

苯乙烯 Ziegler-Natta 聚合扩散控制动力学研究*

杨士林 范志强 封麟先

(浙江大学化学系,杭州)

摘 要

本文研究苯乙烯在 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化下于甲苯、正庚烷或甲苯-正庚烷混合物介质中的聚合动力学。提出了一个含催化剂球形聚合物颗粒中发生单体扩散控制聚合的模型,导出的式子统一解释了不同介质中扩散阻力造成的不同程度的速率衰减,定量说明了在聚苯乙烯良溶剂中聚合时扩散阻力小于在不良溶剂中时。

关键词 苯乙烯,齐格勒-纳塔催化剂、聚合扩散效应、动力学分析

非均相 Ziegler-Natta 聚合中单体扩散因素有时能显著影响表观聚合动力学并使产物分子量分布变宽^[1-3],是聚烯烃工业生产中必须解决的问题。许多作者提出了各种扩散控制动力学模型^[4-7]以解释动力学及分子量分布增宽,但多数未用实验数据加以验证。对体系中聚合物状态与扩散影响间的关系则研究较少。

本文提出了一个扩散控制聚合的模型,并用苯乙烯以 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化,在不同配比的甲苯-正庚烷混合介质中聚合的动力学数据加以验证,以确定聚合物物理状态与扩散影响间的关系。

实 验 部 分

1. 聚合速率测定

催化剂为络合 II 型 TiCl_3 (北京化工研究院), Stauffer AA 型 TiCl_3 (ICI 公司提供)。三乙基铝为助催化剂。苯乙烯、甲苯、正庚烷及 1-辛烯都在 CaH_2 上回流后蒸出, CaH_2 干燥、高纯氮保护下保存。

用玻璃膨胀计测定聚合速率。按溶剂、单体、烷基铝及 TiCl_3 的顺序加料后,在磁力搅拌下聚合(恒温在 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$),根据毛细管内液面高度变化计算聚合速率。

2. 密度、比表面测定

苯乙烯及 TiCl_3 的密度用比重瓶测定。聚苯乙烯平均密度为 $1.18\text{g}/\text{cm}^3$, 络合型 TiCl_3 和 Stauffer AA TiCl_3 的真密度分别为 2.2 和 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

TiCl_3 比表面用容量吸附装置测定。

* 1987年4月4日收到。国家自然科学基金资助项目。

结果与讨论

1. 不同介质中的动力学曲线

以高活性的络合型 $TiCl_3$ 为主催化剂时, 在不同介质中的聚合速率曲线如图 1 所示。

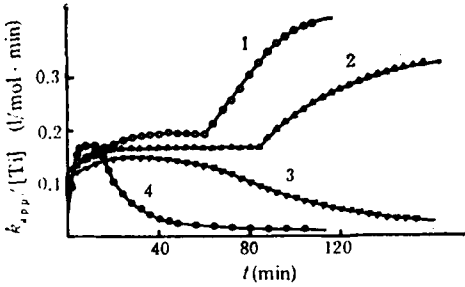


图 1 聚合速率曲线(30°C)

$TiCl_3$ 络合 II 型- $AlEt_3$

$[St]_0 = 2 \text{ mol/l}$; $[Ti] = 16-21$, $[Al] = 60 \text{ m mol/l}$; 甲苯%+正庚烷%: (1) 100+0; (2) 66+34; (3) 40+60; (4) 0+100.

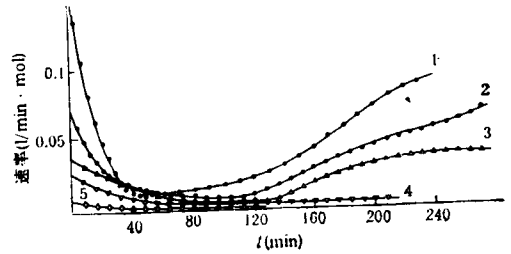


图 2 聚合速率曲线(30°C)

络合 II 型 $TiCl_3$ (非活性)- $AlEt_3$

$[St]_0 = 2 \text{ mol/l}$; $[Ti] = 21$, $[Al] = 60 \text{ m mol/l}$; (甲苯%+正庚烷%): (1) 94+6; (2) 55+45; (3) 44+56; (4) 26+74; (5) 0+100.

