

单茂钛/甲基铝氧烷催化剂乙烯/丙烯共聚合研究*

祝方明** 杨益嘉 林尚安

(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘要 改性甲基铝氧烷(mMAO)激活五甲基茂基三氯化钛($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$)催化乙烯/丙烯共聚合,控制两种单体的进料配比,得到单元序列分布不同的共聚物.混合单体中含有少量丙烯,共聚合活性高于相同聚合条件下乙烯均聚合的活性.用 ^{13}C -NMR测定共聚物分子链的微观结构和单元序列分布,计算出单体的竞聚率;结果表明共聚物分子链中两种单体的序列分布均匀.混合单体中丙烯含量较大时,共聚物为完全无规共聚物;而当丙烯含量少时,丙烯链节或短的聚丙烯链段均匀分布于聚乙烯链段之间.共聚物经DSC分析,也证明不存在长序列的聚乙烯链段;因此,即便在进料气体中丙烯含量很少的情况下,共聚物仍然没有明显的熔融温度和结晶性.

关键词 乙烯/丙烯共聚合, 聚(乙烯-co-丙烯), 单茂钛催化剂, 甲基铝氧烷(MAO)

乙烯-丙烯共聚物是重要的工业合成橡胶.它具有突出的耐候性能,对氧和臭氧不敏感,耐酸碱性强,电性能和高温性能优异.自上世纪80年代以来,茂金属/甲基铝氧烷(MAO)催化烯烃聚合的研究迅速成为高分子科学和工业界的热点之一.90年代以前,有关茂金属催化乙烯/丙烯共聚的报道较少^[1,2].但近年来明显增多^[3-6].与传统的Ziegler-Natta催化剂相比,茂金属催化剂进行乙烯/丙烯共聚合的优势在于催化效率高,共聚物中单体序列分布均匀,尤其是通过改变茂金属的结构,可以在很大范围内调控聚合物的微观结构,合成出具有新型分子链结构的共聚物.这些特点也使茂金属催化的乙丙共聚物迅速实现工业化.

单茂钛/甲基铝氧烷(MAO)催化剂催化苯乙烯聚合,催化活性高,能够得到高间规度的聚苯乙烯^[7,8].我们用改性甲基铝氧烷(mMAO)激活单茂钛配合物进行乙烯均聚合和丙烯均聚合研究,发现这类催化剂对于这两种单体均聚合都有着较高的催化活性,合成出支化聚乙烯(PE)^[9]和无规聚丙烯(αPP)^[10].本文使用五甲基茂基三氯化钛($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$)/mMAO催化剂进行乙烯/丙烯共聚合.讨论了两种单体的不同配比、共聚合反应条件(聚合温度、Al/Ti摩尔比)对催化活性、共聚合产物的组成与结构的影响. ^{13}C -NMR和DSC表征了乙烯-丙烯共聚物的结构和性能.

1 实验部分

1.1 试剂处理及催化剂制备

乙烯、丙烯,聚合级单体,使用前用气体纯化装置处理.甲苯,AR级,高纯氮气保护下用金属Na回流干燥24 h以上,使用前蒸出. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$,AR级,使用前研磨成粉.三甲基铝(TMA),AR级,PE公司,直接使用.

参照文献[11]的方法制备 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 水解甲苯中TMA,控制 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 比为1.8,制备特定TMA含量的改性甲基铝氧烷(mMAO)^[9].

1.2 聚合方法

将带有气体导管和磁力搅拌子的100 mL反应瓶经加热真空干燥除空气后,用高纯氮气换气两次,抽真空后通入一定摩尔配比的乙烯/丙烯混合气体,并使体系维持一定的压力.然后加入mMAO、甲苯和自行研制的 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 主催化剂.于特定温度下进行反应.通过控制阀门调节乙烯/丙烯混合气体通入的流量,并使整个反应在恒定的压力下进行.聚合1 h后,用含5% HCl的乙醇溶液终止反应.然后经洗涤,真空干燥后称重,并计算催化活性.

