

2,6-二异丙基苯酚改性负载型 Ziegler-Natta 催化剂及其 乙烯-1-己烯共聚反应*

楼均勤 刘小燕 傅智盛 王 齐 徐君庭 范志强**

(高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 研究了新型的改性负载型 Ziegler-Natta 催化剂,以期制备出组成分布较窄的乙烯- α -烯烃共聚物.通过 2,6- i -Pr₂C₆H₃-OH 与 TiCl₄/ID/MgCl₂ 型负载型钛催化剂在室温下的反应可将芳氧基接到催化剂表面,制得一种改性的烯烃聚合催化剂 M-cat.改性催化剂对乙烯聚合及乙烯-1-己烯共聚反应的催化活性与未改性催化剂相近,但共单体效应较弱.前者共聚物的 1-己烯含量低于未改性催化剂的产物,但组成分布较窄,分子量较高,且共聚物的沸腾正庚烷可溶级分的序列分布较接近无规分布.三异丁基铝为助催化剂所得聚合活性高于甲基铝氧烷活化的体系.改性催化体系的活性中心分布与未改性体系相比有明显的差别.

关键词 负载型 Ziegler-Natta 催化剂, 2,6-二异丙基苯酚, 乙烯, 1-己烯, 共聚合

线型低密度聚乙烯(LLDPE)由乙烯与 1-丁烯或 1-己烯等 α -烯烃共聚得到,是应用十分广泛的合成树脂,主要用于制造薄膜类材料.以 MgCl₂/TiCl₄ 为主要成分的负载型钛系 Ziegler-Natta 催化剂是合成 LLDPE 树脂的主要催化剂,占 LLDPE 总产量的 90% 以上,而茂金属催化剂合成的 LLDPE 仅占不到 10%.然而,由于负载型钛系催化剂含有多种活性中心,其合成的乙烯共聚物具有很宽的组成分布,通常可经溶剂萃取分成 α -烯烃含量较高的低结晶度部分和 α -烯烃含量很低的高结晶度部分,而且其低结晶度部分的分子量远低于高结晶度部分^[1~5].这种链结构特征对 LLDPE 的许多性能产生不利影响,影响抗张强度、抗撕裂性能和透明度等指标.采用茂金属等单活性中心催化剂虽然可以合成组成分布较窄的乙烯共聚物,但产物的窄分子量分布导致加工性能变差.如能通过负载型钛系催化剂的改性使其合成组成分布窄而分子量分布较宽的乙烯共聚物,将可显著改善 LLDPE 的性能.

对负载型 Ziegler-Natta 催化剂的改性可通过两条途径,其一是添加有机给电子化合物(Lewis 碱),这方面已有较多研究报道^[6,7].另一条途径是将一些有机基团通过共价键连接到钛上,以期直接或间接改变活性中心的性质.Mulhaupt 等^[8]将

过量的带位阻基团的苯酚加入到 TiCl₄/MgCl₂-AlR₃ 催化体系,发现催化剂的共聚性能得到改善.Spitz 等将环戊二烯基配体接到负载型催化剂的钛上,发现乙烯聚合的催化活性有明显提高,但聚合物的分子量分布仍较宽^[9].这些文献中很少研究聚合物的组成分布.本文通过将 2,6-二异丙基苯酚直接与负载型钛催化剂反应制备了芳氧配体改性的催化剂,着重研究了改性催化剂合成的乙烯-1-己烯共聚物的组成分布,并探讨有机配体对活性中心性质的影响.

1 实验部分

1.1 原料

负载型钛系催化剂(O-cat)由扬子石化公司提供,系 TiCl₄/ID/MgCl₂ 型工业催化剂,ID 为二酯类内给电子体.三异丁基铝(TIBA)和甲基铝氧烷(MAO, 10% 甲苯溶液)均为 Albermarle 公司产品,未经进一步处理.乙烯为上海石化公司聚合级产品,用前经镍催化剂除氧和分子筛除水纯化.1-己烯(97%)为 Alfa Aesar 公司产品,经钠上回流和分子筛干燥纯化.2,6-二异丙基苯酚(2,6- i -Pr₂C₆H₃-OH)为 Alfa Aesar 公司产品,经分子筛干燥纯化.正庚烷(分析纯)为宜兴市第二化学试剂厂产品,经钠上回流和分子筛干燥.