从图 1 曲线 2-4 可见; 随介质中正庚烷含量增大, 也即介质对聚苯乙烯溶解性变差, 速率曲线由增长型渐变为衰减型, 而最高速率则变化不大。这种变化不能用化学因素来解释, 因为甲苯和正庚烷对催化剂都是惰性的。从物理因素方面可作出定性解释: 聚苯乙烯的状态越接近固态(结晶态), 单体在其中扩散的阻力越大, 因而聚合物包在 $TiCl_3$ 微晶外造成的单体扩散障碍也越大, 使聚合处于扩散控制状态, 且随着聚合物的增多, 这种扩散阻力不断增大, 从而使聚合速率不断下降。

以非活性的络合型 $TiCl_3$ 为催化剂时, 聚合初期速率也逐步衰减(图 2)。下面根据扩散控制模型分析上述速率衰减现象。

2. 扩散阻力造成速率衰减的模型

实验中观察到, 随聚合进行, 包含 $TiCl_3$ 微晶的聚苯乙烯颗粒逐渐增大, 颗粒都接近球形。因此, 我们参考文献[8]关于球形多孔催化剂中小分子反应扩散控制的模型, 提出一个球形催化剂-聚合物粒子模型(图 3)。

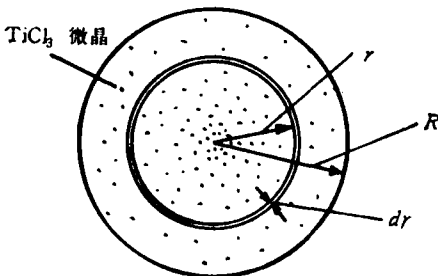


图 3 球形催化剂-聚合物粒子模型(通过球心的剖面图)

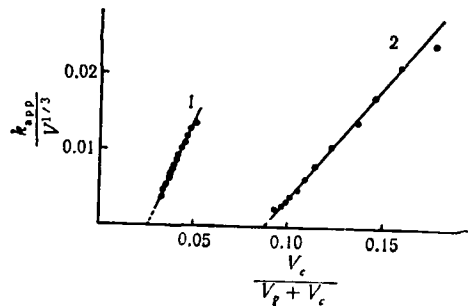


图 4 速率与粒子中 $TiCl_3$ 体积分数的关系(条件同图 1, 1、2 分别对应图 1-3、4)

除扩散控制假设及小分子反应模型的一些假设^[8]外, 再作如下假设: (1) 增长反应对单体为一级(非扩散控制时速率对单体为一级关系^[9]); (2) 体系中所有粒子一样大; (3) 活性中心瞬时形成, 聚合中其总数不变(非扩散控制时速率曲线呈恒速型(图 1)). 参照文献^[8], 有

$$d^2\gamma/dr^2 = k'_v\gamma/D_{\text{eff}}(r) \quad (1)$$

$\gamma = c \cdot r$; c 为半径 r 处的单体浓度; $D_{\text{eff}}(r)$ 为单体在球壳层内的有效扩散系数; k'_v 为本征聚合速率常数 (s^{-1}) 如聚合开始时 TiCl_3 颗粒单位体积中活性中心数为 N_0^* (mol/cm^3) 则初始的速率常数为:

$$(k'_v)_0 = k_p \cdot N_0^* \quad (2)$$

聚合一定时间后, 半径 r 处球壳层内聚合物体积为 dV_p , TiCl_3 体积为 dV_c , 则壳层内活性中心浓度下降为:

$$N^*(r) = N_0^* \cdot dV_c / (dV_p + dV_c) \quad (3)$$

而 $k'_v(r) = (k'_v)_0 \cdot dV_c / (dV_p + dV_c)$ (4)

令无聚合物时的扩散系数为 D_{cat} , 且假设:

$$D_{\text{eff}}(r) = D_{\text{cat}} \cdot dV_c / (dV_p + dV_c) \quad (5)$$

将(4)、(5)二式代入(1)式得:

$$d^2\gamma/dr^2 = (k'_v)_0 \cdot \gamma / D_{\text{cat}} \quad (6)$$

聚合前 TiCl_3 粒子半径为 R , 则 Thiele 模数为 $\phi_s = R\sqrt{(k'_v)_0/D_{\text{cat}}}$, 故代入(6)式得

$$c/c_s = [\sinh(\phi_s r/R)] / (r/R) \cdot \sinh(R\phi_s/R) \quad (7)$$

c_s 为介质中的单体浓度, 此式与小分子反应模型的式子类似^[8]. 考虑到扩散控制时 $\phi_s \gg 1$ ^[10], 则一个粒子内的聚合速率为:

$$\text{rate} = 4\pi R' \phi'_s D_{\text{eff}}(R') c_s \quad (8)$$

($\phi'_s = R' \phi_s / R$) 如体系单位体积中有 N_p 个粒子, 则总的表观聚合速率为:

