

含稀土钛系催化剂的苯乙烯高活性定向聚合研究*

周新华 赵振河 陆耘 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

本文用新研制的含稀土钛化合物的钛系催化剂(SN-1 催化剂)于苯乙烯在苯溶液中进行定向聚合,能同时使产率、等规度、催化效率与聚合速率四项指标得到提高并远超过文献值。研究了各种聚合条件,即催化剂浓度、苯乙烯单体浓度、助催化剂三乙基铝浓度和聚合温度各因素对于催化效率、聚苯乙烯产率、等规度和分子量的影响规律并作讨论。

关键词 定向聚合、等规聚苯乙烯、齐格勒-纳塔型催化剂、配位聚合、苯乙烯

1955年齐格勒^[1]与纳塔报道苯乙烯配位聚合,得到等规聚苯乙烯,其玻璃化温度范围为85—100℃,熔融温度范围为200—230℃。苯乙烯配位聚合的催化剂,文献报道有钪、钒、铬、锆等体系^[1~21],但用于聚合时多出现产物等规度、产率、聚合速率和催化效率都相当低的情况(见表1),因此上述问题亟待研究。70年代人们利用高效催化剂使乙烯及丙烯配位聚合取得成效。本文采用含少量稀土钛化合物的钛系催化剂(SN-1)于苯乙烯在苯溶液中配位聚合,典型结果列于表2。可看出产物聚苯乙烯的等规度、产率、聚合速率和催化效率都较表1的文献值高。本文还报道苯乙烯以SN-1催化剂进行配位聚合的反应规律,各种聚合条件包括单体浓度、催化剂浓度、三乙基铝浓度或铝/钛比、聚合温度等因素对于苯乙烯聚合产率、催化效率、聚苯乙烯的等规度和分子量的影响,并加以讨论。

实 验 部 分

催化剂制备 SN-1 催化剂的组分为 TiCl_4 , $\text{NdCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 制备方法是以无水氯化镁为载体,与 TiCl_4 及少量 NdCl_3 共研磨,再用三乙基铝为活化剂配制而成。实验证明,仅用 NdCl_3 时,以同法配制的催化剂并无活性;反之仅用 TiCl_4 时,虽有一定催化活性,但产物聚苯乙烯的等规度不高。 NdCl_3 可视为促进剂。

聚合反应 以100—150ml苯溶剂,加入适量苯乙烯及催化剂,常压溶液聚合,反应温度控制在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

等规度测定 聚合物约2g用100倍重量的丁酮-2回流加热8小时,不溶物占原样品重量的百分数称为等规度。

分子量测定 按下面公式^[22]计算(溶剂: CHCl_3 , 温度: 30°C)

* 1985年3月9日收到。本文曾于1984年中、日双边高分子合成与材料科学讨论会上宣读。

表 1 苯乙烯配位聚合文献示例

作 者	催 化 体 系	溶 剂	T (°C)	时 间 (h)	产 率 (%)	催 化 效 率 (gPS/gTi)	链 构 型
Natta[3][4] (1955)	TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃	庚 烷	70	7	43.7	38	结 晶 性
Williams[5] (1958)	TiCl ₄ -Al(i-C ₄ H ₉) ₃	庚 烷	70	24	72	51.2	等 规
Overberger (1959)[6]	TiCl ₄ -Al(i-C ₄ H ₉) ₃	庚 烷	80	20	30	11.9	结 晶 性
Furukawa[7] (1959)	TiCl ₄ -Cd(C ₂ H ₅) ₂	己 烷	80	7	88.5	19.2	无 规
Kern[11] (1963)	TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃		50	2-4	8.2~13.7	76.9 ~128.2	结 晶 性
Otto[12] (1964)	TiCl ₃ -Al(C ₂ H ₅) ₃	苯	40	4	7.1	41.6	—
Kapur[14] (1968)	VCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃	苯	40	1	2	.7	等 规(40%)
Kapur[16] (1973)	Cr(acac) ₃ /Al(i-C ₄ H ₉) ₃	苯	40	6	10.5	79.8	无 规
Ballard[17] (1973)	Zr(CH ₃ -C ₆ H ₅) ₄	甲 苯	30	160	20	38	无 规
Koide[20] (1976)	Ti[O-n-(C ₄ H ₉) ₂]-Al(C ₂ H ₅) ₃	己 烷	60	20	24	15.2	
Мардыкин[21] (1981)	TiCl ₄ -Al(C ₂ H ₅) ₃ -1/3Mg(C ₂ H ₅) ₂	己 烷	70	4	28	51.7	等 规(80%)

