

氨基硅烷外给电子体用于 1-丁烯聚合的研究^{*}

任合刚¹ 杨 敏¹ 李化毅² 刘盘阁¹ 刘宾元^{1**} 胡友良² 王延吉^{3**}

(¹ 河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130)

(² 中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100190)

(³ 河北工业大学化工学院绿色化工研究所 天津 300130)

摘 要 合成了 4 种氨基硅烷类外给电子体,并用于 MgCl_2 载体型 Ziegler-Natta 催化剂催化 1-丁烯聚合,研究了不同外给电子体结构对催化效率和聚合物等规度、熔点、分子量及其分布的影响.结果表明,含二甲氧基的氨基硅烷类外给电子体更有助于聚(1-丁烯)等规度的提高,含二乙氧基的氨基硅烷类外给电子体可以使聚(1-丁烯)分子量分布变宽.此外,还研究了二哌啶基二甲氧基硅烷、原硅酸乙酯两种外给电子体复配对聚合的影响.研究发现,这两种外给电子体复配可以使聚合活性和聚合物等规度增加、聚合物分子量分布变宽.同时,氢气的加入量,不同的助催化剂及其加入量对以二哌啶基二甲氧基硅烷为外给电子体的聚合体系的活性和聚合物结构都有一定的影响.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 外给电子体, 氨基硅烷类化合物, 聚(1-丁烯)

聚(1-丁烯)是一种半结晶型热塑性树脂材料,具有突出的耐高温蠕变性、耐环境应力开裂性、反复绕缠而不断和良好的抗化学腐蚀性等,可用于制备管道、薄膜和各种容器等^[1],应用前景十分广阔.同时,制备聚(1-丁烯)材料还是解决我国过剩的 1-丁烯资源平衡问题的重要途径之一^[2,3].

目前工业化聚(1-丁烯)所使用的催化剂仍然为传统的 Ziegler-Natta 催化剂,而 Ziegler-Natta 催化剂中给电子体是影响催化剂活性和聚合物立构规整性的重要因素,所以给电子体一直是 Ziegler-Natta 催化剂发展中研究的焦点.虽然近年来国内外不少学者报道了关于 1-丁烯聚合的研究^[4~7],但关于外给电子体对 1-丁烯聚合性能和结构影响的报道较少. Kashiwa 等^[8]利用 ^{13}C -NMR 分析了聚(1-丁烯),认为外给电子体苯甲酸乙酯在提高聚合物等规度方面优于四甲基哌啶.许春生等^[9]研究了一种甲基硅氧烷和二苯基二甲氧基硅烷对聚 1-丁烯结构性能的影响,发现使用甲基硅氧烷外给电子体所得聚合物的分子链更加规整,所以制得的聚(1-丁烯)结晶度更高,力学性能

也更理想.刘宾元课题组^[10]利用 1-丁烯本体聚合研究了不同结构二烷基二甲氧基硅烷对聚 1-丁烯结构的影响,发现二戊基二甲氧基硅烷更有利于提高活性、聚合物等规度和分子量.然而,对于氨基硅烷类外给电子体用于 1-丁烯聚合的研究却鲜见报道.

本文合成了 4 种不同结构的氨基硅烷类外给电子体——二哌啶基二甲氧基硅烷(DPPDMS)、二四氢哌啶基二乙氧基硅烷(DPPDES)、二吡咯烷基二甲氧基硅烷(DPRDMS)和二吡咯烷基二乙氧基硅烷(DPRDES)(见图 1),研究了外给电子体结构与催化剂性能之间的关系,同时考察了不同聚合条件下外给电子体 DPPDMS 对聚合活性和聚合物等规度的影响,以及复配外给电子体对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

正庚烷,分析纯,经分子筛干燥,并用高纯氩鼓泡除氧,由天津市科密欧化学试剂有限公司提供;二甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷,分析纯,先用

^{*} 2011-01-04 收稿,2011-03-15 修稿;高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 200800800002)、河北省科技支撑计划项目(项目号 09215110D)、河北省高等学校科学技术研究指导项目(项目号 Z2010129)和河北省自然科学基金(基金号 B2008000009)资助;** 通讯联系人,E-mail:byliu@hebut.edu.cn; yjwang@hebut.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10367

