

丙烯聚合用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 催化剂的研究* ——聚合温度和烷基铝的影响

钟赤峰 高明智 毛炳权**

(中石化北京化工研究院 聚烯烃国家工程研究中心 北京 100013)

摘 要 研究了不同助催化剂和不同聚合温度对催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/9,9\text{-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)}$ 丙烯聚合性能的影响. 研究结果发现该催化剂在高温(100°C)聚合时, 采用还原能力和络合能力较弱的烷基铝(Hex_3Al)为助催化剂可以得到高的立构选择性(97%)和高活性. 100°C 聚合时不同的助催化剂对催化剂得到的聚丙烯结构有重要影响. 助催化剂为 Me_3Al 聚合得到的中等规聚丙烯含量比其他烷基铝高. 助催化剂为 Et_3Al 聚合得到聚丙烯链结构中含有少量乙烯共聚单元; 而助催化剂为 Me_3Al , $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al 聚合得到聚丙烯链结构中没有发现共聚单元.

关键词 聚丙烯, Ziegler-Natta 催化剂, 烷基铝, 聚合温度

丙烯的聚合反应会放出大量的热, 在工业上, 人们一直希望能提高聚合反应温度, 一是使反应热容易去除, 提高反应釜的效率; 二是希望能提高活性. 尤其是近年来, 随着丙烯超临界聚合工艺的发展, 丙烯高温聚合用催化剂成为研究热点. 丙烯超临界聚合的温度一般要高于 90°C . 而目前工业上广泛使用的传统的氯化镁负载的 Ziegler-Natta 催化剂(邻苯二甲酸酯类为内给电子体, 硅烷为外给电子体)聚合温度一般为 70°C ; 聚合温度超过 80°C , 催化剂的活性和立构选择性显著下降^[1,2]. 有关氯化镁负载的 Ziegler-Natta 催化剂的研究, 聚合温度高于 80°C 的研究很少^[3]; 高温(90°C 以上)聚合研究文献主要是一些专利报道^[4,5].

以 1,3 二醚 9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)为内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂在 70°C 聚合时, 不加入外给电子体可以得到高活性和高立构选择性^[6]. 本文将研究不同聚合温度下各种烷基铝对该催化剂的活性、立构选择性和所得聚丙烯微观结构的影响, 探讨聚合温度、烷基铝和催化剂三者关系.

1 实验部分

1.1 试剂

癸烷, 化学纯, 用分子筛干燥, 并鼓氮去氧; 丙

烯为聚合级, 北京燕山化工二厂生产, 聚合时进行除水脱氧净化处理; Et_3Al 、 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al 是德国 Aldrich 进口分装. 二醚为 BMMF, 实验室自制. 所有试剂均除水脱氧.

1.2 催化剂的制备

催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 的制备按文献[6]的描述.

1.3 丙烯的催化聚合

采用常压淤浆聚合法, 将干燥的 400 mL 的四口反应瓶用净化的高纯氮气充分置换后, 再用丙烯置换. 室温下, 在通入丙烯下加入癸烷 150 mL, 然后加入 40~60 mg 催化剂和计量烷基铝的混合物, 搅拌速率为 800 r/min, 迅速升温到聚合温度, 丙烯压力 0.02 MPa(表压), 不加氢气, 聚合时间 1 h. 反应结束, 除去丙烯, 用氮气将溶剂和产物压出聚合釜, 室温下放置 24 h, 过滤, 烘干, 称重; 对过滤后的溶液取样测定可溶物含量(为室温下可溶物). 每个实验至少重复两次.

1.4 表征测试

GPC 采用英国 Polymer lab. 公司 PL-GPC220, 溶剂是 1,2,4-三氯苯, 等规聚丙烯样品浓度为 1 mg/mL, 溶液流速为 1.0 mL/min; 聚丙烯等规度(II)的测量为传统方法, 沸腾庚烷萃取 6 h 后不溶物(同时考虑溶剂中的可溶物); 催化剂的钛含