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿;2009-02-02 收稿,2009-03-17 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874084)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2005CB623804)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: fanzq@zju.edu.cn

1.2 催化剂制备

所有操作均在高纯氮气保护下进行. 将约 3 g 未改性催化剂(O-cat)加入到 50 mL Schlenk 瓶, 注入 20 mL 正庚烷, 室温下磁力搅拌. 然后按酚/钛摩尔比 = 1:1 将计量的 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 溶液缓慢注入反应瓶中, 并持续搅拌 12 h. 停搅拌, 待粉状的催化剂沉淀后, 用注射器移去上层清液, 然后分两次(每次 20 mL)用正庚烷洗涤催化剂, 最后减压除去溶剂, 得到改性催化剂(M-cat).

1.3 催化剂的分析表征

催化剂的钛含量用分光光度法测定. 催化剂的红外光谱在 Bruker-Vetor 22 FTIR 仪器上测得, 在手套箱中将催化剂的液体石蜡分散液夹在盐片中, 迅即取出进行测试. 催化剂的 2,6-二异丙基苯氧基(水解后成为 2,6-二异丙基苯酚)含量采用气相色谱法测定, 仪器为岛津 GC-8APF 型. 以二甲苯甲酮为内标物. 称取 200 mg 左右的催化剂溶于少量稀盐酸, 再用 5 mL 甲苯萃取其中的有机相, 萃取液定容后进行色谱分析, 测得催化剂中 2,6-二异丙基苯氧基的含量.

1.4 聚合反应

乙烯均聚和乙烯-1-己烯共聚在 100 mL Schlenk 瓶中进行, 采用磁力搅拌. 反应瓶中加入正庚烷(溶剂)、1-己烯后, 通入 0.1 MPa 的乙烯至溶解平衡, 加入助催化剂和主催化剂后开始聚合反应. 反应期间继续通入乙烯以保持 0.1 MPa. 用含 5% 盐酸的乙醇终止反应, 产物经过滤、乙醇洗涤后, 在 60℃ 下真空干燥. 用 Soxhlet 抽提器进行共聚物的分级, 溶剂为正庚烷(加 0.1% 的抗氧化剂 BHT), 每个样抽提 12 h, 得到正庚烷可溶物和不溶物两个级份.

1.5 聚合物表征

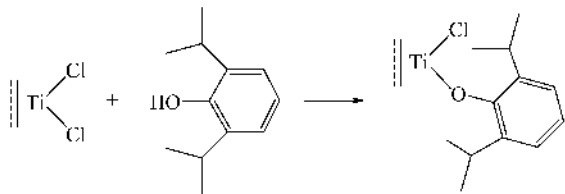
聚合物的 ¹³C-NMR 谱用 Varian Mercury-Plus 300 核磁共振仪测定. 测试条件为温度 120℃, 氘代邻二氯苯为溶剂, 样品浓度 10%, 脉冲角 90°, 采样时间 0.8 s, 脉冲延迟时间 3 s. 累加扫描 4 000 次. 聚合物的分子量和分子量分布用 PL-220 型凝胶渗透色谱仪测定, 使用 3 根 PL MIXED-B 分离柱, 有效分离范围为 500 ~ 10⁷. 溶剂为 1,2,4-三氯苯, 测量温度为 150℃.

2 结果与讨论

2.1 改性催化剂的组成与结构

2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 与负载型钛催化剂反应时,

由于酚羟基的活泼氢可与钛上的氯结合成 HCl, 有可能生成 2,6-二异丙基苯氧基与钛以化学键直接相连的结构. 文献曾报道 CpTiCl₃ 与 2,6-二异丙基苯酚在室温下反应高效率地生成 CpTiCl₂-(O-*i*-Pr₂C₆H₃)^[10]. 因此, 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 与 TiCl₄/ID/MgCl₂ 催化剂的反应很可能如下式所示:



对酚改性催化剂 M-cat 的水解产物的气相色谱分析表明, 此催化剂中的芳氧基与钛的摩尔比为 0.32:1. 另又测得改性催化剂的钛含量为 1.44%, 低于原始催化剂 O-cat 的 2.36%. 由于酚与原始催化剂反应后用正庚烷对产物进行了洗涤, 这部分减少的钛很可能是被洗去了. 催化剂用酚处理后减重 10% ~ 20% 的现象也可证明, 其一部分组分被正庚烷洗去. 因为用正庚烷洗涤不能使原始催化剂的钛含量明显降低, 故可以认为, 有一部分催化剂表面的四氯化钛因为与酚反应后连接了一个芳氧基而增大了从氯化镁载体表面脱落的倾向. 如果假定这部分洗去的钛上均带有一个芳氧基, 则可大致估计出有近 60% 的酚发生了如上式所示的反应, 而投料的酚与钛的摩尔比为 1:1. 这说明, 仍有一部分酚未与钛发生反应. 作这些估计时已排除了有部分酚是以物理吸附的状态结合在改性催化剂上. 考虑到改性催化剂经过真空干燥处理, 估计这种吸附酚的量很小.