表 2 SN-1 催化剂用于苯乙烯配位聚合示例(苯溶液聚合)

催 化 剂 [Ti] (mmol/l)	[Al(C ₂ H ₅) ₃] (mmol/l)	[苯 乙 烯] (mol/l)	T (°C)	时 间 (h)	产 率 (%)	催 化 效 率 (gPS/gTi)	等 规 度 (%)
1.5	14.0	0.48	50	2	47	331	92.9
1.5	14.0	0.96	50	2	64.9	902	98.1
1.5	14.0	1.44	50	2	81.8	1720	98.8
1.5	14.0	1.92	50	2	86.2	2400	95.0
1.5	14.0	2.40	50	2	63	2197	96.2
1.5	14.0	2.88	50	2	51	2082	95.6
1.0	14.0	0.96	50	2	25	527	93.8
1.5	14.0	0.96	50	2	64.9	902	98.1
2.5	14.0	0.96	50	2	97.7	824	97.1
3.0	14.0	0.96	50	2	93	637	94.7
1.5	14.0	0.96	26.5	2	40.7	563	96.0
1.5	14.0	0.96	35	2	45.0	620	96.4
1.5	14.0	0.96	45	2	52.4	527	94.6

$$[\eta] = 25.9 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0.734} (\text{dl/g})$$

结构测定 经过丁酮-2 沸萃取的不溶物, 用 IR、x-D 和 DSC 谱表征, 证实为等规聚苯乙烯 ($T_m = 220^\circ\text{C}$).

结果与讨论

1. 聚苯乙烯的产率、催化效率和等规度

(1) 单体浓度 在固定聚合温度为 50°C , 催化剂 Ti 浓度为 1.5mmol/l , 三乙基铝浓度为 14mmol/l 的条件下, 变动单体苯乙烯的起始浓度, 以比较聚合时间为 2 小时后聚苯乙烯产率、催化效率与等规度。从图 1 可以看出, 当苯乙烯的起始浓度 20g/dl 时, 产率和催化效率均达到峰值, 此时聚苯乙烯(等规度为 95%)的产率为 86% , 催化效率达 2400gPS/gTi , 后者数值较表 1 文献报道中相应催化效率大 $20\text{--}100$ 倍, 且产率和聚合速率都很高。单体苯乙烯起始浓度过大时, 由于聚合物增量过快, 聚合体系极快变稠粘不易搅动, 故产率和催化效率反而从峰值下降。从图 1 尚可看出产物等规度均很高, 也有峰值并多随催化效率较高范围的聚合条件下出现, 这是 SN-1 催化剂的特点。(2) 催化剂浓度 固定苯乙烯起始浓度和三乙基铝浓度, 变动催化剂的用量, 即改变反应体系中催化剂 [Ti] 浓度时, 比较聚合反应 2 小时后的产率、催化效率和等规度。如图 2 所示, 当 $[\text{Ti}] = 2.5\text{mmol/l}$ 时, 产率达到峰值 97.7% ; 当 $[\text{Ti}] = 1.5\text{mmol/l}$ 时, 催化效率达到峰值 902gPS/gTi 。当 $[\text{Ti}]$ 超过 1.5mmol/l 时, 虽然产率仍有提高, 但催化效率反而开始下降, 这是因为催化剂用量增加, 超过适量时, 聚苯乙烯产量迅速增多, 使聚合体系变为极粘稠, 不利单体向催化剂扩散, 限制了每个催化剂活性中心充分发挥链增长的作用, 即使产率有所增加, 但仍使催化效率从峰值下降。当催化剂 [Ti] 超过 2.5mmol/l 时, 聚合反应初速更快, 体系迅速粘稠以至难以搅拌, 聚合反应极慢, 故产率也从峰值降下来。(3) 三乙基铝浓度及 Al/Ti 克分子比 在同样的聚合温度(50°C)、时间(2 小时)的条件下, 固定催化剂浓

