

1-辛烯 Ziegler-Natta 聚合的活性中心多分散性

——分子量分布及动力学研究*

范志强 封麟先 杨士林

(浙江大学高分子系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

本文通过对 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 聚合 1-辛烯产物的双峰型分子量分布曲线用 Schulz 函数进行拟合、分峰处理, 发现这种双峰型分布中的高分子量峰部分由一种活性中心生成, 低分子量峰部分则由至少两种活性中心生成。将不同转化率时聚辛烯的分子量分布分峰拟合数据与聚合速率、活性中心数等测定数据相结合, 得到了高分子量和低分子量两部分产物相应的活性中心上各自的动力学参数(增长速率常数、活性中心数、链转移常数等)及各自的聚合速率曲线, 从而证实了多种活性中心的存在、它们催化特性的差异及与聚合物分子量分布增宽的关系。

关键词 Ziegler-Natta 聚合、活性中心、分子量分布

研究 Ziegler-Natta 聚合产物的分子量分布(MWD)有助于掌握聚合微观机理、活性中心性质等重要信息, 且对实现有效控制分子量分布从而改善聚合物性能也十分重要^[1]。一般异相催化体系所得聚合物有很宽的 MWD(分布指数 Q 可达 5—10 或更大), 对其原因已有众多学者进行探讨, 其中广为接受的一种理论认为异相催化剂表面存在多种不同的活性中心导致了宽分布^[2-7]。然而尚缺乏充分有力的证据来支持这一理论, 仅有一些较间接的证据^[6,7]。许多研究采取由理论模型计算出宽分布函数的方法^[3,4], 尚无法直接说明实验现象。

作者曾报道了用 $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化合成的聚 1-辛烯具有双峰形的分子量分布^[8]。本文采用理论模型与动力学分析结合的方法对此进行研究, 以期将这种宽分子量分布与多种活性中心的存在联系起来。

实 验 部 分

1. 样品的合成及动力学测定

聚(1-辛烯)样品用络合 II 型 TiCl_3 (北京化工研究院制)- $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为催化剂聚合得到, 聚合操作条件同文献[9]。聚合转化率-时间数据的测定采用间歇取样法。活性中心

* 1991 年 1 月 10 日收到; 国家自然科学基金资助项目

数的测定采用动力学-分子量法^[10]及乙酰氯淬灭法^[11]。

2. 分子量分布测定

用 GPC 法测聚辛烯的 MWD, 仪器为 Waters208LC/GPC 仪, 条件同文献[8]。校正曲线采用流体力学体积通适校正法作出, 所用的聚辛烯的 Mark-Houwink 方程

$$[\eta]_{\text{THF}}^{25^\circ\text{C}} = 4.14 \times 10^{-4} M^{0.625}$$

已在文献[8]中给出。

结果与讨论

1. 双峰形分子量分布的分峰处理

由 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 催化聚合所得聚辛烯具有双峰形的 MWD (图 1a)。其中分子量高的峰较小、较窄, 分子量低的峰则较大、较宽。TiCl₃ 晶型不同、聚合条件改变时均会出现这种双峰形分布^[6]。对此作者提出的初步解释^[8,9] 认为至少存在两类不同性质的活性中心, 一类生成高分子量产物, 另一类产生分子量较低的产物, 两部分产物的 MWD 曲线不完全重叠, 导致了双峰形的 MWD。

按这样的假设, 只要将两部分产物的分布曲线分开(分峰), 即可确定两种产物的相对量。为此先假定分子量较高的峰为单一活性中心所产生。许多研究者已证实, 按通常的 Ziegler-Natta 聚合机理由一种活性中心产生的产物其 MWD 符合 Schulz-Flory 最可几分布^[12-14], 其分布指数 Q 为 2。Schulz 分布函数表示为:

$$W(\ln M) = \frac{y^{h+1}}{\Gamma(h+1)} M^{h+1} e^{-yM} \quad (1)$$

对于“最可几分布”, $h = 1$, 则分布函数为

$$W(\ln M) = y^2 M^2 e^{-yM} \quad (2)$$

两边取自然对数得:

