

载体型钛系催化剂的丙烯与乙烯共聚合研究*

贺大为 蒋 曼 方义群 谢光华**

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

以载体型钛系齐格勒-纳塔催化剂进行了丙烯和乙烯无规共聚合的研究, 对聚合温度、铝钛摩尔比、给电子体浓度和加氢等行为作了考察。共聚合速度和共聚物的比浓粘度呈规律性变化。用 ^{13}C -NMR 和 DSC 测定了共聚物的组成、序列分布、熔点和结晶度。结果表明, 在共聚合反应速度曲线上, 在丙烯和乙烯分别为 10mol% 组成处, 出现两个最大值。随共聚物中乙烯含量增加 (2—10mol%), 其熔点和结晶度降低, DSC 峰变低、变宽, 在乙烯含量达 10mol% 处出现双峰 (128/116°C) 反映出无规共聚合链出现不同的序列分布。

关键词 齐格勒-纳塔催化剂、丙烯、乙烯、无规共聚合、 ^{13}C -NMR、差示扫描量热法 (DSC)

多年来众多的学者出于理论和实际应用的目的, 对不同的催化体系进行了丙烯和乙烯的共聚合研究^[1-5], 发现共聚物的组成取决于催化体系。近十年发展起来的以反应法合成的载体型钛系催化剂用于丙烯和乙烯的无规共聚合公开报道较少。本工作以该催化剂进行了丙烯和乙烯在常压下的无规共聚合。研究了单体摩尔比、聚合温度、Al/Ti 摩尔比、二苯基二甲氧基硅烷浓度及氢气对共聚合反应的影响。用 ^{13}C -NMR 测定共聚物的组成, DSC 测定共聚物的熔点和结晶度并对共聚物进行了粘度表征。

实 验 部 分

1. 原料

聚合级丙烯、乙烯为前进化工厂产品, 经 4A 分子筛和镍催化剂净化后使用; 正庚烷为化学纯试剂, 北京化工二厂产品, 经 4A 分子筛干燥, 含水 < 10ppm; 三乙基铝为西德产品, 0.25 摩尔/升己烷溶液; 二苯基二甲氧基硅烷按文献[6]方法合成。

2. 催化剂制备

氯化镁的醇合物均相溶液在酯类给电子体 (D) 的存在下与过量的四氯化钛反应, 析出的 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{D}$ 固体催化剂经洗涤、干燥, 钛含量约 2wt%。

3. 共聚合反应和分析测试

共聚合反应是在恒温槽中带有搅拌装置的 0.5 升玻璃反应器中进行。反应器与预先

* 1987 年 7 月 7 日收到; ** 楼银香、张书清同志参加部分工作。

配置的一定比例的丙烯和乙烯混合气的精确测量体积的计量瓶连通, 经电磁阀控制, 在 720—800/mmHg 压力下完成共聚反应。在每次聚合之前反应器先经氮气和单体混合气置换, 然后依次加入庚烷、三乙基铝、二苯基二甲基硅烷、催化剂。氢气共聚合反应时间为一小时。由混合单体计量瓶的压力降计算共聚合反应速度, 以十氢萘(含 0.1wt% 抗氧剂 1010) 为溶剂, 在 135℃ 测定共聚物的相对粘度, 计算其比浓粘度。

^{13}C -NMR (FX100) 测定共聚物的组成。

DSC (Du Pont 1090) 测定共聚物的熔点和结晶度, 以沸腾正辛烷抽提过的聚丙烯样品做对照, ΔH^0 采用文献^[1]值。

结果与讨论

进行了几种共聚合反应参数影响的考察, 其结果与在丙烯均聚中得到的结果^[7] 基本一致。

1. 共聚合反应温度

由图 1(A) 可见在所进行研究的 40—70℃ 范围内, 共聚合速度在 50℃ 左右出现最大值。聚合链增长和转移速度加快, 链寿命随温度升高而降低, 聚合物的比浓粘度随温度升高而降低。在实验中体系内庚烷的蒸气压随温度增大使单体分压相对降低, 影响了聚合速度。

2. 铝钛摩尔比

铝钛摩尔比在 90—125 范围内聚合速度稳定(图 1B), 铝钛摩尔比过高时有可能导致活性物种中的钛被进一步还原成二价态, 而降低共聚合反应速度。有机铝化合物为链终止剂, 因此, 随其在体系中浓度的增加, 共聚物的比浓粘度迅速降低。