改性催化剂、原始催化剂及 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 的红外光谱如图 1 所示. 图中可以看到, 2,6-二异丙基苯酚在 1250 cm⁻¹ 附近有一个强的 C—O 伸

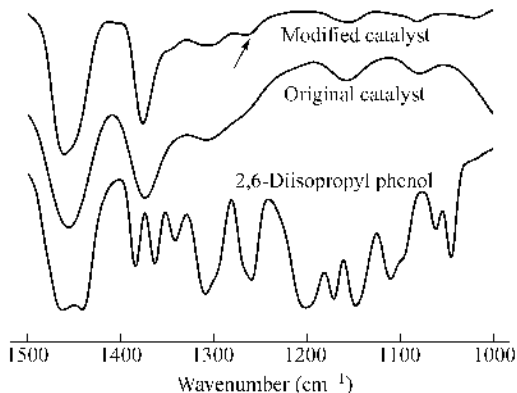


Fig. 1 FT-IR spectra of the catalysts and 2,6-diisopropylphenol

缩振动峰,原始催化剂在此处没有出峰,而改性后的催化剂在 1250 cm⁻¹附近也有一弱峰,其位置相对于 2,6-二异丙基苯酚有很小的红移.这一谱带的出现进一步说明,改性催化剂中可能存在以化学键与钛原子连接的 2,6-二异丙基苯氧基.

2.2 乙烯-1-己烯共聚反应活性

改性催化剂和未改性的催化剂在 TIBA 活化下催化乙烯均聚及乙烯-1-己烯共聚合的催化效

率如表 1 所示(重复实验得出的催化效率实验误差为 ± 5%).由表可见,在相同条件下,改性催化剂按 kg polymer/(gTi·h)计的催化剂效率明显高于原始催化剂,而按单位催化剂重量计的活性也与原始催化剂相当,仅在 1-己烯浓度较高时活性稍低于原始催化剂.这说明,引入芳氧基并未造成催化剂的失活.两种催化剂的聚合活性均随 1-己烯浓度增大而明显提高,都存在共单体效应.

Table 1 Results of ethylene-1-hexene copolymerization activated by TIBA^a

Catalyst	[1-Hexene] ₀ (mol/L)	Yield (g polymer/(g cat·h))	Activity (kg polymer/(gTi·h))	C7-insol ^b (wt%)	M _n × 10 ⁻⁴
O-cat	0	28	1.17	100	10.7
	0.1	106	4.48	73.4	4.3
	0.2	128	5.42	56.4	2.0
	0.3	117	4.96	44.1	2.0
	0.4	158	6.71	42.7	—
	0.5	145	6.15	33.4	—
M-cat	0	39	2.69	100	3.4
	0.1	100	6.93	74.2	2.5
	0.2	132	9.14	69.9	2.6
	0.3	122	8.46	53.9	2.2
	0.4	107	7.38	47.1	—
	0.5	108	7.49	39.1	—

^a Polymerization conditions: [Ti] = 4 × 10⁻⁴ mol/L; Cocatalyst: TIBA; Al/Ti = 100; Temperature = 60℃; Time = 0.5 h; ^b Weight percent of boiling n-heptane insoluble fraction

将共聚产物用沸腾正庚烷萃取分离成可溶物(1-己烯含量较高)和不溶物(1-己烯含量较低),以便粗略地了解共聚物的 1-己烯含量高低.由表 1 可见,相同条件下用改性催化剂合成的共聚物的不溶物含量均高于原始催化剂,说明用 2,6-ⁱPr₂C₆H₃-OH 改性催化剂导致其共聚能力降低.改性催化剂制备的聚乙烯分子量明显低于原始催化剂,但己烯共聚物的分子量却有所增大.后文将对这些现象给出初步的解释.

有许多文献报道了带芳氧基的有机钛配合物在 MAO 活化下具有催化烯烃聚合的活性^[11~14].为了考察同样带有芳氧基的改性催化剂是否具有类似均相钛催化剂的特点,用 MAO 为助催化剂进行了乙烯聚合及其与 1-己烯的共聚合,结果列于表 2.在 MAO 活化下,改性催化剂和原始催化剂的聚合活性均低于 TIBA 活化体系.除进行乙烯均聚及 1-己烯浓度较低的共聚反应时改性催化剂的活性高于原始催化剂外,两种催化剂以重量计的催化效率基本上处于同一水平.对于原始催化剂,共聚物的沸腾庚烷不溶物含量明显低于相同条件

下以 TIBA 为助催化剂时的结果.改性催化剂用 MAO 活化时也有这样的变化,但其不溶物含量降低幅度相对较小.此外,两种催化剂所得产物的分子量均低于相同条件下以 TIBA 为助催化剂的产物.

