

TiCl₄/MgCl₂ 催化丙烯/1-辛烯共聚合研究*

朱勤勤 徐志康 王一青 杨士林

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

摘 要

本文用 TiCl₄/MgCl₂-Al(i-Bu)₃ 催化剂进行丙烯/1-辛烯共聚合, 研究发现引入少量共聚单体 1-辛烯时, 能提高丙烯的聚合活性。30℃时, 测得共聚合竞聚率为 $r_{\text{丙}} = 5.63$, $r_{\text{辛}} = 0.32$ 。共聚物的结晶度和己烷不溶物含量随其 1-辛烯含量的增加而迅速下降。X 射线衍射及 ¹³C-NMR 测定结果表明, 共聚物的己烷可溶部分为非结晶的无规共聚物, 己烷不溶部分是具有镶嵌着单个 1-辛烯单体单元的长嵌段聚丙烯链结构的结晶性共聚物。

关键词 钛镁催化剂、 α -烯烃、共聚合、序列分布

乙烯和长链 α -烯烃共聚制备线型低密度聚乙烯 (LLDPE) 已进入工业化阶段, 但丙烯与 α -烯烃共聚合的研究却极少有报道^[1]。近年来, 开发丙烯系列共聚物已引起人们注意, 根据专利报道, 丙烯与长链 α -烯烃的共聚物可制作性能优良的聚丙烯薄膜^[2]、热塑性弹性体^[3]、热熔胶^[4]及气体选择性分离材料^[5]等。因此有必要深入研究丙烯与长链 α -烯烃的共聚合规律及共聚物结构和性能。本文用高效 TiCl₄/MgCl₂-Al(i-Bu)₃ 催化体系进行丙烯/1-辛烯共聚合, 用 IR 和 ¹³C-NMR 测定了共聚物组成和序列分布, 讨论了共聚物组成与结晶度及溶解性的关系。

实 验 部 分

1. 原料和共聚合

己烷为化学纯试剂, 作聚合溶剂使用前经 4 Å 分子筛脱水及高纯氮鼓泡除氧处理。丙烯为聚合级产品, 用 5 Å 分子筛、活性氧化铝和烷基铝溶液净化。1-辛烯为进口试剂, 经金属钠回流、蒸馏后使用, 用球磨法制备 TiCl₄/MgCl₂ 催化剂, 其 Ti 含量为 2.96%, 使用前用 Al(i-Bu)₃ 活化。

共聚合反应在严格除水除氧条件下进行。向—250 ml 反应瓶中通入丙烯气体, 加入计量己烷 Al(i-Bu)₃、1-辛烯和 TiCl₄/MgCl₂ 进行共聚合反应, 1 小时后用含 1% HCl 的乙醇终止反应并沉析聚合物, 经洗涤、真空干燥后称重。

2. 共聚物的表征

用 5 Dx-FTIR 测定已知配比的无规聚丙烯和聚 1-辛烯的混合物在波数为 1150 及

* 1990 年 1 月 19 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

720 cm^{-1} 两特征吸收峰的吸光度 (A), 以 A_{720}/A_{1150} 与样品中丙烯及 1-辛烯含量之比作图, 得到以下方程:

$$A_{720}/A_{1150} = 3.44 C_{\text{丙烯}} (\text{mol}\%) / C_{\text{1-辛烯}} (\text{mol}\%)$$

共聚物中 1-辛烯含量按上式计算。

特性粘度在 135°C 用乌氏粘度计测定, 溶剂为十氢萘 (内含 0.1% 抗氧剂)。

聚合物试样的结晶度在 $D_{\text{max-rA}}$ X-射线衍射仪上测定。

共聚物的 ^{13}C -NMR 谱在 JEOL-FX 90Q 核磁共振仪上测定, 以氘代邻二氯苯为溶剂, 测试温度 120°C 。

结 果 与 讨 论

① 共聚反应活性和竞聚率

表 1 所列 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化丙烯和 1-辛烯共聚合结果。由表可见, 总的聚合活性和 1-辛烯的聚合活性随 1-辛烯单体浓度增加而增加。与相同条件下丙烯均聚时的活性相比较, 可以发现, 引入少量共聚单体能提高丙烯的聚合活性。相同的结果还可以从丙烯聚合活性随时间变化曲线 (见图 1) 得到。达到一定聚合时间后, 与少量 1-辛烯 (0.13 mol/l) 共聚反应时丙烯的聚合活性明显高于均聚时的活性。由表 1 还可以发现, 当 1-辛烯浓度较高时, 丙烯的聚合活性却有所降低。

