

## 丙烯聚合中氢气对负载型 Z-N 催化剂活性中心的影响\*

沈显荣 傅智盛 范志强\*\*

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

**摘 要** 研究了氢气和硅烷类外给电子体对负载型 Z-N 催化剂催化丙烯聚合微观动力学的影响. 通过噻吩酰氯淬灭法测定了聚合体系的活性中心浓度和链增长速率常数( $k_p$ ). 通过聚合物的萃取分级, 得到了生成无规聚丙烯、中等规度聚丙烯和等规聚丙烯的三类活性中心的数量及其  $k_p$  值. 结果表明, 氢气提高聚合活性的效应源于活性中心浓度和  $k_p$  值的同时增大. 三类活性中心的氢气响应特性显著不同. 生成无规聚丙烯的活性中心的数量在加入氢气后变化幅度最小, 而生成中等规度聚丙烯的活性中心的  $k_p$  值在加入氢气后增加幅度最大. 改变外给电子体也显著影响三类活性中心的氢气响应特性. 增加外给电子体的烷基取代基空间位阻一方面降低了发生区域选择性和立体选择性插入错误的几率, 同时也降低了氢气影响  $k_p$  值的程度, 说明氢气活化效应与活性中心的区域选择性和立体选择性密切相关. 根据实验结果提出了氢气活化效应的微观机理模型.

**关键词** 丙烯聚合, 氢气, 负载型 Z-N 催化剂, 活性中心

Ziegler-Natta 催化剂经过 60 年的发展, 目前仍然占据聚烯烃、尤其是聚丙烯生产的核心地位. 与单活性中心催化剂体系相比, Z-N 催化剂的主要特点是含有多种活性中心, 各中心生成的聚合物链结构不同, 导致聚合物的分子量分布和组成分布变宽, 直接影响产品的性能与应用. 因此, 活性中心性质及其分布问题一直是 Z-N 催化体系基础研究的重点. 根据活性中心浓度和聚合速率确定的微观动力学参数(链增长速率常数、链转移速率常数等)是了解活性中心催化特性的关键信息. 然而, 迄今见诸文献报道的多种测定活性中心浓度的方法均有各自的不足<sup>[1~5]</sup>, 致其应用受到限制. 我们自 20 世纪 90 年代开始用酰氯淬灭法测定 Z-N 催化剂的活性中心浓度<sup>[6~9]</sup>, 研究了一系列 Z-N 催化聚合体系的微观机理. 但是, 此前报道的酰氯淬灭法只能应用于聚合物在室温下可溶的体系, 如 1-己烯聚合体系, 尚不能测定乙烯或丙烯聚合体系的活性中心浓度. 最近我们以 2-噻吩基甲酰氯为淬灭剂, 在合适的条件下终止聚合反应, 在活性聚合链末端引入含硫基团, 通过测定固态聚合物的硫含量得到活性中心浓度值<sup>[10~12]</sup>. 本文采用该方法研究丙烯聚合体系的活性中心特性, 重点考察氢气的影响及其机理.

用  $MgCl_2$  负载 Z-N 催化剂合成等规聚丙烯时, 通常需添加外给电子体来提高聚合物的等规度<sup>[13~15]</sup>. 外给电子体的引入还会导致聚合物分子量升高, 为此, 实际生产过程均以氢气为链转移剂来降低聚合物的分子量<sup>[16, 17]</sup>. 聚合体系中引入氢气还会明显提高丙烯聚合活性. 对于氢气的这种活化作用的一种解释是, 丙烯以 2, 1-方式插入活性中心后形成休眠态活性种 ( $Ti-CH(CH_3)-CH_2\sim$ ), 其对丙烯无聚合活性, 但可与氢气反应成为  $Ti-H$ , 再经一次丙烯 1, 2-插入即可恢复聚合活性<sup>[18, 19]</sup>. Bukatov 等用  $^{14}CO$  标记法研究了这类体系的活性中心数和链增长速率常数的变化<sup>[20]</sup>, 发现引入氢气导致活性中心浓度和链增长速率常数同时发生变化, 说明氢气的活化作用不能仅仅理解为休眠态活性种的再生. Busico 等对氢气活化效应提出了另一种解释, 认为氢气可以使对丙烯聚合无活性的  $Ti^{2+}$  中心转变为有活性的  $Ti^{3+}$  中心, 导致聚合活性增大<sup>[21]</sup>. 由此可见, 至今对氢气在负载型 Z-N 催化剂的丙烯聚合体系中的作用机理尚未了解清楚, 各种氢气作用机理模型均未获充分的实验证据支持. 本文利用噻吩基甲酰氯淬灭法测定活性中心浓度, 进而得到链增长速率常数, 据此推断氢气在丙烯聚合体系中的

\* 2013-04-15 修稿, 2013-07-09 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21074108)资助.

