

含稀土钛系催化剂的乙烯/苯乙烯共聚合研究*

卢泽俭 陆耘 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

本文用含稀土化合物的钛系催化剂(代号SN-1)于乙烯与苯乙烯的共聚合反应进行了研究。讨论了单体比例、催化剂浓度、Al/Ti的摩尔比和反应温度对共聚合的影响。制备出苯乙烯链节含量从4—85mol%变化的共聚产物。通过对共聚产物进行溶剂萃取与分离,并用DTA、TGA、TEM和X-射线衍射进行表征,推断它是含有(PE)_n-(PS)_m长序列结构的共聚物。对共聚产物的某些机械性质进行了测定

关键词 齐格勒-纳塔型催化剂、稀土催化剂、配位聚合、乙烯-苯乙烯共聚物

乙烯与苯乙烯配位共聚合是人们感兴趣的课题。例如 Schimmel^[1]等用 γ -TiCl₃/AlEt₃ 催化剂体系制备苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯的 ABA 型(A 嵌段为等规聚苯乙烯, B 嵌段为乙/丙无规共聚体)热塑弹性体,并预言通过共聚将可能获得一种新型高分子材料。然而乙烯和苯乙烯是配位聚合时活性相差很大的两种单体^[2],通常两者难以进行共聚合作用。文献中乙烯与苯乙烯配位共聚不仅催化效率低,而且所得产物的苯乙烯链节含量一般不超过 10mol%^[2-4]。Баулин 等^[5]用 TiCl₄/MgO/AlR₃ 载体催化剂,催化效率有较大提高,并发现 AlR₃ 中的一 R 基团对共聚产物结构及苯乙烯链节含量都有影响。但是如何提高苯乙烯配位时的聚合活性,进而提高共聚产物中苯乙烯链节含量这一关键问题,仍未得到解决。本文研究用含少量 NdCl₃ 的钛系高效催化剂(SN-1 催化剂)于乙烯与苯乙烯共聚合反应,催化效率及产物中苯乙烯链节含量两者同时都得到很大提高。共聚产物具有一些特殊的机械性能。

实 验 部 分

SN-1 催化剂 以无水氯化镁为载体,与主催化剂 TiCl₄ 及少量 NdCl₃ 共研磨一定时间,再用三乙基铝为助催化剂配制而成。

聚合 共聚合反应在装有搅拌器、温度计、加料孔和气体导入管的密闭三口瓶中进行。聚合时苯乙烯单体一次加入反应瓶中,待达到聚合温度时,加入催化剂,随即连续通

* 本文内容为 1984 年中日双边高分子合成与材料科学讨论会的邀请报告(北京); 1986 年 1 月 20 日收到。

入计量的乙烯单体进行共聚反应。通过控制阀调节乙烯的通入速度,一般在 1.5 小时内加完(总反应 2 小时)。全部反应在接近常压下进行。

共聚产物的溶剂萃取分离 萃取是在一个自制的、带有夹套的、似索氏抽提器中进行,萃取时的温度由循环恒温水通过抽提器夹套控制。以甲醇作沉淀剂检验萃取液不再出现混浊现象作为萃取终点。共聚产物顺序用丁酮(80℃)、氯仿(25℃)、沸氯仿、三甲苯(95℃)萃取。前一种溶剂萃取后的不溶部分产物进行下一种溶剂萃取,最后的不溶物称作萃取剩余物。对比样品(均聚物和共混物)在完全相同的条件下进行。

共聚物组分含量用元素分析方法进行。由下式计算苯乙烯含量:

$$st\%(\text{wt}) = (c\% - c_E\%)/(c_{s1}\% - c_E\%)$$

$c\%$ 为共聚物中碳的百分重量实测值, $c_E\%$ 和 $c_{s1}\%$ 分别为乙烯、苯乙烯中碳的理论百分重量值。

DTA 用上海天平仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪测定。升温速率 10℃/分。测定气氛为空气。