$$\ln W = \ln y^2 + \ln M^2 - yM \quad (3)$$

或写成:

$$\ln \frac{W}{M^2} = \ln y^2 - yM \quad (4)$$

由实测的 GPC 图经校正得到实测分子量分布曲线 (图 1a, 为 $W \sim \ln M$ 数据), 则用(4)式对实测的 W 、 M 数据进行线性回归, 所得斜率为 $-y$, 截距为 $\ln y^2$ 。根据图 1a 中高分子量峰的数据所拟合确定的参数 y , 代入(2)式作出高分子量部分的理论分布曲线示于图 1b。可见双峰未重叠部分的实测值与“最可几”分布相当一致, 这说明高分子量的峰符合“最可几分布”。而低分子量部分的分布

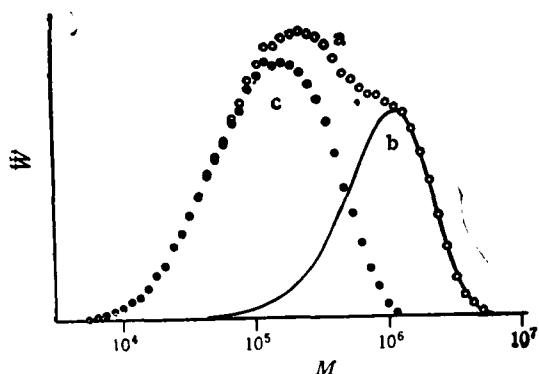


图 1 聚辛烯的分子量分布及分峰结果

聚辛烯合成条件: 络合 II 型 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$; 30°C ;
 $[\text{M}]_0 = 1.0\text{mol/L}$; $[\text{Ti}] = 2.2\text{mmol/L}$; $[\text{Al}] = 20\text{mmol/L}$; 转化率 38.6%;

○-实测 MWD; —拟合高分子量峰的最可几分布曲线; ●-低分子量部分的分布曲线

分布曲线可通过从实测分布曲线中减去高分子量部分理论曲线得到 (图 1c)。这样还可得

到两部分产物各自占全部产物的重量百分比,及两部分产物各自的平均分子量、分布指数等。

用这种方法对络合 II 型 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 于 30°C 聚合 1-辛烯不同转化率时产物的 MWD 作了分峰处理(线性回归的相关系数一般 > 0.999),所得结果示于图 2、图 3。图 2 表明,两部分产物的相对量随聚合时间而变,说明两类活性中心的相对数量在聚合中发生

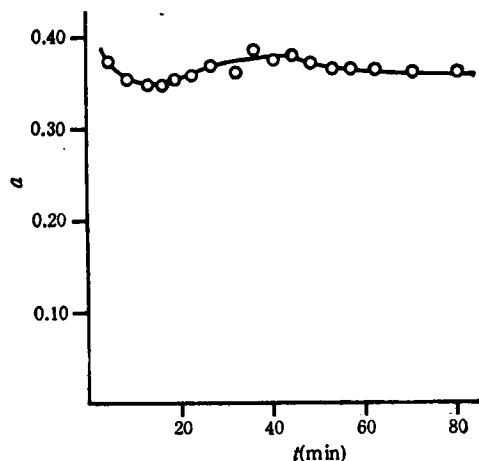


图 2 高分子量部分产物重量分数(a)与聚合时间(t)关系(聚合条件同图 1)

