

## 用无外给电子体 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合的研究\*

徐德民 张明革 韩世敏 胡友良\*\*

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 采用 9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)为内给电子体合成  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF}$  催化剂,以三乙基铝为助催化剂在无需外给电子体的情况下得到高等规度的聚丙烯.该催化剂具有高活性和高立体定向性,并与以邻苯二甲酸二丁酯(Phthalate)为内给电子体,二苯基二甲氧基硅(DDS)为外给电子体合成的  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Phthalate-AlEt}_3/\text{DDS}$  催化剂的性能进行比较,结果表明无外给电子体催化剂具有较高的活性,且聚丙烯的等规度大于 95%.研究了聚合温度,铝钛比等聚合条件对催化剂的活性,聚合物的分子量、等规度和熔点的影

**关键词** 聚丙烯, Ziegler-Natta 催化剂, 给电子体

复相 Ziegler-Natta 丙烯聚合催化剂(简称 Z-N 催化剂)是以  $\text{MgCl}_2$  为载体,在负载  $\text{TiCl}_4$  的过程中加入内给电子体,合成主催化剂,丙烯聚合时加入烷基铝为助催化剂和外给电子体<sup>[1]</sup>.内、外给电子体在提高催化剂的活性、控制聚丙烯的等规度等方面起着重要的作用,因此研究和发明理想的给电子体一直是复相 Z-N 催化剂合成的热点,最常用的内、外给电子体是芳香二酯和烷氧基硅化合物<sup>[2,3]</sup>.以 2,2-二取代丙二醚类化合物作给电子体合成的新一类复相 Z-N 丙烯聚合催化剂,用于丙烯聚合在无需外加给电子体的情况下,可得到高活性的催化剂和高等规度的聚丙烯,如 2,2-二异丁基-1,3-二甲氧基丙烷合成的 Z-N 催化剂的活性可达  $7 \sim 8 \times 10^4 \text{ gPP/gCat}$ ,活性是以 Phthalate 为内给电子体合成的 Z-N 催化剂的 2~3 倍,且得到的聚丙烯的等规度为 96.2%<sup>[4]</sup>.由于丙烯聚合时无需外给电子体,简化了生产工艺,提高了生产效率.另外,2,2-二取代丙二醚类化合物与载体的配位作用较强,不易被  $\text{AlR}_3$  取代,降低了反应体系的复杂性,有利于研究活性中心结构和聚合机理<sup>[5]</sup>.2,2-二取代丙二醚类化合物的结构式如图 1 所示,2 位取代基  $\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  可以为烷基、芳基或形成桥环烷基,2 位取代基较大时,对二醚分子内两氧原子间距起固定作用,有利于形成立体定向活性中心.氧原子上的取代基  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  一般为甲基,当氧原子上的取代基较小时,有利于氧原子与载体或活性中心作用,通过电子效

应影响活性中心.

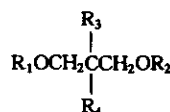


Fig. 1 The structure of disubstituted diether

本文采用 9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)作为内给电子体合成的  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF-AlEt}_3$  催化剂,用于丙烯聚合,考察了聚合反应条件对催化剂和聚合物性能的影响,9,9-双(甲氧基甲基)芴(BMMF)的结构如图 2 所示,用  $^{13}\text{C-NMR}$  和 DSC 对聚合物的序列结构和性能进行了表征.

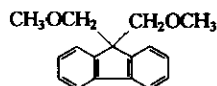


Fig. 2 The structure of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene(BMMF)

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂合成及催化丙烯聚合

$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF}$  催化剂的合成:在氢气气氛下,向充分干燥的 Schlenk 反应器中加入过量的  $\text{TiCl}_4$ <sup>[1]</sup>,冷却至  $-20^\circ\text{C}$ ,加入一定量的  $\text{MgCl}_2 \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  载体,当温度升至  $60^\circ\text{C}$  时,加入 BMMF 给电子体(氯化镁:BMMF 的摩尔比为 10),2h 温度升至  $120^\circ\text{C}$ ,并在此温度下反应 2h.抽滤,再加入过量的  $\text{TiCl}_4$  于  $110^\circ\text{C}$  反应 2h,抽滤,用己烷于  $60^\circ\text{C}$  洗涤 5 次,室温下用己烷洗涤一次,真空干燥得固体催化剂.

