

用钛系载体催化剂进行1-丁烯聚合的研究*

刁剑波 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

研制不同组分的载体钛系高效催化剂, 考察在不同聚合条件及外加芳酯的情况下对1-丁烯聚合的影响。用催化剂 TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\phi_2\text{SiCl}_2$ /苯甲酸乙酯(EB)/ $\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ 进行1-丁烯聚合具有高的催化活性 ($3.2 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{PB/g} \cdot \text{Ti} \cdot \text{h}$), 外加对-甲基苯甲酸乙酯时可提高聚合物等规度(I.I.% = 93.3), 分子量可用 H_2 调节。衰减聚合反应的动力学方程为 $R_t = R_s + (R_0 - R_s)e^{-kt}$ 。用 DSC、WAXD 和 ^{13}C -NMR 等方法表征聚合物。

关键词 钛催化剂、负载型催化剂、1-丁烯均聚合、动力学

随着石油化工的发展, 聚1-丁烯在塑料、橡胶工业中得到了重要应用^[1,2]。高结晶性等规聚1-丁烯是一种优良的塑料, 具有优异的抗冷流性, 在应力作用下不易变型; 部分晶态的聚1-丁烯可用作橡胶和纤维增强材料; 较低分子量的非晶态聚1-丁烯可用作润滑油、粘合剂和涂料。国外对1-丁烯聚合常采用 Solvay 型催化剂。用镁化合物作载体的催化剂, 只有近期的若干专利报道(表1)。国内对1-丁烯催化剂聚合的研究还是空白。本文介绍以氯化镁为载体的钛系催化剂用于1-丁烯聚合, 比较了催化剂组份、外加给电子体的作用和影响聚合反应的因素, 对聚1-丁烯进行表征, 并研究了衰减型聚合动力学。

实 验 部 分

1. 试剂及催化剂

1-丁烯为聚合级, 上海化工研究院提供, 使用前通过三乙基铝溶液纯化。庚烷溶剂为化学纯试剂, 经 4A 分子筛脱水。氢气为工业品, 经纯化。苯甲酸乙酯, 上海试剂三厂化学纯。对甲氧基苯甲酸乙酯, 北京化工厂化学纯。对甲基苯甲酸乙酯, 瑞士 Fluka 公司化学试剂。二苯基二氯化硅, 英国 BDH 公司化学试剂。载体催化剂组份见表2, 采用振磨法制备, 含钛量 3.4 重量百分数, 使用前用三乙基铝活化。

2. 聚合方法

用 250ml 装有搅拌器的三颈瓶, 经干燥除氧后, 再用 1-丁烯单体置换三次, 依次加入计量的庚烷溶剂、三乙基铝、芳酯化合物和经活化的催化剂, 连续通入 1-丁烯, 在恒压 860 mmHg 下进行聚合, 一定时间后用丙酮终止反应。产物经洗涤, 真空干燥后称重。

* 1990 年 8 月 7 日收到; 国家自然科学基金资助项目。

表 1 用镁化合物作载体的钛系催化剂进行 1-丁烯聚合

公司及专利	催 化 剂 组 分	催化活性(gPB/ mmolTi·h)
Conoco Inc. (Us. 4,371,455)	$\text{MgCl}_2\text{-Mg/TiCl}_4/\text{AlEt}_3$	14
NCI ^{b)} (Jp 57 47,306)	$(\text{CH}_3\text{-SiO-OH})_n/\text{BuMgCl/SiCl}_4/\text{EB/TiCl}_4/\text{AlEt}_3/ \text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COOEt/AlEt}_2\text{Cl}$	13522 ^{a)}
MPI ^{c)} (Ger. Offen 1963799)	$\text{MgCO}_3/n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH/TiCl}_4/\text{AlEt}_3$	—
MPI (Jp 55 123,607)	$\text{MgCl}_2/\text{EB/聚甲基硅氧烷/TiCl}_4/\text{AlEt}_3/ \text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COOCH}_3$	871
MPI (Jp 59 06,205)	$\text{MgCl}_2/2\text{-乙基己醇/EtOBz/TiCl}_4/\text{AlEt}_3/ \text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COOCH}_3$	1000
MPI (Jp 59 206,416)	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/2\text{-乙基己醇/邻苯二甲酸酐/邻苯二甲酸二异丁酯/AlEt}_3/(\text{EtO})_3\text{SiCH=CH}_2$	14100
MPI (Jp 60 262,804)	$\text{MgCl}_2/\text{EtOBz/聚甲基硅氧烷/TiCl}_4/\text{AlEt}_3/ \text{CH}_3\text{-}\langle\bigcirc\rangle\text{-COOEt}$	2500

a) 催化效率;

b) NCI—Nissan Chemical Industries, Ltd;

c) MPI—Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.

