

单茂钛/MAO体系催化乙烯/丙烯共聚合研究

I. 乙烯/丙烯共聚合物的合成及聚合反应规律研究*

谢美然** 伍 青 林尚安***

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用合成的催化剂五甲基环戊二烯基三烯丙氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3$]与改性甲基铝氧烷(mMAO)组成新型催化体系进行乙烯/丙烯共聚合,考察了助催化剂(mMAO)中 TMA 含量、气体配比、聚合温度、助催化剂和主催化剂浓度等因素对共聚合活性及产物分子量的影响,研究其变化规律.结果表明, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3/\text{mMAO}$ 催化体系中钛的价态分布为 Ti(IV)时对共聚合更为有利,制得了乙烯/丙烯无规共聚物弹性体.

关键词 单茂钛催化剂, 甲基铝氧烷, 乙烯/丙烯共聚合

乙烯/丙烯共聚物以及与二烯烃的三元共聚物,是重要的工业合成材料.它们具有杰出的耐候性能,对氧和臭氧不敏感;耐酸碱性强,电性能和高低温性能优异^[1].合成乙丙共聚物的传统催化剂为钒化合物 VCl_4 、 $\text{V}(\text{acac})_3$ 、 VOCl_3 、 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 等与 AlR_2Cl 组成的体系,钒催化剂的不足之处是活性低且衰减快;形成一个以上的活性中心,使得分子量分布宽^[2];另外,钒化合物有毒,从而限制了共聚物的应用范围(如药物方面).80年代, Kaminsky 等^[1,3]发现 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ 对乙烯/丙烯共聚合具有高活性;Even^[4]采用立体刚性和手性的桥联茂金属($\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrMe}_2$, $\text{Et}[\text{IndH}_4]_2\text{ZrCl}_2$),以及非刚性和简单茂金属($[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$, Cp_2ZrCl_2)对乙烯/丙烯共聚合进行了比较研究,发现不同结构的催化剂对共聚合活性、反应竞聚率、共聚物的组成与结构、分子量及其分布有明显的影响.单茂金属催化剂仅有 $\text{CpTiCl}_3/\text{SiO}_2\text{-MAO}$ 体系^[5]和 $\text{CpTiCl}_3/\text{TML}$ (Trimethylsilanol)/ AlR_3 体系^[6]对乙烯/丙烯共聚合的少量研究报道.

我们曾报道了新型单茂钛化合物 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3$ 与甲基铝氧烷(MAO)组成的催化体系能有效地使丙烯聚合^[7],得到高分子量高无规度的聚丙烯弹性体.本文采用该催化体系研究乙烯/丙烯共聚合,得到乙烯/丙烯无规共聚物弹性体.

1 实验部分

1.1 主要试剂与单体

甲苯、苯、乙烷、庚烷、四氢呋喃、乙醚在 N_2 保护下用金属钠回流干燥,使用前蒸出.聚合级乙烯经锰分子筛和三乙基铝的甲苯溶液除氧和干燥,聚合级丙烯经锰分子筛和 0.3nm 分子筛除氧和干燥.

1.2 催化剂的制备

主催化剂 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OAllyl})_3$ 和助催化剂 mMAO 按前文报道的方法制备^[7],MAO 中三甲基铝(TMA)的含量用吡啶滴定法测定^[8].

1.3 乙烯/丙烯共聚合方法

将带有气体导入管和磁力搅拌子的 100mL 反应瓶经加热真空干燥除氧后,通入氮气,用氮气换气二次,抽真空后通入一定摩尔配比的乙烯/丙烯混合气体,并使体系维持一定压力,然后加入 mMAO、甲苯和 Ti 主催化剂,于特定温度下进行反应,通过控制阀调节乙烯/丙烯混合气体通入的流量速度,并使整个反应在恒定的压力下进行.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.

1.4 共聚物的表征

在索氏提取器中用乙烷对共聚产物进行抽提.共聚物的粘度测定,以四氢萘作溶剂,用乌氏粘度计于 135℃ 测定溶液的特性粘度.

