

给电子体在丙烯聚合 MgCl_2 载体催化剂体系中的作用*

张明辉 肖士镜

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

研究了不同给电子体分别作为内给电子体 (D_{in}) 和外给电子体 (D_{ex}) 对 MgCl_2 载体催化剂体系活性和定向性能的影响。还讨论了 D_{in} 和 D_{ex} 的搭配作用。烷氧基硅烷、苯甲酸乙酯 (EB)、邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP) 和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (TMP) 用作 D_{ex} , 可以明显改善聚丙烯的等规度, 而同时使催化活性大大降低。EB、DIBP 和 TMP 用作 D_{in} 的效果则各不相同。烷氧基硅烷等 D_{ex} 提高等规度的作用是由于它们选择性地使无规活性中心失活大大高于等规活性中心。适当的 D_{in} 和 D_{ex} 搭配, 可以获得兼具高活性和高定向性能的催化剂体系。

关键词 给电子体、丙烯聚合、 MgCl_2 载体催化剂

在丙烯聚合 Ziegler-Natta 高效 MgCl_2 载体催化剂体系中, 给电子体起着非常重要的作用。尽管加入给电子体的最初目的是提高催化剂的定向性, 但随着定向性能的改变, 相应地引起催化活性的变化^[1-4]。给电子体的影响随其化学结构的不同而有很大差异。而且, 由于加入方式的不同, 同一给电子体对催化剂体系性能的影响也有很大差别。在固体催化剂制备过程中加入的给电子体称为内给电子体 (D_{in}), 而加入到烯烃聚合体系的给电子体为外给电子体 (D_{ex})。除常用的苯甲酸乙酯 (EB) 外, 比较有效的内给电子体有邻苯二甲酸二异丁酯 (DIBP)^[5,7], 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (TMP)^[6] 以及外给电子体烷氧基硅烷^[5,7]等。但对它们用作 D_{in} 和 D_{ex} 的作用和作用机理还缺乏比较深入的了解。本文研究了不同取代结构的硅烷 $\text{R}_n\text{SiR}'_{4-n}$ (其中 $n = 1-4$; $\text{R} = \text{Ph}, \text{CH}_3$, ; $\text{R}' = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{O}, \text{EtO}$) 用作 D_{ex} , EB、DIBP 和 TMP 分别用作 D_{in} 和 D_{ex} 对 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化剂体系活性和定向性能的作用, 并对 D_{in} 和 D_{ex} 的搭配作用进行了讨论。

实 验 部 分

1. 催化剂的制备

* 1990年4月1日收到; 曾在1987年全国高分子学术论文报告会上宣读。

(1) 不含 D_{in} 的催化剂: 无水 $MgCl_2$ 与 $TiCl_4$ 按一定配比在充氩气的研磨罐中研磨 48 小时。

(2) 含有 D_{in} 的催化剂: 无水 $MgCl_2$ 与一定量的 D_{in} 在氩气气氛下于研磨罐中研磨 16 小时。然后将研磨产物在氩气气氛下转移到玻璃反应器中, 用过量的 $TiCl_4$ 于 $80^\circ C$ 处理 2 小时。过滤后, 固体物用干燥庚烷洗 5 次, 然后在真空中干燥。

2. 丙烯聚合和等规度测定

在 500ml 三颈瓶中加入 100ml 正庚烷, 通入丙烯。在 $60^\circ C$ 下依次加入 $AlEt_3$ 、 D_{ex} 和催化剂, 随即开始计时聚合。聚合体系保持丙烯压力为 780mm Hg 柱。聚合 2 小时后加入 100ml 乙醇终止聚合。

聚合产物经过滤干燥后, 用正庚烷沸腾萃取法测定聚合物的等规度。

庚烷经过分子筛(4A)干燥, H_2O 含量 $<10ppm$ 。

结 果 和 讨 论

1. 硅烷对丙烯聚合的影响

为了考察硅烷中不同取代基的影响, 我们选择了几种氯硅烷和烷氧基硅烷来探讨其影响规律。考虑到这些添加剂可能与助催化剂 $AlEt_3$ 发生反应, 以两种方法加入聚合体系。方法 A 是先将硅烷在氩气气氛下与 $AlEt_3$ 反应 6 小时后再一同作为助催化剂加入聚合体系中; 方法 B 则按实验部分所述一般聚合程序, 依次加入 $AlEt_3$, 添加剂和催化剂。