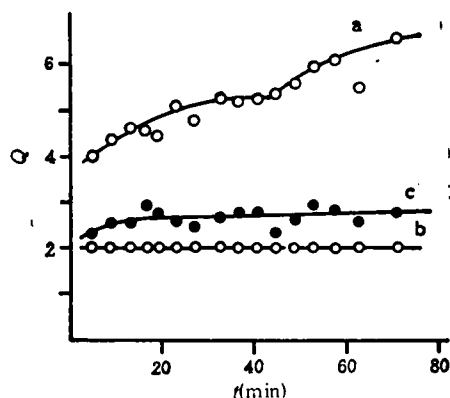


图 3 分子量分布指数随时间的变化
a-全部产物;b-高分子量部分;c-低分子量部分

了变化。图 3 表明两部分产物的分布指数都不大,因而全部产物的宽 MWD ($Q = 4-7$) 与两类中心的共存有很大关系。低分子量部分的分布指数大于 2,表明不符合“最可几”分布。分析此体系的聚合条件,不大可能存在使单种活性中心的 MWD 宽于“最可几”分布的因素(如扩散障碍由于聚合物可溶及活性较低的原因而可忽略;活性中心性质改变等情况也不易发生)。因此这种 $Q > 2$ 的 MWD 很可能由二种或更多种活性中心的产物叠合而成。这一点尚需更深入的研究来确证。两部分产物各自的平均分子量差别很大,这造成了表观上较为明显的双峰型分子量分布。

利用这种分峰处理的结果还可确定不同时间时两部分产物的产量,因而可进一步研究两类活性中心的动力学性质。

2. 两类活性中心各自的速率曲线

如各活性中心上的聚合均符合下列动力学方程:

$$R_p = k_p [C^*][M] \quad (5)$$

而 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 聚合 1-辛烯体系的总速率已证明符

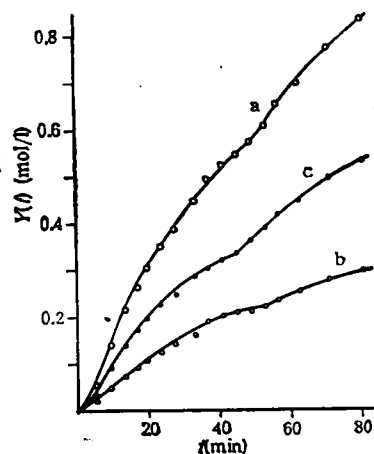


图 4 聚合物产量随时间的变化
a-全部产物;b-高分子量部分;
c-低分子量部分

合这一方程^[15]。用角标 h 和 l 分别表示产生高分子量产物和低分子量产物的两类活性中心,则有

$$R_p^h = \frac{dY_h}{dt} = k_p^h [C_h^*][M] \quad (6)$$

$$R_p^l = \frac{dY_l}{dt} = k_p^l [C_l^*][M] \quad (7)$$

(y_h, y_l 分别为转化成两部分产物的单体浓度 (mol/L)) 总速率为:

$$R_p = R_p^h + R_p^l = (k_p^h [C_h^*] + k_p^l [C_l^*])[M] \quad (8)$$

对图 2 条件下的聚合用间歇取样法测定得总产量 $Y \sim$ 聚合时间 t 关系, 又利用图 2 的 $a \sim t$ 数据求得两部分产物各自的产量 Y_h, Y_l 随 t 的变化(图 4)。利用这两条曲线通过数值微分则进一步得到了两类活性中心上各自的聚合速率(图 5)(用 $R_p/[M] \sim t$ 表示是为了扣除 $[M]$ 随时间延长而下降的影响)。

由图 5 可见, 高分子量产物部分的速率曲线呈增长-恒速型(后期出现进一步增长由 $TiCl_3$ 颗粒的进一步破碎造成^[16,17]), 表明这种活性中心较稳定, 其数量只增加不减少。在聚合初期的增长期很短, 说明这种中心位于催化剂外表面, 不需通过催化剂颗粒破碎才形成^[17]。而低分子量产物部分的速率曲线形状复杂, 有增长、衰减和稳定阶段, 表明至少有两种以上不同的活性中心在产生低分子量聚合物, 而其中有一种中心是不稳定的, 其数量的不断减少导致出现速率下降阶段^[9]。低分子量部分产物的分子量分布较宽 ($Q > 2$) 也与此一致。

