

· 研究简报 ·

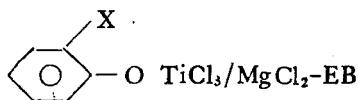
苯氧基氯化钛载体型催化体系中不同 配体对丙烯聚合活性的影响*

谢光华 曹宪鹏** 贺大为

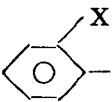
(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 苯氧基氯化钛、丙烯聚合、催化剂、氟醇淬灭法、配位体

配位体是催化剂的重要组成部分, 对催化剂的活性, 选择性及反应机理都有重要的影响。用不同的配位体来调变齐格勒-纳塔催化剂性能的工作已有一些报道^[1-3], 但研究的角度不尽相同、结论也不完全一致。本文研究了不同取代苯氧基氯化钛载体型催化剂

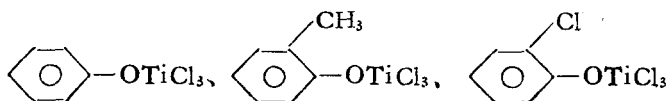


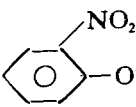
(X 分别为 $-\text{CH}_3$, $-\text{H}$, $-\text{Cl}$ 和 $-\text{NO}_2$, EB 为苯甲酸乙酯) 对丙烯聚合活性的影响, 探

讨了构成配位体的  的 pK_a 值的大小、体系的活性中心浓度和链增长速度常数的变化规律与催化活性的联系。

实验:

1. 所用溶剂用前均经 4A 分子筛干燥, 含水量均小于 10 ppm。
2. 催化剂制备: 以三步法^[4]合成的



及  分别在苯溶液中 60°C 下以浸渍法附载在经研磨制备的氯化镁与苯甲酸乙酯(摩尔比 5:1)的复合物上^[2]。得到的载体催化剂含钛量约 1.5%。

3. 丙烯聚合: 在经过氮气和丙烯依次置换过的带搅拌的 500 ml 三口瓶中, 按序加入 100 ml 溶剂庚烷, 规定量的三乙基铝、搅拌数分钟后再加入规定量的催化剂, 在 50°C 下经电磁阀控制通入丙烯, 保持反应瓶内压力为 1 bar, 开始聚合后记录下反应过程中丙烯贮罐压力的变化。

4. 氟醇淬灭法测活性中心浓度^[5,6]: FJ-2101G 双道液体闪烁计数器, 利用样品道比法对测定体系做淬灭校正, 对 ^3H 的工作效率 $>40\%$, 本底 <60 cpm。闪烁液组成: 10

* 1988 年 11 月 18 日收到; ** 现在中国专利局工作。

克 P-TTD + 0.5 克 popop + 1000ml 二甲苯。放射性同位素标记化合物为氚代乙醇, 比放强度为 72.9 mCi/mol。样品制备: 聚合反应终止前先将丙烯单体抽出, 充入氮气, 加入三倍于活性结构单元当量的氚醇标记化合物, 放置过夜。此标记的聚合物先经甲醇-10% 盐酸溶液洗涤数次, 干燥后称重。取约 0.5 克样品, 用甲醇-盐酸溶液抽提两次, 再用甲醇抽提两次, 烘干后取其中 0.2 克样品, 加入 10 ml 闪烁液, 加热使聚合物溶解, 冷至室温后得到均相样品, 置于探测器中测量。首先求得金属-聚合物碳键的浓度 [MPB]。

$$[\text{MPB}] = \frac{KN_d G}{N_s}$$

式中 K : 同位素效应校正因子(经测定为 1.02); N_d : 样品比强度 (dpm/g); G : 样品重量; N_s : 氚醇的比放 (本文为 1.62×10^8 dpm/mmol)。由于所求 [MPB] 实际上包含 [Ti-P] 和 [Al-P]。

$$[\text{MPB}] = [\text{Ti-P}] + [\text{Al-P}] = [C^*] + N_{tr} = [C^*] + \int_0^t R_p dt$$

以 [MPB] 对 t 作图并外推至 $t = 0$ 时对应的 [MPB] 即为活性中心浓度 $[C^*]$ 。为便于比较, 通常以比放度 $\frac{[\text{MPB}]}{[\text{Ti}]}$ 表示。

增长期的聚合速度近似地满足:

$$R_p = \bar{k}_p [C^*][M]$$

式中 R_p 为聚合链增长速度, 可由聚合速度动力学曲线的斜率求得; $[M]$ 为丙烯在溶液中的浓度; $\bar{k}_p$ 为链增长速度常数。

结果:

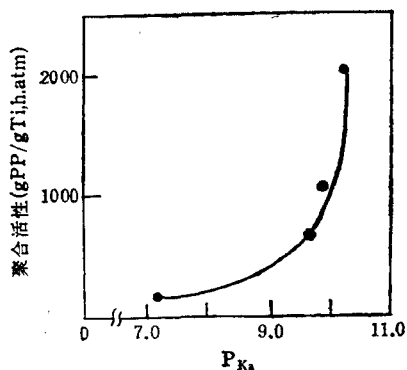
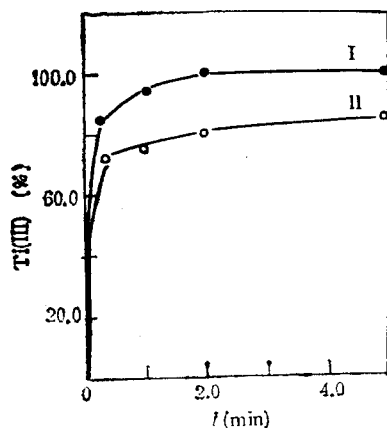
1. 将所制备的各种不同配体的催化剂, 在相同条件下用于催化丙烯聚合, 结果列于表 1。不同配体的差别主要表现在苯环上取代基团的给电子性的差异, 而空间效应差别