量用上海分析仪器厂 722 光栅分光光度计测定;等规聚合物(庚烷不溶部分)熔点用 Perkin-Elmer DSC-7 测定,先升至 200℃并维持 5 min 以消除热历史,以 80 K/min 降至 125℃等温结晶 45 min,然后以 10 K/min 升至 210℃;聚丙烯结晶分级采用西班牙 Polymer Characterization S.A.公司 CRYSTAF 200,溶剂是 30 mL 1,2,4-三氯苯,聚丙烯样品浓度为 1 mg/mL,样品在 160℃溶解 2 h,然后以 0.2 K/min 降温至 30℃。¹³C-NMR 测定采用 Bruker DMX400,扫描频率 100.6 MHz,温度为 383 K. 试验 1 和 α PP 采样时间为 5 s,延迟时间为 10 s;扫描次数为 5 000 次. 试验 5 和试验 10 采样时间为 2 s,延迟时间为 2 s,扫描次数 20 000 次.

2 结果与讨论

2.1 不同助催化剂对 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 催化性能的影响

表 1 是在不同聚合温度和不同烷基铝下催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 聚合性能.众所周知, Me_3Al , Et_3Al , $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al 的还原能力和烷基化能力是依次下降的.从表 1 可以看到,聚合温度为 50℃,助催化剂为 Et_3Al ,该催化剂的活性和得到的聚丙烯的等规度均高于助催化剂为 $i\text{Bu}_3\text{Al}$. 聚合温度为 70℃,助催化剂 Et_3Al 和 $i\text{Bu}_3\text{Al}$,该催化剂均获得高活性,而且可以得到高等规度的聚丙烯(96%);而助催化剂为 Hex_3Al ,催化活性约为 Et_3Al 或 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 的一半,得到聚丙烯的等规度只有 92%. 聚合温度为 100℃,助催化剂为 Hex_3Al 和 $i\text{Bu}_3\text{Al}$,催化剂活性均高于助催化剂为 Et_3Al ;助催化剂为 Hex_3Al 时,催化剂得到聚丙烯的等规度最高,达到 97%. 与其它 3 种烷基铝相比,助催化剂为 Me_3Al 时,100℃聚合催化剂活性和得到的聚丙烯的等规度均最低.这些结果表明,还原能力和烷基化能力最弱的烷基铝 Hex_3Al ,催化剂的活性和立构选择性在聚合温度为 100℃时达到最高值.而对还原能力和烷基化能力较强的 Et_3Al ,催化剂的活性和立构选择性在聚合温度为 70℃达到最高值.

120℃聚合,从反应釜可以观察到,由于生成的聚丙烯大部分溶于癸烷,丙烯聚合不再是淤浆聚合,变为溶液聚合.对 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 催化剂,3 种烷基铝(Et_3Al 、 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al)为助催化剂,催化剂的活性和得到聚丙烯的等规度均比

100℃明显下降.

以上结果表明高温聚合(100℃),对催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$,助催化剂为还原能力和烷基化能力比 Me_3Al 和 Et_3Al 弱的烷基铝(如 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al)可以获得高的活性和立构选择性.从动力学的研究可以得知,100℃聚合(铝钛比为 50)助催化剂为 Et_3Al 时聚合反应半衰减期(聚合速率为初始最大聚合速率一半时所需的时间)为 23 min,而 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 的半衰减期为 43 min.这表明烷基化能力和还原能力较强的烷基铝在较高聚合温度更易使活性中心失活.另一方面,100℃聚合,助催化剂为 Et_3Al 时,铝钛比增加导致催化剂活性和得到的聚丙烯等规度明显下降;而助催化剂为 Hex_3Al 和 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 时,铝钛比增加,得到的聚丙烯等规度基本不变,催化剂的活性反而略有提高.这说明烷基化能力和还原能力强的烷基铝在高温更易将内给电子体(二醚 BMMF)从催化剂中置换出来,导致等规活性中心数目减少.很多研究者^[6~11]的研究提出内给电子体 1,3 二醚和镁离子络合会导致邻近的钛活性中心成为高等规活性中心,而二醚的失去该活性中心会转变为无规中心或中等规中心.

