了聚苯乙烯的分子量,而 C₆ ~ C₈ 直链烷烃混合物不是聚苯乙烯的良溶剂,当大分子链增长到一定程度,部分聚苯

乙烯大分子链从溶液中析出,一定程度上影响大分子链的继续增长,从而得到聚合物的分子量相对较低.为此,以下所有苯乙烯聚合实验中都采用环己烷为溶剂.

2.2 Al 用量

Al 作为助催化剂,对配位聚合的活性中心的形成起着非常重要的作用.在其他条件确定的前提下,Al 用量(用 Al/Nd 摩尔比值表示)对催化剂活性的影响如图 1 所示.

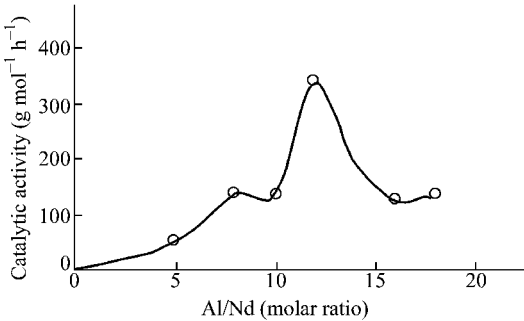


Fig. 1 Effect of Al/Nd molar ratio on catalytic activity
Conditions : $t_a = 20$ h, $[St] = 6.0$ mol/L, $t_p = 23$ h ;Others are shown in Table 1.

若在催化剂体系不加入 Al 组分,即仅由 (Nd + Cl) 两种组分组成,则该两组分催化剂不能使苯乙烯发生聚合反应.当 Al/Nd 摩尔比逐渐增加到 12 时,催化剂活性随之增大,说明组分 Al 作为助催化剂是必不可少的,其用量增加有利于形成更多活性中心.然而,当 Al/Nd 摩尔比继续增加时,催化剂效率转而下降,这可能是过多烷基铝的存在导致副反应加剧而影响苯乙烯聚合的缘故.

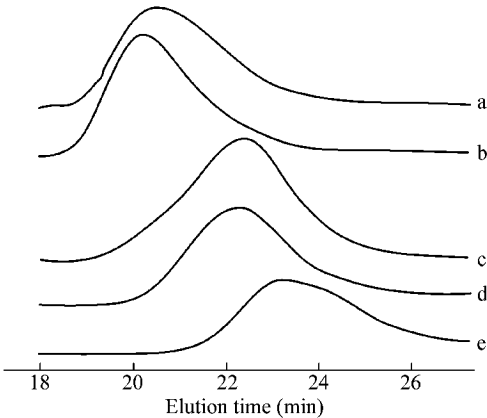


Fig. 2 GPC curves of polystyrene obtained at various Al/Nd molar ratios
a) Al/RE = 8 ; b) Al/RE = 10 ; c) Al/RE = 12 ; d) Al/RE = 16 ; E) Al/RE = 18

Table 1 Effect of solvent on styrene polymerization

Run no	T_p (°C)	Solvent	Catalytic activity ($g\ mol^{-1}\ h^{-1}$)	M_{η}
A1-1	40	C ₆ -C ₈	37	1900
A1-2		CHX	46	11600
A2-1	50	C ₆ -C ₈	25	3100
A2-2		CHX	40	10316
A3-1	70	C ₆ -C ₈	178	4400
A3-2		CHX	126	9100

Conditions : BCL/Nd = 20, Al/Nd = 17, $T_a = 50^{\circ}C$, $t_a = 2.5$ h, $[St] = 1.5$ mol/L, Nd/St = 1.5×10^{-3} , $t_p = 72.5$ h ; C₆-C₈ = straight chain paraffin with 6 to 8 carbon ; CHX = cyclohexane

