

五甲基茂基三(对氯苯氧基)钛/甲基铝氧烷体系 催化丙烯聚合反应与动力学的研究*

曾勇军 祝方明 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 采用茂钛配合物五甲基茂基三(对氯苯氧基)钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3$]/甲基铝氧烷(MAO)体系进行丙烯聚合反应,考察了聚合温度和 Al/Ti 摩尔比($n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$)对聚合活性和产物分子量的影响.研究发现在合适的聚合条件下,聚合初期产物的分子量随聚合时间线性增大,并保持较窄的分子量分布($M_w/M_n = 1.5 \sim 1.8$),表现出准活性聚合的行为,而聚合物的 GPC 曲线呈双峰分布,表明聚合初期的体系存在多活性中心.另外,初步提出了衰减动力学方程以探讨聚合速率衰减期的丙烯聚合反应规律,求出了不同条件下丙烯聚合的衰减系数,从而可计算出衰减期内任一时间的丙烯聚合速率.

关键词 茂钛配合物, 甲基铝氧烷, 聚合反应动力学, 衰减系数

茂金属化合物由于其配体空间效应和电子效应的差异,不同结构的茂金属化合物可以合成出等规聚丙烯(*i*PP)^[1]、间规聚丙烯(*s*PP)^[2]、无规聚丙烯(*a*PP)^[3]和立构嵌段聚丙烯(stereoblock PP)^[4,5].研究者们通过调节配体的结构,有效地解决了等规聚丙烯^[6,7]和间规聚丙烯^[8]的分子量控制问题.而早前由于不能直接得到大量的高分子量无规聚丙烯,使其性能研究及应用受到了极大的限制^[9].最近,本课题组在用五甲基茂基钛配合物/MAO 体系合成高分子量无规聚丙烯方面进行了一系列的研究,并取得了一定的进展^[10-12],但较少涉及聚合反应动力学方面的内容.本文采用茂钛配合物 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3$ /MAO 体系进行丙烯聚合反应,考察了聚合条件对丙烯聚合的影响,并对丙烯的聚合反应动力学进行了探讨.

1 实验部分

1.1 试剂及单体

苯、甲苯、己烷均为分析纯试剂,在高纯 N_2 保护下用金属钠回流干燥,使用前蒸出.三乙胺为分析纯,重蒸后用活化过的分子筛干燥.对氯苯酚为分析纯试剂,直接使用.丙烯单体为聚合级,使用前经气体纯化装置处理.

1.2 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3$ 的合成

装有磁力搅拌子的 150 mL 反应瓶经加热真

空干燥后,通入高纯 N_2 置换 3 次,加入 0.67 g(2.3 mmol)自制的 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 和 40 mL 苯,接着滴入由 0.86 g(6.7 mmol)对氯苯酚、0.91 mL(7.5 mmol)三乙胺和 20 mL 苯组成的混合溶液,20 min 滴完,然后升温至 75℃ 反应 5 h 后停止反应,在高纯 N_2 的保护下用 G4 的耐酸滤过漏球过滤得到黄色溶液,真空蒸发溶剂后得到略带棕色的黄色粘稠液体,再用甲苯和己烷的混合溶剂结晶得到 0.99 g 黄色晶体,产率为 78%.元素分析结果:实验值 C 59.17%,H 4.86%;理论值 C 59.43%,H 4.78%.

1.3 MAO 的合成

在 0℃ 及氮气保护下,一定量的三甲基铝(TMA)甲苯溶液慢慢滴加到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 和甲苯的混合物中,滴加完后,逐渐升温至 60℃ 反应 16 h.静置、过滤、真空蒸发溶剂得到白色粉末状的 MAO.