\*\* 通讯联系人, E-mail: fanzq@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13127

作用机理. 通过测定不同立构规整度的聚丙烯级分的活性中心数, 进一步考察不同种类活性中心间的氢气作用规律差异. 本文还对比了聚合体系添加不同硅烷类外给电子体时的氢气作用规律.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

主催化剂为 ND 催化剂(中国石化催化剂分公司), 是一种  $\text{MgCl}_2/\text{Di}/\text{TiCl}_4$  型高效催化剂, 其内给电子体(Di)为二醇酯类化合物. 助催化剂为三乙基铝(TEA)(美国 Albemarle 公司), 直接使用. 丙烯为聚合级单体, 使用前经过脱水脱氧处理. 四种外给电子体二异丁基二甲氧基硅烷(DIBDMS)、环己基甲基二甲氧基硅烷(CHMDMS)、二环戊基甲基二甲氧基硅烷(DCPDMD)和二异丙基二甲氧基硅烷(DIPDMS)(均为临邑县鲁晶化工有限公司产品)经减压蒸馏后用正庚烷配成 0.5 mol/L 的溶液. 2-噻吩基甲酰氯(TPCC)购自 Alfa Aesar 公司, 减压蒸馏后用甲苯配成 2 mol/L 的溶液. 正庚烷经 4 Å 分子筛浸泡脱水并通入高纯氮脱氧, 使用前用钠回流. 其他试剂正辛烷, 分析纯, 杭州双林化工试剂厂; 异丙醇, 分析纯, 杭州双林化工试剂厂; 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT), 分析纯, 南京米兰化工有限公司, 直接使用.

### 1.2 丙烯聚合及淬灭反应

体积为 100 mL 的带有插底管的 Schlenk 瓶, 氮气抽排 3 次后, 置于 60 °C 恒温浴, 依次加入正庚烷、外给电子体、助催化剂, 搅拌 5 min 后, 用 15 mL 正庚烷冲入主催化剂, 计时开始预活化反应. 预活化 30 min 后, 从底部通入丙烯气, 顶部排出尾气, 进行聚合反应, 至 4.5 min 后, 加入 2-噻吩基甲酰氯淬灭聚合反应(TPCC/Al = 2 (molar ratio); 温度  $T_q = 60$  °C). 5 min 后, 将瓶中物料倒入含 5 % 盐酸的乙醇中终止反应. 进行加氢条件下的聚合反应时, 丙烯气中预先混合有 1 vol% 的氢气.

### 1.3 聚合物纯化

聚合产物在含 5% 盐酸的乙醇中搅拌 1 h 后, 滤出聚丙烯粉末, 倒入 100 mL 含 5% 盐酸的乙醇中, 加热回流 1 h, 冷却后再过滤, 滤饼(聚丙烯)经 60 °C 真空干燥后称重. 然后将聚丙烯倒入 100 mL 正辛烷(含 0.1% BHT 抗氧化剂)中加热回流 1 h 至完全溶解, 冷却后倒入大量无水乙醇中, 搅拌

1 h, 过滤, 滤得的聚丙烯再放入索氏抽提器, 用沸腾无水乙醇抽提 12 h. 所得纯化聚丙烯于 60 °C 真空干燥.

### 1.4 聚丙烯分级

分级步骤: (1) 将约 1 g 聚丙烯粉末和 100 mL 正辛烷(含 0.1% BHT 抗氧化剂)置于带冷凝管的 500 mL 圆底烧瓶内, 在  $\text{N}_2$  保护下加热至沸腾并保持 1.5 h, 使试样完全溶解. 停止加热, 使溶液自然冷却至室温, 析出室温下正辛烷的不溶级分; (2) 过滤法分离溶液与结晶物. 溶液经浓缩后, 加入异丙醇, 析出聚丙烯, 即为室温下正辛烷的可溶级分(RTC8-soluble). (3) 将步骤(1)所得的室温下正辛烷的不溶级分用滤纸包裹, 置于 Kumagawa 型索氏抽提器中, 用正庚烷抽提 12 h; (4) 浓缩正庚烷溶液后, 加入异丙醇, 沉析并过滤得到沸腾正庚烷的可溶级分(BTC7-soluble). 留在滤纸包内的为沸腾正庚烷的不溶级分(BTC7-insoluble); (5) 3 种级分均经 60 °C 真空干燥后称重. RTC8-soluble 和 BTC7-soluble 两种级分继而用沸腾的无水乙醇淋洗抽提 12 h 后烘干. 根据以前的研究结果, 已确认 RTC8-soluble、BTC7-soluble、BTC7-insoluble 等 3 个级分分别为无规聚丙烯( $\alpha$ PP)、中等规度聚丙烯(miPP)和等规聚丙烯(iPP)级分<sup>[22]</sup>.

### 1.5 分子量及分子量分布的测定

聚丙烯的分子量及分子量分布的测定在 PL-220 型凝胶渗透色谱仪(Polymer Laboratories 公司)上进行, 采用 3 根 PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B, 300  $\times$  7.5 mm 柱子, 色谱柱分离范围为 500 ~  $10^7$ , 以基于窄分布聚苯乙烯标样的普适校正法进行数据处理. 1,2,4-三氯苯为溶剂, 淋洗温度 150 °C, 流量 1.0 mL/min.

