

· 研究简报 ·

$\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / MAO 催化丙烯 / 1-辛烯共聚合的研究*

李 勇 邴娟松 谢光华

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 锆茂均相催化体系, 丙烯, 共聚合

乙烯与长链- α 烯烃共聚合制备线型低密度聚乙烯(LLDPE)和极低密度聚乙烯(VLDPE)已有大量研究并已实现工业化生产, 而丙烯与 α -烯烃共聚合的研究却报道不多^[1~4], 用均相催化体系来研究丙烯共聚合的报道更少^[5], 聚丙烯具有许多优良性能, 但它的低温脆性大大限制了它的使用范围, 采用金属茂均相催化体系, 使丙烯与 α -烯烃共聚合, 可望得到组成均匀的带有长链侧基的聚丙烯共聚物, 从而达到改善其力学性能的目的. 本文报道了用乙基桥连二茚基二氯化锆和甲基铝氧烷 $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / MAO 组成了均相催化体系进行丙烯、1-辛烯共聚合的实验结果.

1 原料

甲苯为分析纯试剂, 用前经 0.4nm 分子筛干燥后在 Na-K 合金中回流数小时, 蒸馏出立时使用. 1-辛烯为 Fluka 进口试剂, 用前经氢化钙回流蒸出使用. 丙烯为北京燕山公司聚合级产品, 经 0.4nm 分子筛柱后使用, MAO 为本实验室自制^[6], $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 为美国进口产品.

2 共聚合反应及共聚物表征

共聚合反应所用的 250ml 反应瓶经严格除水, 除氧后通入丙烯, 然后依次加入 50ml 甲苯, 一定量的 1-辛烯, MAO 甲苯溶液, 最后加入乙基桥连二茚基二氯化锆甲苯溶液. 在常压下进行聚合反应, 由电磁阀不断自动补充丙烯, 以保持压力基本恒定. 反应结束后加入 50ml 含 20% HCl 的乙醇溶液终止反应, 静置分层, 有机相蒸出溶剂得聚合物, 在 50℃ 真空干燥至恒重. 用 IR 和 ^{13}C -NMR 测共聚物组成及链结构, DSC 法测共聚物 T_m , 粘度法测特性粘度, 用 $[\eta] = 1.58 \times 10^{-4} M \eta^{0.77}$ 计算粘均分子量^[7].

2.1 丙烯、1-辛烯共聚合结果列于表 1

从表 1 结果可见, 随着 1-辛烯投料比增大, 共聚合反应活性逐渐增大, 1-辛烯浓度增加到一定值后, 催化活性开始下降. 这种由于第二单体(其反应活性低于第一单体)的存在使共聚反应活性增大的现象, 在文献中称之为“共单体效应”. 在复相催化体系中一般认为是由于共单体的存在, 使复盖于催化剂表面的聚合物结晶度下降, 由利于单体进一步扩散至催化剂表面上, 因而增加反应活性^[8]. 也有人认为共单体存在, 增加了催化剂的活性中心浓度而造成聚合反应活性增大^[9]. 本文所用的茂锆均相催化体系

* 1995-09-04 收稿; 1996-01-08 修回

Tab.1 Effect of 1-octene content on the copolymer properties*

1-Octene (mol /l)	$A_m 10^{-6}$ (gpp /mol Zr.h)	1-Octene incorporation (mol%)	Crystallinity (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	M_n	D (g /cm ³)
0	2.0	0		130.0	20812	0.909
0.054	4.48	0.98	29.0	128.3	10692	0.897
0.197	9.54	2.5	15.9	117.7	11265	0.881
0.281	12.20	6.0	12.9	102.1	6175	0.886
0.393	7.47	9.5	11.2	80.6	9190	0.876

* $T_p = 40^{\circ}\text{C}$; [cat] = $2\mu\text{E}$ Al / Zr = 2000

不论是催化剂本身或是聚合物, 均溶解于甲苯中, 因而不存在扩散问题. 在均相催化体系中据认为几乎全部的金属锆均形成活性中心, 所以也不能用增加活性中心浓度来解释. 我们比较同意 Seppala 等人^[10]提出的看法: 在完全均相的体系中, 当共单体与活性中心配位后, 可能使单体进一步擦入至 M—C 键时所需的活化能降低了, 从而使链增长反应变得更加容易提高了共聚反应活性, 而共聚单体的存在, 它也是一种链转移剂, 故分子量也变低了. 当溶液中 1-辛烯浓度增大至一定值后, 由于体系中丙烯相对浓度大大降低使共聚反应活性开始下降.