Table 1 Results of propylene polymerization with $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$

Polymerization			Al/Ti	Activity		M_w^{**}	M_w/M_n
Run	temperature (°C)	Cocatalyst	(mol/ mol)	(kg PP/ gTi h)	I. I.*	$\times 10^{-3}$	
1	100	Me ₃ Al	50	5.5	80	87.5	5.5
2	50	Et ₃ Al	50	16.3	96	—	—
3	70	Et ₃ Al	50	21.2	96	—	—
4	100	Et ₃ Al	50	15.0	95	380	4.6
5	100	Et ₃ Al	150	10.7	84	12.3	6.8
6	120	Et ₃ Al	50	7.0	77	—	—
7	50	<i>i</i> Bu ₃ Al	50	12.2	95	—	—
8	70	<i>i</i> Bu ₃ Al	50	21.9	96	—	—
9	100	<i>i</i> Bu ₃ Al	50	22.0	93	36.0	4.1
10	100	<i>i</i> Bu ₃ Al	150	27.0	93	38.8	4.3
11	120	<i>i</i> Bu ₃ Al	50	7.1	78	—	—
12	70	Hex ₃ Al	50	11.6	92	—	—
13	100	Hex ₃ Al	50	18.1	97	327	4.8
14	100	Hex ₃ Al	150	18.2	97	—	—
15	120	Hex ₃ Al	50	3.8	68	—	—

* Weight percent of heptane insoluble fraction; ** Heptane-insoluble fraction of polypropylene

2.2 不同助催化剂对聚合物结构的影响

图 1 是不同助催化剂在 100℃聚合得到等规聚丙烯(沸腾庚烷不溶物)在 125℃等温结晶 45 min 后的熔融峰.从图 1 可以得到,助催化剂为

$i\text{Bu}_3\text{Al}$, 100°C 聚合, 铝钛比为 50 和 150, 得到等规聚丙烯的熔融峰基本重合; 助催化剂为 Hex_3Al , 两个熔融峰完全重合. 这说明这两种烷基铝量对聚丙烯的结晶性能影响很小. 和它们完全不同的, 在图 1 中可以发现助催化剂为 Et_3Al 时, 铝钛比为 50, 熔融峰为单峰; 铝钛比增至 150 时, 熔点下降并且熔融峰变为双峰. 而助催化剂为 Me_3Al , 在较低铝钛比 ($\text{Al}/\text{Ti} = 50$) 得到等规聚丙烯的熔融峰是双峰.

对试验 1、试验 5、试验 10 得到的等规聚丙烯和试验 6 得到的无规聚丙烯 (沸腾庚烷可溶物) (αPP) 的 ^{13}C -NMR 的分析如图 2 所示. 试验 1、试验 5 和试验 10 的 $[\text{mmmm}]$ 的摩尔含量分别为 93.8%, 93.7% 和 93.5%. 可以看出几种烷基铝得到等规聚丙烯的 $[\text{mmmm}]$ 的含量基本相同. 但烷基铝为 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ (试验 10, 谱图中没有发现不规则的小峰. 烷基铝为 Me_3Al (试验 1), 在谱图 34.1 处有一小峰 (摩尔含量为 0.06%). 烷基铝为 Et_3Al (试验 5), 38.0 (摩尔含量为 0.11%), 31.0 (摩尔含量为 0.13%) 和 24.6 (摩尔含量为 0.06%) 出现 3 个小峰. 烷基铝为 Et_3Al , 120°C 聚合得到的无规聚丙烯 (αPP), 34.1 (摩尔含量为 0.2%), 38.0 (摩尔含量为 0.5%), 31.0 (摩尔含量为 0.4%) 和 24.6 (摩尔含量为 0.2%) 均有小峰.

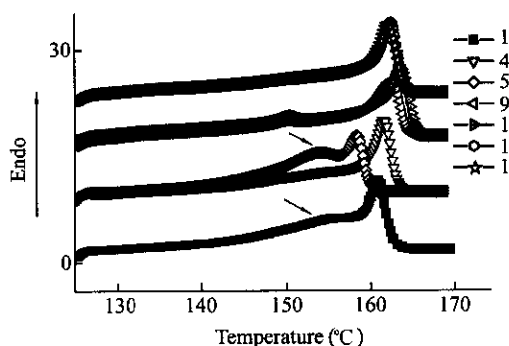


Fig. 1 Comparison of melting curves subsequent to crystallization at 125°C
Heating rate is 10 K/min.