3. 二苯基二甲氧基硅烷浓度

聚合过程中加入二苯基二甲氧基硅烷, 做为给电子体调节活性物种的空间立构性质和 Ti—C 键的稳定性, 从而使聚合速度和共聚物形态两者兼优。从图 1C 中可见, 体系中二苯基二甲氧基硅烷的浓度达到 0.75mmol/l 以上即可达到稳定的聚合速度。有机硅化合物同样是链转移剂, 因此, 随体系中其浓度的增加, 共聚物的比浓粘度迅速降低。

4. 氢气对共聚合的影响

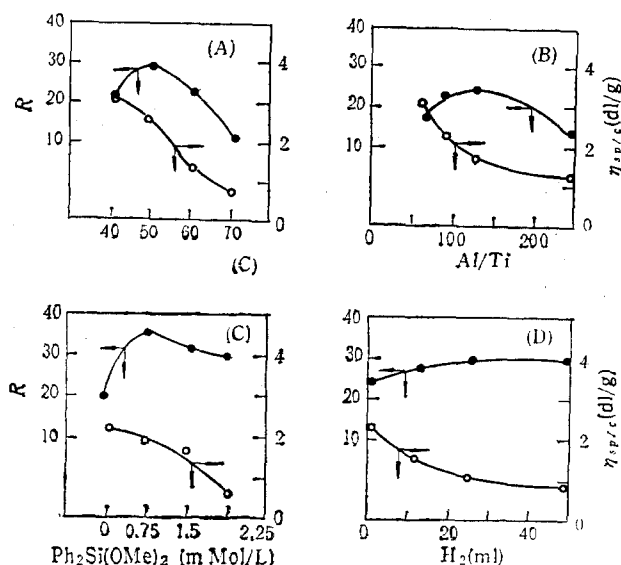


图 1 各种参数对共聚合反应的影响

R—mol; 烯烃/mmole, Ti, h, atm; 溶剂: 庚烷;

$\text{C}_2/\text{C}_3(\text{mol}) = 10/90$.

	温度(℃)	Al/Ti	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OMe})_2(\text{mmol})$	$\text{H}_2(\text{ml})$
(A)	—	90	1.5	0
(B)	50	—	1.5	0
(C)	50	90	—	0
(D)	50	90	1.5	—

氢气作为常用的分子量调节剂,具有链终止剂和链转移的作用。图 1D 示出的实验结果,说明本催化体系对氢气是敏感的。

5. 不同的单体摩尔配比的共聚合反应

当乙烯做为第二单体其摩尔比在 10% 以内时(见表 1),共聚合反应速度随第二单体乙烯含量而递增,与文献[5]的结果类似。这可能是由于两种单体的聚合速度不同,使得链生长出现张力使聚合物微粒易于分裂,从而有利于单体向催化剂表面的活性中心的传质。由于其单体的链转移作用,共聚物的比浓粘度递减。

表 1 丙烯和乙烯共聚结果

共单体摩尔比 C_3/C_2		共聚合温度 ($^{\circ}C$)	Al/Ti 摩尔比	$Ph_2Si(OMe)_2$ 浓度 (毫摩尔/升)	共聚合速度 (摩尔烯烃/ 毫摩尔 Ti·h·atm)	共聚物比浓粘 度 η_{sp}/C (dl/g)	共聚物组成 C_3/C_2 (摩尔/摩尔)	
100	0	50	90	1.50	14.2	2.746	100	0
98	2	50	90	1.85	20.4	2.591	98.3	1.7
96	4	50	90	1.50	25.4	2.638	97.4	2.6
94	6	50	90	1.50	26.1	2.540	95.3	4.7
92	8	50	90	1.50	30.7	2.188	93.7	6.3
90	10	50	90	1.50	30.4	1.699	90.4	9.6

图 2 和表 2 中给出了丙烯和乙烯的均聚物及乙烯含量在 10mol% 以下的共聚物的 DSC 曲线和计算结果。

结果表明,共聚物含有 1.7mol% 乙烯,其熔点较丙烯均聚物下降 $12^{\circ}C$ 。随着乙烯含量的增加,共聚物熔点迅速降低成很好的顺变关系。共聚物的结晶度也随乙烯含量增加呈现递降关系,且均大大低于丙烯和乙烯各自的均聚物的结晶度。由于共聚单体破坏了结晶的完整性,而使共聚物的熔点和结晶度降低,这是被很多共聚合的研究结果所证实。

