

硅烷类外给电子体的取代基变化对丙烯聚合影响的研究*

常贺飞¹ 任士通¹ 郑 涛¹ 党小飞² 杨 渊³ 张辽云^{1**} 李化毅^{2**}

(¹中国科学院大学 北京 100049) (²中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室

工程塑料重点实验室 北京 100190) (³西北工业大学理学院 西安 710072)

摘 要 合成了 2 种新型硅烷化合物双环己基二甲氧基硅烷(Donor-H)、双哌啶二甲氧基硅烷(Donor-Py), 将其与工业化的环己基甲基二甲氧基硅烷(Donor-C)分别作为外给电子体, 用于 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合, 通过 DSC、GPC、SSA 和 ^{13}C -NMR 等分析手段研究了 3 种外给电子体取代基的变化对催化剂的催化活性、氢调敏感性、聚丙烯的等规度、分子量分布、结晶能力、等规序列分布的影响. 结果表明, 随着外给电子体取代基体积的增大, 外给电子体的给电子能力逐渐增强. 与 Donor-C 相比, 随着外给电子体取代基体积的增大, 合成的具有较大取代基的 Donor-H 和 Donor-Py 用于丙烯聚合时都表现优异的催化性能, 特别是新型含有 N 杂原子的氨基硅烷类 Donor-Py 为外给电子体的催化剂的催化活性和制备的聚丙烯的等规度最高, 聚丙烯的熔融指数可调范围最宽, 结晶能力更强. 氨基硅烷类 Donor-Py 制备的聚丙烯 SSA 热分级后的高等规组分含量最多, 可高达 64.5%, 聚丙烯等规序列长度最长, 聚丙烯的等规序列分布最窄, 而且 ^{13}C -NMR 结果也表明聚丙烯等规序列长度 MSL 最长, 聚丙烯的分子链最规整.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 外给电子体, 双哌啶二甲氧基硅烷, SSA

聚烯烃工业发展的关键技术在于催化剂. 目前, 工业上使用最多的 Ziegler-Natta 聚丙烯载体催化剂由三部分组成: 固体组分为含有内给电子体的 MgCl_2 负载的 TiCl_4 , 活化剂烷基铝和外给电子体. 使用最多的内给电子体是邻苯二甲酸二酯类化合物. 该类催化剂用于丙烯聚合时一般需要加入烷氧基硅烷类化合物作为外给电子体. 研究发现, 外给电子体不仅可以显著提高催化剂的催化活性和聚丙烯的等规度, 而且可以对聚合物的分子量分布以及微观结构产生重要的影响^[1~5].

外给电子体在丙烯聚合中的作用, 概括起来主要是毒化无规活性中心、活化等规活性中心、促进无规活性中心向等规活性中心转变. 我们课题组^[6~12]多年来对丙烯聚合催化剂体系的研究表明, 在催化剂的 MgCl_2 表面上, 二酯内给电子体中的一个氧原子和金属 Mg 原子作用, 另一个氧原子和 Mg、Ti 原子相互作用, 将具有两个空位的无规 Ti 活性中心转化为具有一个空位的等规 Ti 活性中心. 但是, 由于助催化剂烷基铝的存在, 部分二酯内给电子体与烷基铝相互作用的结果使它们从 MgCl_2 表面抽出, 因此使部分等规活性中心转

变为无规活性中心. 此时, 外给电子体的加入可以占据原来内给电子体的位置, 又将无规 Ti 活性中心转化为等规活性中心, 从而提高了催化剂的立体定向能力. 另外, 外给电子体在聚合反应中还可以与烷基铝发生配位反应, 降低游离烷基铝的浓度, 减少 Ti 活性中心被过度还原(过度还原的 Ti 活性中心将失去活性). 而且, 外给电子体往往优先与 Lewis 酸性较强的无规 Ti 活性中心反应, 使聚合反应等规产物的产率增加.

在丙烯聚合中, 聚丙烯的立体选择性以及分子量分布主要受外给电子体烷氧基的个数、烷基取代基的类型和大小的影响, 当烷基 R_1 、 R_2 都为较大体积基团时, 能够显著地提高聚丙烯的等规度和分子量^[13~15]. 最近, 一种新的外给电子体氨基硅烷类化合物在不降低聚丙烯等规度情况下能明显加宽聚丙烯的分子量分布而受到了人们的广泛关注, 但是新型氨基硅烷类化合物用于烯烃聚合的报道还很少^[16, 17].

为了研究不同类型的硅烷外给电子体取代基的变化对丙烯聚合的影响, 我们合成了具有较大体积烷基取代基的外给电子体双环己基二甲氧基

* 2012-07-03 收稿, 2012-08-27 修稿; 国家自然科学基金(基金号 51073170)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lihuayi@iccas.ac.cn; zhangly@ucas.ac.cn

硅烷(Donor-H)和新型的含有 N 杂原子的氨基取代基的氨基硅烷类外给电子体双哌啶二甲氧基硅烷(Donor-Py),并将这 2 种新型外给电子体与工业化外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷(Donor-C)分别用于丙烯聚合,研究了这三类外给电子体取代基的变化对丙烯本体聚合以及聚丙烯性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

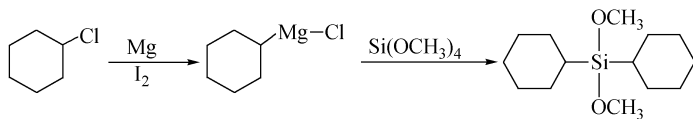
正庚烷,甲苯,甲醇,THF,分析纯,经分子筛干燥后使用;购买自北京化工厂;氯代环己烷,四甲氧基硅烷,镁粉,碘,分析纯,购买自北京化工厂;哌啶,丁基锂,从 Aldrich 购买,直接使用; MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂(SAL,Ti 含量为 3.38%),三乙基铝(TEA, 1.8 mol/L 的己烷溶液),丙烯(聚合级),由燕山石化提供,并直接使

用;Donor-C(聚合级)由山东鲁晶化工厂提供.