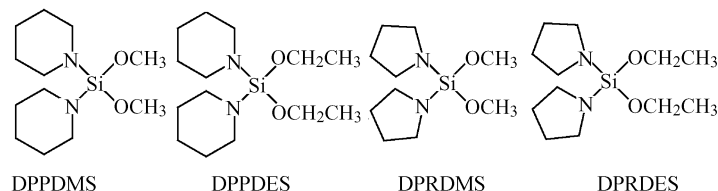
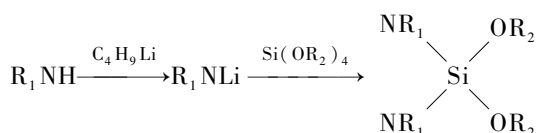


Fig. 1 The structures of four different external donors

氯化钙处理,再经过蒸馏氩气保护下使用,由天津市科密欧化学试剂有限公司提供;呱啉和四氢吡咯,经 NaOH 处理蒸馏精制后使用,由中国医药集团提供;丁基锂,纯度为 98%,从 Acros Organics 公司购买;1-丁烯,聚合级,由大庆石化分公司提供;助催化剂 AlEt_3 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,用正己烷稀释成 1.0 mol/L,美国 Albemarle 公司生产;乙醚,分析纯,由天津市华东化学试剂厂生产。

1.2 外给电子体的合成

所有反应均使用 Schlenk 标准技术在氩气保护下进行. 外给电子体的合成示意图如下^[11]:



R_1 : $-\text{C}_4\text{H}_8-$, $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$; R_2 : $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$

1.2.1 DPPDMS 的制备

在 500 mL 升五口瓶中加入 80 mL 正庚烷和 23 mL (0.2 mol) 呱啉,然后用滴液漏斗滴加 133 mL (0.2 mol/L) 的 1.66 mol/L 丁基锂的正庚烷溶液用水慢慢冷却. 滴加完成后,混合物在室温下冷却 1 h. 然后再滴加 15 mL (0.1 mol) 四甲氧基硅烷,用水冷却. 滴加完成后,混合物在室温下冷却 6 h. 静置过夜,在氩气保护下用 50 mL 针将上层清液转移到 250 mL 三口瓶中. 固体玻璃过滤器中的沉淀用庚烷冲洗 3 次,每次用量 30 mL. 液体减压 (-0.1 MPa) 蒸馏使溶剂和未反应的原料蒸出,得到的产物即为 DPPDMS,产品为无色透明液体,产率为 53.1%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.4 (多重峰, 2H), 1.6 (多重峰, 2H), 2.9 (多重峰, 2H), 3.5 (单峰, 3H).

1.2.2 DPPDES 的制备

将上述 1.2.1 节中的四甲氧基硅烷换成四乙氧基硅烷,其它不变,产品为橙黄色透亮液体,产率为 39.5%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.2 (多重峰, 2H), 1.4 (多重峰, 2H), 1.6 (2H, $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.9 (多重峰, 2H), 3.8 (多重峰, 3H).

1.2.3 DPRDMS 的制备

将上述 1.2.1 节中的呱啉换成四氢吡咯,其它不变,产品为无色透明液体,产率为 40.2%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.7 (多重峰, 2H), 3.1 (多重峰, 2H), 3.5 (单峰, 3H).

1.2.4 DPRDES 的制备

将上述 1.2.3 节中的四甲氧基硅烷换成四乙氧基硅烷,其它不变,产品为橙黄色透亮液体,产率为 88.7%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 1.2 (多重峰, 2H), 1.7 (多重峰, 2H), 3.1 (多重峰, 2H), 3.8 (多重峰, 3H).

1.3 催化剂制备

在氩气保护下,把一定量的氯化镁醇合物溶液、给电子体滴加到过量的四氯化钛中,缓慢升温至一定温度下,使氯化镁析出并负载上四氯化钛,抽滤,再加入一定量的四氯化钛,在设定温度下反应一定时间,抽滤,用甲苯和正己烷洗涤数次,真空干燥得自由流动状态的固体催化剂. 催化剂中钛含量为 3.2 wt%.

