

· 研究简报 ·

## 用乙酰氯淬灭法测定 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心数\*

范志强 封麟先 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

**关键词** Ziegler-Natta 催化剂、活性中心数、乙酰氯

在测定 Ziegler-Natta 催化剂活性中心数的主要方法中, 动力学-分子量法不能测定聚合中任意时刻的活性中心数, 氘醇淬灭法、阻聚法及  $^{14}\text{CO}$  标记法等的可靠性尚未得到充分肯定<sup>[1,2]</sup>, 因而有必要寻找兼具可靠、方便及适用面广等特点的新测定方法。本文报道用乙酰氯作为一种新的淬灭剂测定  $\text{TiCl}_3$ -烷基铝催化 1-辛烯聚合体系活性中心数的初步结果。

### 1. 实验

主催化剂为络合 II 型  $\text{TiCl}_3$  (北京化工研究院制), 助催化剂为  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 。单体辛烯-1, 溶剂正庚烷、正己烷经严格纯化、除水。乙酰氯蒸馏后密封待用。聚合在 100 ml 三颈瓶或 200 ml 管式反应釜中进行, 按溶剂、单体、烷基铝、 $\text{TiCl}_3$  的顺序加料, 纯氮保护下反应。淬灭反应是将乙酰氯加入聚合瓶, 或用针筒抽出聚合液加入含乙酰氯的锥形瓶中搅拌, 一定时间后用乙醇分解催化剂并沉析出聚辛烯。

催化剂与乙酰氯己烷溶液反应后产物(经乙醇终止、水洗, 取油层)用岛津 GC-7A 气相色谱仪分析, 用外加标样法定性, 由标样作得工作曲线用于定量。

淬灭后的聚辛烯中羰基量用下法测定: 聚合物溶于 THF, 于  $40^\circ\text{C}$  下与 2,4-二硝基苯肼反应 10 小时使其中羰基定量转变为黄色的苯腙。纯化后的淡黄色聚辛烯配成庚烷溶液, 在岛津 UV-240 紫外光谱仪上测定一阶微分吸收(用微分光谱可消除高分子链光散射造成的背景吸收), 测得羰基含量(以丁酮的 2,4-二硝基苯腙为标样; 文献 [3] 表明

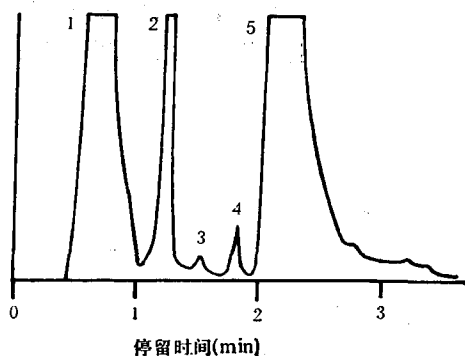


图1  $\text{TiCl}_3$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  与乙酰氯反应产物的气相色谱  
 $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Ti} = 1; 30^\circ\text{C}; 4$  分钟。峰的归属: (1) 正己烷; (2) 乙醇(终止反应时加入); (3) 正丁醚(催化剂成分); (4) 4-甲基戊酮-2; (5) 水。

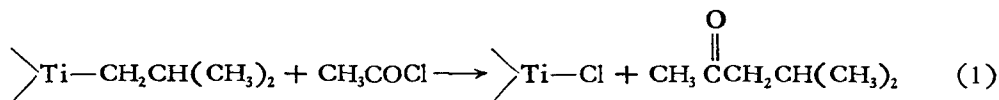
\* 1990年10月18日收到; 国家自然科学基金资助项目。

各种酮的脞有十分接近的吸光系数)。

聚辛烯的数均分子量用 Waters208 GPC 仪测定,实验条件及校正方法见文献[4]。

## 2. 乙酰氯与催化剂的反应

为研究乙酰氯与活性中心间可能发生的反应,将催化剂二组分  $\text{TiCl}_3$  与  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  反应 40 分钟后滤出的固体部分(用己烷洗去  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ; 滤液无聚合活性)与乙酰氯反应,产物的气相色谱图(图 1)表明,主要产物为 4-甲基戊酮-2(其他非反应物的峰均很小,面积不到酮的 1/10)。我们推测发生了如下反应:



其中 Ti-异丁基键是  $\text{TiCl}_3$  表面少量 Ti 被  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  烷基化的产物,是潜在的活性中心。如与 Ti 相连的不是异丁基而是聚合增长链,则按(1)式将在每条活性链端接上一个乙酰基。也即乙酰氯起淬灭剂作用,淬灭结果在活性链端引入了特征基团,可利用其测定活性中心数。

考虑到烷基铝的  $\text{Al-R}$  也可能与酰氯发生类似(1)式的反应<sup>[5]</sup>,我们又分析了  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  稀溶液与乙酰氯的反应(酰氯大大过量),发现反应相对慢得多,反应 12 分钟仅有约 2% 的  $\text{Al}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  发生反应(条件:  $[\text{Al}] = 60\text{mM}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}/\text{Al}=4$ ,  $30^\circ\text{C}$ ),主要产物也是 4-甲基戊酮-2。上述  $\text{TiCl}_3$ - $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  催化剂固体部分经原子吸收法测定其  $\text{Al}/\text{Ti} = 0.047$  (这部分 Al 来自  $\text{TiCl}_3$  本身及二组分反应后吸附在固体上的  $\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$  等)。如将这部分铝看成  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ ,则按上述  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -乙酰氯反应速率计算,在图 1 条件下产生的 4-甲基戊酮-2 至多只占 Ti 的 0.14%(mol),而实际产生的酮占 Ti 的 0.54%(mol)。因此图 1 中的酮大部分不是  $\text{AlR}_3$ -乙酰氯反应的产物,只能是 Ti-R 与酰氯反应生成。这说明淬灭反应时间较短时  $\text{AlR}_3$  不会造成很大干扰。如将乙酰氯加入聚合体系,预计向助催化剂链转移生成的 Al-聚合物键不会与酰氯发生快速反应,从而有可能实现酰氯与 Ti-聚合物键(活性中心)的选择性反应。

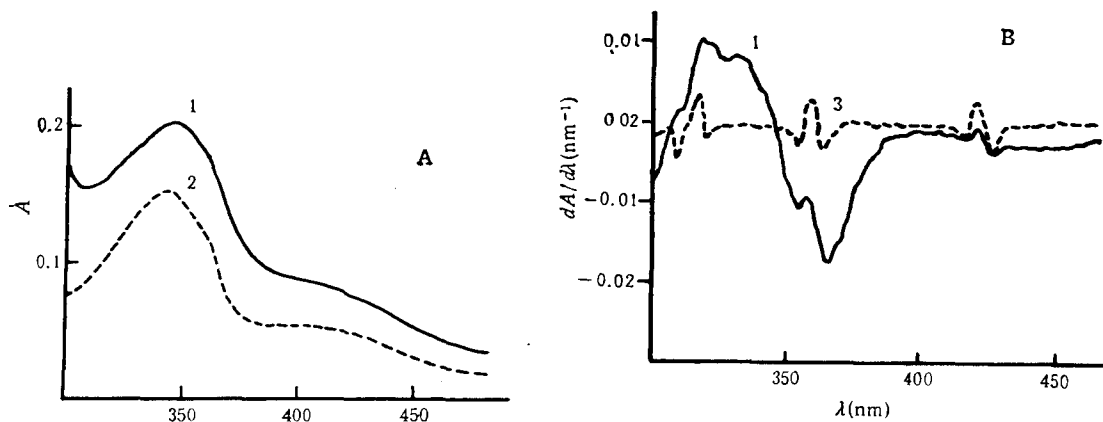
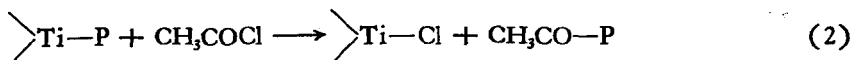


图 2 淬灭后聚辛烯的紫外光谱

A. 吸收谱; B. 一阶导数谱; (1) 淬灭后聚辛烯 ( $\text{TiCl}_3$ - $\text{AlEt}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$  聚合); (2) 丁酮-2,4-二硝基苯脞; (3) 未经淬灭的聚辛烯。(正庚烷为溶剂及参比, 1cm 石英池)。