3. 测试

聚 1-丁烯的 ^{13}C -NMR 谱用日本 JEOL FX-90QNMR 仪测定,观察频率 42.8kHz,溶剂邻二氯苯,测试温度 100℃。DSC 谱用上海天平仪器厂 CDR-1 型差动热分析仪测定,升温速度 5℃/min,纸速 120cm/h。WAXD 谱用日本 Rigaku Geigerflex X-ray 分析仪测定。

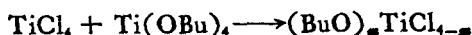
聚 1-丁烯等规度用乙醚在脂肪抽提器中连续抽提 12 小时后不溶物所占的重量百分数表示。等规聚 1-丁烯的特性粘度用乌氏粘度计在 110℃,十氢萘中测定,其重均分子量以下式计算^[3]。

$$[\eta] = 9.49 \times 10^{-5} \bar{M}_w^{0.73}$$

结果与讨论

1. 催化剂组分的影响

表 2 列出六种催化剂的组分、比例和催化活性。表中 LD1-4 四种催化剂,加入适量的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 组分(如 LD-2 催化剂),能提高催化活性。这可能是在制备催化剂过程中 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 与 TiCl_4 发生交换反应:



因使 Ti 活性中心引入 BuO-基团而提高电子密度,有利于单体的配位和移位,并提高聚合催化活性。但当 (BuO)₄Ti/Ti 克分子比值过大时,过多的 BuO-基团易堵塞 Ti 活性中心的空位,阻碍单体的配位,反而降低了催化活性。

表2 催化剂的组分、比例和催化活性

代号	催化剂组分	$\frac{\text{Ti}(\text{OBu})_4}{\text{Ti}}$	$\frac{\text{EB}^{**}}{\text{Ti}}$	$\frac{\phi_2\text{SiCl}_2}{\text{Ti}}$	Ti***	催化活性 ^{a)}
		(mol/mol)	(mol/mol)	(mol/mol)	(%)	(gPB/gTi·h)
LD-1	TiCl ₄ /MgCl ₂ /EB/ $\phi_2\text{SiCl}_2$	0	0.50	0.50	3.40	22060
LD-2	TiCl ₄ /Ti(OBu) ₄ /MgCl ₂ /EB/ $\phi_2\text{SiCl}_2$	5.04	0.50	0.50	3.40	26080
LD-3	TiCl ₄ /Ti(OBu) ₄ /MgCl ₂ /EB/ $\phi_2\text{SiCl}_2$	10.06	0.50	0.50	3.39	24030
LD-4	TiCl ₄ /Ti(OBu) ₄ /MgCl ₂ /EB/ $\phi_2\text{SiCl}_2$	19.96	0.50	0.50	3.40	19220
LD-5	TiCl ₄ /Ti(OBu) ₄ /MgCl ₂ /EB	5.20	0.50	0	3.41	16560
LD-6	TiCl ₄ /Ti(OBu) ₄ /MgCl ₂ / $\phi_2\text{SiCl}_2$	5.20	0	0.50	3.38	22070

* Ti = TiCl₄ + Ti(OBu)₄; ** EB = 苯甲酸乙酯; *** 催化剂中含钛重量百分数;

a) 聚合条件: [Ti] = 0.08mmol/l; AlEt₃/Ti = 100mol/mol; 50℃; 860mmHg; 1h.