Al 用量对聚合产物分子量与分子量分布的影响规律如图 2 所示,可以看出,在不同 Al/Nd 摩尔比值下得到聚苯乙烯的 GPC 谱图均为单峰分布,但峰形曲线有所差别.当 Al/Nd 摩尔比值从 8 增大到 10 时,聚合物的重均分子量(M_w)由 6.3×10^5 增加至 7.6×10^5 ,峰位分子量(M_p)由 6.9×10^5 增加至 9.2×10^5 ,分子量分布略有变窄.当 Al/Nd 摩尔比值从 10 增大到 12 时,聚合产物的 GPC 谱图反而明显向右移动,谱图峰形也明显变化,重均分子量(M_w)由 7.6×10^5 降低至 2.8×10^5 ,峰位分子量(M_p)由 9.2×10^5 降低至 1.8×10^5 .随着 Al 用量继续增加,聚合产物的 GPC 谱图峰形的半峰宽加大,峰位右侧的低分子量级分含量有所增加,分子量逐渐下降,分子量分布变宽,当 Al/Nd = 18 时,重均分子量降到了 9.2×10^3 ,这可能是由于过量的烷基铝还起到链转移剂的作用.

因此,为了获得较高的催化剂活性以及得到较高分子量和较窄分子量分布的聚苯乙烯产物,需要合适的 Al 用量.

2.3 BCL 用量

在确定其他条件不变的情况下,BCL 用量(用 BCL/Nd 摩尔比表示)对催化剂活性的影响如图 3 所示.从图中可以看出,当催化体系不加入 BCL 时,苯乙烯聚合反应也不能进行.随着 BCL 用量增加,催化剂活性提高,可见 BCL 作为第三组分对提高催化剂活性起着重要的促进作用.

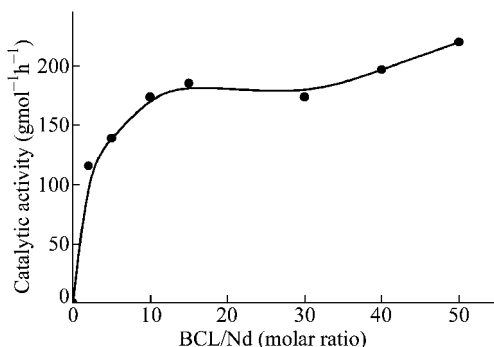


Fig. 3 Effect of BCL/Nd molar ratio on the catalytic activity

Conditions: $\text{Al/Nd} = 11$, $\text{Nd/St} = 0.6 \times 10^{-3}$, $t_p = 48 \text{ h}$;

Others are shown in Fig. 1.

BCL 用量对聚合产物分子量与分子量分布的影响如图 4 所示.可以看出,当 BCL/Nd 摩尔比值 ≤ 25 时,聚合产物的 GPC 谱图均为单峰分布,随着 BCL 用量增大,峰位右侧的低分子量级分含量

有所增加,导致重均分子量有所降低,分子量分布有所变宽.特别是当 BCL/Nd 摩尔比值在 5 ~ 25 范围内时,可以得到重均分子量为 $4.6 \times 10^5 \sim 6.4 \times 10^5$ 的超高分子量聚苯乙烯产物.然而,当 BCL/Nd = 40 时,聚合产物的 GPC 谱图出现了明显的双峰分布,且峰位向右移动,重均分子量降低至 2.7×10^5 ,分子量分布变宽,说明过多的 BCL 可能会促使活性中心发生链转移反应,导致低分子量峰的形成.实验过程中观察到,当 BCL/Nd 摩尔比值 ≤ 25 时,催化剂体系为浅蓝色均相溶液;当 BCL/Nd 摩尔比值大于 30 时,催化剂体系为黄绿色均相溶液,这可能是由于催化活性中心发生改变或形成新的活性中心的缘故,并可能导致生成双峰分布的聚合产物.

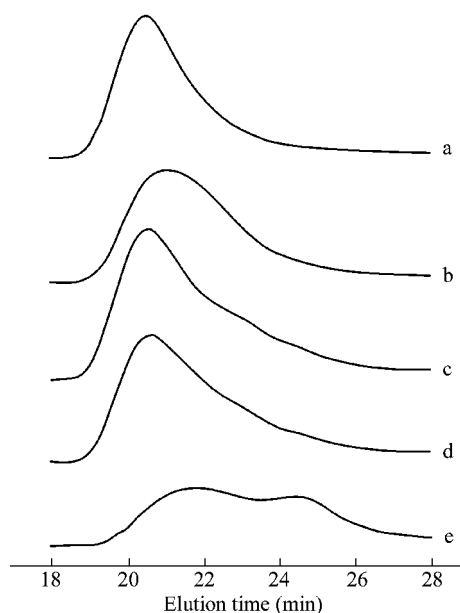


Fig. 4 GPC curves of polystyrene obtained at various BCL/Nd molar ratios

a) BCL/RE = 5; b) BCL/RE = 15; c) BCL/RE = 20; d)