1.4 1-丁烯聚合

将装有搅拌磁子的 250 mL 三口瓶在设定温度下进行真空—氩气置换 3 次后充入 1-丁烯气体. 使体系中的 1-丁烯压力保持在 0.10 MPa 左右. 在搅拌下加入计量的正己烷、 AlEt_3 、外给电子体、氢气及催化剂,聚合到预定时间后用大量乙醇终止反应,洗涤、过滤;聚合物在 45℃ 下真空干燥至恒重;称重,计算活性.

1.5 表征测试

催化剂中钛含量在 Varian 公司 CARY-300 型紫外分光光度计上测定;聚合物熔点和结晶度在 Perkin-Elmer 公司 DSC-Diamond 型差示扫描量热仪测定,升温速率为 10 K/min,温度范围 30 ~ 150℃;聚(1-丁烯)等规度(I.I.)的测量是在沸腾乙醚中萃取 48 h 后不溶物所占的质量百分含量;GPC 采用英国 Polymer lab. 公司 PL-GPC220,溶剂是 1,2,4-三氯苯,样品浓度为 1 mg/mL,溶液流速为 1.0 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 外给电子体对 1-丁烯聚合的影响

首先研究了加入不同外给电子体聚合体系的聚合结果,见表 1. 从表 1 中可以看出,氨基硅烷类外给电子体与聚丙烯工业上常用的环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMMS)外给电子体作用相同,同样可以改变催化效率和产物等规度,但是以 DPPDMS 或 DPRDMS 为外给电子体的催化效率和聚合物等规度均高于使用 CHMMS 的,而使用 DPPDES 和 DPRDES 的催化效率和聚合物等规度均低于使用 CHMMS 的,这可能与外给电子体的空间位阻和电子效应有关. 从表中还可知,使用 DPPDMS 的催化效率最高,为 30.1 kg/gTi,而使用 DPRDES 的催化效率最低;使用 DPRDMS 的聚合物等规度最高,为 96.4%,而使用原硅酸乙酯(TEOS)的等规度最低,为 82.6%. 另外,使用二甲氧基硅烷类外给电子体的聚合物等规度均高于

使用二乙氧基硅烷类的.

根据文献报道^[12],除了与硅原子结合的 2 个烷氧基外,与硅原子结合的烃基的大小对聚合物的等规度也有显著影响,随着烃基的体积增大,聚合物等规度增加,而且硅烷含有体积较小的甲氧基得到的聚合物等规度和产率较高. 从而使二甲氧基硅烷类外给电子体的聚合物等规度高于使用二乙氧基硅烷类的. 同时,除了 TEOS 之外,其它含乙氧基的硅烷类外给电子体的给电子体能力强于含甲氧基的硅烷,其毒化活性中心的作用增强,这就造成了使用含乙氧基的硅烷类外给电子体的活性低于使用含甲氧基的结果. 对于 TEOS,虽然其含有四个乙氧基,但由于 TEOS 的给电子效应所引起的催化效率增加值超过了因活性中心数减少而引起的催化效率损失,因此催化效率较高. 而 DPRDMS 含有两个四氢吡咯基,它是五元环结构,空间位阻最大,故聚合物等规度最高.

Table 1 Effects of the different external donors on the performances of MgCl_2 -supported catalyst for 1-butene polymerization

Run	External donor	Activity (kg/gTi)	I. I. (%)	T_{m1} (°C)		T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	$M_w \times 10^{-4}$	MWD
				$T_{m1'}$	$T_{m1''}$				
1	DPPDMS	30.1	93.1	101	118	116	127	55.3	3.64
2	DPPDES	7.94	85.1	97.7	113	110	122	65.6	6.19
3	DPRDMS	16.4	96.4	101	119	116	132	29.6	4.11
4	DPRDES	2.47	86.2	97.5	113	111	124	57.5	7.88
5	CHMMS	12.3	90.0	99.2	118	116	126	47.6	5.53
6	TEOS	13.9	82.6	97.3	115	109	118	28.6	4.87

