

单茂钛催化剂的丙烯无规聚合反应及其动力学研究*

祝方明 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 比较了不同钛化合物/甲基铝氧烷(MAO)催化体系的丙烯无规聚合, 催化活性次序为 $\text{CpTi}(\text{OR})_3 > \text{CpTi}(\text{OPh})_3 > \text{CpTiCl}_3 > \text{Cp}_2\text{TiCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{TiCl}_4 > \text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$, 所得聚丙烯用沸庚烷抽提8h, 溶解95%以上, 可溶部分经 $^{13}\text{C-NMR}$ 、WADX、FTIR等分析证明为无规聚丙烯(aPP), 是没有结晶性的弹性体。GPC测出其分子量 $\overline{M}_w = 8.0 \sim 10.0 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2.0$ 。探索了催化体系 $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 中钛的浓度、 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ 摩尔比, 丙烯聚合压力, 聚合温度和时间对丙烯聚合反应的影响。研究了该催化体系丙烯聚合反应动力学规律, 表观聚合反应速率对催化剂浓度和单体压力(浓度)都呈一级反应关系, 表观聚合速率常数 $K_p = 2.92 \times 10^5 \text{ mol/L} \cdot \text{h} (40^\circ\text{C})$, 活化能 $\Delta E = -7.88 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 碰撞因子 $A = 1.41 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{h}$ 。

关键词 无规聚丙烯, 茂钛催化剂, 聚合反应动力学

自从五十年代出现 Ziegler-Natta 催化剂以来, 含茂基钛系催化剂的烯烃聚合, 一直都是人们感兴趣的研究课题。只是早期由于用烷基铝作助催化剂, 活性不高, 聚合物分子量低, 而且须在 -45°C 以下才有活性, 因而限制了它的应用。1980年 Krminsky^[1]发现用甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂可以大大提高茂金属催化剂活性; 自此, 茂金属化合物与 MAO 组成的催化体系用于烯烃聚合得到了迅速发展。

最先用于丙烯聚合的茂金属化合物催化体系是茂基二氯化锆/MAO, 30°C 聚合, 催化效率为 1400 gPP/gZr , 产物为无规聚丙烯^[1]。为了提高催化体系活性和实现丙烯各种立构有规聚合, 近十多年来对均相茂金属催化剂催化丙烯聚合的研究非常活跃。目前, 主要用 MAO 作助催化剂, 锆或铪的茂基化合物作主催化剂, 并且其主配体大都为二茂基或取代二茂基。文献[2]曾经归纳出作为主催化剂的茂金属化合物的立体结构对称性直接影响到聚丙烯分子链的构型: 具有 C_{2v} 对称的茂基锆或铪的催化剂(例如 Cp_2ZrCl_2 , $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$)可以合成低分子量的无规聚丙烯(aPP); 具有 C_2 对称的茂基锆或铪催化剂(例如: $\text{rac-}[\text{En}(\text{InCl})_2]\text{ZrCl}_2$)可以合成等规聚丙烯(iPP); 具有 C_s 对称的茂基锆或铪催化剂(例如: $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$)可以合成间规聚丙烯(sPP); 而用 C_1 对称的茂基锆催化剂(例如: $\text{Me}_2\text{C}(\text{MeCp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$)进行丙烯聚合, 产物是等规-*b*-无规多嵌段聚丙烯(iPP-*b*-aPP)。已报道丙烯聚合的茂金属催化剂, 很少有用单茂钛化合物的。本文创用单茂钛化合物 $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化体系进行丙烯无规聚合, 得到聚丙烯弹性体, 并研究其聚合反应动力学参数。无规聚丙烯是一种聚烯烃弹性体, 有关弹性聚丙烯的物性报道^[3,4]认为是一种结构简单且化学性质及物理性能优良的新胶种。

* 1997-04-12 收稿, 1997-08-05 修稿; 国家自然科学基金资助项目

1 实验部分

1.1 催化剂及试剂

二茂基二氯化钛(Cp_2TiCl_2)、茂基三氯化钛(CpTiCl_3)和茂基三烷氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OR})_3]$ 等主催化剂均由本实验室合成.以十八水硫酸铝 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ 作水源,在甲苯溶剂中部分水解三甲基铝(TMA),制备甲基铝氧烷(MAO).其它钛化合物皆为国产化学纯试剂.甲苯为化学纯试剂,用金属钠在氮气保护下回流 8h 后蒸出.丙烯为聚合级单体,使用前经气体纯化装置处理.