* 2004-03-07 收稿,2004-12-20 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 20174050)和广东省自然科学基金资助项目(基金号 039184);

** 通讯联系人

1.3 聚合产物的表征

Inova-500 型核磁共振仪记录聚合物的 ^{13}C -NMR 谱, *o*-二氯苯作溶剂, 样品浓度为 20%, 120℃下测定. Perkin-Elmer DSC-7C 示差扫描量热计在氮气保护下记录聚合物的 DSC 曲线, 升、降温速率均为 10 K/min.

2 结果与讨论

改变单体进料气体中乙烯和丙烯的摩尔比, 对共聚合反应的影响如表 1 所示. 当混合气体中丙烯含量少时, $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{mMAO}$ 催化乙烯/丙烯共聚合活性随着混合气体中丙烯含量的增加而迅速增加, 高于催化乙烯均聚合的活性; 当原料气体中乙烯和丙烯的摩尔比为 80:20 和 87:13 时, 催化活性最高, 这与文献[12]报道的“共单体效应”一致, 即当乙烯与 α -烯烃进行共聚反应时, 通常乙烯聚合活性得以提高. 这是因为带有增长链的催化活性中心包裹于聚合物中, 单体要通过外层聚合物壳才能扩散到催化活性中心进行聚合反应; α -烯烃介入聚乙烯分子链中, 使聚乙烯的结晶性降低, 密度减少, 从而使单体扩散更容易, 导致催化活性中心附近的单体浓度增大, 因此共聚合的催化效率高于乙烯均聚合. 值得注意的是, 随着丙烯含量的进一步增加, 催化活性反而下降, 这是因为 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{mMAO}$ 催化丙烯聚合活性较低. 表 1 中 Run 6 催化活性较低, 甚至低于乙烯均聚合活性; 可能是由于, 一方面, 随着第二共聚单体丙烯含量的减少, 共聚物结晶性增加, 阻碍了单体的扩散, 使聚合速率降低. 另一方面, 丙烯链增长速率小于乙烯.

Table 1 Copolymerization of ethylene/propene with the monotitanocene complex of $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ activated by modified methylaluminoxane (mMAO)

Run	E/P in feed (mol/mol)	Activity $\times 10^{-4}$ (gP/molTi·h)	mol % P in Copolymer ^a	T_g^b (℃)	T_m^b (℃)
1	100/0	11.4	0	-120	128
2	0/100	6.0	100	-7	None
3	70/30	8.7	58	-27	None
4	80/20	15.1	36	-32	None
5	87/13	16.1	25	-38	None
6	93/7	7.2	12	-46	115

Polymerization conditions: $T_p = 20^\circ\text{C}$, $[\text{Ti}] = 4 \times 10^{-4}$ mol/L, Al/Ti = 200 mol/mol, $P_E + P_P = 0.12$ MPa, Toluene as solvent, $t_p = 60$ min

^a Determined by ^{13}C -NMR; ^b Determined by DSC

乙烯/丙烯进料气体摩尔比为 87:13 时, $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{mMAO}$ 催化剂在不同聚合温度下进行乙烯/

丙烯共聚合的结果如表 2 所示. 低温有利于乙烯/丙烯共聚合, 聚合温度为 0℃时, 催化活性最高. 原因在于低温时乙烯/丙烯混合单体溶解度(浓度)大, 且反应速率平稳, 催化活性中心性质稳定, 不易失活. 在 20~40℃范围内, 催化活性比较大. 聚合温度继续升高, 由于混合单体的溶解度和活性中心的稳定性都下降, 故活性也下降. 从表 2 数据可以看出, 改变 Al/Ti 摩尔比, 在 200~400℃范围内催化活性都相当高, 低于或者高于这个范围, 活性明显下降. 这是因为 mMAO 的量太少, 不能完全激活 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 形成足够多的活性中心, 起不到 mMAO 应有的作用. 而 mMAO 的量过多, 使 Ti(IV)活性中心还原, 生成了低价钛[如 Ti(III)、Ti(II)]化合物, 不利于乙烯、丙烯的聚合^[9], 且增长链向 mMAO 发生链转移反应的速率增大, 这些都导致了催化剂活性下降.