3. 各类活性中心的动力学参数

最重要的聚合动力学参数是增长速率常数 k_p 。图 5 的 $R_p/[M]/[Ti]$ 即为 $k_p[C^*]/[Ti]$ 值((5)式), 故须先确定活性中心数 $[C^*]/[Ti]$ 才能得到 k_p 值。为确定 $[C^*]$, 采用动力学-分子量法进行处理^[10]。设仅存在向单体及向烷基铝的链转移, 不存在活性中心的失活, 则有:

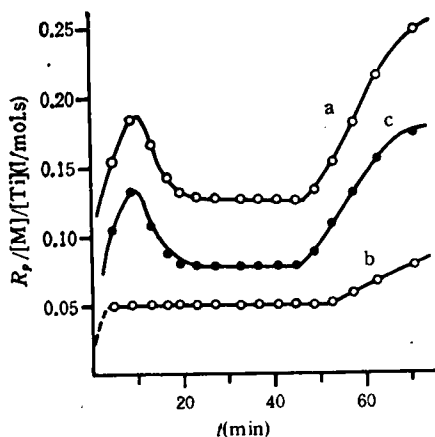


图 5 聚合速率随时间的变化
a-总速率; b-高分子量部分; c-低分子量部分

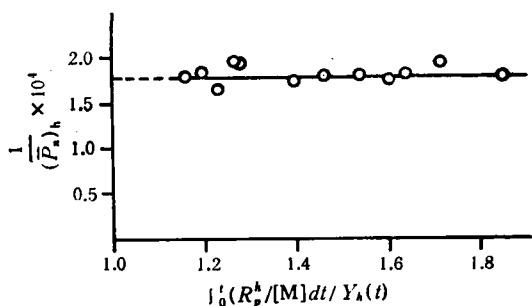


图 6 求链转移常数的外推直线 (为聚合时间 10—45min 的数据)

$$\bar{P}_n(t) = \frac{\int_0^t R_p dt}{[C^*] + \int_0^t k_{trM}[C^*][M]dt + \int_0^t k_{trA}[C^*][Al]^{1/2}dt} \quad (9)$$

(k_{trM} 、 k_{trA} 为向单体和向烷基铝链转移的速率常数)由于按定义 $Y(t) = \int_0^t R_p dt$, 又可写成:

$$Y(t)/\bar{P}_n(t) = [C^*] + \int_0^t k_{trM}[C^*][M]dt + \int_0^t k_{trA}[C^*][Al]^{1/2}dt \quad (10)$$

利用 $K_{trM} = k_{trM}/k_p$, $K_{trA} = k_{trA}/k_p$ 及 $Y(t) = \int_0^t R_p dt = \int_0^t k_p[C^*][M]dt$, (10)式可改写成:

$$Y(t)/\bar{P}_n(t) = [C^*] + K_{trM}Y(t) + K_{trA}[Al]^{1/2} \int_0^t (R_p/[M])dt \quad (11)$$

聚合达稳态时($[C^*]$ 恒定),以 $Y(t)/\bar{P}_n(t)$ 对右边二、三项之和作图进行线性外推,所得直线截距即为 $[C^*]$ (稳态值)。然而首先要确定链转移常数 K_{trM} 和 K_{trA} 。

求 K_{trM} 和 K_{trA} 可利用(11)式中忽略 $[C^*]$ 一项而得,因为在转化率较高时(11)式右边第二、三项之和(通过链转移而终止的链数)远大于第一项 $[C^*]$ (活性链数)。因而有简化式:

$$1/\bar{P}_n(t) = K_{trM} + K_{trA}[Al]^{1/2} \int_0^t (R_p/[M])dt / Y(t) \quad (12)$$