(1) 氯硅烷的作用

分别对氯硅烷的氯取代数目, 芳环取代数目以及立体效应的影响进行了考察。结果列于表 1。与未添加硅烷的体系比较, 可以看出, 氯硅烷只含甲基或苯基, 氯硅烷中氯取代数目以及三氯硅烷中增大第四个取代基的位阻效应, 都未见对催化体系的活性和定向性有何明显影响。只有一氯三甲基硅烷中的一个甲基为苯基取代, 聚合条件 A 的活性显著提高。因此, 从总的效果来看, 氯硅烷的加入, 对 $Mg-Ti$ 催化剂性能的改进, 尤其对定向性能的提高并无实际效果。

(2) 烷氧基硅烷的作用

表 1 氯硅烷对聚合行为的影响*

氯 硅 烷	活 性 ($gPP/g \cdot Ti \cdot h$)		PP 等 规 度 (%)	
	A	B	A	B
O	3864	4370	62.4	52.3
CH_3SiCl_3	3899	4696	53.4	54.0
 $SiCl_3$	3658	4380	59.2	52.6
$(CH_3)_3SiCl$	4361	4982	56.4	53.7
$(Ph)_3SiCl$	3612	—	59.3	—
Ph_2SiCl_2	3414	4300	57.4	51.6
$Ph(CH_3)_2SiCl$	7193	4512	60.4	55.2

* 聚合条件: Al/Ti (摩尔比)=40; D_{ex}/Ti (摩尔比)=5; $60^\circ C$; 常压; 2h.

烷氧基硅烷用作 D_{ex} 的情况与氯硅烷有很大不同。表 2 列出不同烷氧基取代数目,甲基和苯基取代基的烷氧基硅烷对聚合行为的影响。可以看出,烷氧基硅烷的加入,可以使聚合物的等规度大为提高,而同时聚合活性下降。但相比之下,含苯基的烷氧基硅烷比含甲基的烷氧基硅烷的活性下降幅度明显小。烷氧基取代数目的影响也在表 2 中得到反映。随着烷氧基数目增加,活性下降而聚合物的等规度变化不大。

表 2 烷氧基硅烷对聚合行为的影响*

烷氧基硅烷	活 性 (gPP/g·Ti·h)		PP 等 规 度 (%)	
	A	B	A	B
$Ph_2Si(MeO)_2$	1920	2062	86.7	84.3
$PhSi(MeO)_3$	1086	1344	90.5	83.8
$Si(MeO)_4$	327	511	87.1	82.1
$Me_2Si(EtO)_2$	867	1299	79.7	65.7
$MeSi(MeO)_3$	504	895	92.3	80.3

* 聚合条件: Al/Ti (摩尔比)=40;60℃;常压;2h. Si/Ti (摩尔比)=5.

对照氯硅烷(表 1)和烷氧基硅烷(表 2)用作外给电子体的作用,表明氯硅烷的活性明显高于烷氧基硅烷,而後者的定向性明显高于前者。由表 1 和表 2 中的 A 聚合条件与 B 聚合条件比较,可以发现, B 条件聚合的活性都比 A 条件高,而聚合物的等规度则相反,即 A 条件高于 B 条件。

(3) 聚合动力学行为

图 1 是 Ph_2SiCl_2 和 $Ph_2Si(MeO)_2$ 存在下丙烯聚合动力学曲线。可以看出,聚合动力学曲线都属于衰减型,但它们之间有明显不同,主要有以下差别:无论外给电子体是氯硅烷还是烷氧基硅烷, A 聚合条件下的初始速率明显低于 B 聚合条件。其原因可能是在 A 条件下硅烷与 $AlEt_3$ 的反应比较充分。从动力学曲线可以说明 A 条件的聚合活性比 B 条件低的主要原因是由于其初始速度低。在氯硅烷情况下,初始速度很快达到最高峰,然后迅速下降,约 1 小时后达到稳定状态。而在烷氧基硅烷情况,初始速度的最高峰则相对低得多。而且到达稳定状态的时间提前半小时左右。稳定状态的活性也比前者稍低。这也就解释了烷氧基硅烷用作外给电子体的活性比氯硅烷明显低的原因。