### 3. 乙酰氯对聚合的终止作用

向聚合体系按乙酰氯/ $\text{AlR}_3$  (mol 比) 4—5 加入酰氯后, 聚合立即终止, 且反应 2 小时后有颗粒沉淀在聚合瓶底, 表明金属 Ti 上的增长链已脱落下来。如前所述, 反应的结果可能是乙酰基接到活性链端, 故对聚合物羰基含量进行了分析。图 2 为苯肼处理的样品溶液的紫外光谱, 与丁酮的衍生物的光谱基本一致, 表明淬灭反应确使链上接上了羰基。定量测定表明, 加入淬灭剂后数分钟内聚合物即含少量羰基 (见图 3), 此后延长反应时间则羰基量基本不变。反应 5—15 分钟时的羰基量与  $\text{TiCl}_3$  量之比为  $1 \times 10^{-3} - 3 \times 10^{-3} \text{ mol 羰基/mol TiCl}_3$ , 与这类催化剂的活性中心数处于同一数量级<sup>[6]</sup>。因而这些羰基可能是聚合活性中心与乙酰氯按下式反应引入的:



据图 3 判断, 此反应可能在数分钟内即已完成。

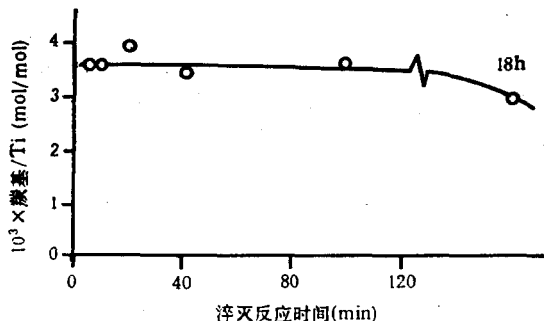


图 3 聚辛烯中羰基量随淬灭时间的变化

[辛烯]<sub>0</sub> = 1M; [TiCl<sub>3</sub>] = 10mM; [AlEt<sub>3</sub>] = 40mM;  
30°C; CH<sub>3</sub>COCl/Al = 4 (聚合 10 分钟后加入)。

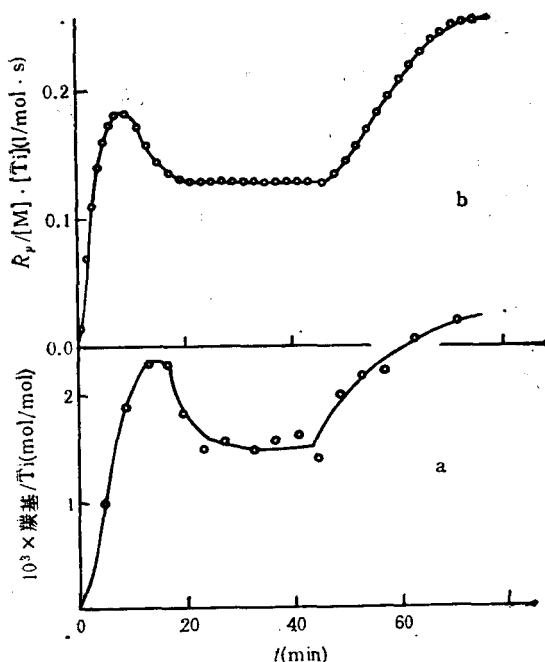


图 4 羰基/Ti 值 (A) 及聚合速率 (B) 随聚合时间的变化  
催化剂同图 3; [辛烯]<sub>0</sub> = 1M; [Ti] = 2.2mM; [Al] = 20  
mM; 30°C; CH<sub>3</sub>COCl/Al = 5 (22°C 淬灭 7min)。

### 4. 活性中心数的测定

在辛烯聚合中抽取反应液与乙酰氯反应 10 分钟再用乙醇终止, 测得聚合物中羰基含量及聚合速率的变化如图 4。可见二者变化趋势一致。根据动力学方程<sup>[6,7]</sup>:

$$\begin{aligned} R_p &= k_p [C^*] [M] \\ &= k_p \cdot C_p [Ti] [M] \left( C_p = \frac{[C^*]}{[Ti]} \right) \end{aligned} \quad (3)$$

如  $k_p$  为常数则  $R_p$  与  $C_p$  成正比, 在聚合中二者应平行地变化。因此图 4 进一步表明这样测得的 (羰基/Ti) 值与  $C_p$  一致。另一方面, 活性中心向  $\text{AlR}_3$  链转移形成的  $\text{Al-P}$  的浓度在聚合中是不断升高的<sup>[6]</sup> (是积累过程)。假如聚合物中的羰基是由  $\text{Al-P}$  与乙酰氯反应引入, 则 (羰基/Ti) 值也应不断升高, 不可能有图 4 中的平