* 1999-11-02 收稿,2000-04-24 修稿;国家自然科学基金(基金号 2934010)及广东省自然科学基金资助项目(基金号 980327);** 现工作地址:中国科学院化学研究所,北京,100080;*** 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 不同 MAO 对 乙 烯 / 丙 烯 共 聚 合 的 影 响

mMAO 是茂金属催化体系的有效助催化剂,

研究表明,mMAO 中 TMA 含量对各类烯烃聚合影响很大.用 Cp* Ti(OAllyl)₃ 作主催化剂,用 TMA 含量不同的 mMAO 作助催化剂催化乙烯/丙烯共聚合,结果见表 1.

Table 1 Ethylene/propylene copolymerization with Cp* Ti(OAllyl)₃ and different mMAO catalytic systems*

Run No.	mMAO	TMA in MAO (wt %)	Ti oxidation state(mol %)			Yield (g)	Activity×10 ⁴ (gEP/molTi·h)	[η] (dL/g)
			Ti(Ⅱ)	Ti(Ⅲ)	Ti(Ⅳ)			
1	mMAO-1	22.3	7.9	71.3	20.8	0.110	0.53	1.652
2	mMAO-2	18.5	2.1	38.7	59.2	0.418	2.0	1.716
3	mMAO-3	16.6	1.5	24.2	74.3	0.5792	2.8	1.783
4	mMAO-4	14.8	1.1	10.1	88.8	2.9483	14.2	1.849

* Conditions: [Ti] = 1.0 × 10⁻³ mol/L, Al/Ti = 140 (mol/mol), F:P = 30:70 (mol/mol), P = 0.13MPa, T_p = 40℃, toluene = 20mL, t_p = 1.0h

mMAO 作用为,使 Cp* Ti(OAllyl)₃ 烷基化,形成活性中心阳离子;mMAO 中的 TMA 适量时,对活性中心起稳定作用^[9],MTA 含量过多,会使 Ti(Ⅳ)还原成 Ti(Ⅲ)或进一步还原为 Ti(Ⅱ).研究表明^[10,11],对于丙烯聚合,Ti(Ⅲ)没有活性,只有 Ti(Ⅳ)才有活性;而对于乙烯,Ti(Ⅲ)和 Ti(Ⅳ)都具有活性.因此,随着 TMA 含量降低,体系中 Ti(Ⅲ)百分含量减少,Ti(Ⅳ)含量增多,催化活性逐渐增大.这说明,对于乙烯/丙烯共聚合,mMAO 中 TMA 含量(在一定范围内)越低,活性中心烷基化 Ti(Ⅳ)的表现含量越高,催化效果越好.

由于 TMA 能起到链转移的作用,随着催化体系中 TMA 含量的降低,链转移作用减弱,共聚物的粘度(分子量)稍有增大.

2.2 原料气中 乙 烯 / 丙 烯 配 比 对 共 聚 合 的 影 响

改变进料气体中乙烯和丙烯的摩尔比,对共聚合有明显的影响.从表 2 可以看出,随着原料气中乙烯摩尔比的增加(Run 6~Run 10),催化活性先缓慢减少后成倍降低.可能是由于混合气体中乙烯含量增加,体系粘度增大,共聚产物在甲苯溶剂中的溶解度减小,甚至呈粘团状,包裹活性中心,影响气体扩散与聚合,使反应活性降低.

Table 2 Effect of the feeding molar ratio of ethylene to propylene on copolymerization with Cp* Ti(OAllyl)₃/mMAO-4 catalytic system*

Run No.	E/P feed (mol/mol)	Yield (g)	Activity×10 ⁻⁴ (gEP/molTi·h)	E/P in copolymer	[η] (dL/g)	Hexane soluble (wt %)	Hexane insoluble (wt %)
5	0:100	2.8954	13.9		1.880	100	0
6	10:90	3.3267	16.0	0.226:0.774	1.828	99.7	0.3
7	30:70	2.9483	14.2	0.456:0.544	1.849	99.6	0.4
8	50:50	2.1863	10.5	0.572:0.428	2.529	99.4	0.6
9	70:30	1.7027	8.2	0.682:0.318	3.285	93.0	7.0
10	90:10	0.483	2.3	0.857:0.143	4.350	32.6	68.4
11	100:0	0.443	2.1		8.565	0	100

* Conditions are the same as Table 1 except the molar ratio of E/P.