### 1.6 硫含量测定

采用 GLC-200 微库仑硫分析仪(姜堰市银河仪器厂, 检测限度 0.05 ppm)测定聚丙烯的硫含量, 每次称取 2 ~ 4 mg 固态样品, 平行测定 3 次, 取平均值.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢气对聚合活性的影响

首先, 分别考察了  $\text{H}_2$  加入含有外给电子体 DIBDMS、CHMDMS、DCPDMD 或 DIPDMS 的聚合体系后, 丙烯聚合活性以及聚丙烯链结构分布的变化, 结果列于表 1.

| Table 1 Influence of H <sub>2</sub> on propylene polymerization with different external electron donors <sup>a</sup> |                           |                          |                        |                         |                        |                                                             |                                                              |                                                             |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| External donor                                                                                                       | H <sub>2</sub><br>( vol ) | Activity<br>( kg/gTi·h ) | <i>a</i> PP<br>( wt% ) | <i>mi</i> PP<br>( wt% ) | <i>i</i> PP<br>( wt% ) | <i>Y</i> <sub><i>a</i>PP</sub> <sup>b</sup><br>( kg/gTi·h ) | <i>Y</i> <sub><i>mi</i>PP</sub> <sup>c</sup><br>( kg/gTi·h ) | <i>Y</i> <sub><i>i</i>PP</sub> <sup>d</sup><br>( kg/gTi·h ) |
| DIBDMS                                                                                                               | 0                         | 2. 63                    | 2. 6                   | 7. 4                    | 90. 0                  | 0. 07                                                       | 0. 19                                                        | 2. 37                                                       |
| DIBDMS                                                                                                               | 1                         | 4. 65                    | 1. 9                   | 10. 1                   | 88. 0                  | 0. 09                                                       | 0. 47                                                        | 4. 09                                                       |
| CHMDMS                                                                                                               | 0                         | 2. 26                    | 2. 1                   | 8. 4                    | 89. 5                  | 0. 05                                                       | 0. 19                                                        | 2. 02                                                       |
| CHMDMS                                                                                                               | 1                         | 4. 35                    | 1. 5                   | 7. 8                    | 90. 7                  | 0. 07                                                       | 0. 34                                                        | 3. 95                                                       |
| DCPDMS                                                                                                               | 0                         | 3. 97                    | 1. 6                   | 5. 8                    | 92. 6                  | 0. 06                                                       | 0. 23                                                        | 3. 67                                                       |
| DCPDMS                                                                                                               | 1                         | 5. 25                    | 1. 5                   | 6. 9                    | 91. 5                  | 0. 08                                                       | 0. 36                                                        | 4. 80                                                       |
| DIPDMS                                                                                                               | 0                         | 2. 02                    | 2. 2                   | 6. 5                    | 91. 3                  | 0. 04                                                       | 0. 13                                                        | 1. 84                                                       |
| DIPDMS                                                                                                               | 1                         | 3. 48                    | 1. 2                   | 7. 4                    | 91. 4                  | 0. 04                                                       | 0. 26                                                        | 3. 18                                                       |

<sup>a</sup> Polymerization conditions: [ Ti ] = 1 × 10<sup>-4</sup> mol/L; Al/Ti ( molar ratio ) = 100; Si/Ti ( molar ratio ) = 5; Pressure = 1. 01 × 10<sup>5</sup> Pa; Temperature = 60 ℃; Time = 4. 5 min; <sup>b</sup> Yield of *a*PP; <sup>c</sup> Yield of *mi*PP; <sup>d</sup> Yield of *i*PP

由表 1 可见,在不同外给电子体存在下,加入 H<sub>2</sub> 后聚合活性均有显著增大,分别提高了 30% ~ 90%. 聚合活性的增加幅度为 CHMDMS > DIBDMS > DIPDMS > DCPDMS,正好同这 4 种外给电子体中烷基取代基的空间位阻大小顺序相反,即外给电子体的空间位阻越大,H<sub>2</sub> 活化效应越弱. 另一方面,加入 H<sub>2</sub> 降低了聚合物中无规聚丙烯 *a*PP 的含量,略提高了中等规度聚丙烯 *mi*PP 的含量,而对等规聚丙烯 *i*PP 的含量影响不大. 加

入 H<sub>2</sub> 后,*a*PP 产量仅略有增大,*mi*PP 产量的提高幅度最大,*i*PP 级分的产量也有很显著的增大. 这表明,生成 *a*PP、*mi*PP 和 *i*PP 链的三类活性中心对氢气的响应特性有明显的差别.

为了了解氢气对聚丙烯分子量影响,对 CHMDMS 为外给电子体时所得聚丙烯的 3 个级分进行了凝胶色谱分析,表 2 列出了其分子量及分子量分布数据.