在熔点顺变的同时,DSC 峰逐渐变宽。在乙烯含量达 10mol% 时出现双峰,即在 128 和 $116^{\circ}C$ 呈现双熔点。与丙烯和乙烯均聚物的熔点 $164.8/136^{\circ}C$ 相距甚大,也远远低于近似组成的乙丙嵌段共聚物的熔点 $166/121^{\circ}C$ 。证明在聚合物链段中出现两种不同的序列分布。

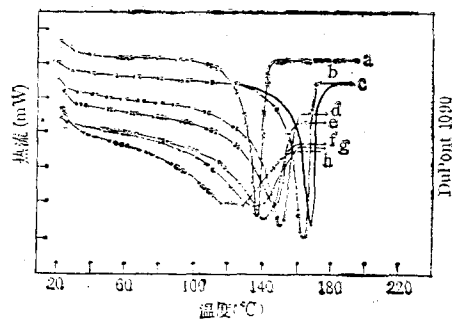


图 2 共聚物的 DSC 曲线

a, ———; b, —·—; c, ———; d, ———; e, —·—;
f, —·—; g, ———; h, ———.

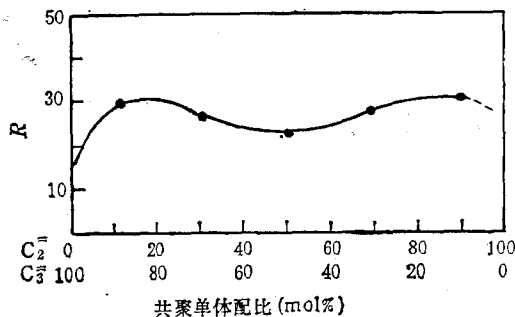


图 3 共聚单体对比对共聚合速度的影响

表 2 共聚物的 DSC 数据

样品	共聚物组成 (mol%)		熔 点 (℃)	结晶度 (%)	样品	共聚物组成 (mol%)		熔 点 (℃)	结晶度 (%)
	丙 烯	乙 烯				丙 烯	乙 烯		
c*	100	0	169.6	98	f	95.3	4.7	142.7	—
b	100	0	164.8	60	g	93.7	6.3	134.7	40.3
d	98.3	1.7	152.4	55	h	90.4	9.6	128/116	—
e	97.4	2.6	147.5	/	a	0	100	136.0	64.1

* 经正辛烷抽提后的样品。

单体中乙烯含量超过 10mol%，共聚物成为弹性体。共聚合单体配比中丙烯和乙烯在各自的 10mol% 处共聚合反应速度分别出现两个最大值，见图 3。证明了第二单体对聚合反应的促进作用。

6. 共聚物的 ¹³C-NMR 谱图

图 4 示出摩尔组成为 C₃/C₂ = 70.8/29.2 的共聚物的 ¹³C-NMR 谱图。共聚物的二及三单体单元的序列分布以下式计算^[8]：

$$\begin{aligned} PP &= S_{\alpha\alpha}, \quad EP = S_{\alpha\gamma} + S_{\alpha\delta}, \\ EE &= \frac{1}{2}(S_{\beta\beta} + S_{\delta\delta}) + \frac{1}{4}S_{\gamma\delta}, \quad PPP = T_{\beta\beta}, \\ PPE &= T_{\beta\delta}, \quad EPE = T_{\delta\delta}, \\ PEP &= \frac{1}{2}S_{\alpha\gamma}, \quad PEE = S_{\alpha\delta}, \\ EEE &= \frac{1}{2}S_{\delta\delta} + \frac{1}{4}S_{\gamma\delta} \end{aligned}$$