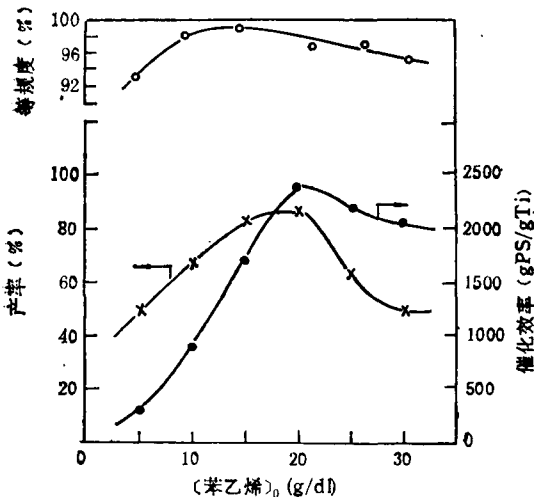


图 1 聚苯乙烯产率、催化效率、等规度与苯乙烯起始浓度的关系

催化剂 $[\text{Ti}] = 1.5\text{mmol/l}$; $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 14\text{mmol/l}$,
溶剂: 苯; 聚合温度: 50°C ; 聚合时间: 2 小时

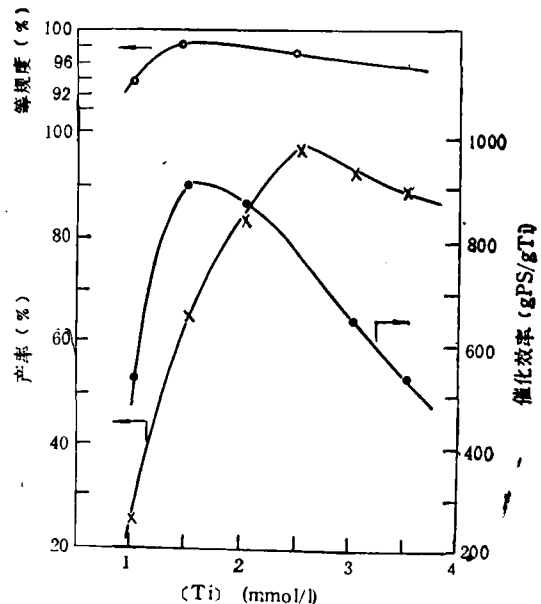


图 2 聚苯乙烯产率、催化效率、等规度与催化剂钛浓度的关系

$[\text{苯乙烯}]_0 = 0.96\text{mol/l}$; $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3] = 14\text{mmol/l}$; 其它条件同图 1

度和单体苯乙烯的起始浓度, 改变三乙基铝浓度时, Al/Ti 克分子比对聚苯乙烯产率和催化效率和等规度的影响, 如图 3 所示。

Al/Ti 比值太小时, 其对催化剂的活化作用偏弱; 反之浓度太高时, 其对催化剂的还原作用过强, 都不利于钛活性中心的生成, 因此图 3 中产率和催化效率都在 Al/Ti 克分子为 13.7(mol/mol) 时, 出现峰值。(4) 聚合温度 固定苯乙烯起始浓度、催化剂钛和三乙基铝浓度, 在不同温度下, 聚合 2 小时, 结果如图 4。当温度为 50℃ 时, 产率和催化效率出现峰值。温度太低, 聚合速度慢; 温度太高时, 一部分催化剂受热可能受破坏, 活性下降, 以上因素都会影响产率及催化效率下降。

2. 等规聚苯乙烯的分子量

(1) \bar{M}_n 与苯乙烯单体浓度的关系 用 SN-1 催化剂在苯溶剂中进行苯乙烯配位聚合的产物, 经沸丁酮-2 萃取后得到不溶物, 经证实系等规聚苯乙烯, 其数均分子量 \bar{M}_n 与聚合反应的起始单体浓度的关系见图 5。即分子量随单体起始浓度的二次方而增大。此现象应与催化活性中心及聚合机理有关, 亦属 SN-1 催化剂的特点。(2) \bar{M}_n 与催化剂钛浓度及 Al/Ti 比的关系 图 6 为聚合条件与图 2 相同条件下, 变动 [Ti] 及相应的 Al/Ti 克分子比时, 所得等规聚苯乙烯(先经过丁酮-2 沸萃取的不溶物)的分子量 \bar{M}_n 的数值。当 [Ti] 浓度为 1.5—3mol/l 范围, 即 Al/Ti 之比为 4.3—10mol/mol 之间时, \bar{M}_n 值可保持在 7.5—85 万, 由图 2 可看出此时聚合产物的产率、催化效率和等规度均属较高水平。当 [Ti] 偏大(或 Al/Ti 较小)时, 聚合体系中钛活性中心数目较多, 且体系甚粘稠,