| Table 2 Molecular weight and polydispersity index of polypropylene fractions |                   |                                          |                                          |                                               |                     |                                          |                                          |                                               |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| Fraction                                                                     | No H <sub>2</sub> |                                          |                                          |                                               | With H <sub>2</sub> |                                          |                                          |                                               |
|                                                                              | wt%               | <i>M</i> <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup> | <i>M</i> <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup> | <i>M</i> <sub>w</sub> / <i>M</i> <sub>n</sub> | wt%                 | <i>M</i> <sub>n</sub> × 10 <sup>-3</sup> | <i>M</i> <sub>w</sub> × 10 <sup>-3</sup> | <i>M</i> <sub>w</sub> / <i>M</i> <sub>n</sub> |
| <i>a</i> PP                                                                  | 2. 1              | 4. 5                                     | 22. 9                                    | 5. 1                                          | 1. 5                | 3. 0                                     | 17. 0                                    | 5. 7                                          |
| <i>mi</i> PP                                                                 | 8. 4              | 3. 7                                     | 12. 7                                    | 3. 4                                          | 7. 8                | 2. 7                                     | 7. 0                                     | 2. 6                                          |
| <i>i</i> PP                                                                  | 89. 5             | 27. 0                                    | 215. 5                                   | 8. 0                                          | 90. 7               | 22. 7                                    | 147. 1                                   | 6. 5                                          |

无论有无氢气存在, *i*PP 级分在 3 个级分中具有最高的分子量,说明这部分的聚丙烯是由高定向性的活性中心生成. *a*PP 级分的分子量稍高于 *mi*PP 级分的分子量. *a*PP 级分的 GPC 曲线呈双峰分布,所以分子量分布比 *mi*PP 级分宽,其中分子量较高部分的链等规度极低,少量分子量很低的链则等规度稍高. *mi*PP 级分主要由分子量较低、等规度中等的聚合物组成<sup>[22]</sup>.

引入氢气后,3 个级分的分子量各自下降的幅度较为接近,说明在 1% 氢气浓度条件下,氢气对各类活性中心的链转移作用大致相同. 值得注意的是,聚合物的分子量可能会影响溶剂分级时级分的分布. 如果氢气浓度过高,氢气的链转移作用会导致聚丙烯的分子量显著下降,一部分分子量极低但等规度较高的聚丙烯链可能溶于冷的正辛烷或者热的正庚烷. 表 2 说明,在氢气浓度为 1% 的条件下,各级分的分子量下降的幅度并不

大. 对于添加 CHMDMS 的体系, *i*PP 级分的数均分子量从 27. 0 × 10<sup>3</sup> 下降到加氢气后的 22. 7 × 10<sup>3</sup>,且分布有所收窄,对分级的影响较小. 根据加氢气合成的 *a*PP 级分的 GPC 分析结果,其双峰型分布曲线的低分子量小峰仅比无氢气时稍有增大. 因此可以确定,分子量的变化对表 1 中各聚合体系加氢前后的级分分布变化仅有较次要的贡献.

2.2 氢气对活性中心浓度及链增长速率常数的影响

为掌握氢气效应的本质,用 2-噻吩基甲酰氯 (TPCC) 淬灭法测定了聚合体系的活性中心浓度 ([ C\* ]/[ Ti ]) 和链增长速率常数 (*k<sub>p</sub>*). TPCC 淬灭后的聚合物经充分纯化后,由其硫含量得到活性中心浓度 ([ C\* ]/[ Ti ]) <sup>[10]</sup>,并结合聚合速率值计算得到 *k<sub>p</sub>* 值. 图 1 为 H<sub>2</sub> 对 4 种聚合体系的 [ C\* ]/[ Ti ] 及 *k<sub>p</sub>* 值的影响. 可见 H<sub>2</sub> 的引入既增

加了活性中心数,也提高了链增长速率常数. 根据链增长速率方程( $R_p = k_p [C^*][M]$ ),正是两者的同时提高使丙烯聚合速率大幅度提高. 由这一现

象可初步判断, $H_2$  效应既包含某些活性中心的产生,也包含活性中心催化特性的改变. 这与  $\alpha$ -烯烃聚合体系中加入少量乙烯产生的现象相似<sup>[23]</sup>.

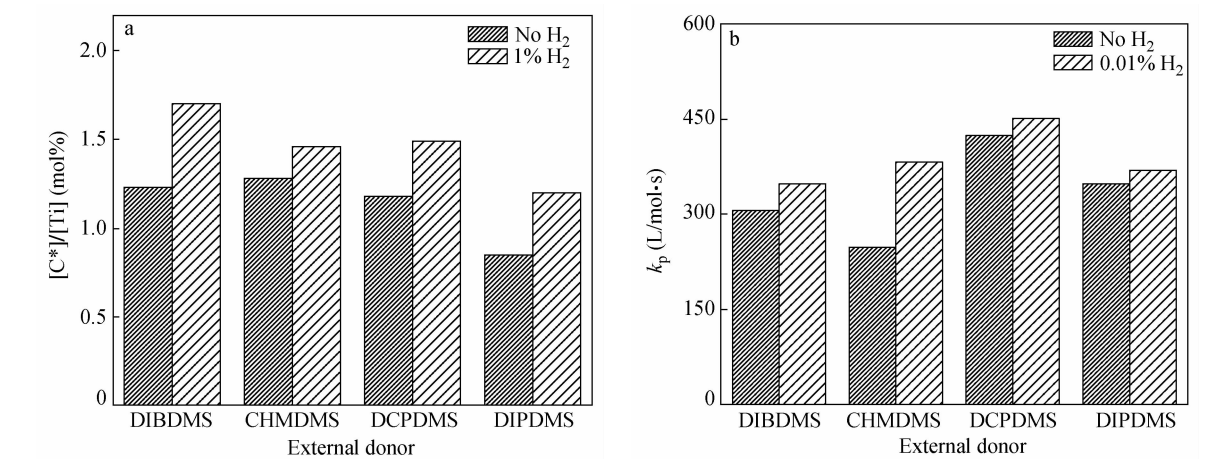


Fig. 1 The influence of  $H_2$  on  $[C^*]/[Ti]$  (a) and  $k_p$  (b) in propylene polymerization with different external donors