(4) Si/Ti (摩尔比)对聚合行为的影响

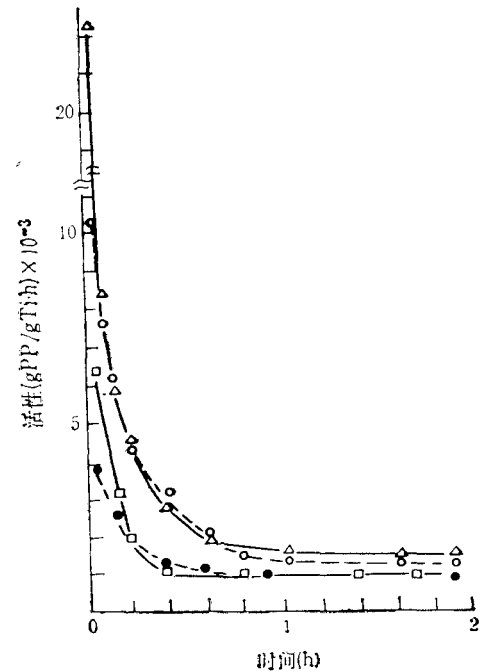


图 1 硅烷存在下丙烯聚合动力学曲线
 Ph_2SiCl_2 : —△—B 聚合条件; —○—A 聚合条件;
 $Ph_2Si(MeO)_2$: —□—B 聚合条件; —●—A 聚合条件。

选择 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{MeO})_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{EtO})_2$ 进行考察不同 Si/Ti 比对聚合行为的影响。聚合体系中的 AlEt_3 用量使 AlEt_3 与烷氧基硅烷按 $\text{Al}/\text{OR} = 1$ 反应后, 余下的游离 AlEt_3 与 Ti 原子的比仍为 40。结果见图 2—3。在聚合初始阶段, 随着烷氧基硅烷的增多, 活性下降很快, 同时聚合物的等规度迅速提高。当烷氧基硅烷超过一定量时 ($\text{Si}/\text{Ti} > 1$), 活性与等规度变化趋势减缓。当 Si/Ti 比再进一步增加到 4 以上, 活性和等规度均保持不再改变。由 Si/Ti 比对聚合物的等规部分与无规部分产物的活性的关系图 (图 2(b) 和图 3(b)), 可以更清楚地看到, 在 Si/Ti 比 < 1 的区间内, 随着烷氧基硅烷量的增加, 无规部分和等规部分的聚合速度都下降, 但无规部分降低的速度大大快于等规部分。

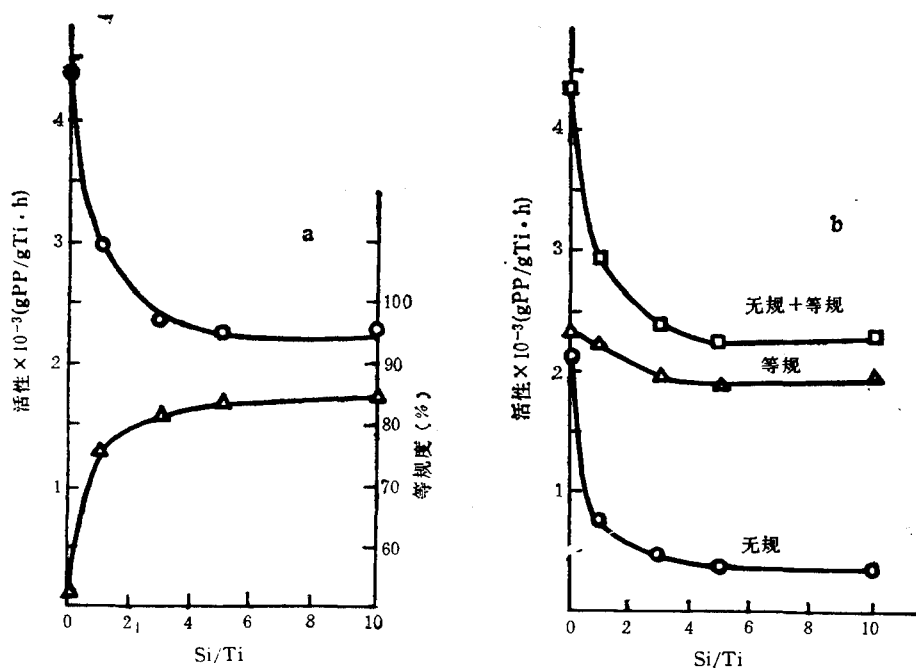


图 2 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{MeO})_2/\text{Ti}$ (摩尔比) 对聚合行为的影响