研究发现,对于纯乙烯(Run 11),反应一开始就立刻析出粘团物,因此催化活性很小.该催化体系对纯丙烯具有高的催化活性.混合气体中含有少量乙烯时(Run 6),催化活性比相同条件下乙烯或丙烯的任何一个均聚反应的活性都要高.这表

明,加入少量乙烯于丙烯中,可使丙烯转化速率增加,这种促进作用与乙烯的量有关,参见文献[12],通过适当加入 α-烯烃能使乙烯反应速率增强(消耗增大)的现象,在异相和均相催化剂中都有存在.

混合气体中,随着己烯摩尔比的增加,共聚物的特性粘度增大,即分子量增大.乙烯均聚物的分子量最大.可能与丙烯增长链 β -H 比乙烯增长链 β -H 更易消去,故链转移更容易有关.

共聚物用己烷萃取的结果显示,聚丙烯几乎全部溶于己烷中,说明它是高无规度的聚丙烯.聚乙烯不溶于己烷中.对于共聚物,基本上可溶于己烷中,说明它们是无规的;当原料气中乙烯含量很高时(如 90:10 乙烯/丙烯),有明显量的己烷不溶物,这是由于共聚物中乙烯链节含量高(0.857),形成较长的聚乙烯链段,产生结晶所造成的.

利用 Fineman-Ross 方法^[13] 计算乙烯/丙烯共聚的竞聚率,得到 $r_E = 7.74$, $r_P = 0.134$,其乘积 $r_E \cdot r_P \approx 1$,表明该共聚体系为无规共聚.

2.3 反应条件对乙烯/丙烯共聚合的影响

2.3.1 聚合温度对共聚合的影响 进料气中乙烯与丙烯的摩尔比为 10:90 时,聚合温度对乙烯/丙烯共聚合的影响,如表 3 所示.从表 3 看出,随着温度的升高,催化活性先逐渐升高后又降低.温度对活性的影响是复杂的,包括乙烯/丙烯混合单体的溶解度,单体配位的难易程度,活性中心的稳定性等因素.温度高时,一方面,Ti(IV)活性中心相互碰撞而失活的几率增大,乙烯/丙烯混合气体的溶解度变小,单体解配位(或脱落)速度加快,使得催化活性降低;另一方面,产物溶解性变好,又有利于单体的扩散与聚合,对催化活性降低起到延缓作用.总的结果,催化活性降低不多.

Table 3 Effect of reaction temperature on ethylene/propylene copolymerization with Cp* Ti(OAllyl) ₃ /mMAO-4 catalytic system*						
Run No.	T _p (℃)	Yield (g)	Activity × 10 ⁻⁴ (gEP/molTi·h)	[η] (dL/g)	Hexane soluble (wt %)	Hexane insoluble (wt %)
12	0	2.4148	11.6	2.729	77.4	12.6
13	20	2.4968	12.0			
14	30	3.0634	14.7			
15	40	3.3267	16.0	1.828	99.7	0.3
16	50	3.4723	16.7	1.408		
17	60	3.1729	15.2		99.9	0.1

* Conditions: E/P = 10:90 (mol/mol), other conditions are the same as Table 1.

进料气中乙烯与丙烯的摩尔比为 70:30 时,温度对乙烯/丙烯共聚合的影响,结果见表 4.在低温范围(0~20℃)内,随着温度的升高,催化活性增大;随后,在 30~70℃ 的很宽温度范围内,催化活性几乎保持不变;只是在很高的温度(80℃)时,催化活性才开始降低.

Table 4 Effect of reaction temperature on ethylene/propylene copolymerization with Cp* Ti(OAllyl)₃/mMAO-4 catalytic system*

Run No.	T _p (℃)	Yield (g)	Activity × 10 ⁻⁴ (gEP/molTi·h)	[η] (dL/g)
18	0	0.922	4.4	3.986
19	20	1.595	7.7	
20	30	1.669	8.0	
21	40	1.703	8.2	3.285
22	50	1.694	8.1	3.042
23	60	1.686	8.1	
24	70	1.774	8.5	
25	80	0.690	3.3	2.373

* Conditions: E/P = 70:30 (mol/mol), other conditions are the same as Table 1.

性有所下降;而乙烯和丙烯的比例为 70:30 时,70℃ 时的催化活性比 50℃ 时的活性不仅未降还略有上升.说明原料气中乙烯的比例增大后,共聚反应对温度的敏感性降低,或者说温度升高更有利于共聚反应的进行.从表 2 可知,乙烯比例增大,聚合产物溶解度下降,因此,聚合温度适当上升,有利于产物的溶解,从而有利于单体的扩散,增加表观催化活性.