2.3 共聚物的链结构

为了解催化剂改性后共聚物链结构的变化,分别对 1-己烯初始浓度为 0.2 mol/L 时所得共聚物的正庚烷可溶物和不溶物进行了 ¹³C-NMR 分析,并按 Seger 等提出的方法^[15]计算了共聚物的组成和序列分布,结果列于表 3.由表中数据可见,以 TIBA 为助催化剂时,改性催化剂产物的可溶部分的己烯含量比原始催化剂的可溶物明显降低,而不溶物的己烯含量基本相同.这使得改性催化剂所得共聚物的两个级分间组成差别(用 H₅/H₁ 表示)比原始催化剂有了较明显的减小.换言之,改性催化剂的共聚物组成分布相对变窄,尽管其 H₅/H₁ 值仍高达 10 以上.由于改性催化剂所得共聚物的可溶物较少且己烯含量较低,其总的己烯含量仅为原始催化剂所得共聚物的 55%.

Table 2 Results of ethylene-1-hexene copolymerization activated by MAO^a

Catalyst	[1-Hexene] ₀	Activity		C7-insol ^b	<i>M_n</i>
	(mol/L)	(g polymer/(g cat•h))	(kg polymer/(g Ti•h))		
O-cat	0	15	0.65	100	4.1
	0.1	40	1.71	55.6	0.6
	0.2	46	1.94	42.3	0.4
	0.3	94	3.98	40.4	0.5
	0.4	101	4.27	34.9	—
	0.5	104	4.4	27.2	—
M-cat	0	49	3.39	100	2.8
	0.1	71	4.94	75.2	1.6
	0.2	69	4.77	56.7	1.0
	0.3	99	6.89	47.8	1.0
	0.4	98	6.79	42.9	—
	0.5	90	6.24	30.1	—

^a Polymerization conditions: [Ti] = 4 × 10⁻⁴ mol/L; Cocatalyst: MAO; Al/Ti = 500; Temperature = 60℃; Time = 0.5 h; ^b Weight percent of boiling *n*-heptane insoluble fraction

Table 3 Chain structure of the fractions of ethylene-1-hexene copolymer

Catalyst	O-cat		M-cat		O-cat		M-cat	
Cocatalyst	TIBA		TIBA		MAO		MAO	
Fractions ^a	Sol	Insol	Sol	Insol	Sol	Insol	Sol	Insol
H content ^b	36.3	2.0	23.3	2.2	26.8	1.1	14.9	4.0
EHE ^c	11.2	2.0	11.6	2.2	9.5	1.1	10.5	4.0
EHH ^c	11.4	0	7.7	0	8.4	0	4.3	0
HHH ^c	14.6	0	4.1	0	9.6	0	0.3	0
HEH ^c	6.3	0	5.4	0	4.5	0	3.6	0
EEH ^c	16.0	3.9	19.3	4.6	13.1	1.7	16.0	6.9
EEE ^c	40.5	94.2	51.9	93.3	54.9	97.2	65.4	89.1
EE ^c	47.2	96.0	61.3	95.6	60.0	97.9	72.6	92.0
EH ^c	33.0	4.0	30.8	4.4	26.7	2.1	25.0	8.0
HH ^c	19.8	0	7.9	0	13.5	0	2.4	0
<i>n_e</i> ^d	4.4	50.3	5.1	42.6	6.7	116.4	7.3	27.8
<i>n_h</i> ^d	2.2	1.0	1.5	1.0	2.0	1.0	1.2	1.0
Total H content ^e	13.2		7.2		13.3		8.2	
H _S /H _I ^f	18.2		10.6		24.4		3.7	

^a“sol” means soluble fraction in boiling *n*-heptane, and “insol” means insoluble fraction in boiling *n*-heptane; ^b 1-Hexene content of the fractions in mol%; ^c Mole percentage of the triad and diad sequences; ^d Average length of ethylene sequences (*n_e*) and hexene sequences (*n_h*); ^e 1-Hexene content of the whole copolymer sample in mol%; ^f 1-Hexene content of the soluble fraction over that of the insoluble fraction