1.4 丙烯聚合方法

装有磁力搅拌子的 100 mL 反应瓶经加热真空干燥后,通入高纯 N_2 置换 3 次,按次序加入 MAO、甲苯、主催化剂 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3$ 的甲苯溶液,在一定的温度下通入丙烯单体开始聚合,并通过控制阀调节丙烯单体的通入速度,使聚合反应维持在指定的压力下进行.聚合过程中每隔一定时间记录丙烯单体储瓶中的压力下降值以计算丙烯由于聚合而消耗的量.聚合进行一定的时

* 2004-12-06 收稿,2005-01-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 20174050)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: sunshine_zsu@yahoo.com.cn

间后,用含 10% 盐酸的乙醇溶液终止聚合反应,产物经洗涤、真空干燥后称重。

1.5 聚丙烯产物的表征

用 WATER150-CALC/GPC 仪测定聚丙烯产物的分子量,窄分子量分布的聚苯乙烯作为标样,四氢呋喃作溶剂时测试温度为 40℃,1,2,4-三氯苯作溶剂时测试温度为 120℃;粘度法测定聚丙烯产物的分子量,十氢萘作溶剂,用乌氏粘度计在 135℃ 测定其特性粘度,按公式^[13] $[\eta] = 1.1 \times$

$10^{-4} M_w^{0.8}$ 计算分子量。

2 结果与讨论

2.1 丙烯聚合条件的影响

聚合条件包括聚合温度、Al/Ti 摩尔比 (n_{Al}/n_{Ti})、催化剂浓度 ($[Ti]$) 和单体浓度 (丙烯压力) 等,聚合条件的选择,不仅直接影响聚合活性,而且对聚丙烯产物的分子量也有影响。表 1 是不同条件下的丙烯聚合结果。

Table 1 Propylene polymerization with Cp* Ti(O-C₆H₄-Cl-P)₃/MAO

Run	Temperature(℃)	n_{Al}/n_{Ti}	$[Ti] \times 10^4$ (mol/L)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	^a $M_w \times 10^{-4}$	^b M_w/M_n
1	20	300	2.0	4.83	43.4	—
2	25	300	2.0	8.82	69.8	—
3	30	300	2.0	16.5	40.3	2.8
4	40	300	2.0	trace	—	—
5	30	400	2.0	58.7	60.4	2.5
6	30	450	2.0	55.4	54.0	—
7	30	500	2.0	43.2	53.4	2.6

Polymerization conditions: Propylene pressure = 0.13 MPa; Polymerization time = 60 min; Solvent: toluene

^a Determined by intrinsic viscosity; ^b Determined by GPC (at 120℃)

由表 1 可见,当 n_{Al}/n_{Ti} 和 $[Ti]$ 分别固定为 300 和 2.0×10^{-4} mol/L 时,聚合在 25℃ 时 (试验 2) 获得的聚丙烯分子量最大,这是由于该温度下链增长速率相对于链转移速率和链终止速率处于最大的缘故。随着聚合温度的升高,由于链转移活化能大于链增长活化能,链转移速率比链增长速率增加得快,从而导致聚丙烯分子量降低。在 40℃ 时 (试验 4),由于 MAO 的还原性较强,使大部分 Ti (IV) 还原为 Ti (III) 甚至 Ti (II),不能对丙烯进行有效的聚合^[14],因而几乎得不到聚合物。

当聚合温度和 $[Ti]$ 分别固定为 30℃ 和 2.0×10^{-4} mol/L 时,丙烯聚合最佳的 n_{Al}/n_{Ti} 为 400 ~ 450。在最佳的 n_{Al}/n_{Ti} 条件下,聚合体系产生最多的活性中心,因而在该条件下的聚合活性最高。当 n_{Al}/n_{Ti} 低于最佳值时 (试验 3),由于不能形成足够的活性中心,聚合活性较低。而当 n_{Al}/n_{Ti} 高于最佳值时 (试验 7),过量的 MAO 除了使活性中心金属原子 Ti (IV) 部分还原为 Ti (III) 甚至 Ti (II) 而不能对丙烯进行有效聚合外,还作为链转移剂而使聚丙烯的分子量降低。

2.2 丙烯聚合反应动力学

测定不同聚合时间 t 的聚合速率 V_p ,以 V_p 对 t 作图,即为动力学曲线。图 1 是表 1 中试验 3、试验 5 和试验 7 的聚合反应动力学曲线,都属于