随着温度的升高,连接活性中心的聚合物链的链转移速度加快,产物粘度(分子量)明显减小.

温度低时己烷不溶级分较多,说明低温时反应速度慢,有利于乙烯链段增多或变长,使得共聚物溶解性下降.随着温度的升高,己烷不溶级分减少,60℃ 时共聚物几乎完全溶于己烷中.说明温度升高,无规共聚的倾向增大.

2.3.2 mMAO-4 的浓度(Al/Ti 摩尔比)对共聚合的影响 固定主催化剂的浓度,改变助催化剂 mMAO-4 的浓度,即改变 Al/Ti 摩尔比,对乙烯/丙烯共聚合的影响,如表 5 所示.当 Al/Ti = 140~230 (mol/mol) 时,催化体系的催化活性较高,且

与表 3 比较,对于乙烯和丙烯的比例为 10:90 的混合气体,60℃ 时的催化活性比 50℃ 时的活

变化不大,说明 mMAO-4 对乙烯/丙烯共聚合有较宽的适应范围. Al/Ti 摩尔比过高,过量的 TMA 会使对乙烯/丙烯共聚合有利的活性中心 Ti(IV)还原成低价钛(如 Ti(III),Ti(II)),且含聚合物链的活性中心向 MAO 发生链转移的几率增大,于是,催化体系的催化活性降低;Al/Ti 摩尔比过低,又不能形成足够多的活性中心,起不到 MAO 应起的作用,同样不利于乙烯/丙烯的共聚合.

Table 5 Effect of Al/Ti molar ratio on ethylene/propylene copolymerization with Cp* Ti(OAllyl)₃/mMAO-4 catalytic system*

Run No.	Al/Ti (mol/mol)	Yield (g)	Activity×10 ⁻⁴ (gEP/molTi·h)	[η] (dL/g)
26	100	1.5679	7.5	1.685
27	140	3.4723	16.7	1.408
28	190	3.220	15.5	
29	230	2.9126	14.0	
30	260	2.4098	11.6	1.350

* Conditions: T_p = 50℃, E/P = 10:90 (mol/mol), other conditions are the same as Table 1.

随着 Al/Ti 摩尔比增加,链转移反应加剧,所以产物粘度(分子量)明显降低.

2.3.3 主催化剂浓度对乙烯/丙烯共聚合的影响

固定 Al/Ti 摩尔比不变,随着主催化剂浓度的增加(mMAO-4 的浓度随之降低),催化活性快速升高后逐渐下降,如表 6 所示.当主催化剂浓度很小时,mMAO-4 的浓度也很小,形成的活性中心的数量少,反应速度慢,催化活性低.当主催化剂浓度和 mMAO-4 的浓度增大到一定值时,反应速度、体系粘度、气体扩散都处于最佳状态,催化活性达到最大.再继续提高主催化剂和 mMAO-4 的浓度,体系粘度过大,影响搅拌和气体扩散,同时活性中心相互碰撞而失活的程度加剧,使得催化活性下降.这表明,对于一个体系来说,必须要求 Ti 浓度和 MAO 浓度都要达到一定值时,才能起到良好的催化效果.过高或过低,都不利于聚合反应的进行.

Table 6 Effect of catalyst concentration on ethylene/propylene copolymerization with Cp* Ti(OAllyl)₃/mMAO-4 catalytic system*

Run No.	[Ti]×10 ³ (mol/L)	[mMAO-4] (mol/L)	Yield (g)	Activity×10 ⁻⁴ (gEP/molTi·h)	[η] (dL/g)
31	0.5	0.070	0.2748	2.6	1.633
32	0.7	0.098	1.1077	7.6	
33	1.0	0.140	3.4723	16.7	1.408
34	1.2	0.168	3.0671	12.3	
35	1.6	0.224	1.7928	5.4	1.362

* Conditions are the same as Table 5 except the catalyst concentration.

共聚产物的粘度(分子量)随着催化剂浓度的增大而减小.这是由于催化剂浓度低时,体系粘度小,搅拌和气体扩散良好;同时活性中心稳定,有利于单体小分子的连接和增大,形成很长的大分子链,即产物粘度或分子量大.反之,产物粘度或分子量小.