从 LD-2, 5 和 6 三种催化剂可看出: 当 Ti(OBu)₄/Ti 的组份比值相同时, 同时含 EB 和 $\phi_2\text{SiCl}_2$ 的 LD-2 催化剂的 1-丁烯聚合催化活性最高。文献[4—8]详细研究了 EB 和 $\phi_2\text{SiCl}_2$ 在催化剂中的作用。我们认为: EB 和 $\phi_2\text{SiCl}_2$ 组份的加入有可能促进 MgCl₂ 晶体在振磨过程中更易粉碎, 且 MgCl₂ 和 TiCl₄ 可能作用, 增强了 TiCl₄ 负载在 MgCl₂ 的能力, 使 TiCl₄ 能充分分散在 MgCl₂ 晶粒表面, 有利于提高催化活性。

六种催化剂中, LD-2 的催化活性最高, 是催化性能较好的催化剂。

2. 聚合条件的影响

在聚合反应中, 不象聚乙烯或聚丙烯皆不溶于庚烷, 由于聚 1-丁烯能溶于溶剂庚烷中, 故其聚合反应的影响因素与前二者有相同与不同之处。

(1) AlEt₃/Ti 克分子比的影响

表 3 表明, 铝钛比在 60—120 克分子比时, 随三乙基铝浓度增大, 催化活性迅速提高。由于三乙基铝是形成活性中心的必要组分, 且对杂质有净化作用, 当浓度高时, 有利于形成足够多的活性中心。此外, 随着三乙基铝浓度的提高, 聚 1-丁烯等规度和分子量下降, 可能此时活性中心立体手征性易反转而生成非等规结构^[9]和三乙基铝起着主要的链转移

表3 AlEt₃/Ti 摩尔比对 1-丁烯聚合催化性能的影响

$\frac{\text{AlEt}_3}{\text{Ti}}$ (mol/mol)	催化活性* (gPB/gTi·h)	I.I. ** (%)	$[\eta]^{**}$ (dl/g)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}^{***}$
60	8960	64.4	3.49	256
80	14710	65.6	2.83	209
100	26080	53.0	2.52	200
120	31680	51.0	2.12	180

* 聚合条件同表 2, Cat.: LD-2 试样;

** 聚合产物(乙醚抽提前)试样;

*** 等规聚 1-丁烯(乙醚抽提不溶物)试样。

剂^[10]所致。

(2) 催化剂浓度的影响

催化剂浓度在一定范围内 $[Ti] = 0.08-0.16\text{mmol/l}$ 对催化活性影响不明显, 如图 1 所示。这可能与在这催化剂浓度范围内, 聚合体系中聚合物溶于溶剂中, 故对单体的传质影响不明显有关, 这也可能是催化剂浓度对产物聚 1-丁烯的特性粘度影响不明显的原因。

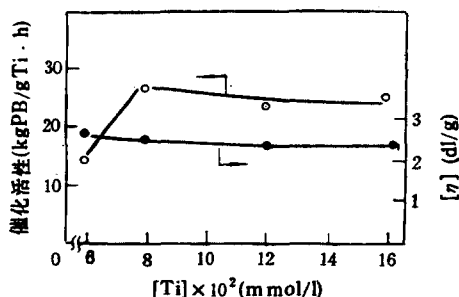


图 1 催化剂浓度对催化活性及产物 $[\eta]$ 值的影响
聚合条件: 同表 2, 催化剂: LD-2.

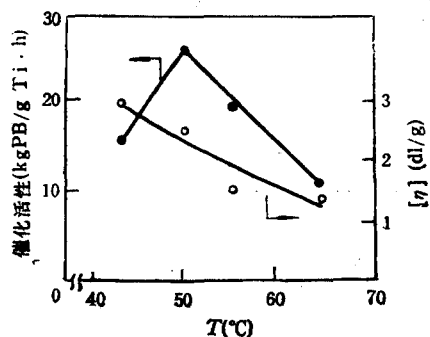


图 2 聚合温度对催化活性及产物 $[\eta]$ 值的影响
聚合条件同图 1.