表 1 不同配体催化剂对丙烯聚合的结果

催化剂 编号	催 化 体 系	聚合活性 g. pp./ g Ti · hr · atm	等规度 (%)	相应的取代苯酚的 pK_a 值
C ₁₀	O-CH ₃ PhOTiCl ₃ /MgCl ₂ -EB	2050	92.6	10.20
C ₂₀	Ph-OTiCl ₃ /MgCl ₂ -EB	1078	89.3	9.86
C ₃₀	O-ClPhOTiCl ₃ /MgCl ₂ -EB	678	90.4	9.71
C ₄₀	O-NO ₂ PhOTiCl ₃ /MgCl ₂ -EB	176	—	7.21

(聚合条件: 温度 50°C, 压力 1 bar, Al/Ti = 40)

不大。表 1 最右边列出了取代的苯氧基对应的酚类的 pK_a 值。在所研究的体系中, pK_a 值的大小可近似地代表配位体苯环上取代基团推拉电子的性质。即 pK_a 值大, 取代基给电子性强; pK_a 值较小者则具有较强的拉电子性质。由图 1 可见, 配位体的给电子性越强, 催化剂活性越高。这符合一般规律。我们考察了烷基铝对不同取代的苯氧基氯化钛化合物的还原反应, 结果列图 2。催化体系中生成三价钛的速度和浓度, 直接影响到活性中心的浓度。由图 2 可见, 邻甲苯氧基三氯化钛被烷基铝还原的速度较快, 且 Ti^{3+} 生成率较高。这一结果可解释为由于苯环上甲基的给电子性较强, 通过共轭效应使氧原子上

图1 聚合活性与 pK_a 值的关系图2 催化剂中 Ti 的还原曲线
I, $O-CH_3PhOTiCl_3$; II, $O-ClPhOTiCl_3$

的电子云密度相对较高,有利于化合物中四价钛被还原成三价钛,因而它的起始活性中心浓度较大,聚合活性较高。

2. 用氟醇猝灭法测定了其中两个催化体系的活性中心浓度及链增长速度常数,结果列于表 2。

表2 两种催化剂体系的 $[C_o^*]$ 及 k_p

催化体系	$[C_3H_6]$ (mol/l)	R_p $(\frac{mol_{pp}}{mol_{Ti} \cdot s})$	$[C_o^*]$ $(\frac{mol}{mol \cdot Ti})$	k_p $(\frac{l}{mol \cdot sec})$
$O-CH_3PhOTiCl_3/MgCl_2-EB$	0.314	0.841	0.086	31.5
$O-ClPhOTiCl_3/MgCl_2-EB$	0.314	0.407	0.060	21.6

聚合条件: 温度 $50^\circ C$, 压力 1 bar, $Al/Ti = 40$ 。

从活性中心浓度及链增长速度常数的数据, 同样证明了上述关于配位体的给电子性越强, 催化剂活性越高的结论。

参 考 文 献

- [1] Henrici-Olive', G. and Olive', S.: "Coordination and Catalysts" Verlag Chemie, New York, 1977. p. 193,
- [2] 贺大为、张翠菊、谢光华, 催化学报, 1981, 2, 224.
- [3] 贺大为、张翠菊、胡友良、谢光华, 高分子通讯, 1982, 1, 38.
- [4] 好野雄, 工業化學雜誌, 1957, 60, 1124.
- [5] Chien, J. C. W. and Chi Kuo, J. Polym. Sci., Chem. ed., 1981, 23, 761.
- [6] Coover, H.W. and Guillet, T. E., J. Polym. Sci., 1966, A4, 2583.

EFFECTS OF VARIOUS LIGANDS AROUND THE SUPPORTED CATALYST OF ARYL TITANIUM CHLORIDE ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE

XIE Guanghua, CAO Xianpeng and HE Dawei

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The effects of different ligands on the catalytic activity of the propylene polymerization catalyzed by $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-EB}$ systems (where $X = \text{—CH}_3$, —H , —Cl and —NO_2 respectively; EB stands for ethyl benzoate) were studied. It was found that the pK_a value of $o\text{-XC}_6\text{H}_4\text{OH}$ is greater, the catalytic activity of corresponding catalytic system is higher. The reduction rate of $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OTiCl}_3$ is faster than that of $o\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{OTiCl}_3$ by AlEt_3 . Thus, it leads to a higher initial concentration of the active center in $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-EB}$ than that in $o\text{-ClC}_6\text{H}_5\text{OTiCl}_3/\text{MgCl}_2\text{-EB}$ system. Using tritiated alcohol quenching method, the concentrations of active center and the rate constants of propagation in above systems were also evaluated. The results obtained were consistent with the conclusions before mentioned.

Key words Aryl titanium chloride, Propylene polymerization, Catalyst, Tritiated alcohol quenching method, Ligand