BCL/RE = 25; e) BCL/RE = 40

因此,为了获得较高的催化剂活性以及得到较高分子量和较窄分子量分布的聚苯乙烯产物,需要合适的 BCL 用量.

2.4 陈化温度和陈化时间对聚合的影响

在确定催化剂组成及其用量的前提下,陈化温度和陈化时间也是配制催化剂及影响其催化活性的关键因素.在陈化温度分别为 40°C 、 50°C 、 60°C 和 70°C 时,当陈化时间从 6 h 延长到 69 h,单体转化率变化不大,催化剂效率基本在 $100 \text{ g PS}/(\text{mol Nd} \cdot \text{h})$ 左右(见图 5).

陈化温度和陈化时间对分子量及其分布的影响如表 2 和表 3 所示.对比试验结果表明,陈化温度高,得到聚合产物的分子量较低;陈化时间越长,聚合产物分子量降低.因此,要获得高分子量的聚合物,较低的陈化温度和较短的陈化时间较为适宜.

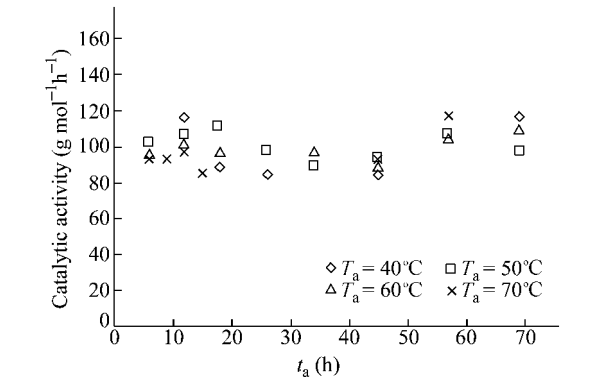


Fig. 5 Effect of ageing temperature and aging time on catalytic activity
Conditions :[St] = 3 mol/L, t_p = 49 h ; Others are shown in Table 1.

Table 2 Effect of ageing temperature on the molecular weight and its distribution of polystyrene

Run no	t_a (h)	T_a (°C)	M_w	M_p	MWD
B1-1	18	50	31600	30100	1.93
B1-2		70	7100	6500	1.92
B2-1	45	50	16200	12000	2.07
B2-2		70	4700	2500	2.30

Table 3 Effect of ageing time on the molecular weight of polystyrene and its distribution

Run no	T_a (°C)	t_a (h)	M_w	M_p	MWD
C1-1	50	6	148400	139500	2.85
C1-2		18	31600	30100	1.93
C1-3		45	16200	12000	2.07
C2-1	70	6	18300	17200	2.09
C2-2		18	7100	6500	1.92
C2-3		45	4700	2500	2.30

2.5 催化剂用量对聚合的影响

催化剂用量对催化剂效率和分子量影响如图 6 所示,当 Nd/St 摩尔比从 5×10^{-5} 增大到 1.5×10^{-4} ,催化剂效率迅速上升,随着催化剂用量继续增大,催化剂效率转而下降,从 351 g PS/(mol Nd·h)降到了 121 g PS/(mol Nd·h).随着催化剂用量增大,聚合产物分子量始终呈下降趋势,当 Nd/St = 1.5×10^{-4} 时,粘均分子量将近 2.6×10^5 ,而当 Nd/St = 1.5×10^{-3} ,粘均分子量已降到 9.0×10^4 .

因此,需要足够量的催化剂来启动聚合反应,但过多的催化剂存在,导致降低产物的分子量,且一部分催化剂得不到充分利用,催化剂效率反而降低.