Table 2 Influences of temperature and Al/Ti molar ratio on copolymerization of ethylene and propene with $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{mMAO}$

Run	T_p (℃)	Al/Ti (mol/mol)	Activity $\times 10^{-4}$ (gP/molTi·h)	T_m (℃)
7	0	200	19.8	None
5	20	200	16.1	None
8	40	200	14.3	None
9	20	100	4.2	None
10	20	400	15.0	None

Polymerization conditions: $[\text{Ti}] = 4 \times 10^{-4}$ mol/L, $P_E + P_P = 0.12$ MPa, E/P = 87:13 mol/mol, Toluene as solvent, $t_p = 60$ min

图 1(a), (b), (c) 分别是乙烯/丙烯进料摩尔比为 80:20, 87:13, 93:7 的 3 个共聚物样品的 ^{13}C -NMR 图. 对图中各峰的化学位移进行归属, 列于表 3; 参照 Carman 方法^[13] 计算各种序列的含量. 不考虑丙烯的 2, 1-加成, 乙烯和丙烯的共聚合按二元共聚反应进行分析. 共聚物样品的二元和三元序列分布, 可利用仲碳和叔碳的峰面积按下列公式计算而得.

$$\begin{aligned}
 [\text{PP}] &= I(S_{aa}); [\text{PE}] = I(S_{ay}) + I(S_{as}); [\text{EE}] \\
 &= 1/2 [I(S_{\beta\beta}) + I(S_{\delta\delta})] + 1/4 I(S_{\gamma\gamma}); [\text{PPP}] = I \\
 &(T_{\beta\beta}); [\text{PPE}] = I(T_{\beta\beta}); [\text{EPE}] = I(T_{\delta\delta}); [\text{PEP}] = I \\
 &(S_{\beta\beta}); [\text{PEE}] = I(S_{as}); [\text{EEE}] = 1/2 I(S_{\delta\delta}) + 1/4 I \\
 &(S_{\gamma\gamma});
 \end{aligned}$$

共聚物样品的单体组成, 可按下列公式进行计算.

$$\begin{aligned}
 [\text{P}] &= [\text{PP}] + 1/2[\text{PE}] = [\text{PPP}] + [\text{PPE}] + [\text{EPE}] \\
 [\text{E}] &= [\text{EE}] + 1/2[\text{PE}] = [\text{EEE}] + [\text{EEP}] + [\text{PEP}]
 \end{aligned}$$

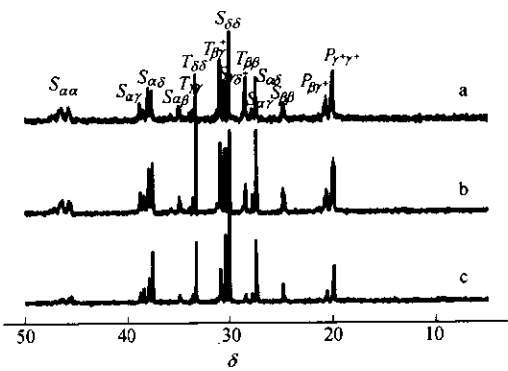
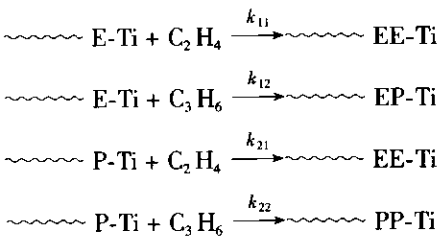


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of poly (ethylene-co-propene) from Run 4 (a), Run 5 (b), Run 6 (c) in Table 1