以 MAO 为助催化剂时,改性催化剂与原始催化剂间的这种共聚物组成分布差别表现得更加明显.由表 3 可见,改性催化剂所得共聚物的 H_S/H_I 值降低到仅为 3.7,而原始催化剂的 H_S/H_I 值高达 24.4.这种改变一方面是由于改性催化剂产物的可溶物中己烯含量降低,更主要的是由于其不溶物的己烯含量远高于相应的原始催化剂体系.从现象上看,MAO 活化的改性催化体系中似已不存在共聚能力极低的活性中心(这类中心生成己烯含量小于 2%的共聚物).虽然改性催化剂的共聚物总的 1-己烯结合量仍低于原始催化剂的产物,

但前者的组成均匀程度已明显好于后者.后文将进一步讨论这些现象的可能机理.

由表 3 还可看到,改性催化剂合成的共聚物可溶级分的 1-己烯序列平均长度(*n_h*)均显著小于相应的原始催化剂的产物,说明前者更接近无规共聚物,而后者有明显的嵌段倾向.这也说明了改性催化剂的活性中心性质有了明显的改变.

2.4 分子量分布与活性中心分布

用多重 Flory 最可几分布函数叠加拟合聚烯烃的实测分子量分布曲线是分析非均相 Ziegler-Natta 催化体系活性中心分布的有效方法^[2, 16, 17].

本文用这种方法对比了酚改性前后催化剂活性中心分布发生的变化,以图更准确地判断改性催化剂的活性中心结构与催化机理.图 2 为以 TIBA 为助催化剂时改性催化剂及原始催化剂合成的聚乙烯和乙烯-1-己烯共聚物的分子量分布曲线及其分峰拟合结果.共聚时的 1-己烯初始浓度均为 0.2 mol/L.

由图 2 可见,除原始催化剂合成的聚乙烯分成

5 个 Flory 峰之外,其余聚合物的分子量分布曲线均可用 6 个 Flory 峰相当精确地拟合,说明这些催化体系很可能存在 6 种不同的活性中心.我们用 A 至 F 6 个字母分别命名这 6 种活性中心,其中中心 A 产生分子量最低的聚合物,而中心 F 产生分子量最高的聚合物.原始催化剂合成聚乙烯时,中心 A 可能因发生 β -agostic 作用而处于休眠状态,而 α -烯烃的存在则使这种休眠种得到活化^[2].