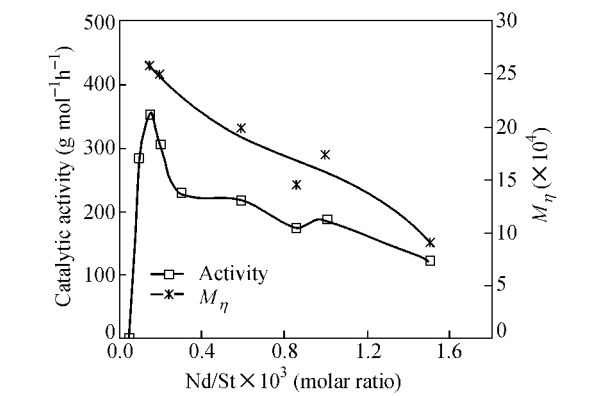


Fig. 6 Effect of Nd/St molar ratio on catalytic activity and molecular weight of polystyrene
Conditions :Al/Nd = 11, [St] = 6 mol/L, t_p = 51.5 h ;Others are shown in Table 1.

2.6 聚合温度和聚合时间对聚合的影响

聚合温度和聚合时间对苯乙烯聚合反应以及催化剂活性的影响如图 7 所示,从中可以看出,随着聚合温度升高,单体转化率提高,催化剂效率呈上升趋势.

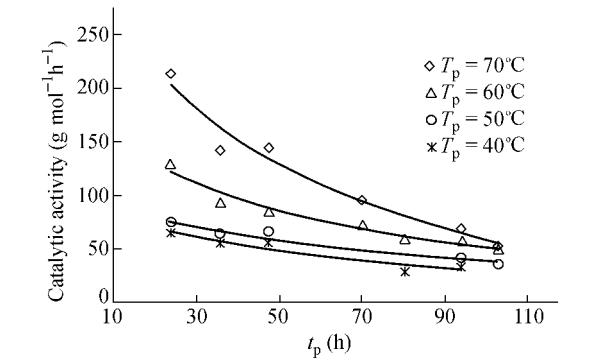


Fig. 7 Effect of polymerization temperature and polymerization time on catalytic activity
Conditions :[St] = 6 mol/L, Nd/St = 0.6×10^{-3} ;Others are shown in Table 1.

在其他反应条件确定的情况下,由 $\ln [M]_0/[M]$ 与聚合时间(t_p)的关系图(见图 8)可以得出,在不同聚合温度下, $\ln [M]_0/[M]$ 与 t_p 均呈线性关系并通过原点,说明了聚合速率对单体浓度呈现一级动力学关系.由线性关系的斜率可求出不同聚合温度下苯乙烯聚合反应的表现增长速率常数 k_p^A 值,聚合温度升高, k_p^A 值增大.根据 Arrhenius 公式 $\ln k_p = -E_a/RT$,以 $\ln k_p^A$ 对 $1/T$ 作图,由直线

斜率,求得聚合反应的活化能为 27.4 J/mol.

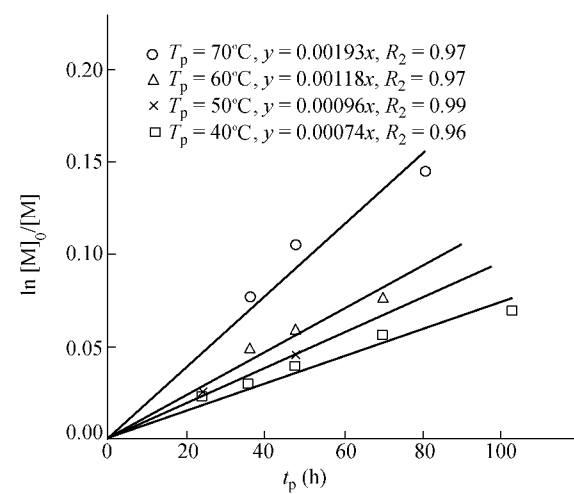


Fig. 8 First-order plots for St polymerization at different polymerization temperature

聚合温度对聚合产物分子量的影响如图 9 所示.从图中可以随着聚合温度增高,聚合产物粘均分子量呈下降趋势.这可能是由于聚合温度升高,催化活性中心数目增加,导致聚合物分子量降低.

