

· 研究简报 ·

丁氧基氯化钛载体型催化体系用于乙烯/ 丁烯-1 共聚合的研究*

谢光华 陆兆斌

(中国科学院化学研究所, 北京)

关键词 乙烯、丁烯-1、共聚合、正丁氧基氯化钛、齐格勒-纳塔催化剂

近十几年来有关载体型高效齐格勒-纳塔催化体系用于乙烯共聚合反应有了不少报道, 其中尤以氯化镁为载体的体系居多^[1,2]。本文系统地研究了以氯化镁为载体的一系列正丁氧基氯化钛催化体系, 在催化乙烯与丁烯-1 共聚合反应的动力学行为, 以及催化剂中丁氧基数目对催化反应和聚合物性能影响的一些规律性。

所有丁氧基氯化钛化合物及载体催化剂均按文献方法合成^[4]。共聚反应单体是在贮气缸内预先配制一定摩尔比的乙烯和丁烯-1 混合气, 三乙基铝为助催化剂, 聚合温度 50℃, 庚烷为溶剂。聚合反应开始后, 通过压力变送器记录下不同时间混合气缸内压力的变化。待反应达预定时间后, 加乙醇终止反应。共聚物组成及其物理化学性质的表征均按文献[3]提供的方法进行。

1. 关于催化剂的结构、组成与活性的关系

实验表明 $\text{Ti}(\text{OBu})_n\text{Cl}_{4-n}/\text{MgCl}_2\text{-EB}$ ($n = 1-4$, 分别以 RE-1、RE-2、RE-3 和 RE-4 表示; EB 为苯甲酸乙酯) 载体型催化体系, 在催化乙烯和丁烯-1 共聚合反应时的动力学曲线均属衰减型(见图 1), 其催化活性顺序为:

$$\text{RE-1} > \text{RE-2} > \text{RE-3} > \text{RE-4}$$

化学分析数据列于表 1, 催化剂中 Ti 的含量随丁氧基数目的增多而减小。

表 1 催化剂中钛的含量

催化剂	RE-1	RE-2	RE-3	RE-4
Ti(wt%)	2.21	1.92	0.98	0.61

有趣的是, 催化剂活性大小的顺序与催化剂中钛含量的顺序完全相同。这意味着催化剂中钛化合物含—OR 基团越多, 氯化镁与钛化合物的结合越不稳定; 表现出催化剂中钛含量就越低, 催化活性也越差。因此, 我们认为以氯化镁为载体的丁氧基氯化钛催化体系中, 钛化合物与载体之间主要是通过氯桥牢固地结合在一起; 只有在由于丁氧基团数目增多而导致缺氯的情况下, 才能以较不稳定的氧桥方式相联结。其结构示意图于图 2。

2. 原料气中丁烯-1 浓度对共聚合反应活性的影响

* 1990 年 2 月 2 日收到。

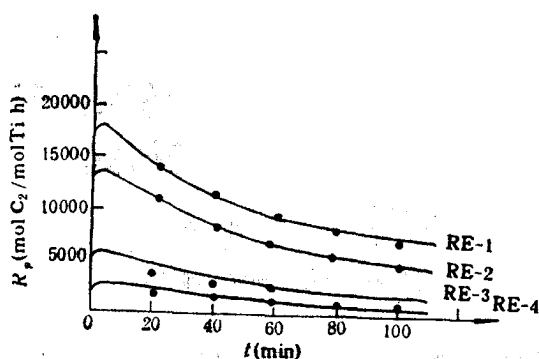


图1 乙烯/丁烯-1 共聚合动力学曲线
乙烯:丁烯-1=17:3(摩尔比)

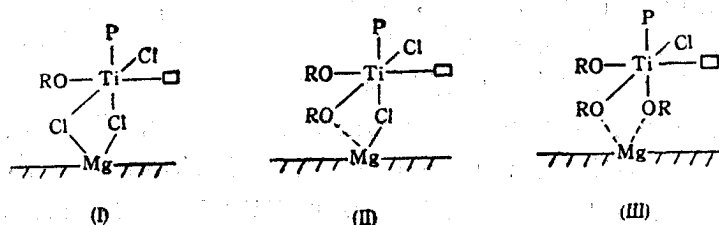


图2 活性中心结构示意图

如图3所示,随共聚单体丁烯-1浓度增大,共聚催化活性均出现峰值,而且几乎所有共聚反应活性均大于其乙烯均聚反应时的活性,在丁烯-1浓度较低时,共聚效率提高得更多。从图3还可看出催化剂中烷氧基团数目越少,则共聚活性越高。