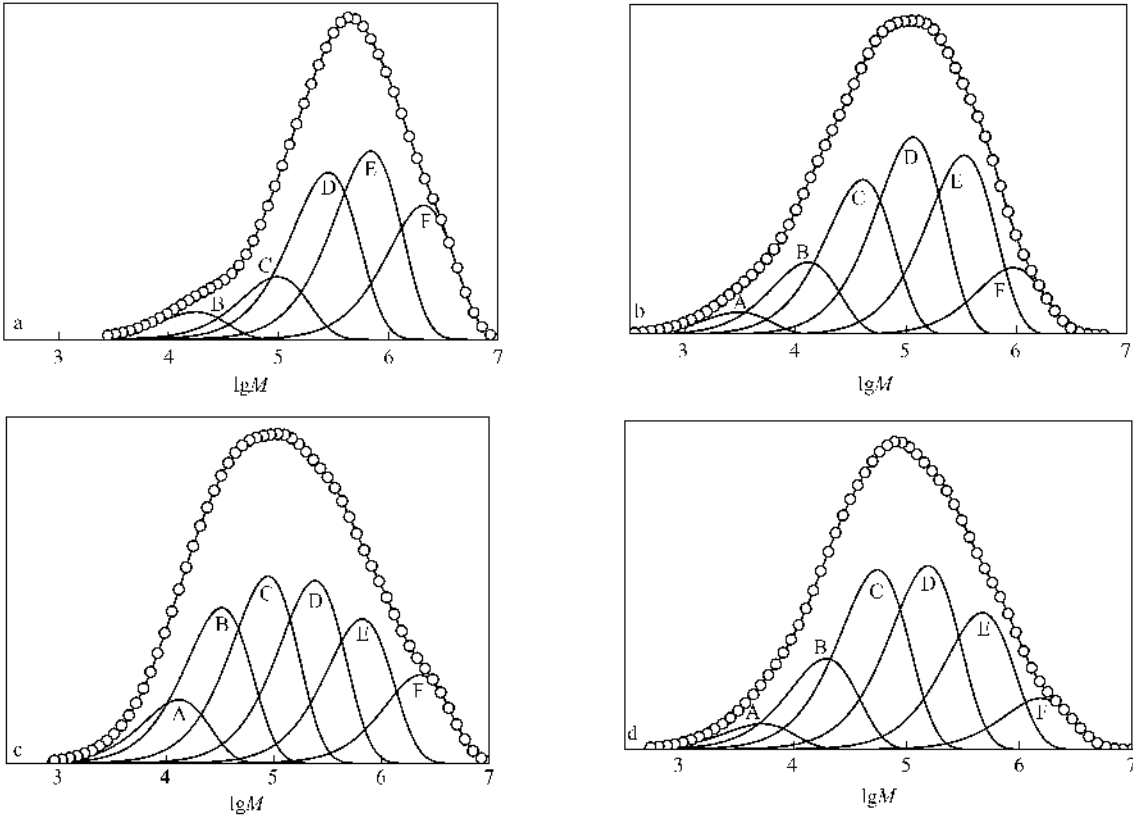


图 2 Molecular weight distribution curves and their resolution into Flory components
a) Polyethylene synthesized by O-cat; b) Ethylene-1-hexene copolymer synthesized by O-cat; c) Polyethylene synthesized by M-cat; d) Ethylene-1-hexene copolymer synthesized by M-cat

对比催化剂改性前后的活性中心分布可见,改性催化剂合成的聚乙烯的 A、B、C 3 种活性中心的产物量比未改性体系大幅度增加,而酚改性对共聚体系活性中心分布的影响相对较小.由表 4 可见,虽然改性催化剂合成的聚乙烯的重均分子量低于原始催化剂,但其共聚物的分子量却高于原始催化剂.这也使得改性催化体系的均/共聚物分子量之差显著地小于原始催化体系.

为了粗略地对比改性前后每种活性中心的催化效率所发生的变化,将分峰拟合得到的各峰面积占总面积的分数乘上总的催化效率(以 kg polymer/(g Ti·h)为单位),得到了每种中心的催化

效率.图 3 对比了各种活性中心的催化效率在改性前后的变化.由图可见,原始催化剂的 A、B、C 3 种中心在 1-己烯存在下发生比 D、E、F 3 种中心更大幅度的活化.

这种共单体引起的活性增大现象称为共单体效应.在改性催化剂中,不同活性中心的共单体效应表现得较为平均,A 型中心的活化程度最小,反而是产生中等分子量聚合物的 C、D、E 这 3 种中心的共单体效应较为强烈.因此,原始催化剂中所见的添加 1-己烯导致分子量分布曲线向低分子量方向移动的现象在改性催化剂中较不明显.如前所述,改性催化剂的以 kg polymer/(g Ti·h)为单位

聚合活性高于未改性体系,因而前者的各活性中心催化效率基本上也高于后者的相应活性中心.

Table 4 Molecular weight and polydispersity index of the polymers

Catalyst	Cocatalyst	[1-Hexene] ₀ (mol/L)	M _w × 10 ⁻⁴	M _w /M _n
O-cat	TIBA	0	75.7	7.1
		0.2	21.8	11.0
	MAO	0	47.0	11.4
		0.2	7.9	18.0
M-cat	TIBA	0	40.9	11.9
		0.2	26.9	10.4
	MAO	0	32.4	11.6
		0.2	14.8	15.0

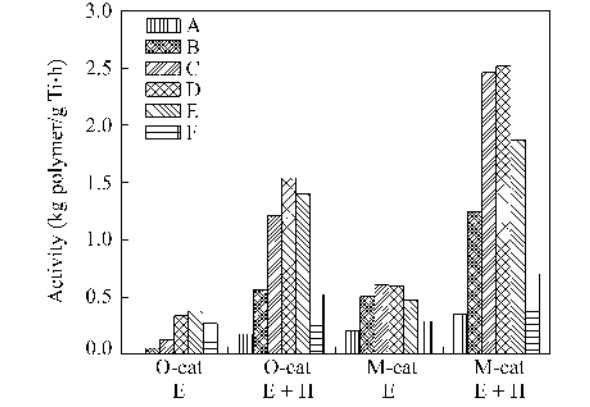


图 3 Activity of different active centers based on the resolution of molecular weight distribution curve into Flory components
E represents polyethylene, and E + H represents ethylene-1-hexene copolymer; TIBA was used as cocatalyst.

以 MAO 为助催化剂时,用酚改性催化剂对聚合物分子量的影响与 TIBA 活化的体系类似.如表 4 所示,原始催化剂的聚乙烯分子量高于改性体系,但其共聚分子量低于后者.与 TIBA 活化的体系相比,MAO 活化体系的产物分子量均低于相应的 TIBA 活化体系,说明 MAO 偏向于活化产生低分子量聚合物的活性中心.对 MAO 活化体系的聚合产物也进行了分峰拟合,结果表明,除 O-cat 合成的共聚物出现了产生极低分子量聚合物的第 7 种活性中心(A')外,其余条件下均存在 6 种活性中心.图 4 对比了改性前后其均聚和共聚体系的各种活性中心催化效率的变化.