由于所得聚丙烯由  $aPP$ 、 $miPP$  和  $iPP$  级分组成,3 种级分的链结构有显著差别<sup>[22]</sup>,可认为这 3 种聚丙烯链分别由三类活性中心生成. 通过测定

$aPP$ 、 $miPP$  和  $iPP$  3 种级分的硫含量,得到了这三类活性中心各自的浓度,并进一步计算了三类活性中心的链增长速率常数,结果列于表 3.

Table 3 Influence of  $H_2$  on  $[C^*]/[Ti]$  and  $k_p$  of active centers producing  $aPP$ ,  $miPP$  and  $iPP$

| External donor | $H_2$<br>(vol%) | $aPP$          |           | $miPP$         |           | $iPP$          |           |
|----------------|-----------------|----------------|-----------|----------------|-----------|----------------|-----------|
|                |                 | $[C_a^*]/[Ti]$ | $(k_p)_a$ | $[C_m^*]/[Ti]$ | $(k_p)_m$ | $[C_i^*]/[Ti]$ | $(k_p)_i$ |
|                |                 | (mol%)         | (L/mol·s) | (mol%)         | (L/mol·s) | (mol%)         | (L/mol·s) |
| DIBDMS         | 0               | 0.13           | 66        | 0.38           | 64        | 0.73           | 412       |
| DIBDMS         | 1               | 0.15           | 78        | 0.52           | 115       | 1.03           | 505       |
| CHMDMS         | 0               | 0.11           | 52        | 0.39           | 62        | 0.78           | 328       |
| CHMDMS         | 1               | 0.12           | 71        | 0.46           | 95        | 0.89           | 570       |
| DCPDMS         | 0               | 0.10           | 82        | 0.34           | 86        | 0.75           | 624       |
| DCPDMS         | 1               | 0.11           | 90        | 0.36           | 127       | 1.01           | 609       |
| DIPDMS         | 0               | 0.13           | 42        | 0.31           | 54        | 0.41           | 572       |
| DIPDMS         | 1               | 0.12           | 44        | 0.45           | 74        | 0.64           | 635       |

由表 3 可见, $H_2$  对生成  $aPP$  的活性中心数量影响不大,但明显提高了生成  $miPP$  和  $iPP$  的活性中心数,且生成  $iPP$  的活性中心数增加幅度最大. 外给电子体不同时,氢气改变活性中心数的幅度也不尽相同. 外给电子体为 DCPDMS 时,加入  $H_2$  对生成  $miPP$  的活性中心数影响很小. 另一方面, $H_2$  的引入对生成  $aPP$  的活性中心的  $k_p$  值影响相对较小,但明显提高了生成  $miPP$  的活性中心的  $k_p$  值. 生成  $iPP$  的活性中心的  $k_p$  值则在加入  $H_2$  后有小幅度的提高. 以 DCPDMS 为外给电子体的体系同样表现得较特殊,其  $(k_p)_i$  值在加入  $H_2$  后基本未改变. 对比含不同外给电子体的体系可见,

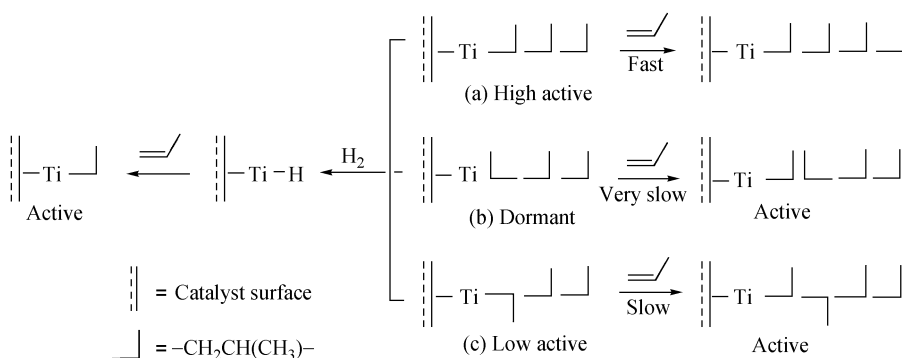
$H_2$  引起  $(k_p)_m$  变化的幅度大小顺序为 DIBDMS > CHMDMS > DCPDMS > DIPDMS,而引起  $(k_p)_i$  变化的幅度大小顺序为 CHMDMS > DIBDMS > DIPDMS > DCPDMS.