共聚物的单体分布以下式计算：

$$P = PP + \frac{1}{2}PE, \quad E = EE + \frac{1}{2}PE$$

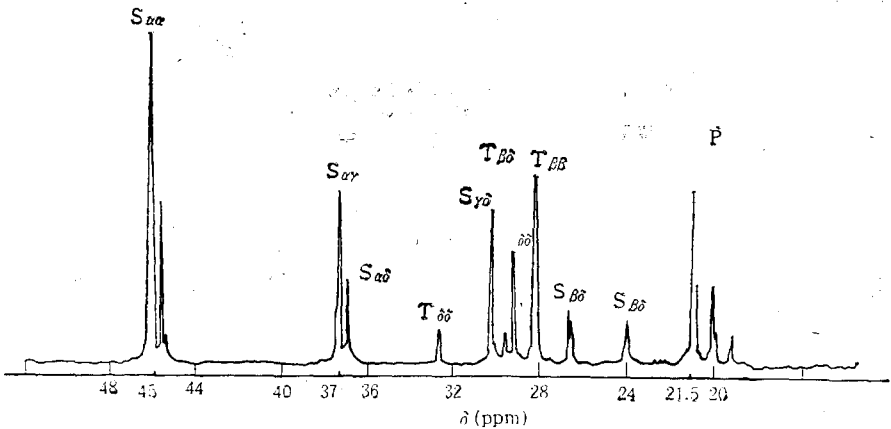


图 4 共聚物的 ¹³C-NMR 谱图

表 3 共聚物的单体及共聚物链段的分布*

P	0.71	EP	0.35	PPP	0.42	PEP	0.13
E	0.29	EE	0.11	PPE	0.25	PEE	0.06
PP	0.53			EPE	0.05	EEE	0.09

* 共聚物的摩尔组成: C_3^- 70.8, C_2^- 29.2

以上述的计算式对图 4 给出的 ^{13}C -NMR 谱图进行处理, 得到共聚物的单体及共聚链段的分布, 见表 3。用同样的方法可以计算出其它共聚物样品的丙烯、乙烯含量及链段分布。我们发现当乙烯含量在 4% 以下时, 代表 EE 链段的峰消失, 只有少量 EP 链段, 即两个乙烯单元连结在一起的机会极少。当乙烯含量为 6—8mol% 时, 代表 EE 链段的 S_{ss} 峰方隐约可见。当乙烯含量为 10mol% 时 EE 链段仅占 0.016%, EP 链段占 0.16%, 代表 EPE 链段的 T_{ss} 峰未见。总之, 当共聚物中乙烯含量 < 10mol% 时两个乙烯单元连结的可能性较少, 往往要间隔二个以上的丙烯单元才能出现一个乙烯单元。反之, 当丙烯含量为 10mol% 时, 代表 PP 链段的 S_{ac} 峰也不存在, 丙烯单元将分散于乙烯链段之中。

致谢 本所核磁共振组协助共聚物的 ^{13}C -NMR 测定, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Lukach C. A. and Spurlin H. M., Chapter A in G. E. Ham Ed., "Copolymerization", Wiley, 1964.
- [2] John Boor, Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization" Academic Press 1979.
- [3] Keii T. and Soga K. Ed., "Catalytic Polymerization of Olefins", Studies in Surface Science and Catalysis 25. Proceedings of the International Symposium on Future Aspects of Olefin Polymerization, Tokyo Japan 4—6 July 1985.
- [4] Soga K., Ohnishi R. and Sano T., *Polymer Bulletin*, 1982, 7, 547—552.
- [5] Lu Zejian Liao Aide, Liang Kuiming, Lu Yun and Lin Shangan, China-Japan Bilateral Symposium on the Synthesis and Materials Science of Polymers, Beijing, China Preprints, 1984, October 21—24.
- [6] 化学研究所聚烯烃组, 第二届聚烯烃行业会论文, 兰州, 1986, 9.
- [7] 毛炳权、李珠兰、黄秀英, 石油化工, 1985, 3, 129—134.
- [8] Carman C. J., Harrington R. A. and Wilkes C. E., *Macromolecules*, 1977, 10, 536.
- [9] Miller, R. L., in "Polymer Handbook", J. Brandrup and E. H. Immergut Ed., P III-10, John Wiley New York 1975.

STUDY ON THE COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE AND ETHYLENE WITH A SUPPORTED TITANIUM CONTAINED CATALYST

HE Dawei, JIANG Man, FANG Yiqun and XIE Guanghua

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

ABSTRACT

The random copolymerization of propylene and ethylene with a supported titanium contained Ziegler-Natta catalyst has been studied. The effects of temperature, Al/Ti molar ratio, concentration of electron donor and hydrogen on the copolymerization reaction were described. The regular variations of the copolymerization rate and the viscosity of copolymer were discussed. The composition, sequence of copolymer were measured by ^{13}C -NMR. Two maxima of the curve of copolymerization rate vs feed ratio of comonomers at 10 mol% of propylene and ethylene respectively have been observed. DSC curves display that both of melting temperature and crystallinity of the copolymer decrease with increasing of the molar fraction of ethylene and the peak shape becomes lower and broader in the range of 0—10 mol% of ethylene ratio at 128/116°C, which are attributed to the formation of two different sequences in the random copolymer chains.

Key words Ziegler-Natta catalyst, Propylene, Ethylene, Random copolymerization, ^{13}C -NMR, DSC