TBA 用长春第二材料试验机厂生产 NB-1 型动态力学扭摆分析仪测定。升温速率 2℃/分。

TEM 用 JEM-100 CXII 透射电镜观察及照像

热-机械曲线 用中山大学机械厂生产热机械分析仪测定。用零点恒压法,升温速率 2℃/分。

X-射线衍射分析 由广东省分析测试研究所代测。

结果与讨论

1. 共聚反应的影响因素

(1) 单体比例的影响 表 1 为不同乙烯、苯乙烯单体比例所得共聚结果。从表可见,随单体比例中苯乙烯含量增加,催化效率降低。在实验条件范围内催化效率大部分在 1000 倍以上。共聚产物中苯乙烯链节含量则随单体比例中苯乙烯含量增大而提高。制备出了苯乙烯链节含量从 4—85mol% 变化的共聚产物。

SN-1 催化剂含有少量 NdCl_3 , 可能是由于 Nd 的推电子作用 (Nd^{3+} 的电负性比 Ti^{3+} 小), 使活性中心 Ti^{3+} 的电子密度增大, 有利于单体的配位及插入移位的链增长反应, 于是提高了催化剂的催化活性。另外, 稀土 Nd 原子具有 f 电子结构。 f 电子能与苯乙烯分子上 π 电子重叠, 使苯乙烯单体预先配位并起活化作用, 这也可能是提高共聚时苯

表 1 乙烯/苯乙烯单体比例对共聚影响

乙烯/苯乙烯 (mol/mol)	催化效率 (克产物/克钛)	共聚产物中苯乙烯 链节含量 (mol%)	乙烯/苯乙烯 (mol/mol)	催化效率 (克产物/克钛)	共聚产物中苯乙烯 链节含量 (mol%)
25/75	860	85	67/33	1380	26
33/67	1270	57	80/20	1510	13
50/50	1270	40	90/10	1700	4

条件: 催化剂浓度=2.0mM, 反应温度=50℃, 反应时间=2小时, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 5\text{mol}$, 溶剂: 汽油-苯混合物。

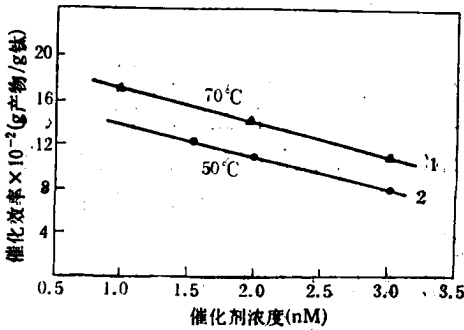


图1 催化剂浓度与催化效率关系
 条件: 乙烯/苯乙烯 = 1:1 (mol/mol);
 Al/Ti = 5mol, 反应时间: 2小时.

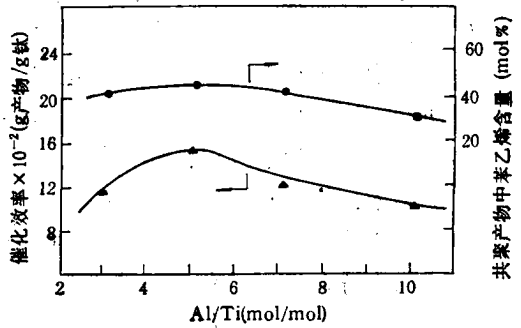


图2 Al/Ti 摩尔比与催化效率和产物中苯乙烯含量关系
 条件: 催化剂浓度 = 2.0mM, 其余同图1.

乙烯活性的原因。

(2) 催化剂浓度的影响 催化剂浓度减少时,催化效率增加,两组不同温度下所得结果一致,如图1。催化剂浓度增大,反应体系的淤浆稠度增大,单体的扩散、传质作用受阻,催化效率降低。