1.2 外给电子体的合成

1.2.1 双环己基二甲氧基硅烷(Donor-H)的合成

所有反应均使用 Schlenk 标准技术在氮气保护下进行. 外给电子体 Donor-H 的合成路线如示意图 1 所示,具体合成过程如下^[18]:向干燥的 500 mL 三口烧瓶中分别加入 15 g 镁粉、8 mL 氯代环己烷、40 mL THF、10 mL 甲苯,然后升温至 70℃ 后停止加热,加入少许的碘引发,待反应平稳后开始滴加 67 mL 氯代环己烷、50 mL 四氢呋喃、30 mL 甲苯和 36 mL 四甲氧基硅烷的混合物,滴加完成后开始加热,维持温度在 90℃,反应 4 h 后停止加热,降温后用 9 mL 甲醇处理反应液. 经分馏,得到无色透明液体产物,产率为 51.3%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.55 (d, 1H), 1.8 ~ 1.66 (m, 2H), 1.53 (s, 1H), 1.40 ~ 1.12 (m, 2H), 0.89 (t, 1H).

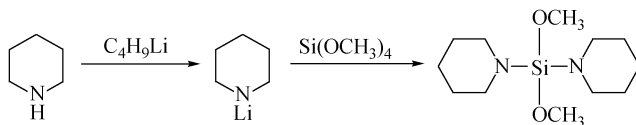


Scheme 1 Synthesis of the external donor Donor-H

1.2.2 双哌啶二甲氧基硅烷(Donor-Py)的合成

所有反应均使用 Schlenk 标准技术在氮气保护下进行. 外给电子体 Donor-Py 的合成路线如示意图 2 所示,具体合成过程如下^[19]:向干燥的 500 mL 的三口烧瓶中放入 80 mL THF、19.2 g (0.2 mol) 哌啶,在冷水浴条件下通过恒压滴液漏斗缓慢滴加 133 mL 1.5 mol/L 的丁基锂,滴加完成后

在室温下搅拌 1 h,然后在冷水浴下缓慢滴加 15.2 g (0.1 mol) 四甲氧基硅烷,滴加完成后在室温下搅拌 6 h,过滤,用正己烷洗涤滤饼,将所有的液体合并后减压蒸馏,得到无色透明产物,产率 57.3%. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ): 3.54 (s, 3H), 2.90 (m, 2H), 1.6 (m, 2H), 1.4 (m, 2H).



Scheme 2 Synthesis of the external donor Donor-Py

1.3 Donor-C, Donor-H 和 Donor-Py 用于丙烯聚合

丙烯本体聚合于带有机机械搅拌和控温装置的 5 L 不锈钢高压反应釜中进行. 将反应釜加热,抽

真空,除去空气和水汽,而后充入氮气,分别依次加入外给电子体 Donor-C, Donor-H 和 Donor-Py (见图 1) 的己烷溶液、TEA 和 MgCl_2 负载的 Ziegler-Natta 催化剂,搅拌,加入一定量的氢气(氢

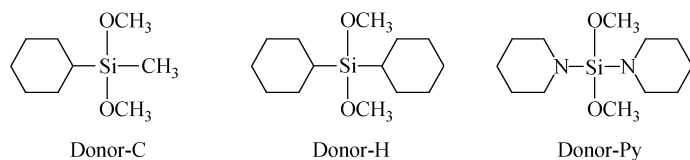


Fig. 1 The structures of three external donors with different substituent groups

气加入量以 500 mL 储气罐压力降计算)和 1200 g 液态丙烯,升温至 70℃,反应 1 h 后,停止搅拌,降温、卸压、出料,得到聚丙烯颗粒。

1.4 表征测试

聚丙烯等规度使用正庚烷抽提法测定,将 2 g 左右聚丙烯样品至于索氏抽提器中,用沸腾庚烷抽提 6 h,将剩余聚丙烯干燥至恒重,剩余聚丙烯和初次加入聚丙烯的比值即为等规度。

聚丙烯的分子量(M_n 和 M_w)和分子量分布在 413.15 K 下使用高温凝胶渗透色谱仪(GPC)PL-GPC220 测定,使用 1, 2, 4-三氯苯作为溶剂,以聚苯乙烯为标准样。

聚丙烯的熔融指数按照测试标准 ASTM D1238 进行测定,实验温度为 230℃。

聚丙烯的熔点和结晶度在 PerkinElmer 公司的 DSC 仪器上测试,升降温速率为 10 K/min,温度范围为 50 ~ 200℃,采集第二次升温时的数据以消除热历史,聚丙烯的结晶度根据公式(1)^[20]计算得到:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{1}$$

其中 ΔH_m 是从 DSC 曲线上得到的熔融焓, ΔH_m^0 是 PP 完全结晶的标准熔融焓,取值为 209 J/g。

聚丙烯等规序列分布通过连续自成核与退火(SSA)技术^[21]在 PerkinElmer 公司的 DSC 上进行测试. 首先样品以 50 K/min 从 50℃ 升温至 200℃,并保持 5 min 以消除热历史,然后以 20 K/min 从 200℃ 降到 50℃ 创建标准热历史后进行 SSA 实验. 由于在 SSA 实验中所选择的第一个自核温度(T_s)应该熔融样品中几乎所有的晶片而且从 T_s 冷却时未熔融的晶片应该自成核结晶^[22],通过一系列自核实验^[23],我们确定了聚丙烯样品的第一个 T_s 为 164℃,在实验中,退火时间为 15 min,退火温度间隔为 5℃,退火温度分别为 164℃,159℃,154℃,149℃,144℃ 和 139℃,升降温的速率为 20 K/min 并保持不变^[24],当完成 6 步退火过程后,以 10 K/min 从 50℃ 升温到 200℃。

