

· 研究简报 ·

锆茂均相催化剂对乙烯 / 丙烯和乙烯 / 1-丁烯 共聚合研究*

姚 晖 肖士镜** 陆宏兰

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 共聚合, 乙烯, 丙烯, 丁烯, 锆茂, 甲基铝氧烷

金属茂均相催化剂中过渡金属的性质, 及其周围配位体的结构对催化剂性能有很大影响^[1,2]. 金属茂两个环之间的桥联结构使化合物具有立体刚性. 亚乙基桥二茚基二氯化锆 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 可以使丙烯等规聚合, 非桥联的二茚基二氯化锆 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 只得到无规聚丙烯. 有桥联和无桥联的两种二茚基催化剂体系对乙烯 / 丙烯共聚也表现出不同的特点^[3], 但有关桥联结构对乙烯 / α -烯烃共聚合公开报道很少. 本文用上述二催化剂体系对乙烯 / 丙烯 (E/P), 乙烯 / 1-丁烯 (E/B) 进行共聚合比较试验, 考察 Et 桥联对共聚合活性, 共聚物结构与性能的影响.

1 实验方法

催化剂 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的合成按照文献 [2, 4] 方法, MAO 用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和三甲基铝合成^[5].

共聚合反应在恒温槽中带有搅拌装置的 500ml 三口瓶中进行. 由电磁阀控制反应瓶内压力为 1.02Pa, 依次加入 100ml 甲苯、MAO、催化剂甲苯溶液. 记录仪记录气罐内压力随时间的变化. 用 100ml 0.1% 盐酸的乙醇溶液中止反应, 产物经乙醇洗涤, 真空下干燥.

分子量在 AVS300 自动粘度计上于 135℃ 测定, 十氢萘为溶剂; 共聚物密度用密度梯度管法测定; 共聚物熔点及结晶度于美国 PERKIN ELMER 公司的 DSC4 热分析仪上测试; ^{13}C -NMR 谱在 JEOL-FX100 型核磁共振仪上测定, 氘代邻二氯苯为溶剂.

2 聚合活性

Table 1 是 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 对 E/P, E/B 的共聚活性. 在相同聚合条件下, Et 桥联催化剂的共聚活性明显高于乙烯均聚活性, 而非桥联催化剂的均聚和共聚活性无明显差别. 并且前者的共聚活性均高于后者. 随着对均相催化剂研究的深入, 大量的实验事实为阳离子活性中心的反应机理提供了依据^[6]. 聚合开始时, 催化剂与铝氧烷首先形成阳离子活性中心 (Figure1), 桥基 R 使两个环戊二烯环之间的夹角变大, 活性中心部位更加敞开, 则体积较大的共聚单体容易接近活性种, 使桥联催化剂活性高于非桥联催化剂.

* 1995-01-03 收稿; ** 通讯联系人

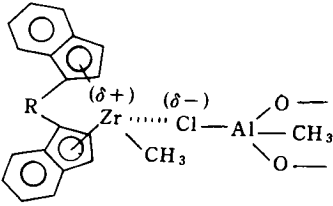


Fig.1 The cationic active site of zirconocene

Tab.1 Comparison of activity of catalysts*

Catalysts system	Activity ($\times 10^6$ g polymer /mol Zr $\cdot$ h)		
	PE	E /P	E /B
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	2.5	3.5	7.0
(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	3.0	2.5	3.4

* Polymn. conditions: 50 $^{\circ}$ C, [Zr]=40 μ M Al/Zr=1250
[P]=13.3mol% in the feed;
[B]=13.3mol% in the feed

3 共聚物的组成

共聚物的组成由 ^{13}C -NMR 谱根据 Carman^[7] 方法计算得到. Table2 为不同共聚物的组成与性能. 从表中可以发现, 在相同共聚条件下, 由 Et(Ind)₂ZrCl₂ 得到的各共聚物中共单体 P 和 B 的摩尔百分含量都分别高于 (Ind)₂ZrCl₂ 的共聚物. 因此 Et 桥的存在能提高催化剂的共聚能力.

Tab.2 Compositions and properties of copolymer*

Copolymer	catalyst system	Copolymer composition (mol%)		Density (g/cm ³)	Tm ($^{\circ}$ C)	Crystallinity (%)	[η] (ml/g)
		E	P				
E/P	A	90.6	9.4	0.9055	broad peak	—	1.03
	B	93.5	6.5	0.9200	110.45	45.6	1.47
		E	B				
E/B	A	93.3	6.8	0.9000	broad two peaks	—	1.33
	B	97.1	3.0	0.9140	115.91	50.3	1.58

* Copolymn. conditons: same as Table 1 A Et(Ind)₂ZrCl₂; B (Ind)₂ZrCl₂

4 共聚物性能

不同结构的催化剂在相同聚合条件下得到的共聚物的组成与结构不同, 从而引起聚合物的物理性能 (分子量、密度、熔点、结晶度) 不同 (Table 2). 从表中可以看到, E /P、E /B 共聚物的特性粘数 [η] 值表现为: Et(Ind)₂ZrCl₂ 体系小于 (Ind)₂ZrCl₂ 体系. 这是因为前者的共聚物组成中共单体含量较高, 则聚合过程中活性中心 [Cat- α -Olefin-R] 的浓度较高^[8], 这种活性种容易发生 β -H 转移及向共单体的链转移, 使分子量降低.