由图 4 可见,MAO 活化的原始催化剂的 A',A 和 B 这 3 种活性中心表现出十分强烈的共单体效应,而改性催化剂的共单体效应则明显较弱,且未出现 A'中心.改性催化剂的共聚体系活性中心分布与均聚体系相比仅发生较小的变化,不象原始

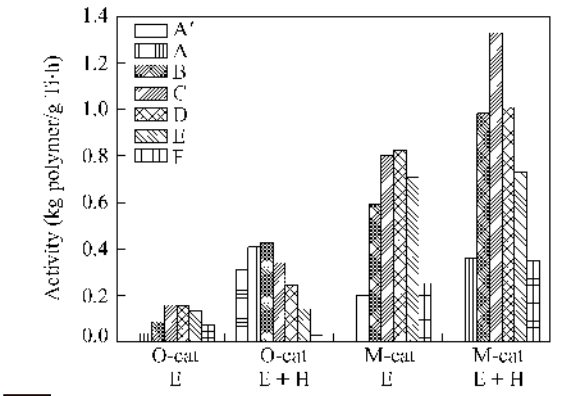


图 4 Activity of different active centers based on the resolution of molecular weight distribution curve into Flory components
E represents polyethylene, and E + H represents ethylene-1-hexene copolymer; MAO was used as cocatalyst.

催化剂那样发生大幅度的改变.

无论是以 TIBA 还是 MAO 为助催化剂时,用 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 改性的负载型钛催化剂都表现出明显不同于其原始催化剂的聚合特性、聚合物链结构和活性中心分布特点,说明至少前者的一部分活性中心明显不同于后者.对于这些变化的原因初步分析如下,首先,酚改性处理导致催化剂的钛含量降低了约 40%,可能引起活性中心分布的改变,即一部分本可成为活性中心的催化剂表面钛物种因结合了芳氧基而被洗脱.然而,仅靠这一点不能解释共聚物序列分布的明显改变,故还需考虑改性后仍留在催化剂上的芳氧基对活性中心性质的影响.如图 5 所示,留在催化剂表面的芳氧基可能以两种形式对活性中心的性质产生影响,即芳氧基直接与活性中心的钛原子相连(结构 I),或芳氧基连接在与活性中心相邻的钛上(结构 II).在这两种活性中心中,芳氧基配体均可能通过其电子效应和立体效应对活性中心的性质产生影响,从而表现出不同于原始催化剂的聚合活性、共聚特性和聚合物链结构.改性催化剂表现出较低的共聚能力,可能是由于活性中心带有位阻较大的芳氧基,使体积较大的 α -烯烃的配位变得困难.另一方面,立体环境较拥挤的 D~F 型活性中心可能较少被接上芳氧基,而周围空间较开阔的 A~C 型中心则较易接上芳氧基,因而引入芳氧基可选择性地使原来共聚能力很强的 A~C 型中心的 α -烯烃结合量减少,导致共聚物组成分布变窄.以上解释还需有更为直接的实验结果加以确证,包括对比不同活性中心的数量在改性前后的变化等,将在后续工作中报道.

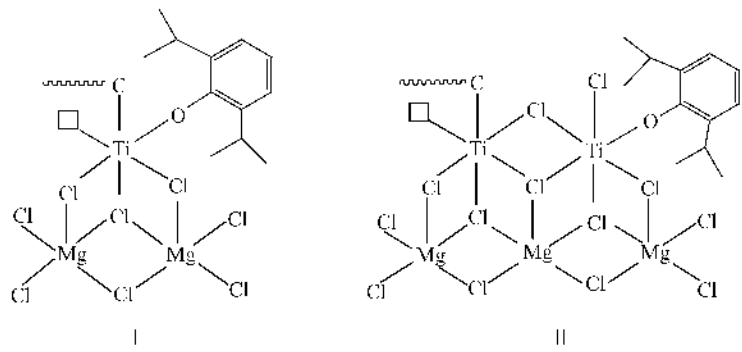


Fig. 5 Model of two types of active center carrying an aryloxy ligand

3 结论

通过 2,6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH 与 TiCl₄/ID/MgCl₂ 型负载型钛催化剂在室温下的反应可将芳氧基接到催化剂表面,制得一种改性的烯烃聚合催化剂 M-cat. 改性催化剂对乙烯聚合及乙烯-1-己烯共聚反

应的催化活性与未改性催化剂相近,但共单体效应较弱.前者共聚物的 1-己烯含量低于未改性催化剂的产物,但组成分布较窄,分子量较高,且共聚物的沸腾正庚烷可溶级分的序列分布较接近无规分布.改性催化体系的活性中心分布与未改性体系相比有明显的差别.