2.3 氢气效应的微观机理探讨

为合理地解释本文观察到的引入  $H_2$  后活性中心数和链增长速率常数( $k_p$ )均明显提高的现象,为简化起见,可以将  $[C^*]$  增大和  $k_p$  增大这两种效应分开考虑.  $k_p$  随  $H_2$  的引入而增大的现象可由示意图 1 所示的反应机理合理地解释. 在丙烯聚合过程中,单体按正常的一级方向(1,2-)插入活性中心的 Ti—C 键且甲基的空间取向符合立构

选择性确定的低位阻方向时,生成的活性中心 a 具有很高的活性,可保证后续单体快速插入增长,  $k_p$  值较大. 一旦发生丙烯以 2,1-取向插入活性中心,新的中心将成为活性极低的休眠活性种  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \sim (\text{b})$ . 由于休眠种 b 仍能经酰氯淬灭反应被标记为活性中心,其含量的多少并不影响活性中心浓度的测定值,但会造成聚合速率下降,体系表现出较低的  $k_p$  值. 引入  $\text{H}_2$  后,由于休眠种与  $\text{H}_2$  的反应活性远高于与丙烯的反应活性,休眠种经向  $\text{H}_2$  的链转移反应变成高活性

的  $\text{Ti}-\text{H}$ ,后者经一次丙烯插入后即可恢复为正常的活性中心<sup>[18]</sup>. 因此,引入  $\text{H}_2$  可使休眠活性种更快地脱离休眠状态,从而使聚合速率增大,  $k_p$  值相应增大. 类似地,当丙烯虽以 1,2-取向插入活性中心,但甲基的空间取向与低位阻方向相反时,增长链中将出现一个立构选择性错误的链节,形成的活性中心 c 的活性也低于 a,但尚不至于完全失去活性. 这种中心经向  $\text{H}_2$  的链转移反应恢复为高活性的中心 a 同样可使聚合速率和  $k_p$  值增大.



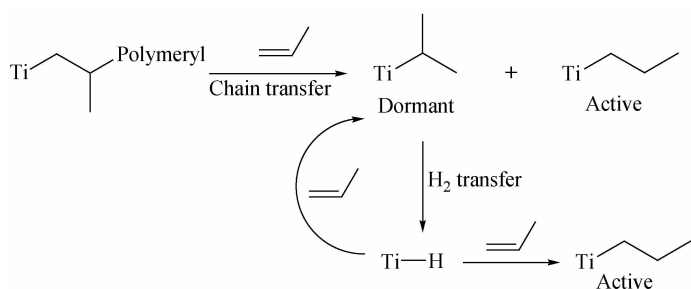
Scheme 1 Activation of dormant species by chain transfer with hydrogen

对于活性中心数随  $\text{H}_2$  加入而增加的现象,可用示意图 2 的反应机理合理地解释. Kissin 等<sup>[24,25]</sup>根据 Z-N 催化剂的丙烯聚合动力学研究结果提出,活性中心向单体链转移的产物除了常规的高活性  $\text{Ti}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  物种外,还会生成一部分  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  物种. 这应该是丙烯单体以 2,1-取向插入  $\text{Ti}-\text{H}$  的产物.  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  相当于只有一个单体单元的活性种 b,同样由于中心金属 Ti 与  $\text{CH}_3$  的  $\beta$ -H 产生强烈的 agostic 作用而处于休眠态. 当用 TPCC 淬灭催化体系时,这种休眠物种与 TPCC 的反应产物为小分子,在聚合产物的纯化过程中会被洗去,故这些  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种不会被计入活性中心数测定值内. 引入  $\text{H}_2$  后,  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种可经  $\text{H}_2$  链转移反应转变为  $\text{Ti}-\text{H}$ ,再经一次丙烯插入恢复成正常的活性中心. 这些被  $\text{H}_2$  激活的活性中心的生长链只需长到不被醇类溶解的程度,即可被计入总的活性中心数内,使得  $[\text{C}^*]/[\text{Ti}]$  值增大.

按照上述机理模型,可以从更加微观的角度理解生成无规聚丙烯、中等规度聚丙烯和等规聚丙烯的三类活性中心对  $\text{H}_2$  的响应特性. 由表 3 可见,生成无规聚丙烯的活性中心  $\text{C}_a^*$  的数量在加入  $\text{H}_2$  后仅增加了不到 10%,似乎表明其较少成

为  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种. 然而,鉴于这类活性中心的立构选择性和区域选择性较低,其形成  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  的几率应该较大. 为了解释这一矛盾,我们推测,虽然这类活性位点易形成  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种,却能很快地经丙烯 1,2-插入恢复为正常的活性种,或者说其休眠程度不深. 其原因可能在于,这类活性位点的  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠态仍能为丙烯的配位提供配位点,或者说,这类活性中心很可能具有 2 个空配位. 这与其立构选择性极低的特点相符. 相比之下,生成中等规度聚丙烯和等规聚丙烯的两类活性中心  $\text{C}_m^*$  和  $\text{C}_i^*$  的数量均在加入  $\text{H}_2$  后有较大幅度的增加,最多可增加近 60%. 这说明,其形成的  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种不易靠丙烯插入而激活,只能通过向  $\text{H}_2$  链转移来恢复活性. 对比含不同外给电子体的体系可见,  $\text{H}_2$  提高  $\text{C}_m^*$  和  $\text{C}_i^*$  数量的幅度与外给电子体种类密切相关. 由表 3 可见,含 DCPDMS 的体系的  $[\text{C}_m^*]/[\text{Ti}]$  值几乎不因  $\text{H}_2$  加入而增大,含其它 3 种给电子体时  $[\text{C}_m^*]/[\text{Ti}]$  值则随  $\text{H}_2$  加入而显著增大. 这可能说明,能有效提高催化体系立体定向性的 DCPDMS 也能显著地减少  $\text{Ti}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  休眠种的生成.