聚合物的¹³C-NMR 在 DMX 300M(Bruker)上进行测试,样品浓度为 80 g/L,溶剂为邻二氯苯,测试温度为 383 K. 分子量(M_n 和 M_w)和分子量分布在 413.15 K 下使用高温凝胶渗透色谱仪(GPC)PL-GPC220 测定,使用 1, 2, 4-三氯苯作为溶剂,以聚苯乙烯为标准样。

2 结果与讨论

2.1 外给电子体/主催化剂比值(Si/Ti)对丙烯聚合的影响

外给电子体可以提高催化剂的活性或立体定向能力,当外给电子体与主催化剂匹配得当时,不仅可以提高等规活性中心的比例,而且可以毒化无规活性中心,促进无规活性中心向等规活性中心的转化,所以在丙烯聚合中加入外给电子体,可以使催化剂既达到高活性又能保证高立体定向性. 我们考察了合成的新型外给电子体双环己基二甲氧基硅烷(Donor-H)、双吡啶二甲氧基硅烷(Donor-Py)和工业上常用的环己基甲基二甲氧基硅烷(Donor-C)用于丙烯聚合时,Si/Ti 比的变化对丙烯聚合的影响。

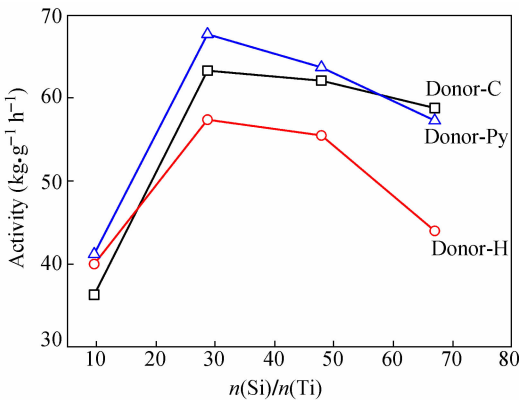


Fig. 2 The effect of $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ of different external donors on the Ziegler-Natta catalyst activity

由图 2 可知,这 3 种外给电子体用于丙烯聚合时,随着 Si/Ti 比的增加,这 3 类催化体系的催化活性都呈现先提高后降低的趋势. 这可能是因为 在聚合反应中,加入过多的硅烷会毒化一小部分活性中心,而导致催化剂催化活性的降低. 总体而言,这 3 种外给电子体用于丙烯聚合时,催化体系催的催化活性顺序为 Donor-Py > Donor-C > Donor-H. 3 种不同的的外给电子体在 Si/Ti = 28.7 左右时,催化体系具有较高的催化活性,而且在相同的实验条件下,外给电子体 Donor-Py 组成的催化体系的催化活性可以高达 67.7 kg PP/(g cat·h),高于 Donor-C 的催化体系的催化活性(63.3 kg PP/(g cat·h)),但是 Donor-H 组成的催化体系的催化活性与 Donor-C 催化体系相比相对较低,只有 57.4 kg PP/(g cat·h)。

图 3 显示,随着 Si/Ti 比的增加,3 种不同类

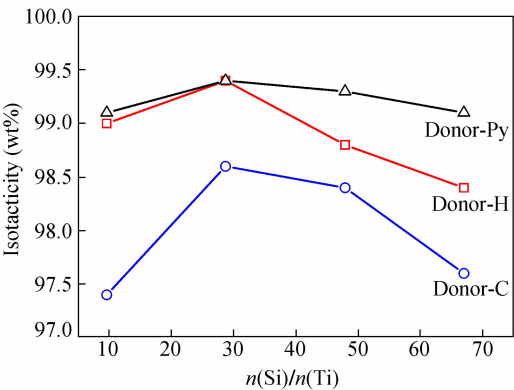


Fig. 3 The effect of $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ of different external donors on the isotacticity of polypropylene
Polymerization conditions: SAL = 10 mg, Propylene = 1200 g, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1011.2$, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_3) = 6.47$, reaction temperature = 70℃, reaction time = 1 h, stirred rate = 300 r/min

型取代基的外给电子体用于丙烯聚合获得的聚丙烯的等规度都在 97% 以上,且呈现先提高后下降的趋势. 当 Donor-Py 作为外给电子体的催化体系在用于丙烯聚合时,不仅具有较好的催化活性,而且制备的聚丙烯的等规度都在 99.1% 以上. Donor-C 作为外给电子体时制备的聚丙烯的等规度相对较低;而 Donor-H 作为外给电子体时,制备的聚丙烯的等规度的最高值与 Donor-Py 的相当.

2.2 外给电子体对丙烯聚合氢调敏感性的影响

H₂作为一种链转移剂对丙烯聚合的活性、聚丙烯的等规度以及分子量等产生重要的影响. 另外,氢气还可以对聚合过程中逐渐失活甚至休眠的聚合物链的活性中心再活化,促进聚丙烯链的增长. 3 种外给电子体组成的催化体系催化丙烯聚合的活性、制备的聚丙烯的熔融指数如下表 1 所示.