表 1 丙烯/1-辛烯共聚合*

辛烯-1 浓度 (mol/l)	聚合活性 ($\text{Kg 聚合物/gTi} \cdot \text{h}$)			共聚物中 1-辛烯 含量 (mol%)	$[\eta]$ (dL/g)
	总	丙烯	1-辛烯		
0	5.25	5.25	0	0	1.67
0.25	8.98	7.46	1.52	7.12	1.73
0.64	9.30	6.01	3.29	17.05	1.94
0.96	9.89	5.30	4.59	24.48	2.04
1.27	10.10	4.51	5.59	31.69	2.31
1.91	14.00	4.87	9.13	41.26	2.52

* 聚合条件: $[\text{Ti}] \approx 6.8 \times 10^{-2} (\text{mmol/l})$, $\text{Al/Ti} = 200$, 30°C , 常压; 1 小时。

对于上述实验结果, 可以作出如下解释。由于增长反应是在催化剂颗粒表面进行的, 生成的高结晶性聚丙烯容易使增长活性中心被包埋, 链增长反应就不易进行。在共聚反应中, 1-辛烯参与链增长反应的结果是在大分子链上引入大的侧基, 生成的聚合物具有较为疏松的颗粒结构甚至在反应介质中呈溶解状态, 活性中心不易被包埋, 有利于单体扩散到活性中心附近参与链增长, 从而使丙烯聚合活性提高。当 1-辛烯浓度较高时, 其侧基的立体位阻将起主要作用, 导致丙烯聚合活性下降。

采用 Fineman-Ross 法处理实验结果, 得到 30°C 时 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化丙烯/1-辛烯共聚合反应竞聚率为 $r_{\text{丙}} = 5.63$, $r_{\text{辛}} = 0.32$ 。

② 共聚物组成对溶解性和结晶度的影响

共聚物经沸腾己烷抽提, 可分成可溶和不溶两部分。实验结果表明, 丙烯/1-辛烯共聚物的己烷不溶物含量和结晶度随共聚物中 1-辛烯含量的提高而迅速下降 (如图 2 所

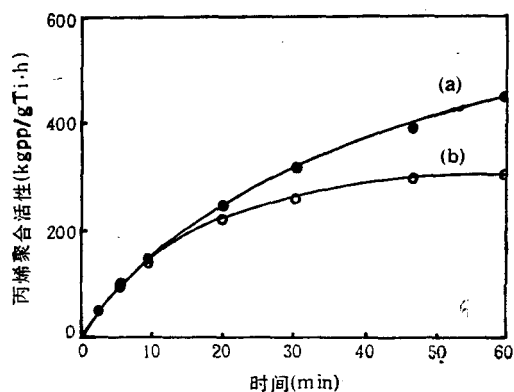


图1 丙烯聚合活性随时间的变化曲线

(a) 1-辛烯浓度为 0.13(mol/l); (b) 丙烯均聚, $[Ti] = 0.225 \text{ mmol/l}$; 丙烯压力 $= 1.07 \times 10^5 \text{ Pa}$, 其余同表 1