由表 3 可见,加入  $\text{H}_2$  引起的  $k_p$  值提高幅度



Scheme 2 Formation of dormant species by chain transfer with monomer

大致呈现  $C_m^* > C_a^* \approx C_i^*$  的规律,说明具有中等的区域和立构选择性的  $C_m^*$  既能较频繁地产生丙烯 2,1-插入和立构错误的插入,又不易通过随后的丙烯插入使休眠种恢复活性,导致其  $Ti-CH(CH_3)-CH_2 \sim$  休眠种的含量相对较大,  $H_2$  活化效应最强烈. 由图 1 可见,  $H_2$  引起的  $k_p$  值提高幅度也与外给电子体的种类有关. 以 CHMDMS 为外给电子体的聚合体系的  $k_p$  值增幅最大(从 248 提高到 382 L/mol  $\cdot$  s),而以 DCPDMS 为外给电子体的聚合体系的  $k_p$  值增幅最小(仅从 424 提高到 451 L/mol  $\cdot$  s). Chadwick 等<sup>[26~28]</sup> 认为,外给电子体的立体结构会影响活性中心的性质,外给电子体的空间位阻越大,活性中心的立体定向能力越强,丙烯插入时发生区域选择性错误和立体选择性错误的几率越小. DCPDMS 的空间位阻大于 CHMDMS,其提高活性中心立体定向性的能力更强(见表 1),  $Ti-CH(CH_3)-CH_2 \sim$  休眠种的含量较低,导致其  $H_2$  提高  $k_p$  值的作用较弱. 如 2.2 节所述,  $H_2$  引起  $(k_p)_m$  变化的幅度大小顺序为: DIBDMS > CHMDMS > DCPDMS > DIPDMS,而引起  $(k_p)_i$  变化的幅度大小顺序为: CHMDMS > DIBDMS > DIPDMS > DCPDMS. 如果将这 4 种外给电子体粗略分成 DIBDMS 和 CHMDMS 及 DIPDMS 和 DCPDMS 这样两组,则由表 1 可见,前一组的产物中 *i*PP 含量为 90.0% 左右,而后一组的产物中 *i*PP 含量为 91.5% 左右,前一组调节立体定向性的能力明显弱于后一组. 上述顺序表明,外给电子体  $R_1R_2Si(OCH_3)_2$  中  $R_1$  和  $R_2$  的  $\alpha$ -碳均与两个碳原子直接相连时,能更有效地提高  $C_m^*$  和  $C_i^*$  的立构选择性和区域选择性,从而减弱这两类活性中心的氢气活化效应. 在同一组内,  $R_1R_2Si(OCH_3)_2$  的其中一个烷基体积较小似乎

有利于提高  $C_m^*$  的区域选择性,而 2 个烷基的体积均较大则有利于提高  $C_i^*$  的区域选择性. 这一现象的微观本质有待进一步的研究来加以揭示. 由于 *i*PP 级分占聚合产物的 90% 以上,外给电子体影响氢气提高聚合活性幅度的顺序与提高  $(k_p)_i$  值幅度的顺序一致,也是 CHMDMS > DIBDMS > DIPDMS > DCPDMS.

由上述讨论可见,通过分析加入  $H_2$  引起活性中心数和链增长速率常数变化的规律,能更准确地认识  $H_2$  效应的微观本质,同时了解立体定向性不同的三类活性中心的催化特性,并为认识外给电子体结构与其调节活性中心能力之间的关系提供重要线索.

### 3 结论

综上所述,通过 2-噻吩基甲酰氯淬灭法测定负载型 Z-N 催化剂的丙烯聚合体系活性中心浓度及链增长速率常数  $k_p$ ,发现氢气提高聚合活性的效应源于活性中心浓度和链增长速率常数的同时增大. 生成无规聚丙烯、中等规度聚丙烯和等规聚丙烯的三类活性中心表现出显著不同的氢气响应特性. 生成无规聚丙烯的活性中心的数量在加入氢气后变化幅度最小,而生成中等规度聚丙烯的活性中心的链增长速率常数在加入氢气后增加幅度最大. 改变外给电子体也对三类活性中心的氢气响应特性产生明显的影响. 增加硅烷类外给电子体的烷基取代基空间位阻一方面降低了发生区域选择性和立体选择性插入错误的几率,同时也降低了氢气影响  $k_p$  值的程度,说明氢气活化效应与活性中心的区域选择性和立体选择性密切相关.