1.2 聚合方法

将装有加料孔、气体导入管和磁力搅拌子的 250mL 二颈烧瓶经加热真空干燥除氧后,通入氮气,并使体系维持一定压力,然后加入 MAO、甲苯和主催化剂,在 30℃ 下反应 15min,升至特定温度,再通入计量的丙烯单体,通过控制阀调节丙烯的通入速度,使整个反应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降以测算丙烯的聚合量.聚合一定时间后,用含 10% 盐酸的乙醇溶液终止反应.产物经洗涤、真空干燥后称重并计算催化活性.

1.3 聚合物表征

上述聚合所得聚丙烯用沸庚烷抽提 8h,计算可溶部分占样品原重量的百分数,即无规度(wt %)(Atacticity).

用 BRUKER-400Q 核磁共振仪记录聚合反应产物沸庚烷可溶部分的 ^{13}C -NMR 谱,样品浓度 20wt %,溶剂为 O-二氯苯,测试温度 125℃,O-二氯苯的 $\delta = 130.5$ 峰作参考. WATER 150-CALC/GPC 仪测定 aPP 的分子量,氯仿作溶剂,测试温度 40℃;粘度法测定 aPP 的相对分子量,十氢萘作溶剂,采用乌氏粘度计,在 135℃ 下测定 $[\eta]$ 值,并求出粘均分子量 $\overline{M}_v$. NICOLET 5MX FTIR 光谱仪测定 aPP 的红外光谱图.日本理学 D/MAX-3AX 射线衍射仪测定 aPP 的 WAXD 谱.

2 结果与讨论

2.1 不同钛催化剂对丙烯无规聚合的影响

以 MAO 作助催化剂,钛化合物作主催化剂,主催化剂钛的配体对丙烯聚合影响很大,见表 1.不同钛化合物/MAO 催化体系的丙烯无规聚合,催化活性次序为: $\text{CpTi}(\text{OR})_3 > \text{CpTi}(\text{OPh})_3 > \text{CpTiCl}_3 > \text{Cp}_2\text{TiCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{TiCl}_4 > \text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ (R 为烷基),聚合产物几乎都溶于沸庚烷.对于 $\text{CpTi}(\text{OR})_3$,烷基 R 基碳原子个数增加,电子效应和空间位阻效应都影响到催化性能,本文采用的 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化体系有最高催化活性,并能得到中等分子量的无规聚丙烯弹性体.

2.2 影响 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化丙烯无规聚合的反应因素

2.2.1 聚合温度 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化丙烯聚合的效果随温度变化见表 2,40℃ 时催化活性出现最大值.温度太低,链增长速率慢,催化活性较低;温度太高时,单体浓度下降,而且链转移速率加快,导致催化活性和丙烯分子量下降.

Table 1 Atactic-specific propene polymerization with various titanium catalysts and MAO cocatalyst

Titanium catalysts	PP yield (g)	Catalytic activity (KgPP/molTi·h)	Atacticity* (wt%)
TiCl ₄	0.22	10.6	—
Ti(OBu) ₂	0.39	18.7	92.9
Ti(OBu) ₂ Cl ₂	0.18	8.6	—
Cp ₂ TiCl ₂	0.56	26.9	91.6
CpTiCl ₃	0.78	37.4	95.3
CpTi(OPh) ₃	1.00	48.0	94.8
CpTi(OCH ₃) ₃	2.73	131.0	95.9
CpTi(OEt) ₃	3.87	185.8	96.2
CpTi(O- <i>n</i> -Pr) ₃	4.63	222.2	96.6
CpTi(O- <i>i</i> -Pr) ₃	3.23	155.0	95.8
CpTi(O- <i>n</i> -Bu) ₃	3.95	189.6	95.9
CpTi(O- <i>i</i> -Bu) ₃	3.04	145.9	96.1
CpTi(O- <i>t</i> -Bu) ₃	2.53	121.4	96.5