Table 3 ^{13}C -NMR area data for ethane/propene copolymers

Carbon type	Chemical shift	Monomer sequence	Peak areas in mol %		
			Run 4	Run 5	Run 6
$S_{\alpha\alpha}$	45.4 ~ 47.1	PP	12.72	10.08	5.78
$S_{\alpha\gamma}$	38.3 ~ 38.7	2PEP	4.05	5.93	4.10
$S_{\alpha\delta}$	37.2 ~ 37.9	$\text{PEE}_{n\geq 1}$	11.69	13.37	17.13
$S_{\alpha\delta}^+$	35.7	$\text{PEE}_{n=1}\text{P}$	1.71	0.87	0.31
$S_{\alpha\beta}$	34.8		5.44	5.93	2.11
$T_{\gamma\gamma}$	33.5		2.21	1.72	1.59
$T_{\beta\beta}$	33.2	EPE	3.78	4.27	6.39
$T_{\beta\delta}$	31.2, 30.8	PPE	10.72	12.21	8.23
$S_{\gamma\delta}$	30.3	$\text{PEEE}_{n\geq 1}$	3.73	3.84	7.17
$S_{\beta\delta}$	29.9	$\text{EEE}_{n\geq 1}$	7.95	5.58	16.5
$T_{\beta\gamma}$	28.4	PPP	8.15	5.20	1.36
$S_{\beta\gamma}$	27.8	2PEEP	1.43	1.64	1.14
$S_{\beta\delta}$	27.4	$\text{PEE}_{n\geq 1}$	6.22	6.95	8.39
$S_{\beta\gamma}$	24.8	PEP	3.75	4.39	3.23
$\text{P}_{\beta\gamma}^+$	20.7	Attached to $T_{\beta\gamma}^+$	7.17	7.4	2.81
$\text{P}_{\gamma\gamma}^+$	20.0	Attached to $T_{\beta\delta}$ and $T_{\gamma\gamma}$	14.15	12.77	12.21

观察到的连接单体单元的序列分布,可根据二元共聚合的一级 Markovian 过程来解释,它包含下列 4 个增长步骤.



假设共聚合服从统计稳态,则可按下式计算竞聚率.

$$r_1 = k_{11}/k_{12} = 2[\text{EE}]/[\text{PE}]X$$
$$r_2 = k_{22}/k_{21} = 2[\text{PP}]X/[\text{PE}]$$
$$r_1 r_2 = 4[\text{PP}][\text{EE}]/[\text{PE}]^2$$

其中, X 为溶液中乙烯和丙烯的浓度比.

相关比按照下式计算.

$$\rho = 2[\text{E}][\text{P}]/[\text{EP}]$$

3 个共聚物样品的单体组成、序列分布、竞聚率和相关比例于表 4.从表中结果可以看出,随着进料气体中乙烯含量的增加, $[\text{P}]$ 、 $[\text{PP}]$ 、 $[\text{PPP}]$ 的含量变小,而 $[\text{E}]$ 、 $[\text{EE}]$ 、 $[\text{EEE}]$ 的含量增大. r_1 的值大于 1,并随着进料气体中乙烯含量的增加略有上升, r_2 的值小于 1,并随着乙烯含量的增加而下降. $r_1 r_2$ 和 ρ 值大小反应了聚合链段的类型.通常,当 $r_1 r_2$ 大于 1 时,表示倾向于形成嵌段共聚物;等于 1 或小于 1 时,为无规序列分布;等于 0 时,为交替共聚物.从表 4 看出,当进料气体中丙烯含量较大时 ($\text{E}:\text{P} = 80:20$),约为 1,表明共聚合产物为完全无规共聚物.随着丙烯含量的减少, $r_1 r_2$ 和 ρ 值都有所下降,说明丙烯链节或短的聚丙烯链段均匀分布于聚乙烯链段之间.

Table 4 Monomer composition, sequence distributions, reactivity ratios and persistence ratio for copolymers

Sequences and reactivity ratios	Sequence distribution of ethylene/butylene-1 copolymer obtained from		
	Run 4	Run 5	Run 6
$[\text{P}]$	0.501	0.417	0.325
$[\text{E}]$	0.499	0.483	0.625
$[\text{PP}]$	0.255	0.163	0.036
$[\text{PE}]$	0.493	0.508	0.559
$[\text{EE}]$	0.251	0.328	0.405
$[\text{PPP}]$	0.217	0.141	0.034
$[\text{PPE}]$	0.286	0.242	0.206
$[\text{EPE}]$	0.101	0.116	0.160
$[\text{PEP}]$	0.100	0.119	0.081
$[\text{EEP}]$	0.166	0.189	0.268
$[\text{EEE}]$	0.131	0.192	0.251
r_1	2.413	2.707	2.760
r_2	0.437	0.306	0.068
$r_1 r_2$	1.05	0.828	0.188
ρ	1.01	0.793	0.705