上升-衰减型 (ascending-depressing) 动力学。从图中可看出,3 个条件下丙烯聚合的 V_p 都是先增大而后不断衰减的,并在聚合后期达到相对稳定。聚合过程 V_p 的先增后减现象可以从 $V_p = K_p [c^*][M]$ 进行解释,其中 K_p 是聚合反应速率常数, $[c^*]$ 是活性中心浓度, $[M]$ 是单体浓度。聚合前期 V_p 增大的原因主要是聚合体系的催化剂不断被 MAO 活化而成为活性中心,使活性中心浓度 $[c^*]$ 不断增大。后来 V_p 不断下降是由于 K_p 和 $[c^*]$ 在衰减。由 $K_p = Ae^{-\Delta E/RT}$,当聚合条件一定时, K_p 的变化主要由有效碰撞因子 A 决定,随着聚合的进行,聚合体系的粘度不断增大,活性中心被包埋的情况越来越严重,丙烯单体的扩散也愈发困难,因而有效碰撞因子 A 不断变小。至于活性中心的衰减,大致有以下 3 方面的原因,活性中心受热分解而失活;活性中心被有害杂质毒化而失活;活性中心在发生链转移和链终止后重新活化时,其结构发生变化而失活。不同条件下聚合初期 V_p 上升的时间长短不同,试验 3 由于 n_{Al}/n_{Ti} 低于最佳值,MAO 活化催化剂时不能产生足够多的活性中心,故 V_p 上升较短时间后便衰减;试验 5 是最佳 n_{Al}/n_{Ti} 条件,聚合初期 V_p 上升最快,随之产生大量聚丙烯凝胶,致使聚合体系的凝胶效应较试验 7 的

严重,因而 V_p 虽高,其上升期也较试验 7 的短,而且活性中心被严重包埋, V_p 衰减也最快;试验 7 本身因活性较试验 5 的小,凝胶效应出现较慢,故曲线中 V_p 峰值较低,亦较慢出现;衰减相应较慢.

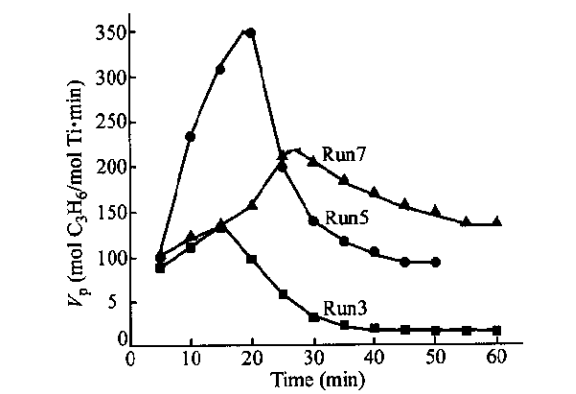


Fig. 1 Kinetics curves of propylene polymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3/\text{MAO}$

2.2.1 聚合速率上升期 (ascending stage) 的丙烯聚合反应 试验 5 条件的聚合活性最高,聚合产物的分子量也较大,且上升期的聚合反应速率最大,为了便于研究,选取试验 5 条件的聚合以考察速率上升期的丙烯聚合反应.表 2 和图 2 是在试验 5 条件下丙烯聚合所得产物分子量随聚合时间变化的关系.

Table 2 Results of M_w versus polymerization time for propylene polymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3/\text{MAO}$ at the early stage of Run5

Polymerization time(min)	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
2	^a 28.1	1.8
4	^b 32.8	1.8
6	^c 38.9	1.7
8	^d 44.0	1.7
10	^e 48.7	1.5
20	^f 52.8	—

Polymerization conditions are the same as Run5.
^{a-e} Determined by GPC (at 40°C); ^f Determined by intrinsic viscosity

在聚合的前 10 min,聚丙烯产物的分子量随时间线性增大(见图 2),且保持较窄的分子量分布($M_w/M_n = 1.5 \sim 1.8$),表现出准活性聚合的行为^[15],表明在合适的聚合条件下, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3/\text{MAO}$ 体系催化丙烯聚合的活性中心具有较长的寿命.另外,虽然聚合物的分子量分布较窄,但图 3 的 GPC 曲线(a)、(b)和(c)存在明显的双峰(其中曲线 a 尤为明显),而随后的曲线(d)和