Polymerization condition: heptane 50 mL, reaction temperature 30°C, 1-butene pressure 0.10 MPa, Cat (15 ± 2) mg, $n(\text{AlEt}_3)/n(\text{Ti}) = 300$, $n(\text{AlEt}_3)/n(\text{Si}) = 30$, hydrogen 1 mL, polymerization time 2 h; T_{m1} : the first heated nascent poly(1-butene); T_{m2} : the reheated nascent poly(1-butene); T_{m3} : the molten poly(1-butene) stored at room temperature for 1 week

全同聚(1-丁烯)是一种多晶型聚合物,晶型态有 5 种 I、II、III、I'、II',其中 I、II、III、I' 晶型熔点分别为 121 ~ 136°C、100 ~ 120°C、96°C 和 90 ~ 109°C^[3, 8]. III 和 I' 型晶型结构不稳定,当温度加热到接近熔融温度时,III 和 I' 型晶型会转变成 II 型晶型,亚稳态 II 型晶型在经过室温放置 7 天后转变为稳定的 I 型晶型. 从表中可以看出,聚合物熔点发生了很大变化,这也证明聚(1-丁烯)确实是一种多晶型聚合物,而且存在晶型转变问题,同时 3 次 DSC 结果都表明使用二甲氧基硅烷类外给电子体的聚合物熔点均高于使用二乙氧基硅烷类的,这就证明了使用二甲氧基硅烷类外给电子体的聚合物等规度要高于使用二乙氧基硅烷类的,这与所测等规度结果一致. 典型的聚

(1-丁烯)熔融曲线见图 2.

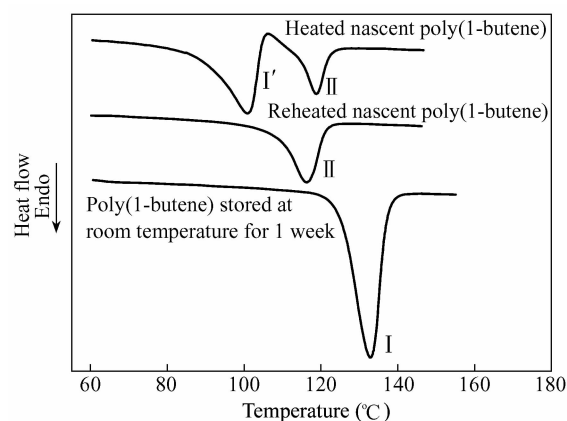


Fig. 2 The DSC curves of poly(1-butene) obtained by Run 3

此外,从表 1 中的分子量分布结果可知,使用

DPPDMS 和 DPRDMS 为外给电子体所得的聚合物分子量分布略窄于使用 CHMMS 的,而使用 DPPDES 和 DPRDES 为外给电子体的聚合物分子量及分布均大于使用 CHMMS 的,而且对于 4 个氨基硅烷外给电子体来说,含乙氧基的硅烷外给电子体使聚合物分子量增加,分子量分布变宽,但使用 TEOS 为外给电子体的所得聚合物分子量最低. 以上结果表明,外给电子体能够有选择地使无规活性中心失活,同时可以活化等规活性中心,但是不同结构外给电子体使无规活性中心失活数量和活化等规活性中心能力(或对等规活性中心影响)不同,进而导致聚合物等规度和分子量及分布不同. 另外,氢气浓度和催化剂体系对氢气敏感性是影响聚合物分子量的关键因素,而且在相同的氢气浓度下,所得聚合物的分子量越高说明催化剂体系对氢气敏感性差^[13]. 从上表也可知不同外给电子体对氢气敏感性的大小顺序如下 TEOS > DPRDMS > CHMMS > DPPDMS > DPRDES > DPPDES.