\* 2000-03-28 收稿,2000-06-01 修稿;国家重点基础研究发展规划项目(G 1999064800);\*\* 通讯联系人

$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Phthalate}$  催化剂的合成:合成方法与  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF}$  催化剂相同,但是加入的给电子体为 Phthalate(氯化镁:Phthalate 的摩尔比为 10)。

采用常压淤浆聚合法,将干燥的 250mL 三口反应瓶用氢气充分置换后,再用丙烯气体置换,使体系的压力稍高于  $1.1013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,加入含有一定量的  $\text{AlEt}_3$  庚烷 100mL(Phthalate 催化剂需再加入一定量的 DDS),恒定温度下加入催化剂,聚合反应开始,1h 后,加入 100mL 盐酸酸化的乙醇终止反应(盐酸为 5%),聚合物用无水乙醇洗涤,60℃ 真空干燥至恒重,聚合条件和聚合物的性能分别列于表 1 和表 2。

## 1.2 表征测试

$^{13}\text{C}$ -NMR 采用 DMX-300(Bruker)核磁共振仪(内标为 TMS,溶剂为  $o\text{-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ ),373K 测定。聚合物的熔点用 DSC 方法采用 Perkin-Elmer DSC-7 测定,温度范围 50~200℃,升温速度为 10K/min。聚丙烯粘度 $[\eta]$ 用 AVS 300 型自动粘度仪于十氢萘中在  $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$  下测定,通过 $[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \times M_w^{0.8}$  计算聚丙烯的重均分子量<sup>[6]</sup>。催化剂中钛含量采用分光光度法在 72-1 型分光光度仪上测定,BMMF 催化剂和 Phthalate 催化剂钛含量分别为 3.25% 和 2.96%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合反应条件对催化剂和聚合物性能的影响

从表 1 和表 2 可以看出,BMMF 催化剂具有较高活性和得到聚丙烯的等规度大于 95% 的最佳条件为:Al:Ti = 40 和聚合温度 30~50℃,Phthalate 催化剂的最佳聚合条件为 Al:Ti = 100 和聚合温度 70~80℃。相同聚合条件下,BMMF 催化剂的活性是  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Phthalate-AlEt}_3/\text{DDS}$  催化剂的 2~3 倍(Run5 与 Run3,Run8 与 Run5)。BMMF 催化剂聚合温度为 70℃,催化剂的活性随着 Al:Ti 的增加,活性略有降低。当 Al:Ti 的增加到 100 时,催化剂活性趋于平稳,总的来看 Al:Ti 对催化剂的活性影响较小。聚合物的等规度(II%)和熔点( $T_m$ )随着 Al:Ti 的增加,稍微有所下降,但影响也很小。表明 BMMF 给电子体不易被  $\text{AlEt}_3$  移去,通过其空间效应和电子效应使活性中心具有好的稳定性和高的立体定向性。BMMF 分子中的苄环取代基具有较大的空间位阻,阻止  $\text{AlEt}_3$  与 BMMF 分子中的氧原子作用。与邻苯二甲酸二丁酯的酯官能团相比,BMMF 分子中的醚基具有较高的稳定性,不易与  $\text{AlEt}_3$  作用,而有利于 BMMF 与  $\text{MgCl}_2$  载体配位形成立体定向活性中心。

Table 1 Results of propene polymerization with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF-AlEt}_3$  catalyst<sup>a</sup>

| Run | Al:Ti<br>(mol/mol) | T<br>(℃) | Activity <sup>b</sup><br>( $\times 10^{-3}$ ) | II <sup>c</sup><br>(%) | $M_w$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $T_m^d$<br>(℃) |
|-----|--------------------|----------|-----------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|
| 1   | 40                 | 30       | 7.680                                         | 97.6                   | 39.50                         | 162.3          |
| 2   | 40                 | 40       | 7.791                                         | 96.7                   | 38.12                         | 161.8          |
| 3   | 40                 | 50       | 7.342                                         | 96.2                   | 33.49                         | 161.5          |
| 4   | 40                 | 60       | 5.960                                         | 95.8                   | 25.74                         | 161.2          |
| 5   | 40                 | 70       | 3.852                                         | 95.2                   | 16.57                         | 161.0          |
| 6   | 40                 | 80       | 3.653                                         | 95.0                   | 12.05                         | 160.5          |
| 7   | 30                 | 70       | 3.567                                         | 95.1                   | 20.55                         | 161.5          |
| 8   | 60                 | 70       | 3.315                                         | 95.5                   | 22.35                         | 161.5          |
| 9   | 100                | 70       | 2.976                                         | 95.3                   | 21.47                         | 161.0          |
| 10  | 150                | 70       | 3.186                                         | 95.3                   | 11.84                         | 160.0          |
| 11  | 200                | 70       | 2.833                                         | 95.2                   | 12.02                         | 160.5          |
| 12  | 250                | 70       | 2.904                                         | 95.8                   | 14.62                         | 161.1          |
| 13  | 300                | 70       | 2.696                                         | 95.5                   | 10.67                         | 160.5          |