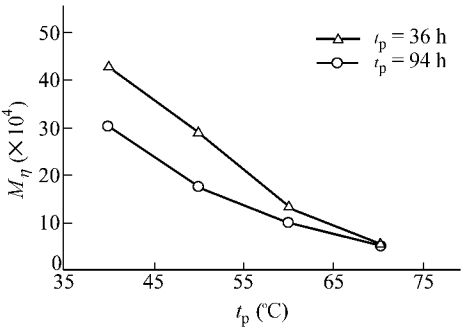


Fig. 9 Effect of polymerization temperature on the molecular weight of polystyrene

聚合时间对分子量的影响如图 10 所示.可以看出,当聚合时间在 48 h 以内,随着时间延长,聚合产物分子量增加,但是,当继续延长聚合时间至 90 h 以上,一方面大分子链活性链端可能失活而终止,另一方面,聚合体系中一部分未起作用的催化剂在聚合后期可能继续引发聚合,从而使聚合产物的平均分子量降低.

因此,要获得高分子量聚苯乙烯,需要在较低温度下进行聚合反应.聚合反应时间过长,对提高分子量不利.

2.7 聚苯乙烯产物的表征

聚苯乙烯产物经丁酮萃取后,可得到不溶于丁酮的聚苯乙烯和可溶于丁酮的聚苯乙烯.将不

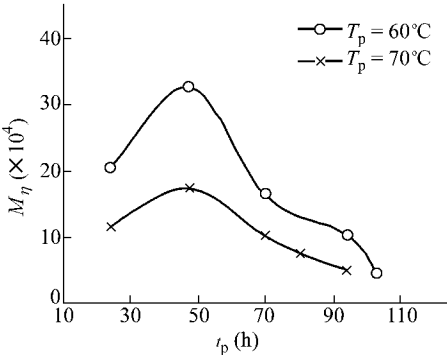


Fig. 10 Effect of polymerization time on the molecular weight of polystyrene

溶于丁酮的聚苯乙烯进行 DSC 测试,在 268℃ 左右出现强的结晶熔融吸热峰,熔融起始温度为 215℃,终止温度为 292℃,熔限较宽.文献报道^[9],间规聚苯乙烯熔点约为 270℃,等规聚苯乙烯熔点约为 240℃,从而可以推测该不溶于丁酮的聚苯乙烯主要含有间规结构聚苯乙烯和少量等规结构聚苯乙烯.

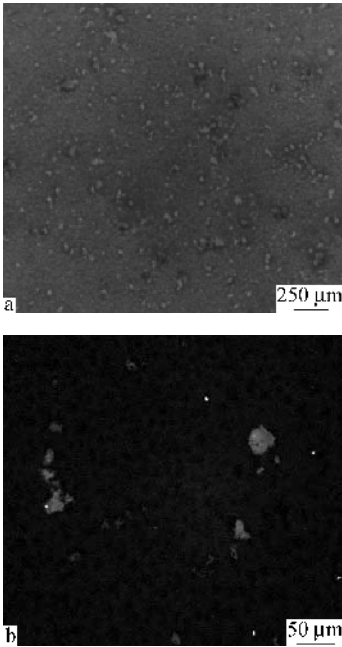


Fig. 11 The polarized optical micrograph of polystyrene soluble in 2-butanone

此外,我们发现,可溶于丁酮的聚苯乙烯的软化点范围为 89 ~ 126℃,明显高于普通的高分子量无规聚苯乙烯(对比测试,其软化点范围为 60 ~ 90℃).为此,我们进一步用偏光显微镜下观察可溶于丁酮的聚苯乙烯部分,偏光显微镜照片如图 11 所示.显然,可溶于丁酮的聚苯乙烯中也存在结晶成分,说明该聚苯乙烯大分子链中存在足

够长的具有立构规整性(间规或等规)的链段,使得可溶于丁酮的聚苯乙烯的软化点明显提高.