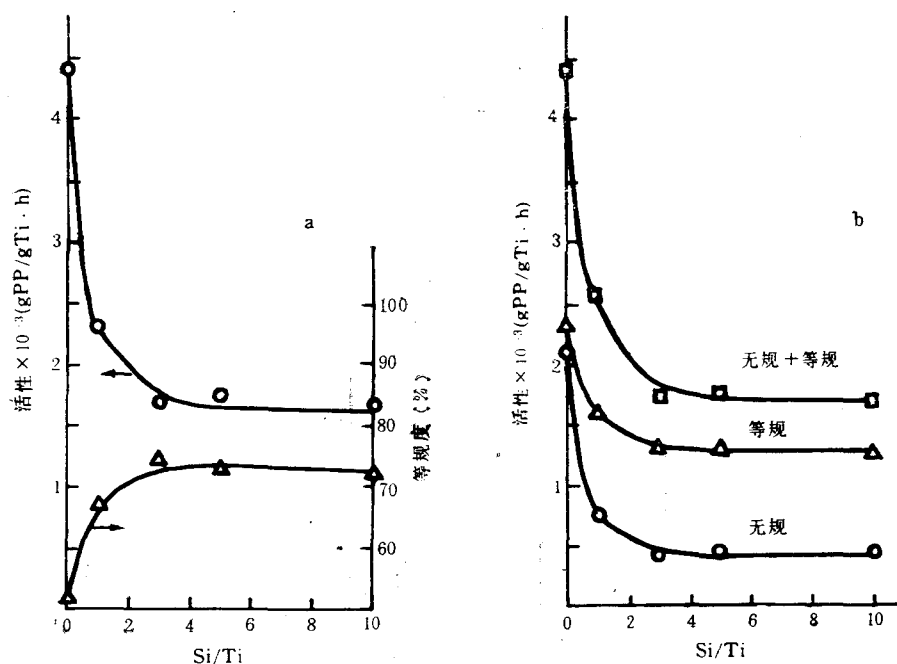
聚合条件: 60°C ; 2 小时; 常压。

这表明作为 D_{ex} 的烷氧基硅烷的作用, 选择性地占据无规活性中心, 也占据等规活性中心, 使其失活。但使无规活性中心中毒失活的选择性大得多, 从而使聚合物的活性下降而等规度提高。在 $\text{Si}/\text{Ti} > 1 < 3$ 的区间内, 等规部分与无规部分活性二者减少的速度基本接近。而 Si/Ti 比到达 4 以后, 又都保持不变。这说明, 使无规活性中心失活只需要少量硅烷即可。再增加硅烷量, 并不能使无规活性中心进一步中毒失活。

2. 给电子体分别用作 D_{in} 和 D_{ex} 的作用

EB、DIBP 和 TMP 是文献上比较常用的三种给电子体, 我们把它们用作 D_{in} 和 D_{ex} 来考察其对 $\text{Mg}-\text{Ti}$ 催化剂体系的作用。实验结果列于表 3。

可以看到芳香族羧酸酯用作 D_{in} 和 D_{ex} 的作用大不相同。用作 D_{ex} 时, 可以改善聚合物的等规度, 但伴随着活性损失很大; 用作 D_{in} 时, EB 可以使活性大为提高而等规度略有上升, DIBP 则使等规度有较大改善而活性仅稍微下降。TMP 无论用作 D_{in}

图3 $(CH_3)_2Si(EtO)_2/Ti$ (摩尔比)对聚合行为的影响聚合条件: $60^\circ C$; 2 小时; 常压。表3 三种给电子体分别用作 D_{in} 和 D_{ex} 的聚合结果*

D_{in}	D_{ex}	活性 ($gPP/g \cdot Ti \cdot h$)	PP 等规度 (%)
O	O	4117	57.3
DIBP	—	3923	71.8
—	DIBP	867	74.2
EB	—	6085	58.8
—	EB	947	88.5
TMP	—	1030	74.1
—	TMP	1990	74.1

* 聚合条件: Al/Ti (摩尔比)=40; D_{ex}/Ti (摩尔比)=5; $60^\circ C$; 常压; 2 小时。

或 D_{ex} , 都使等规度改善而且有比较大的活性损失。上述结果表明 D_{in} 的作用可能有两种效应,一是可以提高等规度,可称为立构有规化效应;另一作用则是提高活性,可称为促活效应。但一种 D_{in} 不兼具这两种效应。TMP 无论用作 D_{in} 或 D_{ex} , 都使聚合物等规度明显改善而有相当大的活性损失,因此仅起到立构有规化效应。

3. D_{in} 和 D_{ex} 的作用及其相互搭配作用

一个有实用价值的 $MgCl_2$ 载体催化剂体系,既含有 D_{in} , 也含有 D_{ex} 才能同时兼具高活性和高定向性能。表 4 列出了几种 D_{in} 和 D_{ex} 相互搭配使用的实验结果。从表中数据可见,上述三种给电子体中的任何一种在一催化剂体系中同时用作 D_{in} 和 D_{ex} , 都使聚合物的等规度分别高于其单独用作 D_{in} 和 D_{ex} 的结果;使其活性都比单独用作 D_{in} 的低。与单独用作 D_{ex} 的活性比较,EB 与 DIBP 的活性较高而 TMP 的活性较