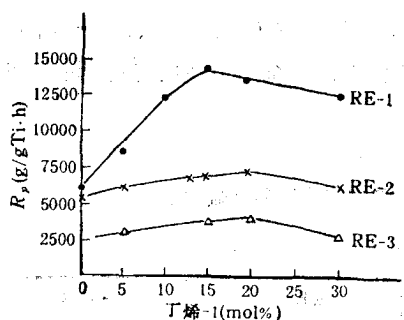


图3 丁烯-1浓度对催化活性的影响

气中的含量大于4%时,共聚物的密度就小于0.9320。共聚物分子量随丁烯-1进入量的增加而不断下降,这是由于向共聚单体链转移的结果。

3. 共聚物的表征

随着原料气中丁烯-1浓度增大,共聚物链中丁烯进入量增大;少量共聚单体丁烯-1的加入使共聚物的密度、熔点和结晶度显著降低,结果列于表2。丁烯-1浓度增大,RE-1催化剂的共聚物密度下降幅度最大,当丁烯-1在原料

^{13}C NMR谱研究共聚物的链段分布^[3],结果于表3,从这些结果可得知共聚物体系的某些物理性质。表3中倒数第二行N为每100个结构单元的链节数,倒数第三、四行中的 n_E 和 n_B 分别为乙烯单元和丁烯单元的平均链段长度。从表3可见在所用的三种催化剂得到的共聚物的N和100[B]数值都几乎相等,这意味着丁烯链段的平均长度100[B]/N约为1,即丁烯-1在共聚物中主要是以单一单元形式分布,也就是良好的无规共聚分布。

表 2 共聚物的物理化学性质

丁烯-1 单体浓度 (mole %)	共聚物中丁烯含量 (mole %)	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	结晶度 (%)	$\bar{M}_w$ ($\times 10^{-3}$)
RE-1					
0	---	0.9494	139.3	67.5	---
4.0	1.21	0.9320	131.8	58.8	7.45
6.0	1.73	0.9295	128.6	53.1	6.20
10.0	2.90	0.9273	124.5	45.3	4.45
15.0	4.80	---	122.8	36.0	3.28
RE-2					
0	---	0.9535	140.0	67.1	---
4.0	---	0.9471	134.2	---	8.26
6.0	1.27	0.9409	132.4	56.2	7.86
10.0	2.27	0.9311	130.2	51.6	5.76
15.0	3.21	0.9309	124.4	39.4	4.99
RE-3					
0	---	0.9609	140.4	72.8	---
4.0	---	0.9538	135.1	65.3	11.76
10.0	1.45	0.9564	130.1	62.2	8.20
15.0	2.31	0.9510	126.7	47.8	5.86

表 3 乙烯/丁烯-1 共聚物的链段分布

催化剂	[EEE]	[BEE]	[EBE]	[EBB]	[BEB]	[BBB]	n_E	n_B	N	100[B]
RE-1	0.888	0.052	0.036	0.010	0.011	0.003	23.2	1.2	4.1	4.8
RE-2	0.930	0.043	0.017	0.006	0.004	0	48.7	1.2	2.0	2.3
RE-3	0.918	0.020	0.010	0.051	0	0	26.6	1.2	3.6	4.4

参 考 文 献

- [1] Nowlin, T. E., Kissin, Y. V. and Wugner, K. P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1988**, 26, 755.
- [2] Böhm, L. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1984**, 29, 279.
- [3] Kissin, Y. Y., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 3027.
- [4] 贺大为, 张翠菊, 谢光华, 催化学报, **1981** No. 3, 224.
- [5] Hsieh, E. T. and Randall, J. C., *Macromolecules*, **1982**, 15, 353.

STUDY ON THE SUPPORTED CATALYST OF *n*-BUTOXYL TITANIUM CHLORIDE FOR COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND BUTENE-1

XIE Guanghua and LU Zhaobin

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

ABSTRACT

A study of ethylene copolymerization with butene-1 using the MgCl_2 supported catalysts of alkoxyl titanium chloride has been proposed. The main interest of the study was related to the effects of number of butoxyl group on the catalytic behavior and the incorporation of comonomer to the main chain of the polymer. Results show that catalytic activity as well as titanium content in the catalysts decreased when the number of butoxyl group in the catalysts increased. Therefore, it could be considered that butoxyl titanium chloride fixed on the surface of MgCl_2 mainly through chloride bridge, only in defect of chloride they combined through unstable oxygen bridge. The influence of butene-1 concentration on the comonomer incorporation and the various properties of the copolymer obtained were also observed. The comonomer sequence distributions were measured by ^{13}C -NMR. It could be concluded that the butene-1 units in copolymer occur principally as isolated branches.

Key words Ethylene, Butene-1, Copolymerization, *n*-Butoxyl titanium chloride, Ziegler-Natta catalyst