<sup>a</sup>Polymerization conditions: catalyst = 120~160 mg, heptane = 100 mL, propene pressure =  $1.103 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $[\text{AlEt}_3] = 3.6 \text{ mmol/mL}$  in heptane, time = 1 h;

<sup>b</sup>gPP/(gTi·h);

<sup>c</sup>Isotacticity index: xylene insoluble polymer fraction at 25℃;

<sup>d</sup>Melting temperature(second fusion: rate 10℃/min)

Table 2 Results of propene polymerization with  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{Phthalate-AlEt}_3/\text{DDS}$  catalyst<sup>a</sup>

| Run | Al:Ti<br>(mol/mol) | T<br>(℃) | Activity <sup>b</sup><br>( $\times 10^{-3}$ ) | II <sup>c</sup><br>(%) | $M_w$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $T_m^d$<br>(℃) |
|-----|--------------------|----------|-----------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------|
| 1   | 40                 | 30       | 0.862                                         | 97.6                   | 24.66                         | 163.3          |
| 2   | 40                 | 50       | 1.052                                         | 97.2                   | 20.32                         | 162.8          |
| 3   | 40                 | 70       | 1.263                                         | 97.3                   | 19.44                         | 162.0          |
| 4   | 40                 | 80       | 1.427                                         | 96.4                   | 14.74                         | 161.7          |
| 5   | 60                 | 70       | 1.585                                         | 96.9                   | 18.06                         | 161.9          |
| 6   | 100                | 70       | 1.731                                         | 97.8                   | 16.82                         | 163.7          |
| 7   | 200                | 70       | 1.607                                         | 95.8                   | 15.07                         | 160.5          |
| 8   | 300                | 70       | 1.594                                         | 95.3                   | 12.24                         | 160.2          |

<sup>a</sup>Polymerization conditions: catalyst = 120~160 mg, heptane = 100 mL, propene pressure =  $1.103 \times 10^5$  Pa,  $[\text{AlEt}_3] = 3.6$  mmol/mL in heptane, time = 1 h, DDS:Ti = 10:1;

<sup>b</sup>gPP/(gTi·h);

<sup>c</sup>Isotacticity index: xylene insoluble polymer fraction at 25℃;

<sup>d</sup>Melting temperature(second fusion; rate 10K/min)

催化剂和聚合物性能受聚合温度的影响.当聚合温度小于 60℃ 时,催化剂表现出高活性且受温度影响较小,当温度超过 60℃,活性显著降低.聚合温度对聚合物的分子量、等规度(II%)和熔点( $T_m$ )也有一定的影响,随着聚合温度的升高到 60℃,聚合物的重均分子量( $M_w$ )显著降低.聚合物的等规度(II%)和熔点( $T_m$ )随着聚合温度的增加,略有降低,但影响较小.这可能是由于随着温度的升高,单体在溶液中的浓度降低和链转移速率加快使催化剂活性降低.此外,BMMF 催化剂具有高活性和多活性中心,其中稳定性低的活性中心随温度升高衰减失活速度加快,使催化剂的活性降低.合适的聚合条件为 Al:Ti<150,聚合温度为<60℃(表 1 Run 1~4,Run 5~10).

2.2 聚合物结构和反应机理

用催化剂  $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMF-AlEt}_3$  进行丙烯聚合,在无需外给电子体的情况下,催化剂不仅具有高活性,且合成的聚合物具有较高的等规度,主要是因为高效的 BMMF 给电子体参与立体定向活性中心形成,BMMF 与邻近活性中心 Ti 的载体 Mg 有强的配位作用和 2 位苄环的位阻作用都有利于形成高稳定性和高立体定向性的活性中心.Soga 等<sup>[3]</sup>对邻苯二甲酸酯作给电子体合成的 Z-N 催化剂提出了立体定向活性中心模型,两个酯基的氧原子分别与 Mg 和 Ti 配位,桥联 Mg 和 Ti 形成稳定的立体定向活性中心,在邻苯二甲酸酯分子中两个酯基氧原子的间距约为 500pm,而二醚分子中两个醚氧原子的间距为 300pm 左右,

两醚氧原子不可能以桥联 Mg 和 Ti 方式形成立体定向活性中心. IR 谱图研究排除了醚氧原子与 Ti 直接配位的可能性,二醚给电子体主要是 2 位取代基的空间效应和醚氧原子与载体 Mg 配位的电子效应影响活性中心的形成<sup>[7]</sup>.从 BMMF 的结构上看,与 2 位被两个取代基取代的丙二醚相比,BMMF 分子中苄环上的  $\text{C}_9$  原子以  $\text{sp}^3$  杂化桥联两个甲氧基甲基,苄环不能旋转,构象数小,可能在其合成的催化剂中起着很重要的作用,因此 BMMF 特定的结构决定了其合成催化剂的高效性.