低。

进一步观察发现, EB 和 DIBP 作为 D_{in} 时, 与作为 D_{ex} 的 $Ph_2Si(MeO)_2$ 搭配均获得较好效果。但与其他 D_{ex} 搭配, 有的活性高等规度低, 有的等规度虽高但活性又太差。

值得注意的是 DIBP(D_{in}) 与 TMP(D_{ex}) 搭配, 活性和等规度也较好。但以 TMP 作为 D_{in} 与其他 D_{ex} 搭配效果都不好。另外, 同一对搭配, 如果将 D_{in} 与 D_{ex} 互换, 则达不到与原来搭配的相同效果, 例如表 4 中 DIBP(D_{in}) 与 TMP(D_{ex}), 如将其对换, 其效果就差得多。因此, 一种 D_{in} 辅以适当的 D_{ex} 可以得到很好的效果, 使催化剂体系兼具高的活性和定向性。 D_{in} 应具有适当的促活效应, 而 D_{ex} 具有较好的选择性, 这种恰当的搭配有可能为实际应用提供良好的催化剂体系。

表 4 D_{in} 与 D_{ex} 搭配的结果*

D_{in}	D_{ex}	活性 (gPP/g·Ti·h)	PP 等规度 (%)
EB	EB	1017	94.2
DIBP	DIBP	1194	85.6
TMP	TMP	627	80.8
EB	TMP	454	—
EB	$Ph_2Si(MeO)_2$	3741	90.3
EB	Ph_2SiCl_2	7334	69.4
DIBP	EB	496	88.1
DIBP	TMP	1913	95.6
DIBP	$Ph_2Si(MeO)_2$	2236	96.7
DIBP	Ph_2SiCl_2	2951	72.7
TMP	DIBP	202	87.8
TMP	EB	508	89.9
TMP	$Ph_2Si(MeO)_2$	495	86.5
TMP	Ph_2SiCl_2	659	74.5

* 聚合条件: Al/Ti (摩尔比)=40; D_{ex}/Ti (摩尔比)=5; 60°C; 常压, 2 小时。

参 考 文 献

- [1] Boor, Jr. J., *J. Polym. Sci.*, 1965, A. 3, 995.
- [2] Kashiwa, N., "Transition Metal Catalyzed Polymerization Alkenes and Dienes, Part A", ed. by R. Quirk, Harwood Academic Publ., 1983, p. 379.
- [3] Langer, A. W., Burkhardt, T. J., Steger, J. J., "Transition Metal Catalyzed Polymerization: Alkenes and Dienes, Part A", ed. by Quirk, R. Harwood Academic Publ., 1983, p. 421.
- [4] 肖士镜、蔡世锦、刘焕勤、张书清、周珞蓉, 催化学报, 1980, 1[4], p. 291.
- [5] Kioka, M., Kashiwa, N., *JP Appl.*, 1981 81/181019 (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
- [6] Kashiwa, N., Klok, M., and Ushida, Y., *EP*, 1982 0086644 (Mitsui Petrochemical Industries Ltd.).
- [7] Tang, S., *Catalytic Polymerization of Olefins, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 25, ed. by Keii, T. Soga, K., Elsevier, Tokyo 1986, p. 165.

EFFECTS OF ELECTRON DONORS ON MgCl_2 SUPPORTED CATALYSTS SYSTEM FOR POLYMERIZATION OF PROPYLENE

ZHANG Minghui and XIAO Shijing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

The effects of different electron donors such as ethyl benzoate(EB) diisobutyl phthalate (DIBP), 2,2,6,6-tetramethyl piperidine(TMP) and various silanes as internal donor (D_{in}) and external donor(D_{ex}) respectively were investigated. The possible synergistic effect of D_{in} and D_{ex} was discussed. It was found that EB, DIBP, TMP and alkoxysilanes used as D_{ex} could evidently improve the stereospecificity accompanied with a decrease of the activity, while the effects of EB, DIBP and TEM used as D_{in} are quite different from each other. The effects of increasing the stereospecificity is due to deactivation of different selectivity for both atactic and isotactic active centers and the deactivation of atactic active centers is much greater than that of isotactic active centers.

Cooperation of appropriate D_{in} and D_{ex} would give good catalytic performance with high activity and high stereospecificity.

Key words Electron donor, Propylene polymerization, MgCl_2 supported catalyst