表 1 所示聚丙烯的 T_g 在 -7°C 左右,聚乙烯的 T_g 在 -120°C 左右;因此,乙烯-丙烯共聚物的 T_g 应在 $-120 \sim -8^\circ\text{C}$ 之间.不同乙烯/丙烯进料比下得到的共聚物在 $-60 \sim -30^\circ\text{C}$ 之间出现了玻璃化转变温度 (T_g).共聚物的 T_g 应介于两种共聚组分单体的均聚物 T_g 之间.进料气体中乙烯含量最大的 Run 6 样品的 T_g 最小,大约 -46°C ,随着进料气体中丙烯含量的增多,无规共聚产物的 T_g 随之上升.显然,无规共聚是连续改变 T_g 的好办法.对于 T_g 较高的组分而言,另一 T_g 较低组分的引入,其作用与增塑剂相似.另外,合成的聚乙

烯的 DSC 曲线都没有明显的熔融峰,说明无规共聚物中少量丙烯链节的存在破坏了聚乙烯的结晶结构,大大降低其结晶性.即便在进料气体中丙烯含量很少的 Run6 样品(E:P = 93:7)也只在 115℃

出现一个很小的熔融峰,进一步说明了乙烯-丙烯共聚物中没有长序列的聚乙烯链段,丙烯链节和短的聚丙烯链段均匀分布在聚乙烯链段中.

REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Miri M. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2151 ~ 2164
- 2 Herwing J, Kaminsky W. *Polym Bull*, 1983, 9: 464 ~ 467
- 3 Galimberti M, Piemontesi F, Fusco D. *Macromolecules*, 1998, 31: 3409 ~ 3416
- 4 Kravchenko R, Waymouth R M. *Macromolecules*, 1998, 31: 1 ~ 6
- 5 Fan W, Leclerc M K, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9555 ~ 9563
- 6 Ko Y S, Woo S I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 2171 ~ 2179
- 7 Zhu F M, Wang C F, Li H M, Lin S A. *J Appl Polym Sci*, 2001, 79: 1243 ~ 1248
- 8 Schellenberg J, Tomoysu N. *Prog Polym Sci*, 2002, 27: 1925 ~ 1982
- 9 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 41 ~ 45
- 10 Xie Benheng(谢本恒), Wu Qing(伍青), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (1): 15 ~ 19
- 11 Yamamoto H, Yasuda H, Tatsumi K, Lee K, Chen J. *Organometallics*, 1989, 8(1): 105 ~ 119
- 12 Karol F J, Kao S C, Cann K J. *J Polym Sci Part A*, 1993, 31: 2541 ~ 2553
- 13 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*, 1977, 10: 536 ~ 544

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPENE WITH MONOTITANOCENE/ METHYLALUMINOXANE AS CATALYST

ZHU Fangming, YANG Yijia, LIN Shang'an

(Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Ethylene and propene were homo- and copolymerized with monotitanocene catalyst composed of η^5 -pentamethylcyclopentadienyltrichloride titanium ($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$) activated by modified methylaluminoxane (mMAO). Influences of copolymerization conditions including ethylene/propene molar ratio in the feeding, polymerization temperature and Al/Ti molar ratio on activity, propene content in copolymers and the triad and tetrad sequence distributions were investigated. The monomer reactivity ratios r_E and r_P (E = ethylene, P = propene) for ethylene/propene copolymerizations were estimated from the ^{13}C -NMR spectra. At high propene content in the feeding, the $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3/\text{mMAO}$ catalyst gave rise to $r_E r_P \approx 1$ in combination with a resultant random copolymer. Whereas, at low propene content in the feeding, the copolymer exhibits a tendency toward alternating comonomer distribution ($r_E r_P < 1$), which indicates that propene sequences are isolated in the copolymer. The thermal properties of copolymers determined by DSC are mainly dependent on the propene content in the copolymers.

Key words Ethylene/propene copolymerization, Poly(ethylene-co-propene), Monotitanocene catalysts, Methylaluminoxane