REFERENCES

1 Tritto I, Sacchi M C, Locatelli P. Makromol Chem Rapid Commun, 1983, 4: 623 ~ 627

2 Mejzlik J, Lesna M, Majer J. Makromol Chem, 1983, 84: 1975 ~ 1985

3 Chien J C W, Kuo C I. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 1985, 23: 731 ~ 760

4 Marques M M, Tait P J T, Mejzlik J, Dias A R. J Polym Sci, Part A Polym Chem, 1998, 36: 573 ~ 585

5 Liu B P, Matsuoka H, Terano M. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 1 ~ 24

6 Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先), Yang Shilin(杨士林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (4): 503 ~ 507

7 Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. Chinese J Polym Sci, 1991, 9: 113 ~ 119

8 Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1996, 34: 3329 ~ 3335

9 Zhang L T, Fu Z S, Fan Z Q. Macromol Res, 2010, 18: 696 ~ 700

10 Shen X R, Hu J, Fu Z S, Lou J Q, Fan Z Q. Catal Commun, 2013, 30: 66 ~ 69

11 Xia S J, Fu Z S, Liu X Y, Fan Z Q. Chinese J Polym Sci, 2013, 31: 110 ~ 121

12 Hu J, Han B, Shen X R, Fu Z S, Fan Z Q. Chinese J Polym Sci, 2013, 31: 583 ~ 590

13 Cai Shimian(蔡世绵), 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

14 Chang Hefei(常贺飞), Ren Shitong(任士通), Zheng Tao(郑涛), Dang Xiaofei(党小飞), Yang Yuan(杨渊), Zhang Liaoyun(张辽云), Li Huayi(李化毅). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2013, (2): 199 ~ 207

15 Ren Hegang(任合刚), Yang Min(杨敏), Li Huayi(李化毅), Liu Pange(刘盘阁), Liu Binyuan(刘宾元), Hu Youliang(胡友良), Wang Yanji(王延吉). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (12): 1412 ~ 1418

16 Li Na(李娜), Wang Xiaofeng(王晓峰), Dong Qi(董奇), Fu Zhisheng(傅智盛), Fan Zhiqiang(范志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (4): 632 ~ 635

17 Spitz R, Masson P, Bobichon C, Guyot A. Macromol Chem, 1989, 190: 717 ~ 723

18 Busico V, Cipullo R, Corradini P. Macromol Chem Phys, 1993, 194: 1079 ~ 1093

19 Kouzai I, Wada T, Taniike T, Terano M. Macromol Symp, 2007, 260: 179 ~ 183

20 Bukatov G D, Goncharov V S, Zakharov V A. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 1751 ~ 1759

21 Busico V, Cipullo P, Corradini P. Makromol Chem Rapid Commun, 1992, 1: 15 ~ 20

22 Yu Yue(俞越), Tu Songtao(屠嵩涛), Fu Zhisheng(傅智盛), Xu Juntong(徐君庭), Fan Zhiqiang(范志强). Shiyou Huagong(石油化工), 2011, 40: 673 ~ 678

23 Fan Z Q, Zhang L T, Xia S J, Fu Z S. J Mol Catal A: Chemical, 2011, 351: 93 ~ 99

24 Kissin Y V, Rishina L A. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40: 1353 ~ 1365

25 Kissin Y V, Rishina L A, Vizen E I. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40: 1899 ~ 1911

26 Chadwick J C. Macromol Symp, 2001, 173: 21 ~ 35

27 Chadwick J C, Heere J J R, Sudmeijer O. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 1846 ~ 1852

28 Chadwick J C, Morini G, Balbontin G., Camurati I, Heere J J R, Mingozi I, Testoni F. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 1995 ~ 2002

## EFFECTS OF HYDROGEN ON ACTIVE CENTERS IN PROPYLENE POLYMERIZATION WITH SUPPORTED ZIEGLER-NATTA CATALYST

Xian-rong Shen, Zhi-sheng Fu, Zhi-qiang Fan

(*Department of Polymer Science and Engineering, MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

**Abstract** The kinetics of propylene polymerization with a  $\text{TiCl}_4/\text{Di}/\text{MgCl}_2$  (Di = internal donor) supported Ziegler-Natta catalyst was studied by measuring the number of active centers using 2-thiophenecarbonyl chloride as quenching agent. Influences of hydrogen and alkoxysilane type external donors on the number of active centers and chain propagation rate constant ( $k_p$ ) were investigated. The number and  $k_p$  value of three groups of active centers that produce atactic, medium-isotactic and isotactic polypropylene (PP) fractions were determined. The catalyst activity was found to significantly increase with the addition of hydrogen, which was a result of simultaneous increases in the number of active centers and  $k_p$  value. The three groups of active centers response to hydrogen differently. Hydrogen caused lower degree of increase in the number of active centers that produce atactic PP than the other two groups of active centers, and caused the highest degree of increase in the  $k_p$  value of active centers that produce medium-isotactic PP. The hydrogen response of the active centers was also influenced by external donor. Increasing the bulkiness of alkyl groups in alkoxysilane donors leads to decreased hydrogen sensitivity, meanwhile the stereo- and regio-selectivities were evidently improved, implying that there are close relations between the hydrogen effect and the stereo- and regio-selectivities of the catalyst. A mechanistic model was proposed to explain the hydrogen effect.

**Keywords** Propylene polymerization, Hydrogen, Supported Z-N catalyst, Active center