

烷氧基氯化钛载体型催化体系用于 丙烯聚合反应的研究

III. 不同烷氧基团对催化剂性能的影响*

贺大为 张翠菊 胡友良 谢光华

(中国科学院化学研究所)

摘 要

我们研究了烷氧基氯化钛 $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ 负载于 $MgCl_2-EB$ (EB 为苯甲酸乙酯) 做为丙烯定向聚合反应的催化剂。本文报告不同种类及不同数目的—OR 基团对催化剂性能的影响。结果表明, 它们能以高活性催化丙烯定向聚合并得到高等规度聚合物, 其中以 $n-C_6H_{13}-OTiCl_3$ 活性最好。由于空间位阻的缘故, —OR 基团数目增多, 对催化活性和等规度均不利。在钛活性组分中引入烷氧基团, 聚合物分子量明显降低。

以烷氧基取代四氯化钛分子中部分或全部氯原子, 得到的烷氧基氯化钛做为乙烯聚合的催化剂, 它不但催化效率高, 而且具有调节分子量大小和分子量分布的功能^[1]。我们研究了载体型催化体系, 用于丙烯聚合^[2]; 也研究了它们的动力学行为^[3], 探讨了做为丙烯定向聚合高效催化剂的可能性。

本文报道不同链长的烷氧取代基以及不同的取代基数目对催化剂性能的影响。

实 验 部 分

1. 载体型催化剂的合成: 按文献[5—7]合成了表1化合物, 并分别负载于 $MgCl_2-EB$ 载体上^[4], 得到了各种体系的载体型催化剂。

2. 催化剂制备: 氯化镁和苯甲酸乙酯加和物的制备^[8]: 无水氯化镁在氩气氛中经24小时振动磨粉碎, 取通过120目筛孔部分与苯甲酸乙酯(克分子比为5:1)在氩气氛中研磨12小时制成载体。比表面为120—150厘米²/克; 催化剂制备: 将0.5毫克分子/毫升的钛化合物苯溶液与载体(2.5毫升钛化合物溶液/克载体), 在60℃搅拌四小时, 沉降后吸去上层清液, 用己烷洗涤固体物5次。最后在60℃真空脱除溶剂即得催化剂。含钛量为1.5—2.5%, 含苯甲酸乙酯量为12—16%。

* 1981年1月15日收到; 周莉蓉、刘淑清两同志参加部分工作。

表 1 合成的烷氧基氯化钛化合物

化合物	Ti(%)		Cl(%)	
	分析值	计算值	分析值	计算值
Ti(OC ₂ H ₅)Cl ₃	24.2	24.0	53.1	52.5
Ti(OC ₂ H ₅) ₂ Cl ₂	22.8	22.9	33.7	33.9
Ti(OC ₂ H ₅) ₃ Cl	22.1	22.0	16.0	16.2
Ti(OC ₄ H ₉ - <i>n</i>)Cl ₃	20.8	21.1	46.6	46.8
Ti(OC ₄ H ₉ - <i>n</i>) ₂ Cl ₂	17.9	18.1	26.8	26.8
Ti(OC ₄ H ₉ - <i>n</i>) ₃ Cl	15.6	15.9	11.6	11.7
Ti(OC ₆ H ₁₃ - <i>n</i>)Cl ₃	19.0	18.8	41.1	41.7
Ti(OC ₈ H ₁₇ - <i>n</i>)Cl ₃	17.2	17.0	37.2	37.6

3. 丙烯常压聚合: 在一升三口烧瓶中抽真空、干燥、通入丙烯后依次加入 100 毫升正庚烷, 三乙基铝及约 0.5 克的载体催化剂, 在搅拌下通入丙烯进行聚合反应, 温度 60°C, 时间 2 小时, 丙烯压力约 540 毫米汞柱。

聚丙烯等规度测定采用沸腾庚烷抽提法。聚合物分子量的测定用毛细管粘度计测定特性粘数, 以公式计算粘均分子量

$$[\eta] = 1.10 \times 10^{-4} \bar{M}_v^{0.80}$$

溶剂为十氢萘(加入 0.1% 抗氧剂)。

结果与讨论

表 2 列出不同烷氧基钛载体催化剂所达到的最高常压聚合活性、产物等规度和分子量。

表 2 不同烷氧基氯化钛载体型催化剂的活性和分子量

催化剂活性组分	Al/Ti (克分子比)	等规度 (%)	常压聚合活性 (g. PP/g. Ti. hr. atm.)	$\bar{M}_v (\times 10^{-3})$
C ₂ H ₅ OTiCl ₃	50	80.2	6500	2.97
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OTiCl ₃	50	77.5	6600	3.02
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OTiCl ₃	20	80.5	8200	2.88
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OTiCl ₃	25	76.9	6630	2.79

从表 2 可见, *n*-C₆H₁₃OTiCl₃ 载体催化体系活性最好, 但所有体系的等规度都不高。若在合适的 Al/Ti 条件下, 都可得到 90% 以上的等规度, 见表 3。