从表 1 可知,对于 3 种外给电子体的催化体系,在 Si/Ti 比保持不变的情况下,催化剂的活性随着氢气浓度的增加,先是增加,而后略有下降,这是因为在丙烯聚合过程中,会发生不规则的[2,1]插入,使活性中心活性降低甚至休眠,当加入 H₂后,该活性中心发生向 H₂的链转移而被活化,使活性中心比例增加;但当 H₂浓度过高时,随着 H₂的含量的而增加,链转移程度增加,反应造成动力学链长变短,也使得催化剂的活性略有降低^[25,26].

H₂对制备的聚丙烯的熔融指数(MFR)的影响较大. 图 4 为 3 种外给电子体作用下催化剂的氢调敏感性. 从图 4 可以看出,采用 3 种不同的烷

基结构的二甲氧基硅烷作为外给电子体时,催化剂的氢调敏感性存在较大的差异. 3 种外给电子体氢调敏感性的大小顺序为 Donor-Py > Donor-H > Donor-C. 与另两种给电子体相比较, Donor-Py 因为烷基取代基含有 N 原子,其碱性较强,和酸性的 Ti 活性中心结合更紧密,在 H₂浓度较小时, H₂较难和 Py-Ti 活性中心接触,向氢气的链转移程度较小,因此 Donor-Py 制备的聚丙烯的熔融指数低于 Donor-H 和 Donor-C. 当氢气浓度增大后, H₂相比于丙烯而言,在 Py-Ti 活性中心的插入势垒更低,更容易插入到 Py-Ti 活性中心,使 Donor-Py 氢调敏感性优于 Donor-H 和 Donor-C. 随着 H₂加入量的增加,聚丙烯的熔融指数逐渐增大. 同样的原因,也可理解上述催化剂活性和聚合物的等规度的变化规律.

从表 1 可知,在相同的氢气浓度变化条件下, Donor-C 的催化体系制备的聚丙烯的熔融指数从 6.48 到 31.5 范围内可调, Donor-H 的催化体系制备的聚丙烯的熔融指数从 2.96 到 44.42 范围内可调, Donor-Py 的催化体系制备的聚丙烯的熔融指数从 0.79 到 60.78 范围内可调. 可见,新型外给电子体 Donor-Py 调节聚丙烯的熔融指数范围较宽.

Table 1 The effect of hydrogen on the performance of MgCl₂-supported catalyst with different external donors

Donor	H ₂ /C ₃ (mmol/mol)	Activity (kg PP/(g cat·h))	MFR (g/10min)
Donor-C	0.07	53.6	6.48
Donor-C	0.36	56.0	7.76
Donor-C	1.44	59.5	16.1
Donor-C	3.59	65.0	24.9
Donor-C	6.47	54.8	31.5
Donor-H	0.07	44.3	2.96
Donor-H	0.36	47.3	6.16
Donor-H	1.44	50.0	7.46
Donor-H	3.59	52.5	20.40
Donor-H	6.47	55.0	44.42
Donor-Py	0.07	43.5	0.79
Donor-Py	0.36	47.5	6.62
Donor-Py	1.44	50.0	18.50
Donor-Py	3.59	49.5	42.80
Donor-Py	6.47	54.0	60.78

Polymerization conditions: SAL = 10 mg, propylene = 1200 g, $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 28.7$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1011.2$, reaction temperature = 70℃, reaction time = 1 h, stirred rate = 300 r/min.

在相同 H₂含量及其它实验条件下,采用这 3 种烷基结构的外给电子体时得到的聚丙烯的相对分子质量如表 2 所示. 从表 2 可看出,使用 Donor-

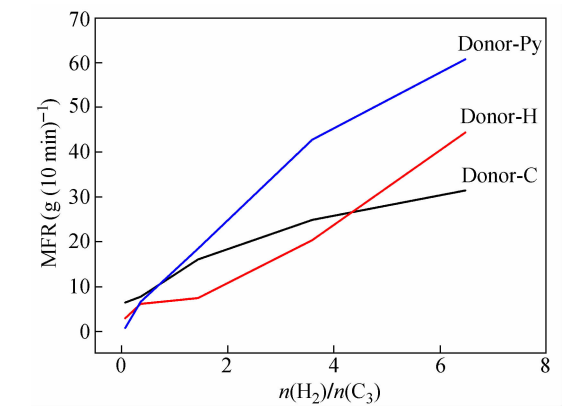


Fig. 4 Effect of the amount of hydrogen on the melt index of polypropylene with different external donors

Py 作为外给电子体时,得到的聚丙烯的相对分子质量分布最宽,使用 Donor-H 作为外给电子体时次之,而使用 Donor-C 作为外给电子体时,得到的聚丙烯的相对分子质量分布最窄,这与它们的氢调敏感性的变化规律是一致的.从氢调敏感性以及聚丙烯分子量分布数据来看,如果使用多反应器进行丙烯聚合,在不同反应器中加入不同的氢气量来调控聚丙烯分子量分布时,Donor-Py 是更好的选择.

Table 2 Relative molecular mass distribution of polypropylene with different external donors

Donor	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n
Donor-C	111.8	582.6	5.2
Donor-H	153.7	829.7	5.4
Donor- Py	76.4	514.2	6.7

Polymerization conditions: SAL = 10 mg, propylene = 1200 g, $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 28.7$, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_3) = 6.47$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1011.2$, reaction temperature = 70℃, reaction time = 1 h, stirred rate = 300 r/min

2.3 外给电子体对聚丙烯热性能的影响

我们通过 DSC 研究了不同外给电子体对聚丙烯热性能的影响,3 种外给电子体制备的聚丙烯的 DSC 数据如表 3 所示.由表 3 可知,使用 Donor-Py 制备的聚丙烯的熔点、熔融焓、结晶温度以及结晶焓明显高于其他 2 种外给电子体制备的聚丙烯,而 Donor-H 制备的聚丙烯的熔点、熔融焓、结晶温度以及结晶焓都高于使用工业化的外给电子体 Donor-C 制备的聚丙烯.另外,Donor-H 和 Donor-Py 制备的聚丙烯样品的结晶度较高,可以达到 50% 以上,比 Donor-C 制备的聚丙烯的结晶度有了明显的提高.