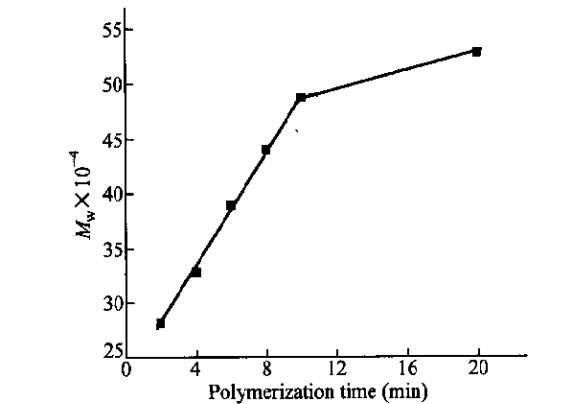


Fig. 2 Plot of M_w as a function of polymerization time for propylene polymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3/\text{MAO}$
Polymerization conditions are the same as Run5.

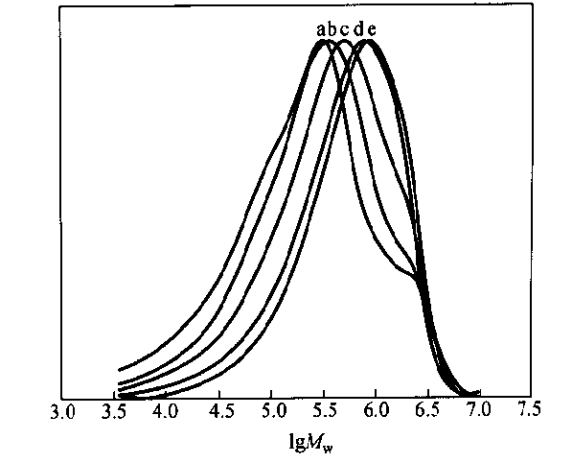


Fig. 3 GPC curves of polypropylenes obtained with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}-\text{P})_3/\text{MAO}$
a) 2 min; b) 4 min; c) 6 min; d) 8 min; e) 10 min
Polymerization conditions are the same as Run5.

(e)渐趋向于单峰,表明聚合体系在聚合初期催化剂与 MAO 作用时由(a)至(d)因甲基化的程度随时间过程不一样而存在多活性中心,待(e)以后的时间里甲基化程度稳定后就趋于单一活性中心.聚合后期产物的分子量分布系数有所增大($M_w/M_n = 2.5$),这是由于凝胶效应开始产生影响的缘故.

2.2.2 聚合速率衰减期 (depressing stage) 的丙烯聚合反应动力学 图 4 是上升-衰减型聚合反应动力学曲线示意图,图中 V_p 增大的阶段称为上升期,下降的阶段称为衰减期, V_{max} 为最大聚合反应速率, t_{max} 为达到最大聚合反应速率的时间(即聚合开始衰减的时间), V_p 为聚合后期相对稳

定的聚合反应速率.

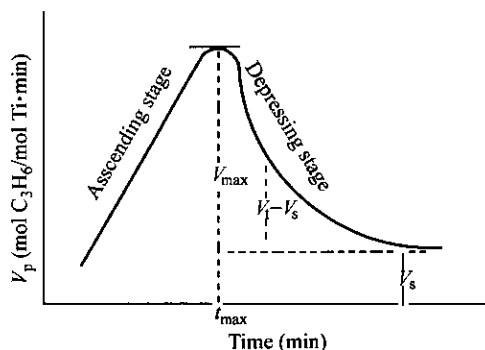


Fig. 4 Sketch of ascending-depressing kinetics curve

对于衰减期聚合反应的动力学方程,过去鲜见文献报道.鉴于某些化学反应活性物质的浓度衰减正比于该活性物质浓度本身,例如一般的自由基聚合反应的引发剂(BPO、AIBN等)分解反应,虽然各反应物质的衰减原因不同,今本文假定丙烯聚合反应活性中心浓度的衰减速率也正比于活性中心浓度本身,即

$$-d[c^*]_i/dt = \alpha [c^*]_i$$

又因为聚合速率正比于活性中心浓度,故上式可写成

$$-dV_t/dt = \beta V_t \tag{1}$$

(1)式经过积分、整理,得到速率衰减动力学方程如下式所示

$$\ln(V_t - V_s) = \ln(V_{\max} - V_s) - \beta(t - t_{\max}) \tag{2}$$

(2)式是一种对数函数, β 为衰减系数.(1)式和(2)式是否符合实验事实,有待本文实验证明.从图1的实验数据可计算得到试验3、试验5和试验7聚合反应的 $V_{\max} - V_s$ 值分别为116.7 mol C₃H₆/mol Ti·min、254.7 mol C₃H₆/mol Ti·min和74.4 mol C₃H₆/mol Ti·min,表3为各聚合反应不同 $t - t_{\max}$ 对应的 $\ln(V_t - V_s)$.