从表 1 中还可看到, 体系中 1-辛烯投入量增大后, 共聚物中辛烯擦入率增大, 共聚物结晶度, 熔点均下降.

2.2 保持单体投料比不变, 在不同温度下进行共聚合的结果列于表 2

Tab.2 Effect of temperature on copolymerization reaction*

Reaction $T(^{\circ}\text{C})$	PP C(mol /l)	$A_m 10^{-6}$ (g /molZr.h)	1-Octene incorporati on (mol%)	Crystallinity (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	M_n	D (g /cm ³)
0	0.44	0.60	1.0	36.5	130.6	18920	0.877
25	0.30	1.79	2.5	18.9	115.5	13760	0.891
40	0.22	9.54	3.0	15.9	117.7	8328	0.881
60	0.105	2.09	10.0	7.4	65.4	4240	0.865

* [octene - 1] 0.197mol /l; Al / Zr = 2000

从表 2 结果可见, 温度上升, 聚合反应活性加大, 当温度升至 40°C 以上时, 由于体系中丙烯单体浓度下降过多, 同时催化活性中心也由于温度升高而失活加剧, 导致共聚活性降低. 辛烯擦入率随温度升高而明显增加, 这是由于温度升高, 溶液中丙烯浓度下降, 从而改变了共聚单体的比例, 使 1-辛烯的相对增大的缘故. 结晶度和分子量则随温度升高及辛烯擦入率增大而降低.

¹³C-NMR 法测共聚物链段布. 计算的结果列于表 3

从表 3 可见, 共聚物中两单元组 PP 序列占 93.6%, 丙烯平均序列长度为 30.2, 链

Tab.3 Sequence distribution of a propene / 1-octene copolymer*

1-Octene content (mol%)	Sequence			Distribution (mol%)						Average length of sequences	
	PP	PO	OO	PPP	PPO	OPO	POP	POO	OOO	Np	No
3.2	93.6	6.4	0	88.6	5.7	2.8	2.9	0	0	30.2	1.0

* P: Propene; O: 1-Octene

中有 6.4%，而无 OO 序列，辛烯平均长度为 1.0，说明共聚物中 1-辛烯是以单个单元均匀分布的，按 Fineman-Ross 法测得竞聚率 R_p 为 5.2， R_0 为 0.29。

参 考 文 献

[1] Poliz A, Pham Q T, Decroi J Y *et al.* *J Macromol Sci.-chem*, 1975, **A9**: 517
 [2] Soga K, Vozumi T, Park J R. *Macromol Chem*, 1990, **191**: 2853
 [3] 朱勤勤, 徐志康, 王一青等. 高分子学报, 1991, **3**: 340
 [4] 陈辉, 王建国, 张学金等. 应用化学, 1994, **11**(5): 5
 [5] Vozumi T, Soga K. *Macromol Chem*, 1992, **193**: 823
 [6] 谢光华, 王金梅, 张盛庆. 高分子学报, 1994, **4**: 495
 [7] Brandrup J, Immergut E H, "Polymer Handbook", Third Edition, New York: 1988
 [8] Soga K. *Makromol Chem*. 1989, **190**: 995
 [9] Tait P, Doowns G, Akimbami A. International Symposium on Transition Metal Catalysed Polymerization, Kron. Ohio: 1986, 37
 [10] Seppala J K, Liu X. *J polym Sci, Part A Polym Chem*, 1993, **31**: 3447

COPOLYMERIZATION OF PROPENE AND OCTENE-1
 USING $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / MAO CATALYST

LI Yong, BING Juansong, XIE Guanghua
 (Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract The copolymerization of propene and octene-1 using $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ / MAO catalyst has been investigated. Results show that with increasing the concentration of octene-1 in the system, the catalytic activity increased first and then decreased, the incorporation rate of octene-1 increased, and in consequence, M_n , T_m , crystallinity of copolymer decreased. The monomer composition and sequence distribution of the copolymers were determined by IR and ^{13}C -NMR.

Key words Zirconocene, Propene, Copolymerization