Table 3 The DSC results of polypropylene with different Si/Ti ratios

Samples ^a	T_m^b (℃)	ΔH_m^c (J/g)	T_c^d (℃)	ΔH_c^e (J/g)	X_c^f (%)
Donor-C	159.8	90.2	107.7	-91.8	43.2
Donor-H	161.2	111.4	107.7	-107.0	53.3
Donor-Py	162.1	115.3	109.2	-109.5	55.2

^a Polymerization conditions: SAL = 10 mg, propylene = 1200 g, $n(\text{Si})/n(\text{Ti}) = 28.7$, $n(\text{H}_2)/n(\text{C}_3) = 6.47$, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 1011.2$, reaction temperature = 70℃, reaction time = 1 h, stirred rate = 300 r/min; ^b Melting temperature as determined from the peak maximum value in the endothermic curves of DSC; ^c The value of the endothermic enthalpy as determined from DSC; ^d Crystallization temperature as determined from the peak maximum value in the exothermic curves of DSC; ^e The value of the exothermic enthalpy as determined from DSC; ^f The degree of crystallization calculated from the value of the endothermic enthalpy

2.4 外给电子体对聚丙烯微观结构的影响

为了深入研究不同外给电子体对聚丙烯的分子链内序列分布以及微观结构的影响,我们通过连续自成核与退火 (SSA) 技术,研究了不同外给电子体制备的聚丙烯的熔融结晶行为,结果如图 5 所示,各个峰的熔点及熔融焓见表 4.

从图 5 可知,3 种外给电子体制备的聚丙烯经过 SSA 分级后的熔融曲线上都有 5 个熔融峰,对所有的熔融峰放大处理后发现,低温熔融峰之间的区别不大,但是可以观察到高温熔融峰明显不同,从 Donor-C, Donor-H 到 Donor-Py,样品的高温熔融峰熔点升高,高温熔融峰的峰面积显著增大,熔融焓从 129.3 J/g 逐渐增大到 135.0 J/g,这

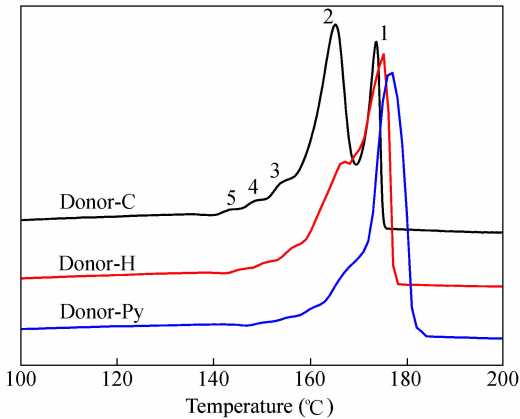


Fig. 5 The SSA melting curves of polypropylene samples prepared by the different external donors

表明 Donor-Py 制备的聚丙烯的结晶能力最强. 制备的聚丙烯的结晶能力的提高主要是由于分子链中高等规度部分的增加, 表明外给电子体烷基取

代基的变化会对聚丙烯链内的微观结构产生重要的影响.

Table 4 SSA results of propylene samples prepared by the different external donors

Samples ^a	I. I. (%)	T_s^b (°C)	ΔH_m^c (J/g)	T_{m1}^d (°C)	T_{m2} (°C)	T_{m3} (°C)	T_{m4} (°C)	T_{m5} (°C)
Donor-C	98.6	164	129.3	173.8	165.1	153.9	148.6	143.1
Donor-H	99.3	164	131.0	175.0	166.3	156.3	150.6	145.2
Donor-Py	99.4	164	135.0	176.5	169.6	160.1	154.8	150.0

^a Polymerization conditions; Ziegler-Natta catalyst (20 mg), $n(AlEt_3)/n(Ti) = 1011.2$, $n(Si)/n(Ti) = 28.7$, $n(H_2)/n(C_3) = 6.47$, polymerization time (1 h), and reaction temperature (70 °C); ^b The optimal annealing temperature T_s of each sample; ^c The value of the endothermic enthalpy as determined from SSA curve; ^d Melting temperature as determined from the peak 1 in the SSA endothermic curves

为了更好地研究不同外给电子体取代基的变化对聚丙烯分子链内的等规序列长度和微观结构的影响, 我们通过 Peakfit 4.12 软件计算出每个熔融峰的相对含量 (SSA 熔融曲线上每个熔融峰的

积分面积), 如表 5 所示, 图 6 为 Donor-Py 制备的聚丙烯的原始 SSA 熔融曲线、拟合 SSA 熔融曲线以及分峰后各个熔融峰的曲线.