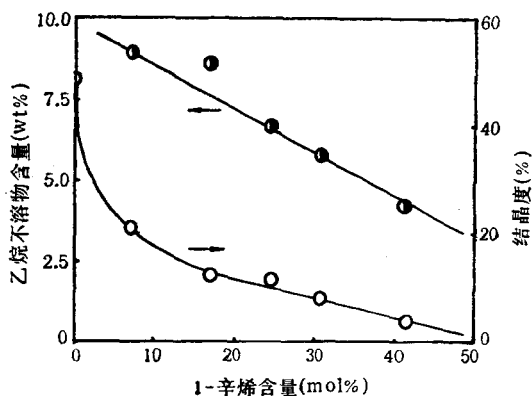
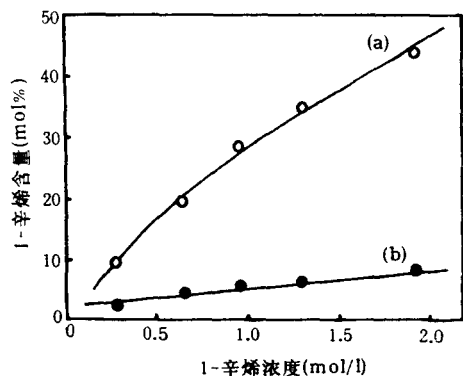
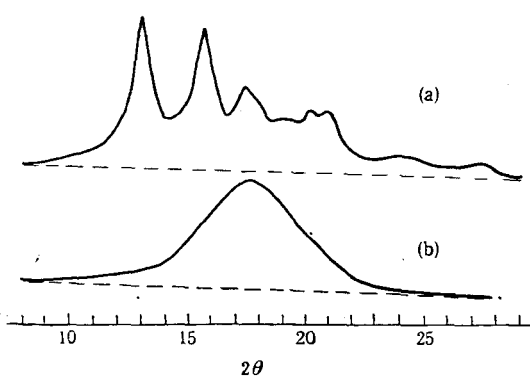


图2 己烷不溶物含量和结晶度随 1-辛烯含量的变化

示), 当共聚物中 1-辛烯摩尔百分数为 41% 左右时, 其己烷不溶物含量及结晶度接近于零。

红外测定结果表明, 随共聚时 1-辛烯单体浓度的增加, 所得共聚物的己烷可溶部分中 1-辛烯含量迅速增大, 而己烷不溶部分中 1-辛烯含量变化不大(如图 3 所示)。这可能是由于存在多种活性中心, 它们对 1-辛烯聚合的催化活性不同所致。

图3 共聚物组成与单体浓度的关系
(a) 己烷可溶物; (b) 己烷不溶物。图4 共聚物的 X-射线衍射图
(a) 己烷不溶物; (b) 己烷可溶物。

如图 4 所示, 己烷可溶物的 X-衍射图呈一漫射峰, 表明是一种非晶的无规弹性体; 而己烷不溶物的 X-衍射图在布拉格角 2θ 为 13° 、 16° 、 17° 等附近出现衍射峰, 这和聚丙烯的 X-衍射图一致。

③ 丙烯/1-辛烯共聚物的链结构

用 ^{13}C -NMR 可进一步确定共聚物的链结构。图 5 a 和 5 b 所示分别为共聚物的己烷不溶物和可溶物的 ^{13}C -NMR 谱。根据 Cheng^[6] 的归属及计算方法, 可算得共聚物的序列分布, 结果如表 2 所示。从不溶物的序列分布来看, 两元组 PP 序列占 93.9 mol%, 丙烯平均序列长度达 31.55, 故可形成链段结晶。有少量 PO 序列 (6.1 mol%), 但无