* wt% sluble in boiling heptane;

Polymerization condition: [Ti] = 1.0 × 10⁻³ mol/L, [MAO] = 0.2 mol/L, [Al]/[Ti] = 200, Toluene = 20ml, Propene pressure = 0.11MPa, T = 40℃, t = 60min

Table 2 Effect of temperature on propene polymerization with CpTi(O-*n*-Pr)₃/MAO catalyst system

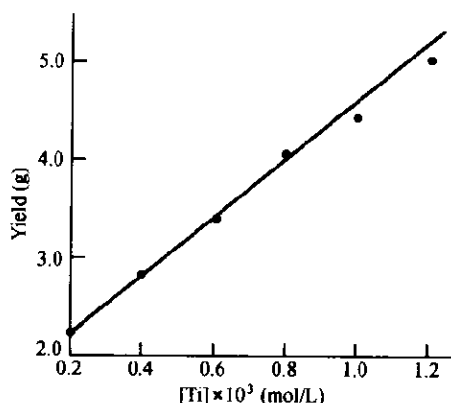
Temperature (℃)	PP yield (g)	Catalytic activity (KgPP/molTi·h)	Atacticity (wt%)	aPP $\overline{M}_n$ × 10 ⁻⁴
30	3.60	172.8	92.6	8.05
40	4.63	222.2	96.6	7.32
50	4.31	206.9	97.5	5.68
60	4.04	193.9	98.0	3.81
70	2.58	123.8	98.4	3.45

Polymerization condition: [Ti] = 1.0 × 10⁻³ mol/L, [MAO] = 0.20 mol/L, [Al]/[Ti] = 200, Toluene = 20mL, Propene pressure = 0.11MPa, t = 60min

2.2.2 催化剂浓度 丙烯聚合产量与 CpTi(O-*n*-Pr)₃ 中钛的摩尔浓度[Ti]关系见图 1, 聚合产量随[Ti]增大线性增加. 说明表观聚合速率对[Ti]呈一级反应关系.

2.2.3 Al(MAO)/Ti 摩尔比 CpTi(O-*n*-Pr)₃/MAO 催化体系的催化活性在[Al]/[Ti] = 200 出现最大值见表 3. 小于此值, CpTi(O-*n*-Pr)₃ 不能和 MAO 形成足够多的活性中心; 大于此值, 即 MAO 过量, 会将钛价过分还原而改变活性中心性质, 两种情况都会使催化活性降低. 由于 MAO 的链转移作用, [Al]/[Ti] 摩尔比增大也使聚丙烯的分子量降低.

2.2.4 丙烯压力(浓度) 当聚合温度一定时, 反应体系溶液中丙烯浓度与溶液液面上压力基本上成正比关系(亨利定律), 调节体系压力(丙烯浓度), CpTi(O-*n*-Pr)₃/MAO 催化丙烯聚合, 产量与压力的关系见图 2, 聚合产量随压力增大线性增加. 说明表观聚合速率对压力(丙烯浓度)呈一级反应关系.