$$R_{\text{app}} = 4\pi N_p R' \phi'_s D_{\text{eff}}(R') c_s \quad (9)$$

式中 R' 随聚合的进行不断增大, 故 $R_{\text{app}}/c_s = k_{\text{app}}$ (表观有效速率常数) 随时间的衰减必是由 $D_{\text{eff}}(R')$ 的下降引起, 根据(5)式可得整个粒子的平均扩散系数为:

$$\bar{D}_{\text{eff}}(r) = D_{\text{cat}} \cdot V_c / (V_p + V_c) \quad (10)$$

由于粒子外层的聚合物含量高于内层(由于浓度梯度), 故 $D_{\text{eff}}(R') < \bar{D}_{\text{eff}}(r)$, 且 R' 越大, $D_{\text{eff}}(R')$ 越小; 此外 $R' = R$ 时 $D_{\text{eff}}(R') = D_{\text{cat}}$, 据此假设:

$$D_{\text{eff}}(R') = [RD_{\text{cat}}/R'(D_{\text{cat}} - B)] \cdot [D_{\text{cat}}(V_c/(V_p + V_c)) - B] \quad (11)$$

其中 B 为 $D_{\text{eff}}(R')$ 降为零时的 $\bar{D}_{\text{eff}}(r)$ 值. B 越大, 表明粒子内 TiCl_3 分布越不均匀. (11)式代入(9)式:

$$k_{\text{app}} = 4\pi N_p \phi'_s R' [D_{\text{cat}} / (D_{\text{cat}} - B)] [D_{\text{cat}}(V_c / (V_p + V_c)) - B] \quad (12)$$

将 $R' = (3/4\pi N_p)^{1/3} (V_c + V_p)^{1/3}$ (半径换算成体积) 代入(12)式, 得扩散阻力随聚合物增多而增大造成速率衰减的数学模型为:

$$[k_{\text{app}} / (V_p + V_c)^{1/3}] = s \cdot [(V_c / (V_p + V_c)) - (V_c / (V_p + V_c))_{\infty}] \quad (13)$$

$(V_c / (V_p + V_c))_{\infty} = (B/D_{\text{cat}})$ 此式表明, 随聚合物在粒子中相对含量的增大, 速率将下

速降,率为零时 $V_c/(V_p + V_c)$ 值趋于 $(V_c/(V_p + V_c))_\infty$. s 与 $N_p^{1/3}$ 成正比,因而粒子数愈多则速率随 $V_c/(V_p + V_c)$ 的减小而下降得越快.

3. 对扩散控制阶段的动力学分析

(1) 介质的影响 根据(13)式对图1-、3、4和图2的衰减期动力学数据处理后得图4、

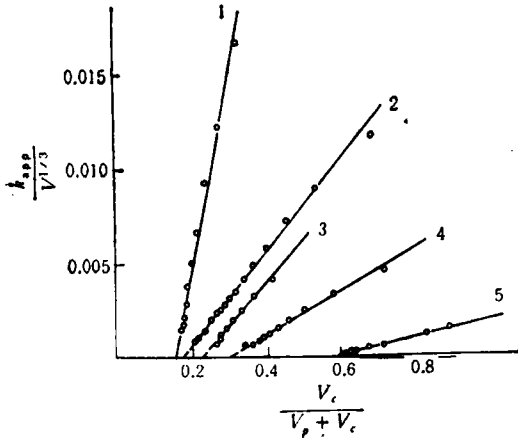


图5 速率与粒子中 $TiCl_3$ 体积分数的关系
(条件同图2)

5, (V_c, V_p 根据催化剂用量、密度和聚合物产量、密度计算)可见线性关系良好. 这些直线反映了如下的规律: (i) $(V_c/(V_p + V_c))_\infty$ 随介质中正庚烷的增多而增大, 即不良溶剂中颗粒内活性中心的分布较不均匀, 单体扩散阻力较大; (ii) 随正庚烷含量增高, 斜率 s 值显著减小. 这可能是由于在良溶剂中聚合时, 粒子较细 (N_p 较大), 而在不良溶剂中则颗粒较大. 这些结果表明, 前述模型基本能解释衰减期动力学规律. 但对于良溶剂中的聚合, 实际的颗粒中除有 $TiCl_3$ 、聚合物外, 还含有相当多的溶剂. 尽管如此, 上述假定颗粒中不含溶剂的理想模型仍能解释实验结果.