表 3 等规度在 90% 以上的 Al/Ti 及活性和分子量

催化剂活性组分	Al/Ti (克分子比)	等规度 (%)	常压聚合活性 (g. PP/g. Ti. hr. atm.)	$\bar{M}_v (\times 10^{-3})$
C ₂ H ₅ OTiCl ₃	40	93.5	4100	3.45
<i>n</i> -C ₄ H ₉ OTiCl ₃	35	91.0	4400	3.85
<i>n</i> -C ₆ H ₁₃ OTiCl ₃	15	92.3	6500	4.07
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ OTiCl ₃	15	93.2	5890	2.94
TiCl ₄	25	93.8	3085	4.37

随着 Al/Ti 比增高, 催化剂活性先是增大, 但 Al/Ti 到一定比值之后, 催化活性则不断下降, 这可能是由于过多的三乙基铝使部分 Ti(IV) 还原成 Ti(II), 致使聚合活性降低。典型结果如图 1 所示。

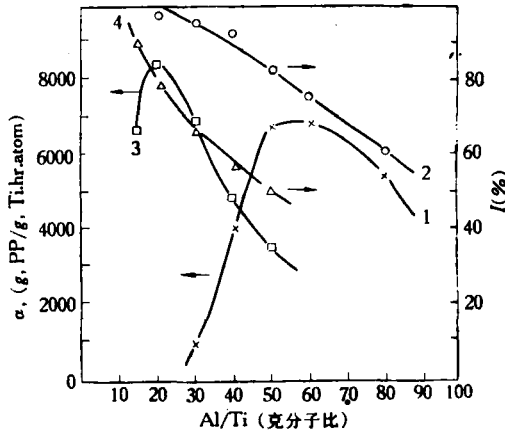


图 1 烷氧基三氯化钛催化体系活性、等规度与 Al/Ti 的关系
1, 2, 为 $C_2H_5OTiCl_3$; 3, 4, 为 $n-C_4H_9OTiCl_3$ 。

从图 2 可见, 不论—OR 基团是那一种, 随着钛上烷氧基取代数目的增多, 催化活性随着下降。我们认为这可能是由于空间位阻起了重要作用, Ti 中心周围—OR 基团增多, 空间位阻加剧, 使得丙烯分子不易在 Ti 上配位, 因而活性下降; —OR 基团越大, 数目增多催化活性下降越明显。

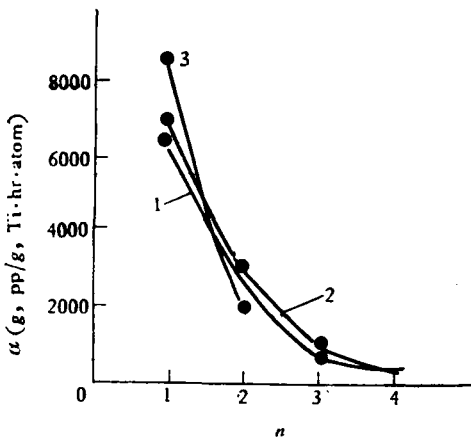


图 2 烷氧基取代数目对催化活性的影响
 $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ 1, —OR— OC_2H_5 ;
2, —OR— OC_4H_9 ; 3, —OR— OC_6H_{13} 。

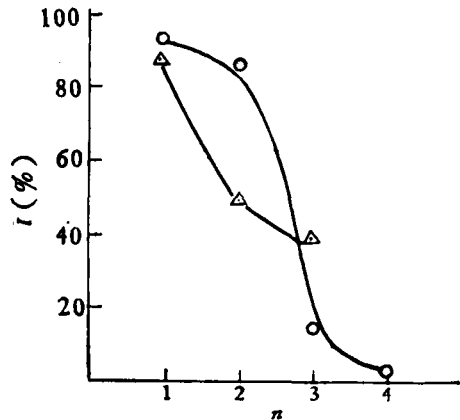


图 3 等规度与—OR 取代基数目的关系
 $Ti(OR)_nCl_{4-n}$ O —OR— OC_2H_5 ;
Δ —OR— OC_4H_9 。

从我们的实验结果看来, 催化活性组分中烷氧基的取代数目越多, 产物等规度越差, 见图 3 所示。

和其它类型催化剂一样, 影响聚合物等规度的另一重要因素是反应溶剂中三乙基铝的浓度。从图 1 可见, 三乙基铝浓度越大, 聚合产物等规度越差。Chien 等^[9]认为在催化