2.2 复配外给电子体对 1-丁烯聚合的影响

由于不同结构的外给电子体对聚丙烯的等规度、催化剂的氢调敏感性以及催化效率有不同的影响,所以有学者^[14-16]研究了不同结构外给电子体复配对聚丙烯等规度、分子量分布及熔融指数的影响. 例如,蔡世锦等^[17]将环己基甲基二甲氧基硅烷与二苯基二氯硅烷复配使用,提高了丙烯聚合催化效率和聚丙烯的等规度;Exxon 公司在两段聚合上,第一段使用四乙氧基硅烷作为给电子体,制备的聚丙烯的熔融指数为 70 g/10min,第二段使用四乙氧基硅烷/双环戊基二甲氧基硅烷复配给电子体,制备的聚丙烯的熔融指数为 7 g/10min,最终得到了熔融指数为 44.7 g/10min 的聚丙烯^[18]. 为此,我们研究了表一中等规度最低的 TEOS 外给电子体与催化效率最高的 DPPDMS 复配对 1-丁烯聚合效率和聚合物结构性能的影响(表 2).

结果发现,复配后的外给电子体在适当的比例下不仅可以提高催化效率,而且聚合物等规度也有所提高. 当 DPPDMS 与 TEOS 复配摩尔比为 1 时,催化剂效率最高,为 39.6 kg/gTi,聚合物的等规度为 94.7%,而分子量分布为 6.22,聚合物的分子量分布曲线见图 3. 这可能是有 TEOS 中乙氧基基团的给电子效应与 DPPDMS 中的哌啶基团的空间位阻效应共同作用的结果,使得催化剂

定向能力增强,1-丁烯聚合链增长速率常数得到提高^[17],故聚(1-丁烯)的等规度和催化剂活性得到增加. 为了进一步研究反应参数对聚合的影响,我们选取活性较高的 DPPDMS 为外给电子体进行了考察.

Table 2 Effects of DPPDMS/TEOS molar ratio on catalyst activity and polymer properties

DPPDMS: TEOS	Activity (kg/gTi)	I. I. (%)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	MWD
1:0	30.1	93.1	15.2	55.3	3.64
2:1	33.4	95.1	—	—	—
1:1	39.6	94.7	6.50	40.4	6.22
1:2	21.2	94.0	—	—	—
0:1	13.9	82.6	5.90	28.6	4.85

Polymerization condition: heptane 50 mL, reaction temperature 30℃, 1-butene pressure 0.10 MPa, Cat (15 ± 2) mg, $n(\text{AlEt}_3)/n(\text{Ti}) = 300$, $n(\text{AlEt}_3)/n(\text{Si}) = 30$, hydrogen 1 mL, polymerization time 2 h

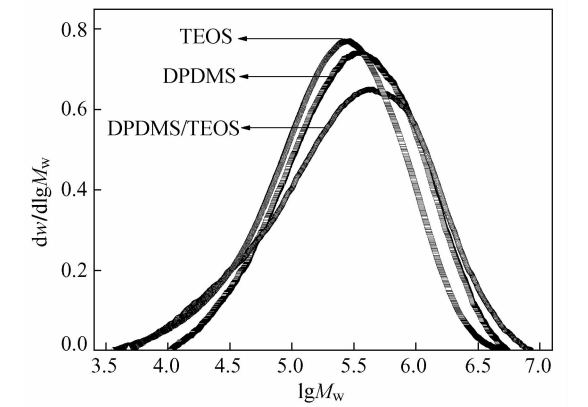


Fig. 3 GPC curves of poly(1-butene)

2.3 DPPDMS 和 H₂ 对 1-丁烯聚合的影响

人们在研究外给电子体对丙烯聚合时就已经发现在钛催化剂中存在的无规活性中心和等规活性中心,它们与给电子化合物配位能力不同. 当外给电子体加入后,使无规活性中心和等规活性中心的浓度均有所下降,但无规活性中心下降的幅度更大. 因此,外给电子体虽然使活性中心总数下降,却提高了等规活性中心的比例,故提高了聚丙烯等规指数^[5]. 表 3 是在不同氢气加入量和 DPPDMS 浓度下催化剂催化 1-丁烯聚合性能. 从表中可以看出,随着外给电子体 DPPDMS 浓度增加,催化效率下降,而聚合物等规度却在提高. 这与外给电子体在丙烯聚合中的作用相似^[19]. 这是由于 DPPDMS 与镁的结合作用较强,而无规活性中心的稳定性较差,DPPDMS 的加入使无规活性中心的钛失活或脱离催化剂表面,催化剂中的钛

含量减少;另一方面,内给电子体被三乙基铝置换脱离催化剂表面,其空位被 DPPDMS 所占据,在 DPPDMS 附近的活性中心的立体定向能力和稳定性得到增强,这两方面共同作用的结果,使聚(1-丁烯)效率下降,聚合物等规度迅速提高.