当 $[Ti] < 0.08\text{mmol/l}$ 时, 催化剂浓度太低, 受体系杂质的影响较大, 催化活性较低。

(3) 聚合温度的影响

图 2 可见, 聚合催化活性随聚合温度的变化相当敏感, 在 50°C 时出现一峰值。温度升高导致单体浓度下降, 催化剂的化学结构受热变异和陈化失活等加快, 这些因素综合起来造成温度过高时催化活性下降较快。此外, 聚合温度升高, 链转移速率的增长幅度大于链增长速率的增长幅度, 导致分子量及特性粘度下降。

(4) 加氢调节分子量

表 4 表明, 当氢分压适度的增加并在 380mmHg 范围以下时, 氢的作用不仅降低了聚合物的分子量, 而且稍提高了催化活性和聚 1-丁烯等规度。Keii^[11]从聚合动力学方程解释 H_2 与钛活性中心的吸附作用有可能提高催化活性。由于聚合反应是经过单体向活性中心 Ti 原子配位、移位而进行链增长^[10], 所以我们设想加氢提高催化活性还可能由于氢

表 4 加氢对 1-丁烯聚合催化性能的影响

H_2 分压 (mmHg)	催化活性* (gPB/gTi·h)	I.I. (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
0	12760	54.8	112
91	15170	54.5	100
137	15910	57.9	80
183	16270	60.9	79
296	16080	62.4	71
380	17080	63.1	51
509	15640	57.0	39

* 聚合条件同表 2, Cat.: LD-2.

起链转移作用过程中,频使聚合链脱离活性中心,从而减少了聚合增长链对活性中心的近程屏阻作用,使单体易向活性中心接近,从而提高了催化活性。

(5) 外加芳酯化合物调节聚 1-丁烯等规度

外加酯通常用于调节聚丙烯的产品等规度^[6,12-15]。对 1-丁烯的催化聚合反应,外加芳酯化合物可提高聚合物等规度和分子量,同时催化活性也降低。表 5 所列的三种外加芳酯中,加入 $\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$ 具有较高的催化活性和聚合物等规度。我们设想酯对 1-丁烯聚合的作用与丙烯聚合时的作用^[4,6,10]相类似。

表 5 外加酯对聚 1-丁烯等规度的影响

芳酯	酯/Ti (mol/mol)	催化活性* (gPB/gTi·h)	I.I. (%)	$[\eta]$ (dl/g)
—	0	23310	50.2	2.46
$\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	6	6330	87.7	4.37
$\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	8	4620	89.4	4.43
$\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	10	3360	92.3	4.26
$\text{CH}_3\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	12	3460	93.3	4.54
$\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	12	4440	89.9	3.75
$\text{CH}_3\text{O—}\langle\bigcirc\rangle\text{—CO}_2\text{Et}$	12	2700	93.2	4.05

* 聚合条件: $[\text{Ti}] = 0.16\text{mmol/l}$; Cat.: LD-2; $\text{AlEt}_3/\text{Ti} = 50\text{mol/mol}$; 50°C ; 860mmHg ; 1h.

表 5 还表明,随酯/钛克分子比值增大,聚合物等规度提高,催化活性降低,而分子量稍有提高。当酯/钛 ≥ 10 时,聚合物等规度趋于定值。可能此时的外加酯数量足够与等规性差或双空位^[13]的活性中心络合使之被毒化或转化为等规活性中心。

3. 衰减聚合动力学

图 3 为本文催化剂进行 1-丁烯的衰减型聚合动力学曲线。我们发现其衰减期内符合下述动力学方程:

$$R_t = R_s + (R_0 - R_s)e^{-\beta t} \quad (1)$$

$$\text{或} \quad \ln(R_t - R_s) = \ln(R_0 - R_s) - \beta t \quad (2)$$

式中 R_0, R_s 分别为衰减时间 $t = 0$ 和 $t = \infty$ 时的聚合速率实验值, R_0 也即是 R_p 的峰值, R_s 为在聚合后期相对稳定不衰减的聚合速率。 β 为衰减常数。 R_s 和 β 可通过计算机拟合方法求出。图 4 为对图 3 衰减期内的实验点按方程 (2) 处理得到的 $\ln(R_t - R_s) \sim t$ 关系,可见确存在很好的直线关系。说明(1)和(2)式完全适用描述 1-丁烯均聚合的动力学衰减行为。

(1)与(2)公式可从活性中心的特点推导如下: 假设聚合体系中总的活性中心 $[\text{Ti}^*]_t$

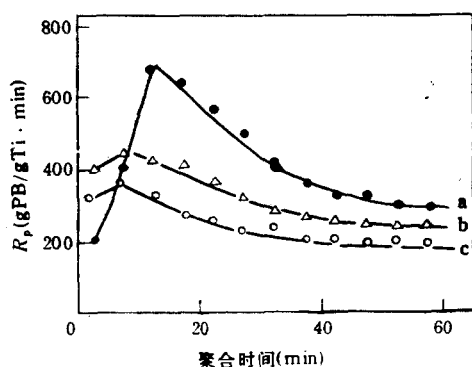


图3 1-丁烯聚合动力学曲线

a. LD-2 催化剂; b. LD-6 催化剂;
c. LD-5 催化剂; 聚合条件: 同表 2.