对于活性中心 C_h^* ,以 $1/(\bar{P}_n)_h$ 对 $\int_0^t (R_p/[M])dt / Y_h(t)$ 作图(见图6)即得 K_{trM}^h 和 $K_{trA}^h ((\bar{P}_n)_h$ 由分峰后高分子量部分的 $\bar{M}_n$ 而得, $\int_0^t (R_p/[M])dt$ 由 $R_p/[M] \sim t$ 曲线数值积分得到)。数值为 $K_{trM}^h = 1.76 \pm 0.1 \times 10^{-4}$, $K_{trA}^h = 0$ (即不存在向烷基铝的链转移)。

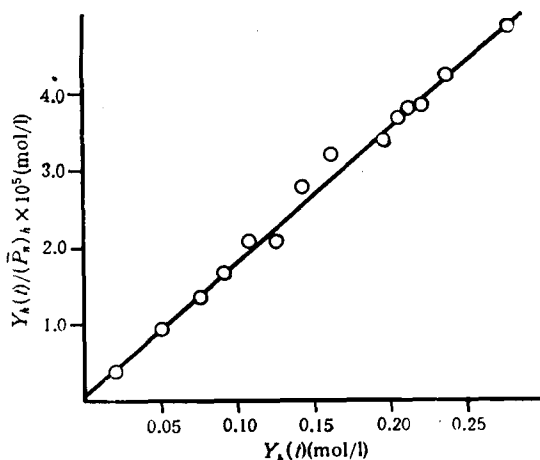


图7 求稳态活性中心浓度的外推直线
为聚合时间 5—45min 的数据;相关系数 $r = 0.994$

将链转移常数代入(11)式作出图7(由于 $K_{trA}^h = 0$, 只须作 $Y_A/(\bar{P}_n)_A \sim Y_A$ 图), 由截距得 $[C_h^*]_s = 4.0 \times 10^{-7}(\text{mol/L})$, $[C_h^*]_s/[Ti] = 1.8(\pm 1) \times 10^{-4}(\text{mol/molTi})$. 结合图5中的稳态速率 $(R_p^h/[M])_s$ 值算得 C_h^* 上的增长速率常数 $k_p^h = 280(\text{l/mol}\cdot\text{s})$.

由于 C_h^* 为单一的活性中心, 故 k_p^h 不应在聚合中发生变化, 因而由图5的 $R_p^h/[M]/[Ti] \sim t$ (也即 $k_p^h[C_h^*]/[Ti] \sim t$) 曲线可得到 $[C_h^*]/[Ti] \sim t$ 曲线(图8b). 另用乙酰氯淬灭法得整个聚合体系活性中心总数 $[C^*]/[Ti]$ 随时间变化的数据^[11](图8a, 稳态时 $[C^*]_s/[Ti] = 1.5 \times 10^{-3}(\text{mol/molTi})$, 而用上述动力学-分子量法测得 $[C^*]_s/[Ti] = 2.0 \times 10^{-3}(\text{mol/molTi})$, 故两种测定方法基本一致), 由图8a、b两曲线经差减得到产生低分子量产物那部分活性中心的数目(图8c). 图8表明 C_h^* 在全部中心中只占很小部分.

根据图8c及图5c并可得到 $k_p^i \sim t$ 关系(图9). 可见 k_p^i 并不是真正的常数, 它随 $[C^*]$ 变化而改变. 假如 C^* 是一种活性中心则 k_p^i 应保持恒定, 因而图9说明 C^* 本身至少由两种不同的活性中心组成, 当不同中心相对量改变时即引起测得的平均值 k_p^i 改变. 这与 MWD 反映的情况一致. 这样, 整个体系至少有三种不同的活性中心.

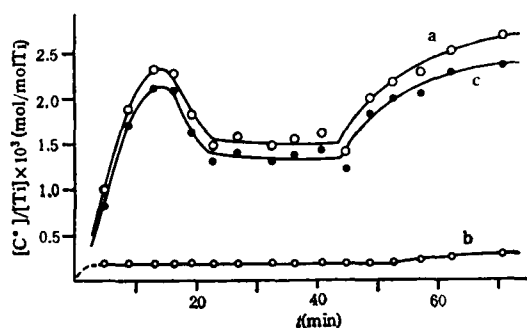


图8 活性中心数随时间的变化
a- 总数; b- C_h^* 数; c- C_i^* 数.