Table 3 Results of the polymerization of 1-butene with MgCl_2 -supported catalyst

$n(\text{Al})/n(\text{Si})$	H_2 (mL)	Activity (kg/gTi)	I. I. (%)
—	0	10.9	66.4
40	0	6.88	79.9
30	0	4.84	81.6
20	0	3.03	85.0
10	0	1.00	91.8
30	1	15.2	91.0
30	2	10.8	92.4
30	4	7.25	94.5

Polymerization condition: heptane 50 mL, reaction temperature 30°C, 1-butene pressure 0.10 MPa, Cat (15 ± 2) mg, $n(\text{AlEt}_3)/n(\text{Ti}) = 200$, external donor DPPDMS, polymerization time 2 h

随着氢气加入量的增加,催化效率先增加后下降,当 H_2 加入量为 1 mL 时,催化效率最高,达到 15.2 kg/gTi,而聚合物等规度也进一步提高.这可能是由于 1-丁烯通过区域不规整插入(2,1-插入)到增长链中,产生不能继续聚合的非活性种,使其处于一种“休眠”状态,而氢气会诱导该结构发生向氢的链转移反应,使增长链重新具有了活性,相当于增加了活性中心数目,从而使催化效率提高;但当氢气加入量继续增加时,氢气的链转移反应大大增加,使产生的活性中心的催化效率大大下降,进而导致催化效率下降.聚合物等规度略有上升可能是由于氢气对聚合链结构产生了影响,进而影响了等规度,这与丙烯聚合中氢气的作用相似^[20].

2.4 烷基铝对 1-丁烯聚合的影响

烷基铝作为助催化剂在 Ziegler-Natta 催化体系中起着重要作用.表 4 就是催化剂在不同铝钛摩尔比条件下的聚合结果.从表中可知,烷基铝的种类对催化剂的催化效率和聚合物的等规度影响不同.当烷基铝为 AlEt_3 时,随着铝钛比增加,催化效率先增高再下降,等规度也是先升高再降低;当烷基铝为 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 时,随着铝钛比增加,催化效率是先增后降,而聚合物的等规度呈上升趋势,但使用 AlEt_3 为助催化剂时的催化效率高于使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的,而聚合物等规度却低于使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的.这可能是由于 AlEt_3 的还原能力强于

$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的,在相同条件下能够激发更多的活性中心,所以催化效率高于使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的体系;根据文献报道^[21,22],聚合反应时部分二酯给电子体通过与烷基铝的直接作用脱离催化剂表面,其空位被外给电子体占据,使催化剂中外给电子体附近活性中心的立体定向性和稳定性显著提高,进而聚合产物等规度提高,而且在相同条件下 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 与酯的络合物要比 AlEt_3 的络合物稳定的多^[23],这就相对地导致在 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的体系中有可能会较多的空位被外给电子体占据,使催化剂上等规活性中心所占比例相对增加,同时 AlEt_3 的空间位阻又小于 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的,所以使用 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为助催化剂时等规度高于使用 AlEt_3 的.

Table 4 Effects of AlEt_3 and $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ as cocatalyst on the polymerization of 1-butene using MgCl_2 -supported catalyst

Cocatalyst	$n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ (mol/mol)	Activity (kg/gTi)	I. I. (%)
AlEt_3	100	10.4	83.3
	200	15.2	91.0
	300	30.1	93.1
	400	21.4	89.3
	500	19.0	79.9
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	200	10.6	93.5
	300	13.0	95.4
	400	9.03	97.0

Polymerization condition: heptane 50 mL, reaction temperature 30°C, 1-butene pressure 0.10 MPa, Cat (15 ± 2) mg, $n(\text{Al})/n(\text{Si}) = 30$, external donor DPPDMS, hydrogen 1 mL, polymerization time 2 h