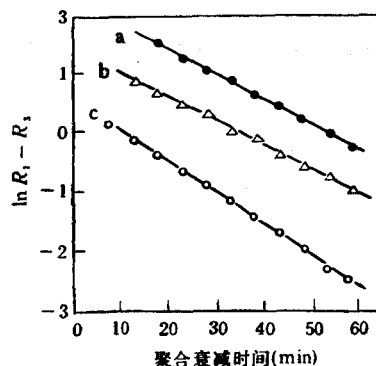


图4 1-丁烯衰减聚合期间的线性
动力学关系: $\ln(R_p - R_s) \sim t$
图注同图 3.

包含两部分,一部分为随聚合时间可逐渐衰减的 $[\text{Ti}^*]_D$, 另一部分是在整个聚合时间内相对稳定、不衰减的 $[\text{Ti}^*]_S$, 即:

$$[\text{Ti}^*]_T = [\text{Ti}^*]_D + [\text{Ti}^*]_S \quad (3)$$

又假设可衰减的活性中心 $[\text{Ti}^*]_D$ 为一级衰减:

$$-\frac{d[\text{Ti}^*]_D}{dt} = \beta[\text{Ti}^*]_D \quad (4)$$

积分由 $t = 0$ 至 $t = t$ 得:

$$[\text{Ti}^*]_{D,t} = [\text{Ti}^*]_{D,0} \cdot e^{-\beta t} \quad (5)$$

将(3)式关系代入(5)式,得:

$$[\text{Ti}^*]_{T,t} - [\text{Ti}^*]_S = ([\text{Ti}^*]_{T,0} - [\text{Ti}^*]_S)e^{-\beta t} \quad (6)$$

再假设本催化体系中各种活性中心有相同的表观聚合速率常数 k_p , 将(6)式两边乘以 $k_p[M]$ 后,再以聚合速率 $R_p = k_p[M][\text{Ti}^*]$ 公式代入,即得(1)与(2)式.

β 值越小且 R_s/R_0 值越趋于 1 时,动力学曲线越平稳. 这种平稳性对实际生产工艺具有重要意义. 综合 R_0 , R_s/R_0 和 β 三个参数还可衡量催化活性. 从理论分析,当 R_0 值越大,且 β 值越小和 R_s/R_0 越趋于 1 时,催化效率越高,聚合反应也越平稳. 表 8 列出了在不同条件下进行 1-丁烯聚合得到的一些动力学参数. 从表 8 中可看到聚合条件对 1-

表 6 1-丁烯聚合动力学数据

聚合条件			催化活性* (gPB/gTi · h)	I.I. (%)	R_0 (g/gTi · min)	R_s (g/gTi · min)	R_s/R_0	β
$[\text{Ti}] \times 10^2$ (mmol/l)	Al/Ti (mol/mol)	芳酯/Ti (mol/mol)						
8.0	120	0	31680	51.0	798	211	0.26	0.056
8.0	100	0	26080	53.0	678	234	0.35	0.058
8.0	100	18 ^{a)}	8730	83.4	215	87	0.40	0.024
16.0	50	10 ^{b)}	3360	92.3	85	71	0.84	0.031
16.0	50	12 ^{c)}	2700	93.2	47	1.6	0.34	0.042

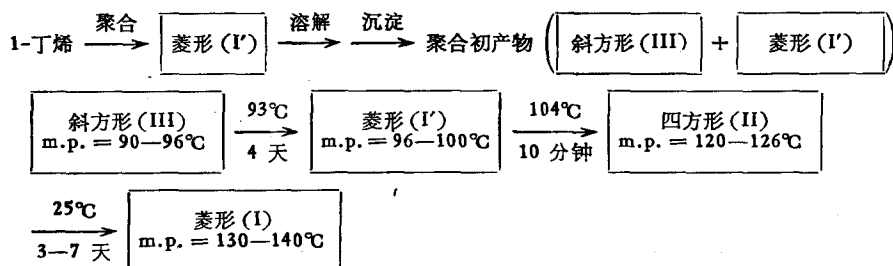
* 总压 860mmHg; $T = 50^\circ\text{C}$; $t = 1\text{h}$; cat.: LD-2;

a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOEt}$; b) $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOEt}$; c) $\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOEt}$.