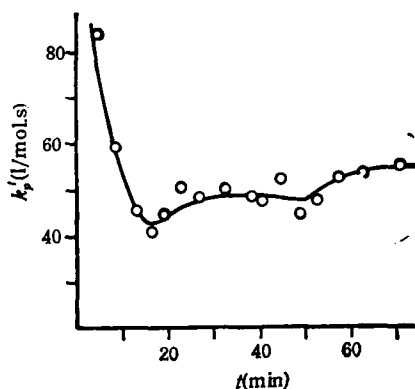


图9 k_p^i 随时间的变化

全部活性中心稳态时的平均链转移常数也用(12)式测得, 结果为: $K_{trM} = 1.86 \times 10^{-4}$, $K_{trA} = 4.43 \times 10^{-3}(\text{mol}^{1/2}/\text{l}^{1/2})$. C_i^* 上的链转移常数也可算得. 由于有:

$$R_{trM} = k_{trM}[C^*][M] = k_{trM}^h[C_h^*][M] + k_{trM}^i[C_i^*][M] \quad (13)$$

故可按下式:

$$k_{trM}^i = \frac{1}{[C_i^*]} (k_{trM}[C^*] - k_{trM}^h[C_h^*]) \quad (14)$$

算得 k_{trM}^i 值. 同理可求得 k_{trA}^i 值, 进而算得 K_{trM}^i 及 K_{trA}^i . 增长链平均寿命 $\bar{\tau}$ 可按下式计算:

$$\bar{\tau} = \frac{1}{k_p(K_{trM}[M] + K_{trA}[Al]^{1/2})} \quad (15)$$

至此, 两类活性中心的主要稳态动力学参数均已求得并列于表1中.

表 1 稳态动力学参数

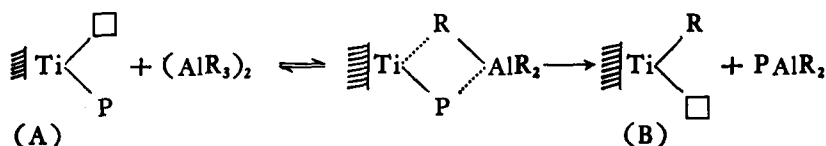
(聚合体系及条件同图 2)

动力学参数	总值或平均值	C_1^* 的值	C_2^* 的值
$[C^*]/[Ti] \times 10^3 (\text{mol/molTi})$	1.52	0.18 ± 0.1	1.3
$k_p (\text{l/mol} \cdot \text{s})$	84 ± 5	280	60
$K_{trM} \times 10^4$	1.86	1.76 ± 0.1	1.99
$K_{trA} \times 10^3 (\text{mol}^{1/2}/\text{l}^{1/2})$	4.43	0	7.23
$k_{trM} (\text{l/mol} \cdot \text{s})$	0.016	0.050	0.012
$k_{trA} (\text{l}^{1/2}/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{s})$	0.374	0	0.434
$\bar{\tau} (t = 32 \text{min 的值}) (\text{s})$	17	36	15

(稳态期指聚合时间 25—45min 的阶段)。

由表 1 数据可见两类活性中心性质上的明显差别。首先是 C_2^* 的 k_p^* 远高于 k_p^1 , 即 C_2^* 的活性特别高, 因而虽然 C_2^* 只占全部中心总数的 12%, 其产生的高分子量产物却占了全部产物的 35% 左右。其次是链转移常数的差别。两类中心的 K_{trM} 较接近, K_{trA} 值差别很大, C_2^* 几乎不存在向烷基铝的链转移。这些现象启发我们对两类中心的微观结构和聚合机理作进一步推测。

向烷基铝的链转移可能按下列历程进行^[18]:



对于活性中心 C_2^* , 可能其空间环境特别有利于 Ti-P (或 Ti-R) 处于 A 位置而非 B 的位置, 则第二步过程很难进行, 使 K_{trA} 值很小。由此推测 C_2^* 的立体定向性可能较高。