REFERENCES

1 Kakugo M, Miyatake T, Mizunuma K. *Macromolecules*, 1991, 24: 1469 ~ 1472
2 Kissin Y V, MinkK R I, Nowlin T E. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1999, 37: 4255 ~ 4272
3 Wharry S M. *Polymer*, 2004, 45: 2985 ~ 2989
4 Chen Y P, Fan Z Q. *Eur Polym J*, 2006, 42(10): 2441 ~ 2449
5 Zhang L T, Fan Z Q, Fu Z S. *Chinese J Polym Sci* 2008, 26(5): 605 ~ 610
6 Bosowska K, Nowakowska M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 1005 ~ 1011
7 Chadwick J C. *Macromol Symp*, 2001, 173: 21 ~ 36
8 Mulhaupt R, Ovenall D W, Ittel S D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1988, 26(9): 2487 ~ 2500
9 Dupuy J, Spitz R. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(12): 2281 ~ 2288
10 Nomura K, Naga N, Miki M, Yanagi K. *Macromolecules*, 1998, 31: 7588 ~ 7597
11 Nomura K. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26(5): 513 ~ 523
12 Motta O, Capacchione C, Proto A, Acierno D. *Polymer*, 2002, 43: 5847 ~ 5854
13 Nomura K, Oya K, Komatsu T, Imanishi Y. *Macromolecules*, 2000, 33: 3187 ~ 3189
14 Wang W, Fujiki M, Nomura K. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4582 ~ 4583
15 Seger R M, Maciel G E. *Anal Chem*, 2004, 76: 5734 ~ 5747
16 Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先), Yang Shilin(杨士林). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (5): 577 ~ 584
17 Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1996, 34: 3329 ~ 3335

ETHYLENE-1-HEXENE COPOLYMERIZATION WITH A
2,6-DIISOPROPYLPHENOL MODIFIED SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST

LOU Junqin, LIU Xiaoyan, FU Zhisheng, WANG Qi, XU Juntong, FAN Zhiqiang
(MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract This work attempts to prepare ethylene- α -olefin copolymer with relatively narrow composition distribution by modification of TiCl₄/MgCl₂ type supported Ziegler-Natta catalyst. A TiCl₄/ID/MgCl₂ type catalyst, where ID is a

diester, was treated at room temperature with 2, 6-*i*-Pr₂C₆H₃-OH at phenol:Ti molar ratio of 1:1, and the modified catalyst was analyzed for contents of titanium and aryloxy group. It was found that about one third of the titanium atoms in the modified catalyst (M-cat) was connected with an aryloxy group, but its Ti content was decreased to 1.44 wt% from 2.36 wt% of the original catalyst (O-cat). Ethylene-1-hexene copolymerization was conducted in n-heptane with M-cat or O-cat as catalyst and triisobutyl aluminium or methylaluminoxane as cocatalyst. The M-cat showed similar activity as the O-cat in catalyzing the copolymerization, but presented a weaker comonomer activation effect than the latter. The 1-hexene content of copolymer synthesized by M-cat was lower than that of the product of O-cat at the same conditions, but had a markedly narrower composition distribution. Each copolymer sample was fractionated into two fractions by extraction with boiling n-heptane, and the soluble part contains much more 1-hexene units than the insoluble part. The ratio of 1-hexene content in the soluble fraction to that of the insoluble fraction was higher than 18 in copolymer prepared with O-cat, but this ratio was reduced to 3.7 when M-cat was used as the catalyst. On the other hand, the soluble part of copolymer prepared with M-cat showed a more random sequence distribution than that of the O-cat. The distributions of active centers in both the M-cat and O-cat were studied by deconvolution of the polymer's molecular weight distribution curves with multiple Flory most-probable distribution function. Both catalysts showed a broad molecular weight distribution that can be ascribed to 5~6 types of active centers, but the introduction of aryloxy group in the catalyst caused marked changes in the active center distribution. Possible mechanism of the catalyst modification was proposed.

Keywords Supported Ziegler-Natta catalyst, 2, 6-Diisopropylphenol, Ethylene, 1-Hexene, Copolymerization