随着铝钛摩尔配比的增加,催化效率先升高再降低,这可能是由于当 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 摩尔比较低时,聚合体系中可能尚存在少量杂质,烷基铝首先与杂质反应,致使一部分钛没有被活化,平均催化效率就较低;进一步增加烷基铝用量时,更多的钛被活化,催化效率升高.但是当 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 超过 300 后,再继续增加烷基铝的量催化效率下降,这可能由以下两方面的原因,第一是由于过多的烷基铝使部分活性中心过度还原,失去活性导致催化效率下降;第二是当继续增加烷基铝用量时,增长链向烷基铝发生转移,使烷基铝有效催化能力下降,从而使催化效率下降.而且随着 AlEt_3 浓度的增加,聚合物的等规度总体是下降的趋势,这可能是由于 AlEt_3 量的增加,向 AlEt_3 转移的几率也相对增加,导致聚合物的等规度下降.但对于助催化剂为 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 时,聚合物的等规度随着 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 浓度增加而略有提高,这可能与 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

Bu)₃ 的空间位阻效应有关.

3 结论

综上所述,与 CHMMS 外给电子体相比,氨基硅烷类外给电子体同样可以调节聚(1-丁烯)的等规度和催化剂的催化效率.在相同条件下,含有二甲氧基基团的氨基硅烷类外给电子体更有助于聚合物的等规度提高,但含有二乙氧基基团的硅烷

类外给电子体有助于分子量分布变宽.同时,在适当复配摩尔比下的 DPPDMS 和 TEOS 外给电子体不仅可以使催化剂的催化效率和聚合物等规度增加,而且还能使聚合物的分子量分布变宽.另外,不同的 DPPDMS 和氢气加入量,以及助催化剂浓度和种类对催化剂的催化效率和聚合物等规度都有着不同的影响.

REFERENCES

- 1 Luciani L, Seppälä J, Löfgren B. Prog Polym Sci, 1988, 13(1): 37 ~ 62
- 2 Liu Juntao(刘俊涛), Zhong Siqing(钟思青), Xu Chunming(徐春明), Xie Zaiku(谢在库), Yang Weimin(杨为民). Petrochemical Technology(石油化工), 2005, 34(1): 9 ~ 13
- 3 Liu Xiaohan(刘晓晗), Liu Chenguang(刘晨光), Zhao Zhichao(赵志超), Huang Baochen(黄宝琛). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2010, 33(1): 71 ~ 76
- 4 Bi Fuyong(毕福勇), Zhang Hexia(张合霞), Zhao Yongxian(赵永仙), Wang Deqian(王德乾), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). China Elastomerics(弹性体), 2007, 17(1): 40 ~ 44
- 5 Ren Hegang(任合刚), Wang Xi(王曦), Wang Luhai(王路海), Zhang Ningning(张宁宁), Liu Pange(刘盘阁), Ji Rongqin(姬荣琴), Yan Weidong(闫卫东). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2009, 25(3): 13 ~ 16
- 6 Sheng Haibo(盛海波), Wang Bo(王波), Yao Wei(姚薇), Zhao Yongxian(赵永仙), Li Xudong(李旭东), Huang Baochen(黄宝琛). China Elastomerics(弹性体), 2005, 15(3): 21 ~ 23
- 7 Abedi S, Sharifi-Sanjani N. J Appl Polym Sci, 2000, 78(14): 2533 ~ 2539
- 8 Kashiwa N, Yoshitake J, Mizuno A, Tsutsui T. Polymer, 1987, 28(6): 1227 ~ 1231
- 9 Xu Chunsheng(许春生), Shao Huafeng(邵华锋), Yao Wei(姚薇), Huang Baochen(黄宝琛). China Elastomerics(弹性体), 2009, 19(4): 6 ~ 8
- 10 Chen Kewen(陈克文), Xu Kezhong(徐可忠), Ren Hegang(任合刚), Wang Yali(王亚丽), Yang Min(杨敏), Yan Weidong(闫卫东), Liu Binyuan(刘宾元). Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 2010, 27(5): 9 ~ 12
- 11 Ikeuchi H, Yano T, Ikai S, Sato H, Yamashita J. J Mole Catal A: Chem, 2003, 193: 207 ~ 215
- 12 Wen Xiaojing(温笑菁), Ji Mian(冀棉), Lu Li(逯丽), Niu Hui(牛慧), Dong Jinyong(董金勇). Polymer Bulletin(高分子通报), 2010, (6): 53 ~ 60
- 13 Gao M Z, Liu H T, Wang J, Li C X, Ma J, Wei G S. Polymer, 2004, 45: 2175 ~ 2180
- 14 Yuan Chunhai(袁春海), Li Huayi(李化毅), Hu Youliang(胡友良). Polymer Bulletin(高分子通报), 2009, (10): 38 ~ 42
- 15 Durel L, Spitz R, Soto T. Fra Pat, US patent, 5192732. 1993-03-09
- 16 Ishimaru N, Kioka M, Toyota A. Jpn Pat, US patent, 5652303. 1997-07-29
- 17 Cai Shijin(蔡世锦), Lu Honglan(陆宏兰), Zhang Jun(张军), Xiao Shijing(肖士镜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (6): 733 ~ 736
- 18 Miro N D, Georgellis G B, Sewi H. Tex Pat, US patent, 6111039. 2000-08-29
- 19 Cui Nannan(崔楠楠), Zhang Zhicheng(张志成), Li Huayi(李化毅), Chen Shangtao(陈商涛), Zhang Xiaofan(张晓帆), Ke Yucai(柯毓才), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6): 902 ~ 906
- 20 Lei Hua(雷华), Xu Hongbin(徐宏彬), Feng Lianfang(冯连芳), Yang Aiwu(杨爱武), Weng Zhixue(翁志学), Xu Guobin(徐国斌). Petrochemical Technology(石油化工), 2003, 13(12): 1087 ~ 1090
- 21 Noristi L, Barbe P C, Baruzzi G. Macromol Chem, 1991, 192(5): 1115 ~ 1127
- 22 Potapov A G, Bukatov G D, Zakharov V A. J Mole Catal A: Chem, 2010, 316: 95 ~ 99
- 23 Sergeev S A, Bukatov G D, Zakharov V A. Macromol Chem, 1984, 185(11): 2377 ~ 2385