Table 5 The relative contents of all peaks on the SSA curve of polypropylene

Samples	Si/Ti	I. I. (%)	T_s	ΔH_m	n_1^a	n_2	n_3	n_4	n_5
Donor-C	28.7	98.6	164	129.3	28.46	30.08	22.43	11.39	7.65
Donor-H	28.7	99.3	164	131.0	39.43	21.66	16.69	12.25	6.97
Donor-Py	28.7	99.4	164	135.0	64.50	13.77	12.66	5.86	3.21

^a The relative content of peak 1 on the SSA curve of polypropylene calculated using Peakfit 4.12 software

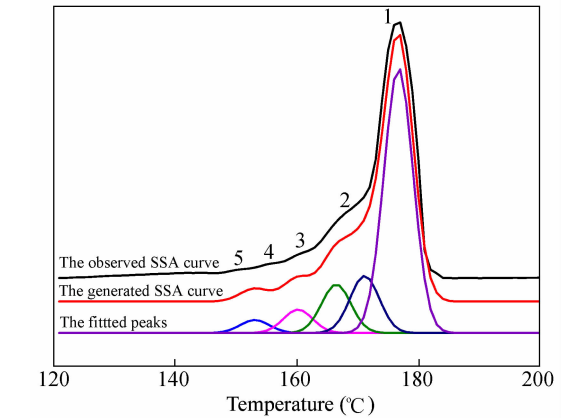


Fig. 6 Plots of SSA melting curve and its fitted curves of the sample prepared with Donor-Py by using Peakfit 4.12 software (The peakfit variance r^2 of the fitted peaks is 0.9926.)

由表 5 可知, 从 Donor-C, Donor-H 到 Donor-Py, 制备的聚丙烯的最高温熔融峰的面积相对含量从 28.11% 显著增加到 64.50%, 对于较低等规度组分的熔融峰的相对含量逐渐降低, 表明 Donor-Py 制备的聚丙烯分子中最高等规的含量最高, 对应的聚丙烯等规序列长度最长.

在 PP 聚合物链中, 聚合物分级后的各组分

熔融峰与在每一个自核温度下退火形成的不同平均片晶厚度的片晶的熔融密切相关^[27], Thomson-Gibbs 方程^[28]可以用来将各组分的温度和片晶的厚度关联起来, 所以为了更好地利用 SSA 研究聚合物 PP 的微观结构, 可以利用 Thomson-Gibbs 方程来计算聚丙烯分级后的片晶厚度:

$$T_m = T_m^0 \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_0 L_i} \right) \quad (2)$$

其中, T_m^0 在 459 ~ 467 K 之间, 可取均值平衡熔融温度 460 K^[29,30], $\Delta H_0 = 184 \times 10^6$ J/m³, 表面自由能 $\sigma = 0.0496$ J/m², L_i 为相应样品的片晶厚度^[31].

Table 6 The lamellar thicknesses of polypropylene samples after SSA thermal fractionation

Samples	Si/Ti	I. I. (%)	L_1	L_2	L_3	L_4	L_5
Donor-C	28.7	98.6	19.00	11.40	7.53	6.48	5.67
Donor-H	28.7	99.3	20.93	12.07	8.12	6.84	5.95
Donor-Py	28.7	99.4	23.96	14.38	9.27	7.74	6.73

Donor-C, Donor-H 和 Donor-Py 3 种不同外给电子体制备的聚丙烯经 SSA 热分级后, 各个组分平均片晶的厚度列于表 6, L_i 为聚丙烯 SSA 分级后最高等规组分对应的片晶厚度. 由表 6 可知, 从

Donor-C, Donor-H 到 Donor-Py, 随着 3 种外给电子体取代基体积效应的增大以及给电子能力的增强, 制备的聚丙烯的各个等规组分的平均片晶厚度 L_i 都呈现增加的趋势, 其中以 Donor-Py 制备的聚丙烯分级后的片晶厚度最大, 表明外给电子体烷基取

代基的变化对聚丙烯分子链中的片晶厚度分布有重要的影响. 为了进一步研究, 我们根据公式 (3)^[32] 研究了片晶厚度的统计参数如平均数均片晶厚度 L_n , 重均片晶厚度 L_w , 片晶厚度分布指数 I .

$$L_n = \frac{n_1L_1 + n_2L_2 + n_3L_3 + n_4L_4 + \cdots n_jL_j}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + \cdots + n_j} = \sum f_iL_i$$
$$L_w = \frac{n_1L_1^2 + n_2L_2^2 + n_3L_3^2 + n_4L_4^2 + \cdots n_jL_j^2}{n_1L_1 + n_2L_2 + n_3L_3 + n_4L_4 + \cdots + n_jL_j} = \frac{\sum f_iL_i^2}{\sum f_iL_i}$$
$$I = \frac{L_w}{L_n} \tag{3}$$

其中 n_i 各个熔融峰的分峰面积, L_i 为各个熔融峰的片晶厚度, 结果列于表 7.

Table 7 Lamellar thickness statistical parameters of *i*-PP samples prepared with the different external donors

Samples	L_n (nm)	L_w (nm)	$I = L_w/L_n$
Donor-C	11.70	13.83	1.183
Donor-H	13.89	16.09	1.158
Donor-Py	19.28	21.51	1.116

表 7 表明, 在这 3 种外给电子体制备的聚丙烯中, Donor-Py 制备的聚丙烯的统计片晶厚度 L_w 和 L_n 值都最大, 统计片晶厚度的分布系数 I 最小, 说明 Donor-Py 制备的聚丙烯高等规组分相对含

量较多, 等规序列长度较长, 等规序列的分布最窄, 这可能是由于 Donor-Py 制备的聚丙烯的高等规组分的相对含量显著增加造成的; 与外给电子体 Donor-C 制备的聚丙烯的统计片晶厚度 L_w 和 L_n 相比较, 外给电子体 Donor-H 制备的聚丙烯的统计片晶厚度 L_w 和 L_n 相对较大, 表明 Donor-H 制备的聚丙烯分子链内的高等规组分相对含量比工业上使用的 Donor-C 制备的聚丙烯分子链内的高等规组分相对较多.

我们也通过¹³C-NMR 研究了不同外给电子体取代基变化对制备的聚丙烯的立体序列分布的影响, 分析结果如表 8 所示.