Table 3 $\ln(V_t - V_s)$ versus $t - t_{\max}$

$t - t_{\max}$ (min)	0	5	10	15	20	25	30
Run3	4.76	4.4	3.73	2.73	1.89	1.13	0.26
Run5	5.54	4.66	3.83	3.14	2.45	-	-
Run7	4.31	4.22	3.86	3.52	3.02	2.61	-

将表3的实验数据按(2)式作图(图5), $\ln(V_t - V_s)$ 与 $t - t_{\max}$ 显示良好的直线关系,说明(1)式和(2)式的正确程度.表3中当 $t - t_{\max} = 0$ 时的 $\ln(V_t - V_s)$ 值即为图5各直线在纵轴上的截

距,直线的斜率为衰减系数 β 值.从各直线的斜率得到试验3、试验5和试验7聚合反应的衰减系数 β 值分别为0.15 min⁻¹、0.16 min⁻¹和0.07 min⁻¹.尽管(2)式的推导最初是从活性中心的浓度引出的,但在(2)式中, β 面向的是聚合速率,因此 β 所反映的不仅是活性中心浓度的情况,还包括 n_{Al}/n_{Ti} 、聚合速率常数、单体浓度和温度等影响因素,它是对不同聚合条件下聚合衰减速率快慢的一种量化标度.参看图1动力学曲线,当其它条件相同时,只变动 n_{Al}/n_{Ti} ,试验5的 n_{Al}/n_{Ti} 是最佳条件,能得到最高的催化活性,聚合初期 V_p 相对最大,在聚合进行到 $t_{\max}$ 后,一方面由于活性中心因结构不稳定随时间逐渐分解而失活,另一方面由于聚合体系的聚合物产量增大,出现凝胶现象和凝胶效应越来越严重,使活性中心陆续被包埋,且单体扩散愈发困难,因而该条件下聚合速率下降最快,其 β 值(0.16 min⁻¹)为最大;试验3的 n_{Al}/n_{Ti} 低于试验5的最佳值,MAO的量较少,与催化剂的反应相对较不充分,因而催化活性很低,活性中心因毒化失活相对较严重,聚合速率下降也较快,该条件下的 β 值(0.15 min⁻¹)较大;试验7的 n_{Al}/n_{Ti} 高于试验5的最佳值,过量的MAO使活性中心比试验5减少,且不容易被有害杂质毒化,又由于该体系的凝胶效应没有试验5的严重,故聚合速率下降较慢,其 β 值(0.07 min⁻¹)最小.不同的聚合条件有不同的 $V_{\max}$ 、 V_s 和 β 值, $V_{\max}$ 大的聚合条件并不意味着其 V_s 就大,还要视乎该条件下凝胶效应的大小.试验5的 $V_{\max}$ 虽然最大,但由于其凝胶效应最严重, β 值最大,因而 V_s 反而较小;试验3的 $V_{\max}$ 最小,故其 V_s 最小;试验7的 V_s 最大是由于其 $V_{\max}$ 虽非最大,但凝胶效应较试验

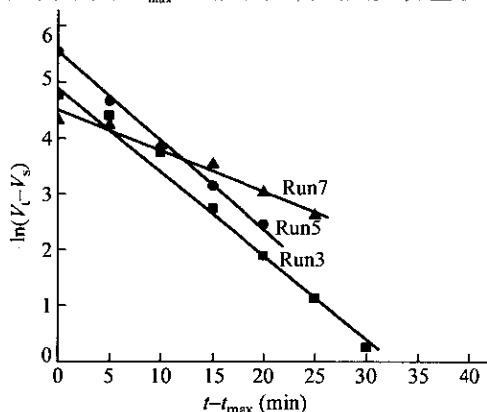


Fig. 5 Plots of $\ln(V_t - V_s)$ versus $t - t_{\max}$

5 小, β 值最小的缘故. 在进行重复聚合反应试验时, 利用(2)式速率衰减动力学方程的衰减系数 β 、 $V_{\max}$ 及 V_0 值, 可计算出衰减期内任一时间的丙烯聚合反应速率.