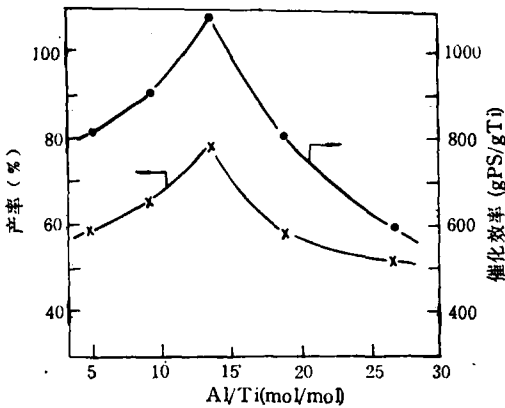


图 3 聚苯乙烯产率、催化效率与 Al/Ti 克分子比的关系

[苯乙烯]₀ = 0.96 mol/l; [Ti] = 1.5 mmol/l;
其它条件同图 1

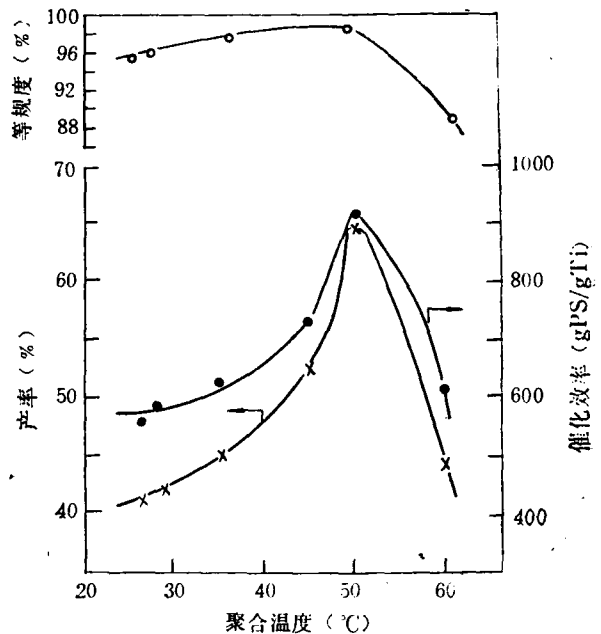


图 4 聚苯乙烯产率、催化效率、等规度与聚合反应温度的关系

[Al(C₂H₅)₃] = 14 mmol/l;
其它条件与图 3 相同

反应较慢,故聚苯乙烯的平均聚合度偏小;反之当 $[Ti]$ 偏小,相应的 Al/Ti 比值偏大时,三乙基铝的链转移作用相对地增大,故聚苯乙烯平均聚合度亦复下降,上述现象与通常的齐格勒-纳塔型烯烃聚合的情况是相似的。(3) \bar{M}_n 与聚合温度的关系 在与图 4 相同

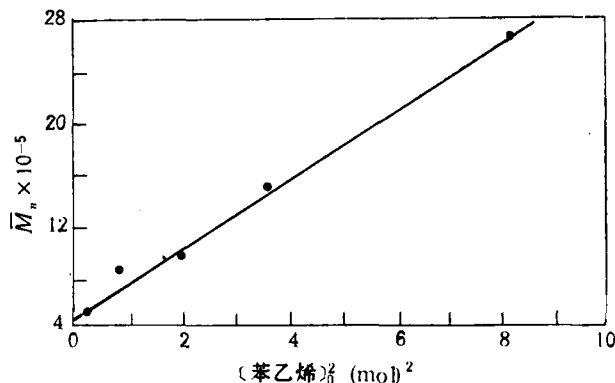


图 5 等规聚苯乙烯分子量与聚合反应单体苯乙烯起始浓度关系
聚合条件同图 4

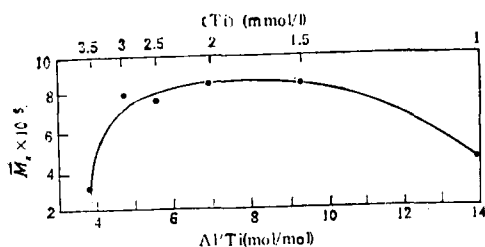


图 6 等规聚苯乙烯的分子量与 $[Ti]$ 、 Al/Ti 克分子的关系(聚合条件与图 2 相同)

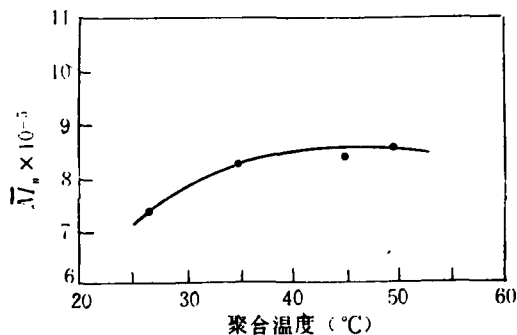


图 7 等规聚苯乙烯分子量与聚合温度的关系
(聚合条件与图 4 相同)