Table 8 The ¹³C-NMR results of the stereosequence distribution of polypropylene samples prepared by different external donors

Samples	mm				mr				rr			
	mm	mmmm	mmmr	rmmr	mr	mrmm	mrmm + mrmm	mrmm	rr	rrrr	rrrm	rrrm
Donor-C	97.16	95.23	0.02	1.91	2.35	0.42	1.56	0.37	0.49	0.06	0.25	0.18
Donor-H	97.95	96.32	0.03	1.60	1.80	0.39	1.13	0.28	0.25	0.04	0.13	0.08
Donor-Py	98.14	96.60	0.01	1.53	1.67	0.32	1.11	0.24	0.19	0.06	0.06	0.07

由表 8 可知, 随着外给电子体取代基体积的增大, 各个样品等规三元组“mm”和五元组“mmmm”都逐渐增加, 而“mr”和“rr”都呈现下降的趋势, 表明随着外给电子体取代基体积效应的增加和外给电子体的给电子能力增强, 在用于丙烯聚合时有利于提高聚丙烯的等规度及聚丙烯分

子链的立体规整性. 为了研究外给电子体取代基的变化对制备的聚丙烯分子链中的平均等规序列长度 (MSL) 及其分布 (MSL/RSL) 的影响, 根据以下方程^[33] 研究了分子链中平均等规序列长度, 结果列于表 9.

$$MSL = \frac{mmmm + 3 \times \frac{1}{2} \times mrrr + 2rmmr + \frac{1}{2}rmm + \frac{1}{2}rmrr}{\frac{1}{2}mmmr + rmmr + \frac{1}{2}rmm + \frac{1}{2}rmrr}$$
$$RSL = \frac{rrrr + 3 \times \frac{1}{2} \times mrrr + 2mrrm + \frac{1}{2}rmm + \frac{1}{2}mmrm}{\frac{1}{2}mrrr + mrrm + \frac{1}{2}rmm + \frac{1}{2}mmrm}$$

由表 9 可知,从 Donor-C 到 Donor-Py,随着外给电子体取代基体积的增大,外给电子体的给电子能力增强,制备的聚丙烯样品的平均等规序列长度 (MSL) 从 34.80 逐渐增加到 45.44,而无规序列长度 RSL 从 1.39 逐渐减小到 1.25,使平均序列长度的分布 (MSL/RSL) 增加,表明外给电子体取代基体积的增大有利于提高聚丙烯的等规度和聚丙烯分子链规整性.

Table 9 The average meso sequence length (MSL) and average racemic sequence length (RSL) of polypropylene

samples	MSL	RSL	MSL/RSL
Donor-C	34.80	1.39	25.11
Donor-H	43.28	1.29	33.45
Donor-Py	45.44	1.25	36.49

3 结论

与工业上使用的外给电子体 Donor-C 相比,具有较大体积和较强给电子能力的取代基的双环

己基二甲氧基硅烷 (Donor-H)、含有 N 杂原子的新型氨基取代基的双哌啶二甲氧基硅烷 (Donor-Py) 用于丙烯聚合时给电子能力较强,表现出优良的性能,尤其是含有 N 杂原子的新型氨基取代基的双哌啶二甲氧基硅烷 (Donor-Py) 外给电子体,其碱性和给电子能力最强,用于丙烯聚合时催化体系表现出较高的催化活性,制备的聚丙烯等规度最高、聚丙烯的熔融指数可调范围最宽和结晶能力最强,而且 SSA 分级后的聚丙烯的高等规组分含量最高,聚丙烯等规序列长度最长,聚丙烯的等规序列分布最窄,¹³C-NMR 结果也表明 Donor-Py 做为外给电子体制备的聚丙烯的平均等规序列长度 MSL 最长,且聚丙烯分子链最规整.综上所述,新型氨基取代基的 Donor-Py 用于丙烯聚合时不仅具有较高的催化活性,而且对制备的聚丙烯的等规度、氢调敏感性、热力学性能以及微观结构产生重要的影响.

REFERENCES

1 Zakirov M I, Kleiner V I, Adrov O I, Nifantev I E, Shklyaruk B F, Stroganov V S, Nedorezova P M, Klyamkina A N. Polym Sci Series B, 2010, 52(9-10): 584 ~ 588

2 Vanka K, Singh G, Iyer D, Gupta V K. J Phys Chem C, 2010, 114(37): 15771 ~ 15781

3 Garoff T, Virkkunen V, Jaaskelainen P, Vestberg T. Eur Polym J, 2003, 39(8): 1679 ~ 1685

4 Kim SY, Hiraoka Y, Taniike T, Terano M. Macromol Symp, 2009, 285: 115 ~ 120

5 Dashti A, Ramazani S A A, Hiraoka Y, Kim S Y, Taniike T, Terano M. Kinet Macromol Symp, 2009, 285: 52 ~ 57

6 Li Huayi(李化毅), Zhang Liaoyun(张辽云), Hu Youliang(胡友良). Chinese Journal of Catalysis(催化学报), 2010, 31(9): 1127 ~ 1131

7 Li Zhenhao(李振昊), Li Huayi(李化毅), Hu Youliang(胡友良). Polymer Bulletin(高分子通报), 2009, (5): 30 ~ 35

8 Cui Nannan(崔楠楠), Zhang Zhicheng(张志成), Li Huayi(李化毅), Chen Shangtao(陈商涛), Zhang Xiaofan(张晓帆), Ke Yucai(柯毓才), Hu Youliang(胡友良). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (6): 902 ~ 906