值得一提的是实验证明在研究五甲基茂基三(对氯苯氧基)钛 $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F-P})_3]_3/\text{MAO}$ 体系催化丙烯聚合反应动力学时, 衰减动力学方程

(2)式也符合良好的直线关系; 另外, 对于 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl-P})_3/\text{MAO}$ 体系催化乙烯-丙烯共聚合和乙烯-丁烯-1 共聚合的实验结果, (2)式也显示了良好的直线关系, 说明本文提出的衰减动力学方程能较适于描述此类茂钛配合物/MAO 体系催化烯烃均聚合和共聚合的速率衰减过程, 对此我们将另文进行报道.

REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Killper K, Brintzinger H H, Wild F R W P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 507 ~ 508
- 2 Ewen J A, Jones R L, Razavi A, Ferrara J D. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6265 ~ 5266
- 3 Pino P, Mülhaupt R. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1980, 19: 857 ~ 859
- 4 Mallin D T, Rausch M D, Lin Y G, Dong S, Chien J C W. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2030 ~ 2031
- 5 Chien J C W, Llinas G H, Rausch M D, Lin G Y, Winter H H, Atwood J L, Boti S G. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8569 ~ 8570
- 6 Spaleck W, Antberg M, Rohrmann J, Winter A, Bachmann B, Kiprof P, Behm J, Hermann W. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31: 1347 ~ 1350
- 7 Spaleck W, Küber F, Winter A, Rohrmann J, Bachmann B, Antberg M, Dolle V, Paulus E. *Organometallics*, 1994, 13: 954 ~ 963
- 8 Razavi A, Atwood J L. *J Organomet Chem*, 1993, 459: 117 ~ 123
- 9 Resconi L, Jones R L, Rheingold A L, Yap G P A. *Organometallics*, 1996, 15: 998 ~ 1005
- 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 Xie M, Wu Q, Lin S. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 167 ~ 169
- 12 Chen R, Xie M, Wu Q, Lin S. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 2000, 38: 411 ~ 415
- 13 Kingsinger J B, Hugles R E. *J Phys Chem*, 1959, 63: 2002 ~ 2007
- 14 Wu Q, Ye Z, Gao Q, Lin S. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1715 ~ 1720
- 15 Busico V, Cipullo R, Friederichs N, Ronca S, Togrou M. *Macromolecules*, 2003, 36: 3806 ~ 3808

STUDY ON KINETICS OF PROPYLENE POLYMERIZATION WITH A η^5 -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLTRI-*p*-CHLOROPHENOXYTITANIUM/METHYLALUMINOXANE SYSTEM

ZENG Yongjun, ZHU Fangming, LIN Shang'an

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

Abstract A titanocene complex of η^5 -pentamethylcyclopentadienyltri-*p*-chlorophenoxy-titanium $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl-P})_3]$ was used in combination with methylaluminumoxane (MAO) as cocatalyst to catalyze propylene polymerization. The effects of polymerization conditions such as temperature and Al/Ti molar ratio ($n_{\text{Al}}/n_{\text{Ti}}$) on catalytic activity and molecular weight of polypropylene obtained were investigated. It was found that under the given polymerization conditions the molecular weight of polypropylene increased as the polymerization proceeded at the early stage, and the molecular weight distribution remained narrow ($M_w/M_n = 1.5 \sim 1.8$), which displayed the behavior of quasi-living polymerization; while the bimodal GPC profiles indicated a multi-site system at the early stage. In addition, a kinetics equation was presented to study propylene polymerizations at the depressing stage of polymerization rate, and the depressing coefficients under various conditions were obtained. With the depressing coefficient, the polymerization rate could be estimated at any time of the depressing stage.

Key words Titanocene complex, Methylaluminumoxane, Kinetics of polymerization, Depressing coefficient