Fig. 1 Variation of PP yield with $[Ti]$

Polymerization condition: $[MAO] = 0.20 \text{ mol/L}$, Toluene = 20mL, Propene pressure = 0.11MPa, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

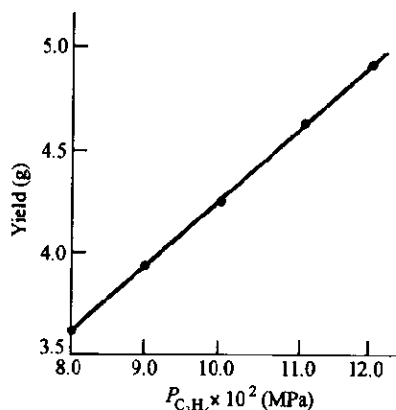


Fig. 2 Variation of PP yield with propene pressure

Polymerization condition: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[MAO] = 0.20 \text{ mol/L}$, Toluene = 20mL, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

Table 3 Effect of $Al(MAO)/Ti$ molar ratio on propene polymerization with $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$

$[Al]/[Ti]$ (mol/mol)	PP yield (g)	Catalytic activity (KgPP/molTi·h)	Atacticity (wt%)	aPP $\overline{M}_n$ $\times 10^{-4}$
125	0.90	43.2	94.8	8.15
150	1.77	85.0	96.2	7.87
175	2.90	139.2	96.9	7.81
200	4.63	222.2	96.6	7.32
225	4.60	220.8	97.2	7.05
250	4.00	192.0	97.4	4.14

Polymerization condition: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, Toluene = 20mL, Propene pressure = 0.11MPa, $T = 40^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$

2.3 聚合时间与聚合反应动力学

2.3.1 丙烯聚合的反应动力学曲线 $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$ 催化丙烯聚合反应动力学曲线见图 3, 属衰减型, 表观聚合速率开始很大, 然后随时间减小; 在一定温度和压力(即丙烯外压保持恒定)下, 聚合速率下降, 一方面是由于均相聚合反应体系中, 物料愈来愈粘稠, 丙烯单体气体的溶解度减少; 另一方面也可能是因为活性中心有部分逐渐衰减所致。

2.3.2 聚合反应前期速率常数 k_p 、表观活化能 ΔE 和碰撞因子 A $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$ 催化丙烯聚合速率 R_p 与丙烯浓度和主催化剂浓度都呈一级反应关系, 故可表示为:

$$R_p = k_p [C^*][C_3H_6]$$

式中 k_p 是聚合反应速率常数, $[C^*]$ 是活性中心浓度, $[C_3H_6]$ 为丙烯浓度. 设定聚合动力学曲线上最大的聚合速率为前期聚合速率 R_p^0 , 可溶性主催化剂钛的浓度 $[Ti]$ 作为前

期活性中心浓度 $[C^*]^0$,而丙烯前期浓度 $[C_3H_6]^0$ 可以通过亨利定律从体系液面压力计算.由 $k_p = R_p^0/[C^*]^0[C_3H_6]^0$ 计算不同温度的前期聚合反应速率常数 k_p ,见表4.

Table 4 Kinetic data of propene polymerization $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$

Temperature ($^{\circ}C$)	$[C^*]^0 \times 10^4$ (mol/L)	$[C_3H_6]^0$ (mol/L)	R_p^0 (mol/L $\cdot$ h)	$k_p \times 10^{-5}$ (1mol/L $\cdot$ h)
40	5.7	0.18	30.0	2.92
50	5.4	0.16	23.0	2.66
60	5.2	0.14	17.8	2.41
70	4.9	0.12	12.9	2.21

Polymerization condition: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, $[MAO] = 0.20$ mol/L, $[Al]/[Ti] = 200$, Toluene = 20ml, Propene = 0.11MPa.

由 40 $^{\circ}C$ 、50 $^{\circ}C$ 、60 $^{\circ}C$ 、70 $^{\circ}C$ 得到的 k_p 实验数据,根据 Arrhenius 关系式: $k_p = Ae^{-\Delta E/RT}$,即: $\ln k_p = \ln A - \Delta E/RT$,以 $\ln k_p$ 对 $1/T$ 作图,为一直线,从直线斜率求出表观活化能 $\Delta E = -7.88 \times 10^3$ J/mol,截距求出碰撞因子 $A = 1.41 \times 10^4$ mol/L $\cdot$ h.