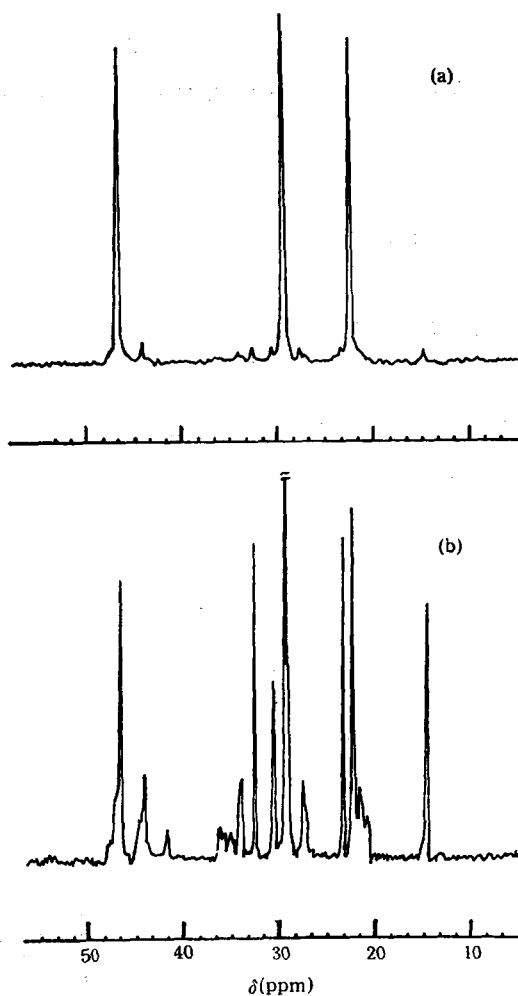


图5 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱
(a) 己烷不溶物; (b) 己烷可溶物。

表2 丙烯/1-辛烯共聚物的序列分布

样 品*	1-辛烯含量 (mol%)	序列分布 (mol%)**									平均序列长度	
		PP	PO	OO	PPP	PPO	OPO	POP	POO	OOO	$\bar{n}_p$	$\bar{n}_o$
己烷可溶物	15.7	72.5	23.6	3.9	60.1	14.3	9.9	10.0	4.6	1.1	17.1	1.3
己烷不溶物	3.1	93.9	6.1	0	93.0	3.0	0.9	3.1	0	0	31.6	1.0

*: 原样中1-辛烯含量为14.1 mol%, **: P: 丙烯; O: 1-辛烯

OO 序列,说明己烷不溶物具有镶嵌着单个1-辛烯单体单元的长嵌段聚丙烯链结构。可溶物的序列分布,既有 PP、OO 序列,又有较高比例的 PO 序列,丙烯的平均序列长度仅为 7.14,大分子链难以形成结晶。这与前述的 X-衍射结果是相符的。

参 考 文 献

- [1] Pilot A., Pham Q. T., Decroix J. Y., and Guillot J., *J. Macromol. Sci., -Chem.*, 1975, A9, 517.
- [2] *Can.* 1981, 1,098,638.
- [3] *Jpn. JP* 1978, 78,104,686.
- [4] *U. S. US* 1981, 4,288, 358.
- [5] *Jpn. JP* 1981, 81,40,416.
- [6] Cheng H. N., *Polymer Commun.*, 1984, 25, 99.

(附): 有关文献报道:

- [1] 孙立新、林尚安, 高分子学报, 1990, 2, 199.
- [2] 莫志深、王立筱、张宏放、韩平、黄葆同, 高分子学报, 1988, 441.
- [3] Cansell F., and Siove A., *J. Polym. Chem. Ed.*, 1987, 25, 675.
- [4] Tait P. J. T., Downs G. W., and Akinbami A. A., in "Transition Met. Catal. Polymn". (Proc. Int. Symp.), 2nd, 1986, Edited by Quick R. P., 1988, 834.
- [5] Echevskaia L. G., Zakharov V. A., and Bukalov G. D., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1987, 34, 99.

COPOLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH 1-OCTENE OVER $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ CATALYST

ZHU Qinqin, XU Zhikang, WANG Yiqing and YANG Shilin

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

ABSTRACT

The copolymerization of propylene with 1-octene over $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ system has been studied. It was found that the catalytic activity is higher in the case of copolymerization than that of homopolymerization. As the 1-octene concentration increased in copolymerization, the hexane-insoluble fraction decreased and crystallinity of copolymer decreased to 1%. The monomer reactivity ratios were determined as $r_p=5.63$ and $r_o=0.32$. The monomer composition and sequence distribution of the copolymers were determined by IR and $^{13}\text{C-NMR}$.

Key words Ti/Mg catalyst, 1-olefins, Copolymerization, Sequence distribution