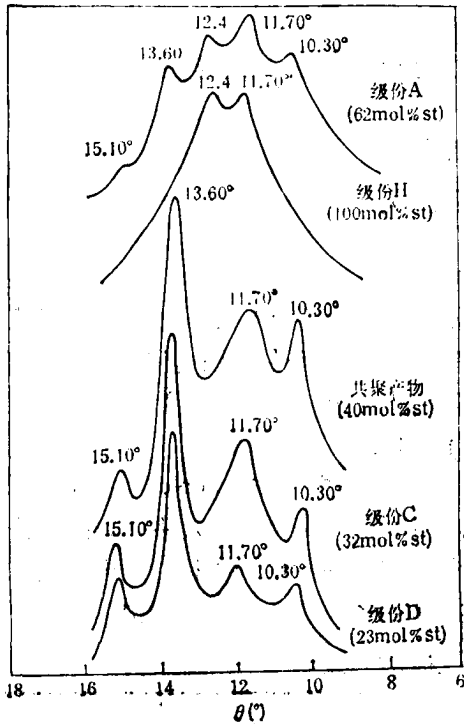


图3 共聚产物及其各萃取级分的 X-射线衍射谱
 (参看表2)

(3) Al/Ti 摩尔比的影响 三乙基铝浓度与催化剂钛的摩尔比对催化效率及产物中苯乙烯链节含量的影响如图2所示。随 Al/Ti 增加,催化效率出现峰状变化,峰值在 Al/Ti = 5 的位置。共聚产物中苯乙烯链节含量随 Al/Ti 增大也略呈峰状变化关系。这是苯乙烯单体的聚合活性随 Al/Ti 变化呈峰状变化引起的^[6]。

(4) 反应温度的影响 催化效率随反应温度升高的变化呈峰状关系,在55—65°C之间催化效率最高。共聚产物中苯乙烯链节含量则随反应温度而近似直线上升。苯乙烯单体的空间位阻较乙烯大得多,其反应活化能也高。温度升高有利于苯乙烯单体的转化,因而苯乙烯进入聚合物链的量随之增加。

2. 共聚产物的结构与性能

(1) 共聚产物的萃取分离 用80°C丁酮、25°C 氯仿、沸氯仿和95°C 二甲苯对共聚产物进行顺序萃取分离为 H、A、B、C 和 D 五个组分,并以聚乙烯 (PE)、等规聚苯乙烯 (i-PS) 和两者共混物进行对比,结果列于表2中。

表 2 溶剂萃取分离结果

样品*	H	A	B	C	D	总计 (wt%)
	80°C 丁酮可溶物 (wt%)	25°C 氯仿可溶物 (wt%)	沸氯仿可溶物 (wt%)	95°C 二甲苯 可溶物 (wt%)	萃取剩余物 (wt%)	
共聚产物 (40)**	10.5 (100)	13.4 (62)	5.6 (57)	58.6 (32)	11.6 (23)	99.7
i-PS	9.5	89.4	0	0	0	98.9
PE	0	0.3	0.7	1.0	96.7	98.7
i-PS/PE 共 混物 (31.4)	5.7	57.3	0.8	0	35.9	99.7

* 所有样品,用 SN-1 催化剂制备。 ** 括号中数字为该级分的苯乙烯含量 (mol%)。

从表 2 可见, i-PS 经 80°C 丁酮和 25°C 氯仿萃取后,全部溶完。 PE 不溶于丁酮,在 25°C 氯仿、沸氯仿和 45°C 二甲苯溶解很少,不超过 1%。 i-PS/PE 共混物的萃取结果与 i-PS 和 PE 相对应,共聚产物的溶解性能则与均聚物、共混物有明显区别,在 C 级分中占的比例最高,达 58.6%。

比较表中共聚产物与对比样品的萃取结果以及共聚产物各萃取级分的苯乙烯含量(括号中数字所示),认为共聚产物的 H 级分为聚苯乙烯; A 组分含有聚苯乙烯和共聚物; B 和 C 级分为共聚物,占共聚产物总量的 64.2%; D 级分含有共聚物和聚乙烯。由此可见,用 SN-1 型催化剂制备的共聚产物主要为共聚物,含有少量的均聚聚苯乙烯和聚乙烯。