对于 k_p^* 特别大而 $[C_2^*]$ 较小这一现象, 推测 C_2^* 可能是位于 TiCl_3 晶体表面某些数量不多的特殊部位, 这些部位对聚合特别有利。如能确定这些部位的结构, 则将有助于新型高活性催化剂的研制。

综上所述, 本文通过分子量分布与动力学测定相结合的方法确定了 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 聚合 1-辛烯体系中存在一种高活性、低链转移的活性中心, 定量说明了这种中心与共存的其它活性中心性质上的差别。不同活性中心间立体定向性、微观结构的差别将是进一步研究的目标。

参 考 文 献

- [1] Zucchini, U., Cecchin, G., *Adv. Polymer Sci.*, **1983**, 51, 101
- [2] Boehm, L. L., Berthold, J., Franke, R., Strobel, W., Wolfmeier, U. *Studies of Surface Sci. Catal.* **1986**, 25, 29
- [3] Clark, A., Bailey, G. C., *J. Catal.*, **1963**, 2, 230; 2, 241
- [4] Vizen, Ye. I., Yakobson, F. I. *Polym. Sci., U. S.S.R.*, **1979**, 20, 1046
- [5] 廖伊富长, 森永章夫, 品川吾郎, 越俊屋诚治, 触媒 **1978**, 20(1), 31
- [6] Boor, J. Jr. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **1970**, 9, 437
- [7] Locatelli, P., Sacchi, M. C., Tritto, I. *Macromolecules* **1986**, 19(2), 305
- [8] 封麟先, 范志强, 徐秀珠, 卜一民, 杨士林, 高分子学报 **1989**, 3, 349
- [9] Fan, Z.-Q., Feng, L. -X., Yang, S.-L. *Chinese J. Polymer Sci., (English Ed.)* **1991**, 9(2), 113

- [10] Franz, H., Meyer, H., Reichert, K.-H., *Polymer* 1981, 22, 226.
- [11] 范志强、封麟先、杨士林, 高分子学报 1992,(3),
- [12] Boehm, L. L., Passing, H., *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 1097
- [13] Langer, A. W. J. *Macromol. Sci. Chem.* 1970, A4, 775
- [14] Agasaryan, A. B., Belov, G., Davtyan, S. P., Eitsyan, M. L., *Europ. Polym. J.*, 1975, 11, 549
- [15] 杨士林、范志强、封麟先, 高等学校化学学报, 1986, 7(5), 475
- [16] 范志强、封麟先、杨士林, (高等学校化学学报), 1988, 9(3), 268
- [17] 范志强、封麟先、杨士林, 石油化工, 1988, 17(11), 692
- [18] Zakharov, V. A., Bukatov, G. D., Yermakov, Yu. I. *Adv. Polym. Sci.* 1983, 51, 61

PLURALITY OF ACTIVE CENTERS IN THE ZIEGLER-NATTA POLYMERIZATION OF 1-OCTENE

—A STUDY OF MOLECULAR WEIGHT DIATRIBUTION AND KINETICS

FAN Zhiqiang, FENG Linxian, YANG Shilin

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

ABSTRACT

The bimodal molecular weight distribution(MWD) of polyoctene-1 synthesized with $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ are fitted with the Schulz-Flory "most probable" distribution and seperated into two peaks. It was found that the peak with higher molecular weight is formed on one kind of active center, while the peak with lower molecular weight is produced by at least two kinds of active center, Combining the results of MWD fitting with data of the polymerization rate and the number of active centers, a series of kinetic parameters (proparation rate constant, number of active centers, chain transfer constants, etc.)of different kinds of active centers are determined. The results highlighted the plurality of active centers, the differences in catalytical characteristics between these centers and the origin of the broadened bimodal MWD.

Key words Ziegler-Natta polymeriza ion, Active center, Molecular weight disttribution