乙烯 / 丙烯和乙烯 / 1-丁烯共聚得到密度范围为 0.9000 ~ 0.9200 g /cm³ 的低密度聚乙烯. 在相同聚合条件下, 由 Et(Ind)₂ZrCl₂ 得到的共聚物密度、熔点、结晶度均低于由 (Ind)₂ZrCl₂ 得到的共聚物. 其原因也是由于它们的共聚物中共单体组成含量不同, 含量较高的桥联体系聚乙烯支化度大, 聚乙烯链变得不规整, 从而使分子链更疏松而密度降低, 共聚物的结晶性和熔点也降低.

5 共聚速率曲线

Figure 2 和 Figure 3 分别为 Et(Ind)₂ZrCl₂ 和 (Ind)₂ZrCl₂ 对 E /P、E /B 共聚的速率

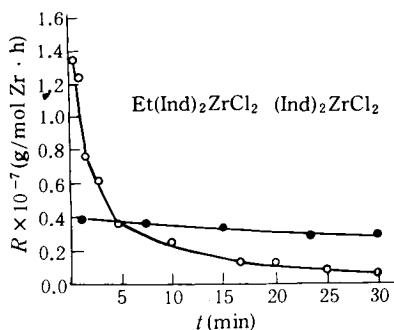


Fig. 2 Rate curves of E/P copolymerization

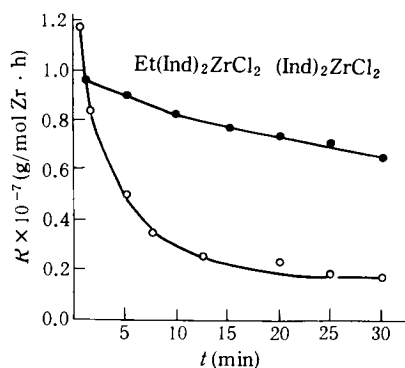
(·) $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$; (○) $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 

Fig. 3 Rate curves of E/B copolymerization

(·) $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$; (○) $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

随时间变化曲线。其特点为: $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的曲线表现为明显的衰减形状, R_p 在五分钟内均衰减为原来的一半以下。而 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的曲线表现为很平缓的变化趋势, 聚合反应较稳定。二者的差异主要由两方面的原因引起。一方面共聚物不同的溶解性能造成单体扩散到活性中心的难易程度上的差别。实验中发现, 桥联体系共聚物的溶解性大于非桥联体系共聚物, 整个聚合体系成为均相溶液, 因此反应较稳定。另一方面, 催化剂活性中心的稳定性的差异也导致不同的动力学行为, 这还有待于更有力的实验事实加以证明。

参 考 文 献

- [1] Ewen J A. Catalytic Polymerization of Olefins, 1986, 271
- [2] Ik-Motee, Gauthier W J, Ball J M, et al. *Organometallics*, 1992, 11: 2115
- [3] Chien J C W, He D. *Journal of Polymer Science, Part A, Polymer Chemistry*, 1991, 29: 1585
- [4] Piccolrovazzi N, Pino P, Consiglio G, et al. *Organometallics*; 1990, 9: 3098
- [5] Peng K, Xiao S, *Journal of Molecular Catalysis*, 1994, 90: 201
- [6] Chien J C W, Woei-Min Tsai, Rausch M D. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8570
- [7] Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*, 1977, 10: 536
- [8] Herfert N, Motag P, Fint G. *Makromol Chem*, 1993, 194: 3167

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE / PROPYLENE AND ETHYLENE / 1-BUTENE WITH ZIRCONOCENE CATALYSTS

YAO Hui, XIAO Shijing, LU Honglan

(Institute of Chemistry Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract Copolymerization of ethylene / propylene and ethylene / 1-butene with two Zirconocene / methylaluminoxane (MAO) catalyst systems were investigated. The influences of Et bridge between two Indenyl groups on the catalyst performances and the properties of copolymer obtained had been discussed.

It was found that the activity of bridged $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst was higher than that of nonbridged $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst. The copolymers (E / P and E / 1-B) produced with $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ had higher comonomer content, lower molecular weight, density and melting point compared with those produced with $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Key words Copolymerization, Ethylene, Propylene, 1-Butene, Zirconocene, Methylaluminoxane