本文用 Cp* Ti(OCH₂-CH=CH₂)₃/mMAO 体系催化乙烯/丙烯共聚合,聚合活性高,制得了高分子量的乙烯/丙烯共聚物.详细研究了助催化剂 mMAO 中 TMA 含量、气体摩尔配比、聚合温度、助催化剂 mMAO 浓度和主催化剂浓度等因素对共聚合的活性、产物分子量和结构的影响.在一定范围内,mMAO 中 TMA 含量越低,催化活性越高,表明活性中心以 Ti(IV)为主时对共聚合有利.原料气中乙烯/丙烯比对聚合行为有很大的影响,乙烯含量越高,催化活性越低;反之,丙烯含量越高,催化活性越高;共聚合的活性比两种单体均聚合的活性都要高,这种现象与聚合物的结构和物理状态有很大关系.反应条件(温度、MAO 浓度、主催化剂浓度)对催化活性和产物的分子量有明显的影响,但都有相应的最佳条件范围.共聚物主要为己烷可溶级分,表明它们是无规的.

对乙烯/丙烯共聚物详细的表征和结构分析,将在以后进行报道.

REFERENCES

1 Kaminsky W, Miri M. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1985, 23: 2151~2164
2 Baldwin F P, Strate G V. Rubber Chem Technol, 1972, 45: 709~881
3 Kaminsky W. Transition Metal Catalyzed Polymerizations. New York: Hardwood, 1983. 25~244
4 Even J A. Catalytic Polymerization of Olefins. Tokyo: Kodansha, 1986. 271~292
5 Soga K, Park J R, Shiono T. Polym Communs, 1991, 32(10): 310~313
6 Kim H J, Maria L C S. Polymer, 1994, 35(6): 1336~1338

- 7 Xie Meiran, Wu Qing, Lin Shangan. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 167 ~ 169
- 8 Jordan D. *Analy Chem*, 1968, 40(14): 2150 ~ 2153
- 9 Kaminsky W, Bark A, Steiger R. *J Mol Catal*, 1992, 74: 109 ~ 119
- 10 James C W Chien, Dawei He. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 1585 ~ 1593
- 11 Wu Qing, Ye Zhong, Gao Qinghai, Lin Shangan. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1715 ~ 1720
- 12 Shiono T, Moriki Y, Ikeda T, Soga K. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 3229 ~ 3235
- 13 Fineman M, Ross S D. *J Polym Sci*, 1950, 5(2): 259 ~ 262

ETHYLENE/PROPYLENE COPOLYMERIZATION WITH HALF-TITANOCENE/MAO CATALYST

I. SYNTHESIS OF ETHYLENE/PROPYLENE COPOLYMER

XIE Meiran, WU Qing, LIN Shangan

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

Abstract A novel half-titanocene compound, (η^5 -pentamethylcyclopentadienyl) titanium triallyloxide ($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OCH}_2\text{—CH=CH}_2)_3$), and modified methylaluminoxane (mMAO) were synthesized and employed in the study on ethylene-propylene copolymerization. The influences of the amount of residual TMA in MAO, ethylene-propylene feeding molar ratio, polymerization temperature and the concentrations of catalyst and mMAO on activity of ethylene-propylene copolymerization, molecular weight of copolymer have been discussed in detail. It was found that the catalytic activity increased with the decreasing of the amount of residual TMA in MAO, such as from 22.3% to 14.8% TMA content in MAO, resulting in the Ti(IV) species content from 40.8% up to 88.8%, which indicated that the Ti(IV) species is favorable for the ethylene-propylene copolymerization. The activity also increased with the decreasing of ethylene molar ratio in feeding comonomer, it perhaps related to the chain structure and physical state of copolymer. The catalytic activity was affected obviously by the polymerization temperature, but it was not as sensitive in higher ethylene-propylene feeding molar ratio ($\text{E/P} = 70:30$) as that in lower E/P feeding ratio ($\text{E/P} = 10:90$), this performance suggested that higher temperature was more suitable for ethylene polymerization than for propylene polymerization. The varying ranges of $\text{Al/Ti} = 140 \sim 230 \text{ mol/mol}$ and $[\text{Ti}] = 1.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ were the optimum conditions for ethylene-propylene copolymerization. Subsequently, high molecular weight random ethylene-propylene copolymer elastomers, most of those can be soluble in hexane, were obtained by the catalyst.

Key words Half-titanocene catalyst, Methylaluminoxane, Ethylene/propylene copolymerization