丁烯聚合的动力学平稳性有明显影响。一般地说,当聚合条件影响 R_0 值下降时,实验的聚合动力学曲线也较平稳,但催化效率也下降。

4. 聚合物的表征

文献报道^[2,17,18],聚 1-丁烯主要有三种可转变的晶型,分别为晶型 I, II 和 III。其中菱形晶型 I 最为常见和稳定。它们的转变关系为:



我们对聚 1-丁烯的结构物性表征进行研究,得如下结果:

(1) DSC 分析

图 5 是不同等规度聚 1-丁烯的 DSC 曲线。可以看出,随着等规度提高,结晶熔融

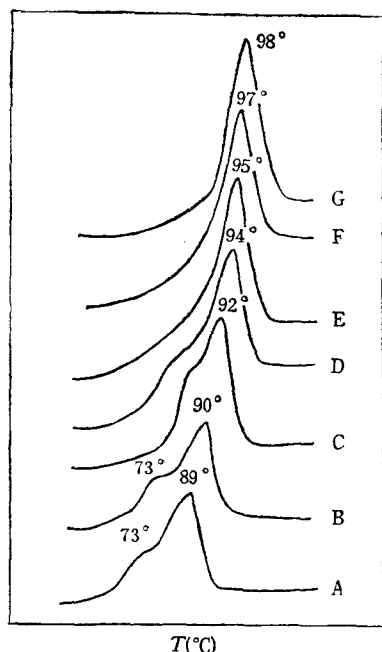


图 5 不同等规度的初生聚 1-丁烯的 DSC 曲线

A: I.I. = 48.0%; B: I.I. = 57.0%;
C: I.I. = 73.9%; D: I.I. = 82.0%;
E: I.I. = 86.6%; F: I.I. = 92.3%;
G: I.I. $\approx$ 100%; (乙醚抽提不溶物)。

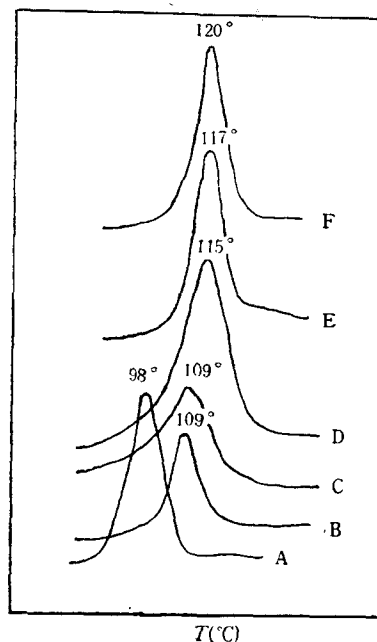


图 6 等规聚 1-丁烯 (I.I. $\approx$ 100) 的不同晶型 DSC 曲线

A: 晶型 I' (初生聚合物经乙醚抽提, I.I. = 100);
B: 晶型 II (样品 C 的二次加热曲线);
C: 晶型 II (样品 A 热处理 106°C, 10 分钟);
D: 晶型 I (样品 B 在室温下放置一周);
E: 晶型 I (样品 B 在室温下放置 2 周);
F: 晶型 I (样品 B 在室温下放置 3.5 周)。

峰变窄,峰温由 89℃ 升至 98℃,而 73℃ 的吸热峰则逐渐减小,最后消失。说明等规度越高,晶型 I' 的结晶越完全。

图 5 曲线 A 中 73℃ 结晶熔融峰可能是低等规度聚 1-丁烯在聚合反应结束后,加入丙酮沉淀剂,生成了结晶不完全的晶型 III 所致;而 89℃ 是结晶不完全的晶型 I' 结晶熔融峰。随聚合物等规度提高,生成的晶型 III 也逐渐减少,DSC 曲线观察不到它们的结晶熔融峰。