剂 Ti 中心上配位的烷基铝, 能与溶剂中的烷基铝进行交换, 导致催化活性中心手征性的反转, 如果这种反转在链增长过程中发生, 其产物将是非等规的。

表 4 聚合温度对催化活性和产物等规度的影响

催化体系	聚合温度 (°C)	Al/Ti (克分子比)	常压聚合活性 (g.PP/g. Ti. hr. atm.)	等规度 (%)	\bar{M}_n ($\times 10^{-3}$)
Ti(OBu- n)Cl ₃	60	35	3730	89.3	—
	50	35	4400	91.0	3.58
Ti(OC ₈ H ₁₇ - n)Cl ₃	60	25	5090	59.9	1.27
	50	25	6200	79.6	1.88
	60	10	2745	91.3	3.73
	50	10	3290	93.2	3.54

从表 4 可见, 这种类型的催化体系在 50°C 聚合时, 不论催化活性或产物等规度都比 60°C 时为好。聚合温度 60°C 时, 因溶剂中丙烯单体浓度变低, 由于本催化体系聚合初速极快, 以致单体供应不上, 造成聚合速度减慢。降低温度对聚合物等规度有利, 这和一般的 Ziegler-Natta 型催化剂的性质相一致。

本类型催化剂虽有较高活性, 但产品等规度还不够理想, 往往是活性和等规度不能同时兼顾, 当选用较高 Al/Ti 比时, 催化活性很好, 但等规度偏低。为了改善这种状况, 我们在聚合时向体系中添加适当的苯甲酸乙酯^[10], 可获得较好的等规度产物, 而催化剂活性不致于有明显的下降, 结果列于表 5:

表 5 聚合时添加苯甲酸乙酯对催化活性和等规度的影响
催化体系 n -C₆H₁₃O-TiCl₃/MgCl₂-EB, Al/Ti = 20, 聚合温度: 60°C

酯/钛 (克分子比)	常压聚合活性 (g.PP/g. Ti. hr. atm.)	等规度 (%)	\bar{M}_n ($\times 10^{-3}$)
0	8200	79.9	1.88
0.25	7330	91.7	2.12
0.50	7020	92.3	2.63
1.0	5030	93.5	2.94
1.5	3450	92.7	3.46

对 n -C₆H₁₃O-TiCl₃/MgCl₂-EB 催化体系, 在 Al/Ti 为 20 时, 加入酯/钛(克分子比)为 0.25 的苯甲酸乙酯, 可使等规度从约 80% 提高至 91.7%, 而常压聚合活性仍保持在 7000 以上。聚合体系中加入的苯甲酸乙酯可能更易于与催化剂表面的非定向的活性中心作用, 因而提高聚合物的等规度。

从表 3 数据可看出, 以 ROTiCl₃ 为催化剂活性组分所得的粘均分子量, 均比以 TiCl₄ 为活性组分所得的产物分子量要低。从表 3 和表 4 的数据可知, 聚合物等规度在 90% 以上时, 分子量在 20 至 40 万之间, 多数在 35 万左右。在聚合过程中, 当溶剂中三乙基铝浓度增大时, 不仅产物等规度下降, 由于三乙基铝在体系中起了链转移剂的作用, 聚合物分子量也变小。

参 考 文 献

- [1] Hoechst, A. G., *Brit. Pat.*, 1264416(1968).
 [2] 贺大为、张翠菊、谢光华, *催化学报*, 2, 224(1981).
 [3] 张翠菊、贺大为、谢光华, 待发表工作.
 [4] Fr. Demande, 2332288; 特昭, 30983(1975).
 [5] 南晋一, 石野·俊夫, *工业化学杂志*, 61, 66(1958).
 [6] Bradley, D. C., Hancock, D. C. and Wardlaw, W., *J. Chem. Soc.*, 1952, 2773.
 [7] Сангалов, Ю. А., Доклады АН СССР, 228, 892(1976).
 [8] 肖士镜、蔡世编, *催化学报*, 1, 295(1980).
 [9] Chien, J. C. W. and Hseih, J. T. T., *J. Polym. Sci. Chem. ed.*, 14, 1915(1976).
 [10] 日本特开昭, 55-135102, 55-135102 (1980).

INVESTIGATION ON THE SUPPORTED CATALYST SYSTEMS OF ALKOXYL TITANIUM CHLORIDE FOR STEREOSPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE

III. THE INFLUENCE OF DIFFERENT KINDS OF —OR GROUP ON THE CATALYTIC FUNCTION

He Dawei , Chang Cuiju, Hu Youliang and Xie Guanghua
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

We have studied the catalytic systems, $Ti(OR)_nCl_{3-n}$, supported on $MgCl_2$ -EB (EB stands for ethyl benzoate) for stereospecific polymerization of propylene. In this paper, the influences of different kinds and number of —OR group on the catalytic function were reported. The result showed that all of these catalysts are in high activity for polymerization of propylene and high isotactic structure of polypropylene. The activity of $n-C_6H_{13}OTiCl_2$ is the highest among them. Because of the steric hindrance, the increase of the number of —OR group leads to decrease catalytic activity and regularity. When alkoxy groups were introduced in the titanium active species, the molecular weight of the polymer was decreased obviously.