STUDIES ON AMINOSILANE COMPOUNDS AS EXTERNAL ELECTRON DONORS IN 1-BUTENE POLYMERIZATION

REN Hegang¹, YANG Min¹, LI Huayi², LIU Pange¹, LIU Binyuan¹,
HU Youliang², WANG Yanji³

(¹ *Institute of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering & Technology,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

(² *Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(³ *Institute of Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Technology,
Hebei University of Technology, Tianjin 300130*)

Abstract Four aminosilane compounds as external electron donors were synthesized and employed for 1-butene polymerization with MgCl_2 supported Ziegler-Natta catalyst. The four aminosilane compounds are di(piperidinyl)dimethoxysilane (DPPDMS), di(piperidinyl)diethoxysilane (DPPDES), di(pyrrolidinyl)dimethoxysilane (DPRDMS) and di(pyrrolidinyl)diethoxysilane (DPRDES). The effects of the structure of different external donors on the catalytic efficiency, isotacticity, melting temperature and molecular weight distribution of resulted poly(1-butene) were investigated in detail. Poly(1-butene)s have been characterized by using gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The results indicated that the aminosilane compounds possessing dimethoxy groups showed higher catalytic efficiency and isospecificity of polymers than those of compounds having diethoxy groups, whereas the aminosilane compounds containing diethoxy groups were benefit for obtaining broader molecular weight distribution polymers than those of compounds possessing dimethoxy groups. Furthermore, compared with DPPDMS or TEOS as external donor, DPPDMS/TEOS compound as complex external donor at a proper molar ratio not only increased the catalytic efficiency and isotacticity of polymers obtained, but also broadened the molecular weight distribution of the polymer. Moreover, the effects of different amount of hydrogen and concentration of external donor and cocatalyst on catalytic efficiency and isotacticity of polymers obtained were also studied.

Keywords Ziegler-Natta catalyst, External donors, Aminosilane compounds, Poly(1-butene)