的聚合条件下,于 27—50°C 范围内等规聚苯乙烯的分子量随温度而增大(见图 7)。在较低温度时,聚合反应速率小,并可能在缓慢的链增长过程中,被 $Al(C_2H_5)_3$ 链转移,故分子量较小,但 40—50°C 温度范围内,分子量随温度升高的增大率不大,约在 80—85 万之间。

参 考 文 献

- [1] Montecatini and Ziegler K., *Belg. Pat.* 543, 259, Nov. 30, 1955.
- [2] Natta G., Pino P., Corradini P., Danusso F., Mantica E., Mazzanti G. and Moraglio G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, 77, 1708.
- [3] Natta G., Danusso F. and Sianesi D., *Makromol. Chem.*, 1958, 28, 253.
- [4] Natta G., Danusso F. and Sianesi D., *Makromol. Chem.*, 1959, 30, 238.
- [5] Williams J. L. R., Berghé J. V. D., Runham K. R., Laakso T. M., Dulmage W. J. and Lontois L., *J. Org. Chem.*, 1958, 23, 1206.
- [6] Overoerger C. G., Ang F. and Mark H., *J. Polym. Sci.*, 1959, 35, 381.
- [7] Furukawa J., Tsuruta T., Fueno T., Sakata R. and Ito K., *Makromol. Chem.*, 1959, 30, 109.
- [8] Murahashi S., Nozakura S., Sumi M. and Hatada K., *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1959, 32, 1094.

- [9] Tsou K. C., Megee J. F. and Malatesta A., *J. Polym. Sci.*, 1962, 58, 299.
- [10] Kern R. J. in *Macromolecular Synthesis*, 1963, 1, 1. (Overberger C. G. Ed.,) John Wiley and Sons, Inc., New York and London.
- [11] Kern R. J., Hurst H. G. and Richard W. R., *J. Polym. Sci.*, 1960, 45, 19.
- [12] Otto F. D. and Parravano G., *J. Polym. Sci., Part A*, 1964, 2, 5131.
- [13] Anand L. C., Deshpande A. B. and Kapur S. L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1967, 5, 2079.
- [14] Anand L. C., Dixit S. S. and Kapur S. L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1968, 6, 909.
- [15] Malhotra S. L., Deshpande A. B. and Kapur S. L., *J. Polym. Sci., Part A-1*, 1968, 6, 193.
- [16] Deshpande A. B., Kale S. M. and Kapur S. L., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11, 2105.
- [17] Ballard D. G. H., Dawkins J. V., Key J. M. and Lienden P. W. Van, *Maκromol. Chem.*, 1973, 165, 173.
- [18] Ballard D. G. H., Jones E., Wyatt R. J., Murray R. T. and Robinson P. A., *Polymer*, 1974, 15, 169.
- [19] Ayrey G. and Mazza R. J., *Maκromol. Chem.*, 1975, 176, 3353.
- [20] Koide N., Iimura K. and Takede M., *Ionic Polymerization* (Furukawa J. and Vogl O. Eds.) Marcel Dekker, Inc, New York and Basel, 1976, p. 321.
- [21] Марджин, В. П., Амтиноба, А. М., Гановик, Л. В., *Высокомолекулярное Соединение*, 1981, (В)23, (1), p.52.
- [22] Brandrup J. and Immergat E. H., *Polymer Handbook* (sec. ed.) John Wiley and Sons, New York, 1975, IV-18.

HIGHLY ACTIVE CATALYTIC STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF STYRENE

ZHOU Xinhua, ZHOA Zhehe, LU Yun and LIN Shangan

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou*)

ABSTRACT

A novel highly active catalyst of $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ system (called SN-1 catalyst, in which rare earth NdCl_3 compound is included) was used for studying stereospecific polymerization of styrene in benzene solution, Highly isotactic polystyrene was prepared with far better yield and higher catalytic efficiency than the results ever reported in literatures. The influences of concentration of monomer, catalyst, trialkyl aluminum as well as polymerization temperature on the catalytic efficiency, yield, tacticity and molecular weight of polystyrene has been investigated.

Key words Stereospecific polymerization, Isotactic polystyrene, Ziegler-Natta type catalyst, Coordination polymerization, Styrene