2.4 无规聚丙烯的表征

40 $^{\circ}C$ 下, $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$ 催化丙烯聚合, $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, $[MAO] = 0.20$ mol/L, $[Al]/[Ti] = 200$,体系压力为 0.11MPa,聚合 1h;产物用沸庚烷抽提 8h,蒸干可溶部分的溶剂,得到无规聚丙烯样品,然后进行结构表征.

2.4.1 GPC GPC 测得无规聚丙烯样品分子量 $\overline{M}_w = 8.4 \times 10^4$,分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.0$,图4是aPP的GPC曲线.分子量分布较窄的原因是该催化体系只有一种活性中心进

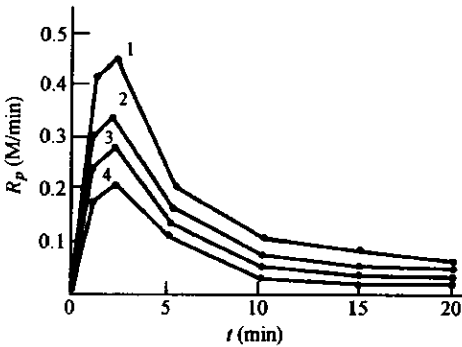


Fig. 3 Kinetics curves of propene polymerization catalyzed by $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$
Polymerization condition: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, $[MAO] = 0.20$ mol/L, Toluene = 20mL, Propene = 0.11MPa, at(1) 40 $^{\circ}C$; (2) 50 $^{\circ}C$; (3) 60 $^{\circ}C$; (4) 70 $^{\circ}C$

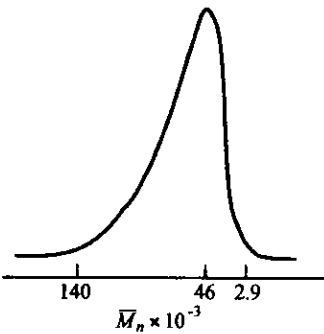


Fig.4 GPC curve of aPP obtained from propene polymerization with $CpTi(O-n-Pr)_3/MAO$, $\overline{M}_w = 8.4 \times 10^4$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2.0$

行丙烯无规聚合;或者,有一种以上的活性中心进行丙烯无规聚合,但是它们的链增长速率常数和链转移常数之比非常接近.

2.4.2 ^{13}C -NMR 分析 图 5 是无规聚丙烯样品的 ^{13}C -NMR 谱图, 在 $\delta = 19.5 \sim 21.2$ 明显出现甲基($-\text{CH}_3$)的 mm、mr、rr 三单元分裂峰, 这是区别于有规(等规、间规)聚丙烯的特征谱带区域. 同时在 $\delta = 44.5 \sim 47.3$ 也出现亚甲基($-\text{CH}_2-$)的多重峰. 而在 $\delta = 28.2$ 和 $\delta = 30.9$ 两处出现次甲基($-\text{CH}-$)的核磁共振吸收峰, 说明

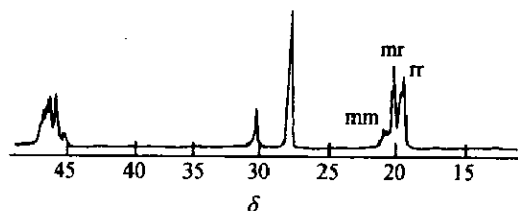


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum of aPP obtained from propene polymerization with $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$

明 $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化丙烯聚合存在两种加成聚合反应方式, 到反加成的次甲基峰在 $\delta = 30.9$ 处, 约占 23.5%.