9 Cui Nannan(崔楠楠), Hu Youliang(胡友良). Polymer Bulletin(高分子通报), 2005, (5): 24 ~ 30

10 Li Minghe(李明和), Hu Youliang(胡友良). Petrochemical Technology(石油化工), 1994, 23(1): 54 ~ 62

11 HuYouliang(胡友良), Han Shimin(韩世敏), Liu Huanqin(刘焕勤), Zhang Shuqing(张书清). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (4): 495 ~ 499

12 Yuan Chunhai(袁春海), Li Huayi(李化毅), Hu Youliang(胡友良). Polymer Bulletin(高分子通报), 2009, (10): 38 ~ 42

13 Sacchi MC, Forlini F, Tritto I, Mendichi R, Zannoni G, Noristi L. Macromolecules, 1992, 25(22): 5914 ~ 5918

14 Proto A, Oliva L, Pellicchia C, Sivak A J, Cullo L A. Macromolecules, 1990, 23(11): 2904 ~ 2907

15 Wondimagegn T, Ziegler T. J Phys Chem C, 2012, 116(1): 1027 ~ 1033

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

17 Reinking M K, Klendworth D D. Equistar Chemicals LP, US patent, US6800703 B1. 2004-10-05

18 Wei Kun(魏鹄), Huo Xiaojian(霍晓剑), Bao Jun(鲍筠), Bo Ying(薄瀛). Chemistry and Bioengineering(化学与生物工程), 2011, 28(12): 59 ~ 61

19 Ikeuchi H, Yano T, Ikai S, Sato H, Yamashita J. J Mol Catal A: Chem, 2003, 193(1-2): 207 ~ 215

20 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 3rd ed. New York: Wiley. 1989. 27 ~ 28

21 Muller A J, Hernandez Z H, Arnal M L, Sanchez J J. Polym Bull, 1997, 39(4): 465 ~ 472

22 Fillon B, Wittmann J C, Lotz B, Thierry A. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1993, 31(10): 1383 ~ 1393

- 23 Chang H F, Zhang Y, Ren S T, Dang X F, Zhang L Y, Li H Y, Hu Y L. *Polym Chem*, 2012, 3(10): 2909 ~ 2919
- 24 Pijpers T F J, Mathot V B F, Goderis B, Scherrenberg R L, van der Vegte E W. *Macromolecules*, 2002, 35(9): 3601 ~ 3613
- 25 Chadwick J C, Morini G, Albizzati E, Balbontin G, Mingozzi I, Cristofori A, Sudmeijer O, van Kessel G M M. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197(8): 2501 ~ 2510
- 26 Chien J C W, Hu Y L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1987, 25(10): 2881 ~ 2892
- 27 Virkkunen V, Laari P, Pitkänen P, Sundholm F. *Polymer*, 2004, 45(14): 4623 ~ 4631
- 28 Gedde U W. *Polymer Physics*. London: Chapman & Hall, 1995. 144 ~ 145
- 29 Iijima M, Strobl G. *Macromolecules*, 2000, 33(14): 5204 ~ 5214
- 30 Bond E B, Spruiell J E, Lin J S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1999, 37(21): 3050 ~ 3064
- 31 Wlochowicz A, Eder M. *Polymer*, 1984, 25(9): 1268 ~ 1270
- 32 Keating M, Lee I H, Wong C S. *Thermochim Acta*, 1996, 284(1): 47 ~ 56
- 33 Paukkeri R, Vaananen T, Lehtinen A. *Polymer*, 1993, 34(12): 2488 ~ 2494

STUDIES ON THE INFLUENCE OF DIFFERENT SUBSTITUTED GROUPS OF THE EXTERNAL DONORS ON PROPYLENE POLYMERIZATION

He-fei Chang¹, Shi-tong Ren¹, Tao Zheng¹, Xiao-fei Dang², Yuan Yang³, Liao-yun Zhang¹, Hua-yi Li²

(¹ *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049*)

(² *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics,*

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(³ *Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract The silane compounds including dicyclohexyldimethoxysilane (Donor-H) and dipiperidinedimethoxysilane (Donor-Py) were first synthesized. Then they and the industrial external donor cyclohexylmethyldimethoxysilane (Donor-C) were employed for propylene polymerization with MgCl₂-supported Ziegler-Natta catalyst, respectively. The effects of the changeable substitutes of the three external donors on the catalytic activity, hydrogen response, molecular weight distribution, crystalline ability, isotactic sequence length and isotactic sequence length distribution were studied by differential scanning calorimetry (DSC), gel permeation chromatography (GPC), self-nucleation and annealing (SSA) and ¹³C-NMR. The results indicated that the electron-donating ability of the external electron donors was enhanced with the increase of the bulkiness of the changeable substituted groups in the external donors. Compared with the external donor Donor-C, the synthesized external donors Donor-H and Donor-Py had the excellent performance in the catalytic activity, crystallization ability and isospecificity of polypropylene for propylene polymerization with the increase of the bulkiness of the substituted groups in the external donors Donor-H and Donor-Py. Especially, when the Donor-Py was used as external donor, the catalyst showed the highest catalytic activity, and the prepared polypropylene exhibited the highest isotacticity, the strongest crystallization ability and the widest melt index. The GPC data also showed the external donor Donor-Py was benefit for obtaining broad molecular weight distribution polypropylene than the other two external donors Donor-H and Donor-C. The SSA results showed that the polypropylene prepared by the external donor Donor-Py had the largest relative content of higher isotactic components and the longest isotactic sequence length of polypropylene, and the narrowest isotactic sequence length distribution. The ¹³C-NMR results also showed that the increase of the bulkiness of the substituted groups in the external donors was benefit for improving the average meso isotactic sequence length and the molecular chain stereoregularity of polypropylene.

Keywords Ziegler-Natta catalyst, External electron donor, Dipiperidinedimethoxysilane, Self-nucleation and annealing