(试验 5), 38.0 (摩尔含量为 0.11%), 31.0 (摩尔含量为 0.13%) 和 24.6 (摩尔含量为 0.06%) 出现 3 个小峰. 烷基铝为 Et_3Al , 120°C 聚合得到的无规聚丙烯 (αPP), 34.1 (摩尔含量为 0.2%), 38.0 (摩尔含量为 0.5%), 31.0 (摩尔含量为 0.4%) 和 24.6 (摩尔含量为 0.2%) 均有小峰.

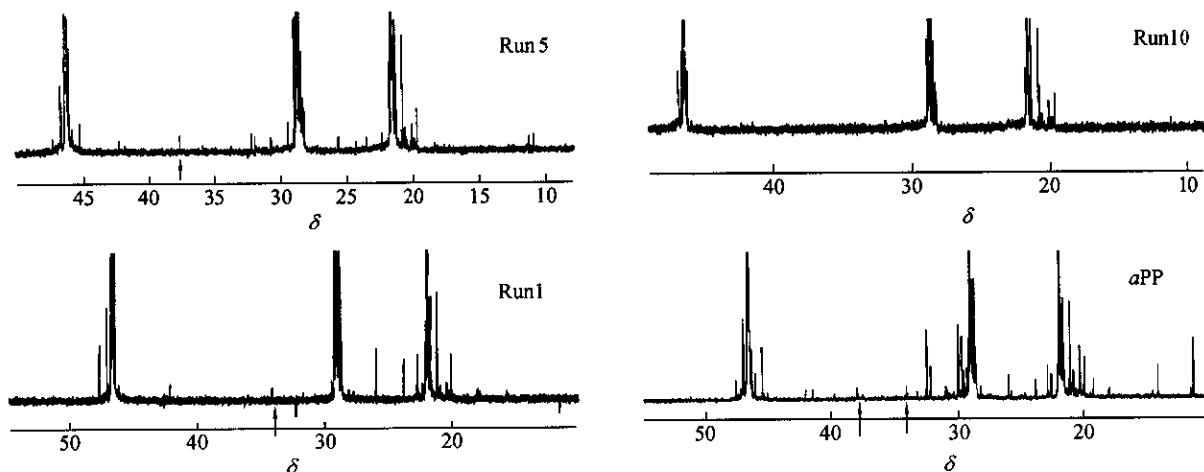


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of the iPPs of Run 1, Run 5 and Run 10 and αPP of Run 6

有少量乙烯共聚的聚丙烯的链结构会在 ^{13}C -NMR 谱图中 38.0 ($\alpha\gamma\text{-CH}_2$), 31.0 ($\beta\delta\text{-CH}$) 和 24.6 ($\beta\beta\text{-CH}_2$) 出现小峰, 这 3 个峰积分比例为 2:2:1^[12,13]. 根据试验 5 和 αPP 的结果, 我们可以认为烷基铝为 Et_3Al 在 100°C 聚合 ($\text{Al}/\text{Ti} = 150$) 得到的等规聚丙烯含有孤立的乙烯共聚单元 (PEP). Kojoh 等^[1] 报道烷基铝为 Et_3Al 时, 用 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ /邻苯二甲酸二辛酯和二苯基二甲氧基硅烷在 100°C 聚合得到聚丙烯在 38.0 和 24.6 有小峰, 他们认为这是由于 Et_3Al 分解产生的乙烯参

与共聚的结果. 由于我们的实验系统中没有乙烯, Et_3Al 是聚丙烯链中乙烯单元的唯一来源, 说明在该条件下 Et_3Al 会分解生成乙烯参与共聚. 因此 DSC 图出现的双峰是由于等规聚丙烯含有乙烯单元所致.

众所周知, $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 比 Et_3Al 更容易分解, 但对 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 体系, 丙烯和异丁烯是不能共聚, 所以在谱图上没有发现共聚峰. 对 Hex_3Al , 1-己烯共聚也会导致熔点下降, DSC 结果可以说明聚丙烯链段没有己烯共聚单元.