(2) 共聚产物的表征 图 3 为共聚产物和各萃取级分的 X-射线衍射谱。图中 θ 角等于 15.10° 和 13.60° 为聚乙烯晶相衍射, 12.40°、11.70° 和 10.30° 为等规聚苯乙烯晶相衍射。从图可见, H 级分(丁酮可溶部分)只有很小的与 i-PS 对应的衍射,基本上为漫射

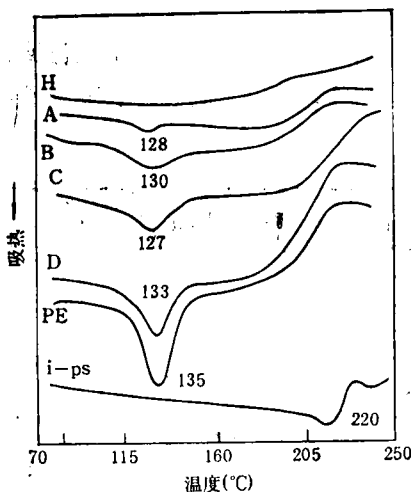


图 4 共聚产物各萃取级分的 DTA 谱
(参看表 2)

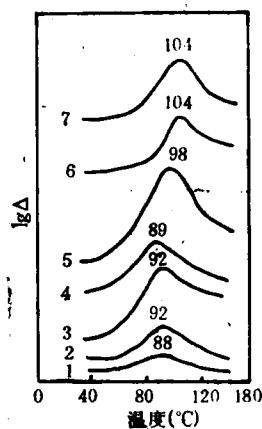


图 5 TBA 法测定的共聚产物玻璃化转变温度 T_g
(参看表 1)

产物中苯乙烯含量 (mol%): 1—13; 2—26; 3—40;
4—57; 5—85; 6—i-PS/PE 共混物 (31.4 i-PS);
7—等规聚苯乙烯 (i-PS)。

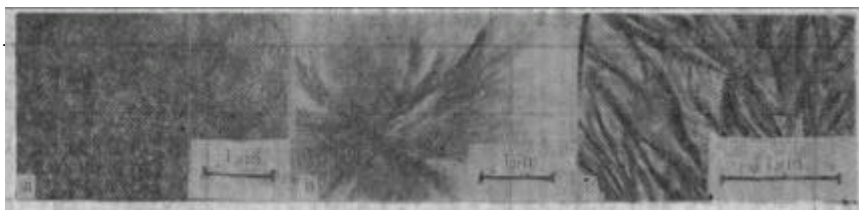


图6 透射电镜照片

a—聚乙烯; b—等规聚苯乙烯; c—乙烯-苯乙烯共聚物。

峰,故可认为它主要为无规聚苯乙烯。共聚产物及其萃取分离的A、C、D级分均出现与PE和*i*-PS相对应的衍射峰。两种峰强比与该级分中乙烯和苯乙烯两组分比相对应(见表2)。这表明共聚物中乙烯链段和苯乙烯链段是一种长序列,各自形成晶相,产生相分离。

图4的DTA谱中,A、B、C、D级分均出现与聚乙烯相对应的熔融吸热峰,峰高和峰面积从A到D增加,与该组分乙烯链节含量相对应。H级分没有与聚乙烯相对应的吸热峰出现,它是聚苯乙烯。这些与X-射线表征一致。

图5为苯乙烯链节含量不同的共聚产物TBA谱。图中数字表明共聚产物的玻璃化转变温度 T_g (88—92°C)均较对比样品*i*-PS和*i*-PS/PE共混物的 T_g (104°C)为低。这也反映出共聚物的特征之一。