台区。由此可见, Al-P 与乙酰氯的反应可以忽略。也即乙酰氯是选择性地只与 Ti-P 反应。

与与上述结果对照, 另用动力学-分子量法测定了图 4 聚合体系的平均活性中心数。

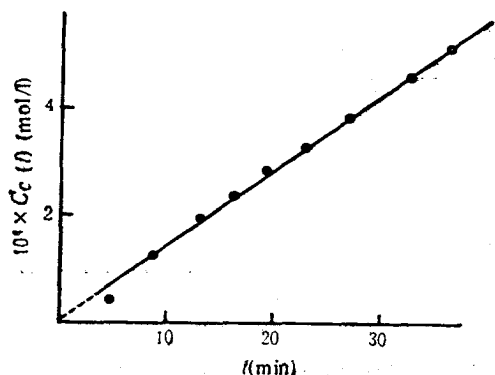


图 5 聚合物链数随时间的变化

利用产量和数均分子量数据得到聚合物链数  $C_c(t)$  (mol 链/l)<sup>[8]</sup>, 将稳态 (20—45 min) 的  $C_c(t)-t$  数据作线性外推(图 5), 由截距得稳态时平均活性中心数<sup>[9]</sup>为  $\bar{C}_p = 2.2 \times 10^{-3}$  (mol/mol Ti), 与乙酰氯淬灭法的结果 ( $1.5 \times 10^{-3}$  (mol/mol Ti)) 相当接近。这进一步证明乙酰氯淬灭 10 分钟左右时反应(2)已完成, 此时聚合物中羰基数即是活性中心数。

以上结果初步表明用乙酰氯作淬灭剂可直接测定 Ziegler-Natta 催化剂的活性中心数。这为研究活性中心数在聚合中的连续变化提供了良好手段。尚需对乙酰氯与活性中心反应的机理及可能存在的副反应作深入研究, 以便使这一方法更趋完善, 能应用于更多的配位聚合体系。

致谢 本工作得到本校测试中心吕建德、徐秀珠、吴清洲同志的帮助, 谨此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] Mejzlik, J., Lesna, M. and Kratochvila, *Adv. Polymer Sci.*, **1986**, 81, 83.
- [2] Tritto, I., Sacchi, M. C. and Locatelli, P., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1983**, 4, 623.
- [3] 杭州大学分析教研室编, “分析化学手册, 第三分册”, 化学工业出版社, **1983**, 555.
- [4] 封麟先、范志强、徐秀珠、卜一民、杨士林, *高分子学报* **1989**, 3, 349.
- [5] 袁履冰、何仁, “有机铝化合物”, 人民教育出版社, **1979**, 92.
- [6] Zakharov, V.A., Bukatov, G. D. and Yermakov, Y. I., *Adv. Polymer Sci.*, **1983**, 51, 61.
- [7] 杨士林、范志强、封麟先, *高等学校化学学报*, **1986**, 7(5), 475.
- [8] Franz, H., Meyer, H. and Reichert, K.-H., *Polymer*, **1981**, 22, 226.
- [9] Doi, Y., Morinaga, A. and Keii, T., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1980**, 1(4), 193.

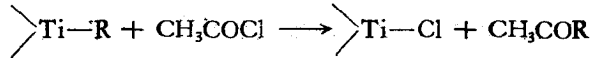
## DETERMINATION OF THE NUMBER OF ACTIVE CENTERS ON ZIEGLER-NATTA CATALYSTS BY QUENCHING WITH ACETYL CHLORIDE

FAN Zhiqiang, FENG Linxian and YANG Shilin

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

### ABSTRACT

The reactions of Solvay  $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$  ( $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5, \text{i-C}_4\text{H}_9$ ) catalysts with acetyl chloride were studied. The main reaction, which is much faster than the reactions between  $\text{AlR}_3$  and  $\text{CH}_3\text{COCl}$ , is as follows:



It is found that when  $\text{CH}_3\text{COCl}$  was introduced into 1-octene polymerization systems catalyzed by  $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$  for 5-15min, it reacted selectively and completely with the active centers to produce acetyl-ended polymer chains. With  $\text{CH}_3\text{COCl}$  as a quenching agent, the number of active centers in these polymerization systems were determined by measuring the content of carbonyl in the polymer, and the results consist with those obtained by kinetics-molecular-weight method.

**Key words** Ziegler-Natta catalyst, number of active center, acetyl chloride