2.4.3 WAXD 分析 图 6 是 aPP 样品的广角 X-射线衍射(WAXD)图谱, 是一条非结晶漫散射曲线, 极限位置在 $2\theta = 16.6^\circ$, 表明样品是非结晶的 aPP.

2.4.4 FTIR 分析 图 7 是 aPP 样品的傅里叶变换红外光(FTIR)谱图, 在 995cm^{-1} 处没

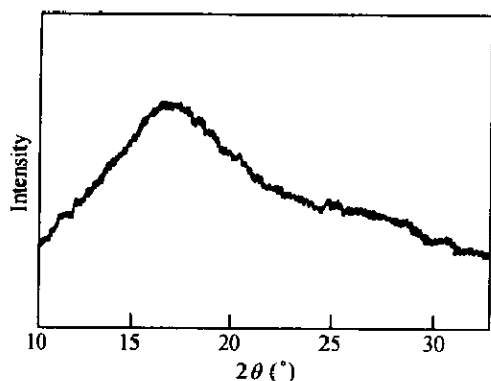


Fig. 6 WAXD spectrum of aPP obtained from propene polymerization with $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$

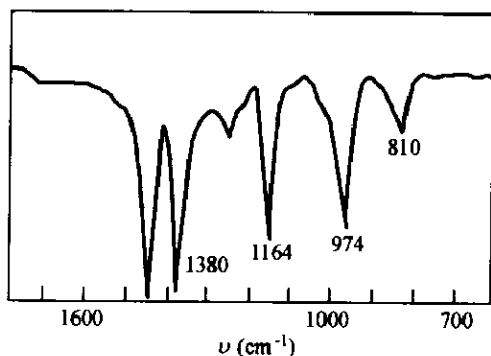


Fig. 7 FTIR spectrum of aPP obtained from propene polymerization with $\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$

有发现等规聚丙烯立构螺旋体结构的特征吸收峰^[5], 在 876cm^{-1} 处也没有发现间规立构聚丙烯的特征吸收峰^[6], 进一步表明该样品 aPP 无规度较高.

REFERENCES

- 1 Sinn H, Kaminsky W. *Angew Chem, Int Ed Engl*, 1980, 19(5):390~394
- 2 Zucchini U, Dall T, Resconi L. *Indian J Tech*, 1993, 18(3):247~265
- 3 Kaminsky W. *Angew Makromol Chem*, 1996, 145/146:149~160
- 4 Luigi R. *Organometallics*, 1996, 15:998~1005
- 5 Luongo J P. *J Appl Polym Sci*, 1960, 3:302~309
- 6 Youngman E A, Boor J. *Macromol Rev*, 1967, 2:33~69

STUDIES ON ATACTIC-SPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPENE WITH MONONUCLEAR TITANOCENE CATALYSTS

ZHU Fangming, LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Atactic polypropene was synthesised with homogeneous catalytic systems of various titanium compounds activated by methylaluminoxane (MAO). The titanium ligands affect both catalytic activity and stereoregularity of polypropene obtained. For novel η^5 -cyclopentadienyltri-*n*-propyloxy titanium $[\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3]/\text{MAO}$ catalytic system, the influencing factors of polymerization temperature, Al/Ti molar ratio and propene pressure on propene polymerization have been studied. The catalytic activity at polymerization temperature 40°C and Al/Ti molar ratio 200 was 220 kgPP/molTi·h.

The kinetics of early state propene polymerization with $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ has been investigated. The polymer yield increases almost linearly with increasing the titanium or monomer concentration. The apparent rate of polymerization (R_p) versus titanium and monomer concentration appears the first order reaction rule, and the apparent rate constant (K_p) is $2.92 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ at 40°C. The calculated polymerization activation energy (ΔE) is $7.88 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, while the impact factor (A) is $1.41 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

After boiling heptane extraction of the polypropene for 8 h. The soluble fraction with more than 95% by weight was isolated and characterized as atactic polypropene by ^{13}C -NMR, WAXD and FTIR. The molecular weight (M_w) and its distribution (M_w/M_n) determined by GPC were $8.0 \sim 10.0 \times 10^4$ and 2.0 respectively.

Key words Titanocene catalyst systems, polypropene, Atactic polypropene, η^5 -cyclopentadienyltri-*n*-propyloxy titanium