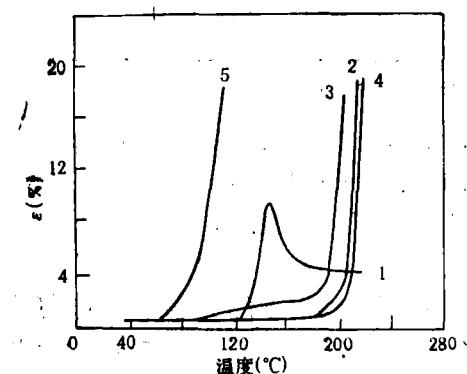


图7 热机械曲线

1—超高分子量PE; 2—共聚产物(表3中1#);
3—共聚产物(表3中2#); 4—等规聚苯乙烯;
5—无规聚苯乙烯。

图6的透射电镜(TEM)照片显示出共聚产物与*i*-PS和PE(三者均用SN-1催化剂制备)完全不同的结晶形态。

(3) 共聚产物的性能 共聚产物具有某些特殊的机械性质。比较表3所列数据,共聚产物的抗张强度与高密度聚乙烯(HDPE)、接枝型ABS相近。断裂伸长随苯乙烯含

表3 共聚产物的物理机械性质

样品	共聚产物中苯乙烯含量(wt%)	抗张强度(kg/cm ²)	断裂伸长(%)	缺口冲击强度(kg·cm/cm ²)	布氏硬度(kg/mm ²)
共聚产物					
1#	85.6	201	—	4.0	13.9
2#	67.1	212	67	23.5	8.5
3#	39.2	220	380	104	5.9
UMWPE*	0	175	—	160	5.0
HDPE	0	224	380	27	5.35
ABS(接枝型)	—	225	160	40—50	—
<i>i</i> -PS	—	329.7	0.9—3	1.5	11

* UMWPE、HDPE、ABS 数据来自上海合成树脂研究所编《塑料工业》石油化学工业出版社1978

量下降而上升。当苯乙烯含量很高(85.6wt%)时,近似 i-PS 一样不可拉伸。但当苯乙烯含量较低(39.2%)时,则与 HDPE 相当,为 380%。共聚产物的缺口冲击强度也随其组分含量不同而异。苯乙烯组分高达 85.6% 的样品也比 i-PS 的高。苯乙烯组分为 39.2% 时的抗冲性能虽比 UMWPE 低,但比 HDPE 和 pABS 优越得多。布氏硬度比 UMWPE 和 HDPE 高,且随苯乙烯含量增加而增大。综合表 3 所示数据,共聚产物^{3*}具有较好的综合性能。

图 7 的热-机械曲线表明,共聚产物的温度-形变性质随苯乙烯组分含量增加而向 i-PS 方向变化。

参 考 文 献

- [1] Schimmel, C. und Gehrke, K., *Plaste und Kautschuk*, 1980, 27(1), 6.
- [2] Bledjki, A. Müller, B. und Ulbricht, J., *Plaste und Kautschuk*, 1978, 20(8), 593.
- [3] 小林尚吾, 渡边治昭, 西岡篤夫, *高分子化学*, 1966, 23, 103.
- [4] 柳沢一生, 芦刈信幸, 金光敬幸, 西岡篤夫, *高分子化学*, 1964, 21, 319.
- [5] Баулин, А. А. Сидорова, и. п. Гольденберг, А. Л., *Пластические Массы*, 1982, 10, 22.
- [6] Lin Shangan, Zhou Xinhua, Lu Zejian, Zhou Zhenhe, Lu Yun, *China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers*, ii 1-4, Beijing, Preprints, 1984.

STUDIES ON COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE-STYRENE WITH TITANIUM CATALYST COMPRISING RARE EARTH COMPOUND

LU Zejian LU Yun and LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

A MgCl₂-supported TiCl₄ catalyst comprising NdCl₃ (called SN-1 catalyst) gives good yield which containing 4—85 mol% styrene-unit content in the products for the copolymerization of ethylene and styrene. The products have been fractionated by successive solvent extraction with suitable solvents and have been characterized by X-ray diffraction, DTA, TGA and TEM. The results show that the principal parts of copolymerization products are copolymers consisted of long sequences of ethylene-unit. Special mechanical properties of the products were observed. The influences of monomer ratio, concentration of catalyst, molar ratio of Al/Ti and reaction temperature on copolymerization of ethylenestyrene have been investigated as well.

Key words Ziegler-Natta type catalyst, Rare earth catalyst, Coordination copolymerization, Ethylene-styrene copolymer