根据 Cheng^[14] 的研究, 33.7 ~ 35.0 处出现的峰可能表明有 2, 1-插入. 在无规的聚丙烯 (aPP) 也发现较强的 34.1 峰, 因而我们认为 34.1 峰出现表明 Me_3Al 得到的聚丙烯链中有 2, 1 插入结构. 但从碳谱得知, Me_3Al 得到等规聚丙烯中 2, 1 插入结构只占 0.06%. 我们进一步对聚合得到的试验 1 和试验 13 的聚丙烯样品进行 CRYSTAF 分析. 测试的结果如图 3 所示, 仪器自带软件计算的结果如表 2 所示. 结晶温度大于 65℃ 的级分被认为高等规聚丙烯 (Hi), 结晶温度在 30℃ 至 65℃ 的级分为中等规聚丙烯 (Mi), 结晶温度 30℃ 以下的级分为无规聚丙烯^[2, 15]. 从表 2 可以看出, 助催化剂为 Me_3Al (试验 1) 聚合得到中等规聚丙烯的比例约是 Hex_3Al (试验 13) 的 4 倍. 根据 Busico^[16, 17] 提出 3 种活性中心的模型, 当活性中心相邻的两个镁离子的配体有一个失去时, 活性中

心为中等规中心. Me_3Al 与二醚络合能力比其他烷基铝要强很多, 中等规活性中心的比例比其他烷基铝要相对高一些. 所以 DSC 中 Me_3Al 得到等规聚丙烯出现双峰是由于中等规聚丙烯含量高的原因^[18].

从 CRYSTAF 获得的不结晶的比例, 试验 13 (M_n 为 6.8×10^4 g/mol) 为 2.3%, 和庚烷可溶物比例 3% 相差很小; 但对试验 1, CRYSTAF 获得的不结晶的比例为 4%, 庚烷可溶物为 20%, 相差很大. 考虑到试验 1 的 M_n 为 1.6×10^4 g/mol, 可能有部分等规聚丙烯由于分子量小而溶于庚烷.

Table 2 Results obtained from crystallization analysis fractionation (CRYSTAF)*

Sample	T_w (°C)	R	Crystallization fraction (%)			Hi/Mi
			< 30°C	30 ~ 65°C (Mi)	> 65°C (Hi)	
Run 13	76.5	2	2.3	2.6	95.1	37
Run 1	72.6	3.8	4.0	10.2	85.8	8

* Weight average temperature: $T_w = \sum c_i T_i / \sum c_i$; Number average temperature: $T_n = \sum c_i / \sum (c_i / T_i)$; Dispersion parameters: $R = 100 \times (T_w / T_n - 1)$

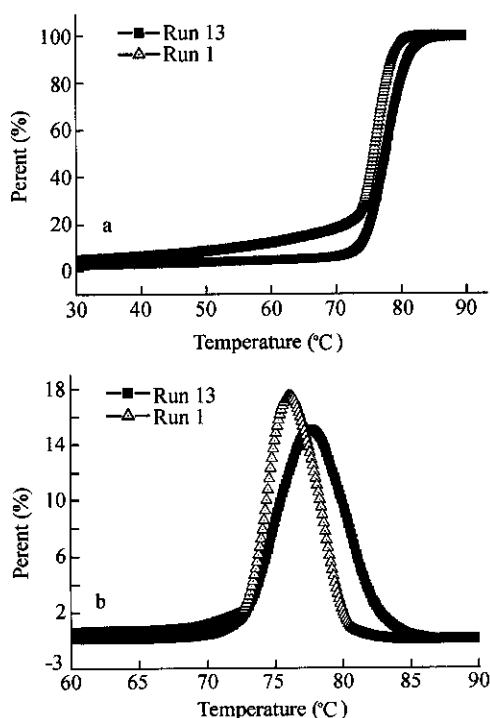


Fig. 3 (a) Cumulation fraction as a function of temperature obtained from CRYSTAF; (b) CRYSTAF crystallization temperature profiles

综上所述对 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{BMMF}$ 催化剂, 在高温聚合 (100℃), 助催化剂为还原能力和络合能力弱的烷基铝 Hex_3Al 可以得到高的活性和高的立构选择性 (97%); 而助催化剂为还原能力和络合能力强的烷基铝 Me_3Al 和 Et_3Al , 催化剂的活性和立构选择性均较低. 不同的烷基铝对高温聚合得到聚丙烯结构有很重要影响. 100℃ 聚合时, 助催化剂为 Me_3Al 得到聚合物中等规聚丙烯含量最高. 100℃ 聚合时, 助催化剂为 Et_3Al 得到聚丙烯链结构中含有乙烯共聚单元; 而助催化剂为 Me_3Al 、 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 Hex_3Al 得到聚丙烯链结构中没有发现共聚单元.