(2) $TiCl_3$ 结构的影响 如表1所示, 非活性的 $TiCl_3$ 由于长期放置, 其颗粒变大, 孔隙减少, 因而单体在其中的扩散阻力增大, 聚合速率比活性 $TiCl_3$ 低得多. $TiCl_3$ 结构变化与 $(V_c/(V_p + V_c))_\infty$ 值变化间的对应说明, $(V_c/(V_p + V_c))_\infty$ 值的大小可作为反映扩散控制程度深浅的一个指标. (3) 预聚合的影响 在苯乙烯聚合前, 先加1-辛烯进行预聚合能显著提高聚合速率(图6), 而相应地使 s 值大大提高, $(V_c/V_p + V_c)_\infty$ 明显减小. 这可解释为, 1-辛烯预聚时 $TiCl_3$ 颗粒发生显著的破碎, 其比表面大大增加^[9]从而使聚合速率提高. 同时颗粒变细也使 s 值增大, 扩散阻力则减小.

综上所述, 本文提出的简单模型较满意地解释了各种条件下苯乙烯聚合的速率衰减

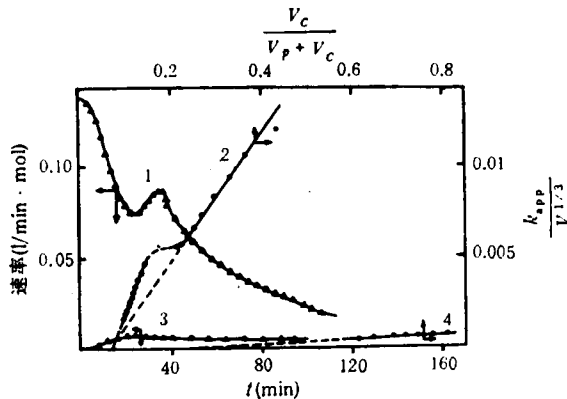


图6 预聚对聚合的影响(条件同图1,正庚烷)
1、2 为辛烯预聚后(即预聚至辛烯转化率>90%, $[1-辛烯]_0=0.4 \text{ mol/l}$);
3、4 为未预聚, 催化剂: Stauffer AA $TiCl_3$.

表 1 两种 TiCl_3 的扩散控制动力学结果对照*

| 主催化剂 | TiCl_3 比表面 (m^2/g) | TiCl_3 孔隙率 | 最高聚合速率 ($1/\text{mol} \cdot \text{min}$) | s | $\left(\frac{V_c}{V_p + V_c}\right)^{1/2}$ |
|-------------------------------|--|---------------------|---|-------|--|
| 络合 II 型 TiCl_3 (活性) | 102 | 0.43 | 0.171 | 0.301 | 0.088 |
| 络合 II 型 TiCl_3 (非活性) | 17 | 0.31 | 0.0077 | 0.005 | 0.550 |

* 聚合条件: $[\text{St}]_0 = 2 \text{ mol/l}$; $[\text{TiCl}_3] = 22 \text{ m mol/l}$; $\text{Al/Ti} = 2.8$; 介质为正庚烷。

规律。关于扩散因素对聚合物分子量分布的影响等问题有待进一步的研究。

致谢 宗汉兴同志帮助测定 TiCl_3 比表面, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Bier, G., Gumboldt A. and Schleitzer G., *Makromol. Chem.*, 1962, 58, 43.
- [2] Chien, J. C. W., *J. Polym. Sci., A*, 1963, 1, 1839.
- [3] Buls V. W. and Higgins T. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1973, 11, 925.
- [4] Daljit, Singh, Merrill, R. P. *Macromolecules* 1971, 4, 599.
- [5] Schmeal W. R. and Street J. R. *AIChE* 1971, 17, 1188.
- [6] Schmeal W. R. and Street J. R., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1972, 10, 2173.
- [7] Nagel E. J., Kirillov V. A. and Ray W. H., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. & Dev.*, 1980, 19, 372.
- [8] 塞脱菲尔特, C. N., “多相催化中的传质”, 石油工业出版社, 1980, P. 150.
- [9] 杨士林、范志强、封麟先, 高等学校化学学报, 1986, 7(5), 475.
- [10] Chien J. C. W., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1979 17, 2555.

STUDIES ON THE DIFFUSION CONTROLLED KINETICS OF STYRENE ZIEGLER-NATTA POLYMERIZATION

YANG Shilin, FAN Zhiqiang and FENG Linxian

(Departments of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The kinetics of styrene polymerization on $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ catalysts in toluene, *n*-heptane or toluene-*n*-heptane mixtures were studied. A mathematical model of monomer diffusion controlled polymerization in globe polymer particles containing catalyst was designed, which explained quantitatively the decay of polymerization rate caused by diffusion barrier and the different rate decays in different mediums. The kinetic curves treated with the model show that polymerizations in good solvent for polystyrene are less diffusion controlled than in non-solvent, and the catalyst containing particles in good solvent systems are smaller than in the non-solvent systems.

Key Words Styrene, Ziegler-Natta Catalyst, Polymerization diffusion effects, kinetic analysis