综上所述,催化剂中助催化剂 Al 和活化剂 BCL 以及催化剂制备条件是影响催化剂活性与聚合产物分子量与分子量分布的重要因素.在三元稀土催化剂(Nd-Al-BCL)作用下,可以制备出高分

子量聚苯乙烯,其中重均分子量可高达 7.6×10^5 . 聚合产物由不溶于丁酮和可溶于丁酮的两部分聚苯乙烯组成,其中不溶于丁酮的聚苯乙烯主要含有间规结构聚苯乙烯和少量等规结构聚苯乙烯.可溶于丁酮的聚苯乙烯中也存在部分立构规整聚合物链段.

REFERENCES

1 Yang M J,Cha C X,Shen Z Q. Polym J,1990,22(10) 319 ~ 923
2 Zhao J,Yang M J,Zheng Y,Shen Z Q. Makromol Chem,1991,192 309 ~ 315
3 Cui Liqiang(崔立强),Ba Xiaowei(巴晓薇),Song Chunlei(宋春雷),Teng Hongxiang(滕洪祥),Yin Laiqiang(应来强),Jin Yingtai(金鹰泰). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业),1998,21(6) 325 ~ 329
4 Yang Yuhui(杨宇辉),Jiang Liming(江黎明),Zhang Yifeng(张一烽). Journal of Shanghai Tiedao University(上海铁道大学学报),2000,21(8) : 44 ~ 47
5 Jiang L M,Shen Z Q,Yang Y H,Zhang Y F. Polym Int,2001,50 63 ~ 66
6 Nie Jian(聂建),Zhang Yifeng(张一烽),Jiang Liming(江黎明),Shen Zhiquan(沈之荃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(2) 203 ~ 207
7 Chen Y F,Zhang Y F,Shen Z Q. Chinese J Chem,2003,21 216 ~ 217
8 Wang J,Wu Y X,Xu X,Zhu H,Wu G Y. Polym Int,2005,54 1320 ~ 1325
9 Ishihara N,Seimiya T,Kuramoto M,Uoi M. Macromolecules,1986,19 2464 ~ 2465

SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYSTYRENE
WITH A RARE EARTH CATALYST

ZHAO Jiangwei, WU Yixian, WANG Jing, ZHU Han, WU Guanying, YANG Wantai
(Beijing University of Chemical Technology, State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing 100029)

Abstract The polymerization of styrene (St) with a modified rare earth catalyst system composed of neodymium tricarboxylate (Nd), triisobutyl aluminium (Al) and *n*-butyl chloride (BCL) was carried out in cyclohexane. The effects of preparation procedure of the catalyst system (the molar ratios of Al/Nd and of BCL/Nd, ageing temperature and ageing time) and reaction conditions (catalyst concentration, polymerization temperature and polymerization time) on St polymerization, catalytic activity, molecular weight and molecular weight distribution of the resultant polymers were investigated. The catalytic activity depended mainly on the molar ratios of Al/Nd and BCL/Nd, the catalyst concentration, the polymerization temperature and time. High molecular weight of polystyrene could be obtained with the catalyst with low Al/Nd and BCL/Nd ratios aged at relatively low temperature for relatively short time. The molecular weight of polymers increased with a decrease in polymerization temperature. The optimum conditions for obtaining high molecular weight polystyrene are as follows :Al/Nd = 8 ~ 12 (molar ratio), BCL/Nd = 5 ~ 25 (molar ratio), $T_a = 40 \sim 50^{\circ}\text{C}$, $t_a = 6 \sim 20 \text{ h}$, Nd/St = $1.5 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-4}$ (molar ratio), $T_p = 40 \sim 50^{\circ}\text{C}$. The molecular weight of the polymers reached high weight-average (M_w) values ($M_w = 7.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$) when Al/Nd = 10. The molecular weight decreased and molecular weight distribution became broad when excess Al or BCL existed in the catalyst system. The polymer obtained was extracted by 2-butanone and then separated into an insoluble fraction and a soluble fraction. The DSC characterization of the insoluble fraction shows that its melting point is around 268°C , which indicating that the insoluble fraction mainly contains syndiotactic polystyrene. It is shown from polarized optical micrograph that the soluble fraction also contains some segments with high stereo-regularity.

Key words Rare earth catalyst, High molecular weight, Styrene