致谢 感谢候莉萍工程师在 ^{13}C -NMR 测试中提供的帮助.

REFERENCES

- 1 Kojoh S, Kioka M, Kashiwa N. *Eur Polym J*, 1999, 35: 751 ~ 755
- 2 Zhong C, Gao M, Mao B. *J App Polym Sci*, 2003, 90: 3980 ~ 3986
- 3 Gao Mingzhi (高明智), Liu Kunzheng (刘昆正), Ding Chunmin (丁春敏), Li Tianyi (李天益), Yang Juxiu (杨菊秀), Wei Genshan (魏根栓). *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2004, (9): 838 ~ 842
- 4 Schramm K D, Karol F J. US patent, 4 983 562. 1991-01-08

- 5 Gao Mingzhi(高明智), Ding Chunmin(丁春敏), Liu Kunzheng(刘昆正), Chen Xin(陈新). Chinese Patent, C08f, 1421 468A. 2003-06-04
- 6 Zhong Chifeng(钟赤锋), Gao Mingzhi(高明智), Mao Bingquan(毛炳权). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (2): 266 ~ 271
- 7 Xu D, Liu Z, Zhao J, Han S, Hu Y. Macromol Rapid Commun, 2000, 21: 1046 ~ 1049
- 8 Iiskola E, Pelkonen A, Kakkonen H, Pursiainen J, Pakkanen T. Macromol Chem Rapid Commun, 1993, 14: 133 ~ 137
- 9 Sacchi M C, Forlini F, Tritto I, Locatelli P, Morini G, Noristi L, Albizzati E. Macromolecules, 1996, 29: 3341 ~ 3345
- 10 Morini G, Albizzati E, Balbontin G, Mingozzi I, Sacchi M C, Forlini F, Tritto I. Macromolecules, 1996, 29: 5770 ~ 5776
- 11 Barino L, Scordamaglia R. Macromol Theory Simul, 1998, 7: 407 ~ 419
- 12 Busico V, Cipullo R. J Organomet Chem, 1998, 558: 219 ~ 222
- 13 Busico V, Cipullo R, Segre A. Macromol Chem Phys, 2002, 203: 1403 ~ 1412
- 14 Cheng H N. Polym Bull, 1986, 14: 347 ~ 354
- 15 Zhong Chifeng(钟赤锋), Gao Mingzhi(高明智), Mao Bingquan(毛炳权). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2003, (3): 75 ~ 78
- 16 Busico V, Cipullo R, Monaco G, Talarico G, Vacatello M, Chadwick J C, Segre A L, Sudmeijer O. Macromolecules, 1999, 32: 4173 ~ 4182
- 17 Busico V, Cipullo R, Talarico G. Macromolecules, 1997, 30: 4786 ~ 4790
- 18 Rosa C D, Auriemma F, Circelli T, Longo P, Boccia A C. Macromolecules, 2003, 36: 3465 ~ 3474

STUDIES ON $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ CATALYSTS FOR PROPYLENE POLYMERIZATION ——THE INFLUENCES OF COCATALYST AND TEMPERATURE

ZHONG Chifeng, GAO Mingzhi, MAO Bingquan

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Polyolefins National Engineering Research Center, Beijing 100013)

Abstract The performances of propylene polymerization with a $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/9, 9\text{-bis}(\text{methoxymethyl})\text{fluorine}$ (BMMF) catalytic system in the absence of external donor were studied at various temperatures. The influences of alkylaluminiums were investigated. The results showed that $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ and Hex_3Al , which showed weaker coordination and alkylation than Et_3Al and Me_3Al , resulted in higher activity and isospecificity at 100°C . With Me_3Al the catalyst produced higher proportion of stereoblock polypropylene than with other alkylaluminiums. The isotactic polypropylene obtained with Et_3Al contained ethylene units when the ratio of Al to Ti was 150 at 100°C . However, the isotactic polypropylenes obtained with $i\text{Bu}_3\text{Al}$ and Hex_3Al at 100°C did not contain isobutene and hexene units.

Key words Polypropylene, Ziegler-Natta catalyst, Alkylaluminium, Polymerization temperature