<sup>13</sup>C-NMR 谱图的分析(见图 3,表 1 中 Run2 的样品)表明聚丙烯中五元组序列分布为 mmmm = 88.8%,mmmr = 3.5%,mmrr = 3.5%,mrrm = 1.8%,mmrm + rmrr = 1.0,rrrr = 0.9,其中 mmmr:mmrr:mrrm = 2:2:1,表明聚合物链增长

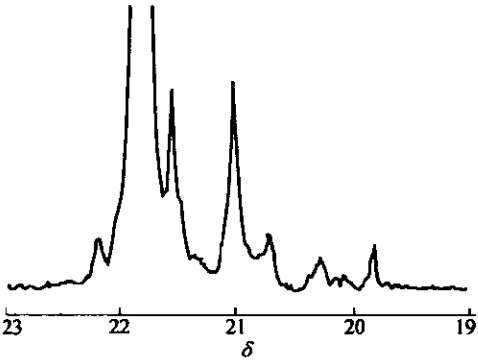


Fig. 3 Methyl region of the <sup>13</sup>C-NMR spectrum of the polypropylene(from Run 2)

受活性中心所控制而不是链终止所控. 如果链增长受链终止所控制, 则  $m m m r : m m r m \gg 1:1$ . 如果仅考虑五元组序列分布中的  $m m m m$  和  $m m m r$ , 等规链段最大平均长度  $l(m)$  可按下列公式计算:

$$l(m) = 2[m m m m] / [m m m r] + 3$$

等规链段最大平均长度  $l(m)$  为 53.8. 五元组序列  $m m r m + r m r r = 1.0$ ,  $r r r r = 0.9$ , 且  $[m m m m]$

$>[m m m r]$  和  $[r r r r] > [r r r m]$  表明等规序列中含有个别的间规链段的机率要大于无规链段的机率. 由此可推断在  $MgCl_2/TiCl_4/BMMF-AlEt_3$  上, 由于邻近 Ti 活性中心的载体 Mg 原子配位环境不同, 主要形成两种活性中心, 即等规活性中心和间规活性中心.

## REFERENCES

- 1 Hu Y, Chien J C W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1988, 26: 2003~2018
- 2 Arzoumanidis G G, Karayannis N M. *Appl Catal*, 1991, 76: 221~226
- 3 Soga K, Shiono T, Doi Y. *Macromol Chem*, 1988, 189: 1531~1541
- 4 Paukkeri R, Iiskola E, Lehtinen A, Salminen H. *Polymer*, 1994, 35: 2636~2643
- 5 Himont. EP, 0361494A<sub>2</sub>. 1990-04-04
- 6 Fox T G, Gratch S. *Loshach Rheolog. Vol 1*. New York: Academic Press, 1956. 425~434
- 7 Morini G, Albizzati E, Balbontin G, Mingozzi I, Sacchi C M, Forlini F, Tritto I. *Macromol*, 1996, 29: 5770~5776

## STUDY ON ZIEGLER-NATTA CATALYST FOR PROPENE POLYMERIZATION WITHOUT EXTERNAL ELECTRON DONOR

XU Demin, ZHANG Mingge, HAN Shimin, HU Youliang

(State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** The catalyst  $MgCl_2/TiCl_4/BMMF-AlEt_3$  prepared with a novel complex 9, 9-bis(methoxymethyl) fluorene(BMMF) as internal donor was applied to propene polymerization without any external donors and the isotacticity of polypropene obtained was over 95%. In comparison with the catalyst  $MgCl_2/TiCl_4/Phthalate-AlEt_3/DDS$ , the catalyst of  $MgCl_2/TiCl_4/BMMF-AlEt_3$  showed high activity. The effects of polymerization conditions such as temperature and Al:Ti ratio on the activity of catalyst, on the molecular weight, the isotacticity and the melting point of polypropene were studied. Polypropene was characterized by  $^{13}C$ -NMR spectroscopy and the structure of polypropene was studied.

**Key words** Polypropene, Ziegler-Natta catalyst, Electron donor