图 6 是等规聚 1-丁烯三种晶型: I'、II 和 I 的 DSC 曲线。经 X-线衍射谱验证,对应于熔融峰温为 98℃,109℃ 和 115—120℃ 的晶型分别属于晶型 I'、II 和 I。对于晶型 II DSC 谱,二次升温的熔融峰变窄(见曲线 B),说明经二次加热后,晶型 II 结晶较完全。从晶型 II → I 的转变中,随室温放置时间的延长,晶型转变越完全,结晶峰变得窄而对称,且熔融峰温也稍高(见曲线 D、E F)。

(2) X-线衍射 (WAXD) 分析

图 7 是不同等规度聚 1-丁烯的 X 线衍射谱。

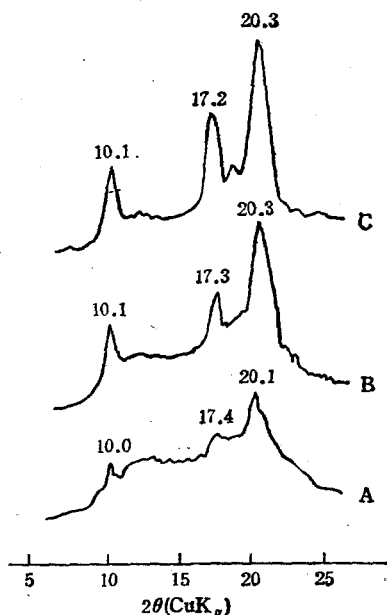


图 7 不同等规度聚 1-丁烯的 X 线衍射谱图

- A: 无规聚 1-丁烯(乙醚抽提溶解物);
B: I.I. = 53% (未抽提前初生聚 1-丁烯);
C: I.I. ≈ 100% (乙醚抽提不溶物)。

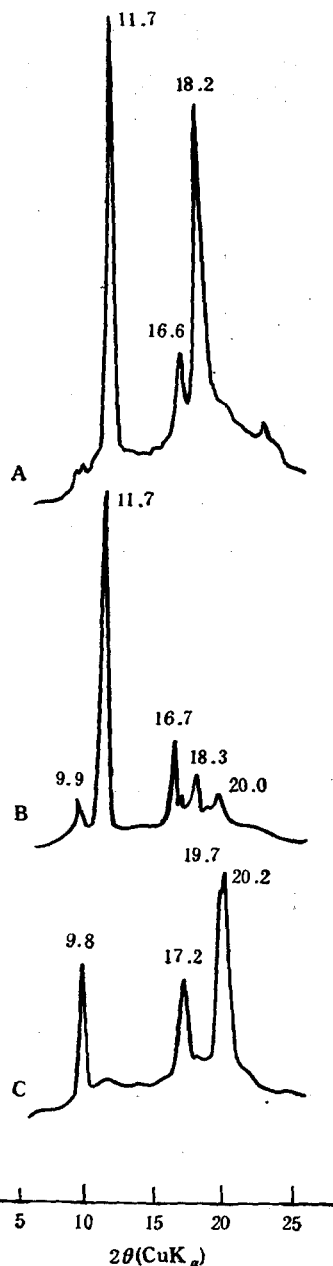


图 8 等规聚 1-丁烯晶型 II → 晶型 I 转变过程的 X 线衍射谱图

- A: 晶型 II (同图 6C);
B: 晶型 II + I (A 样品在室温下放置一天);
C: 晶型 I (A 样品在室温下放置一周)。

可以看出,聚合后得到的聚 1-丁烯(晶型 I') 在 2θ 为 10.1, 17.3 和 20.2 处有衍射峰(图 7

B); 用乙醚抽提的溶解物(无规部分)衍射峰很小(图 7A), 说明抽提能基本将等规和无规部分分开; 随聚合物等规度提高, 衍射峰变强而窄(图 7C), 说明聚合物等规度越高, 结晶越完全。

图 8 是等规聚 1-丁烯晶型 II $\rightarrow$ I 转变过程的 X 线衍射谱。可以看出, 晶型 I 和 II 存在不同的特征衍射峰, 晶型 II 放置一周后已完全转变成晶型 I。两种晶型的特征衍射峰为:

谱线 A (晶型 II): $2\theta = 11.7$,

16.6 和 18.2;

谱线 C (晶型 I): $2\theta = 9.8$,

17.2 和 20.2;

谱线 B (晶型 II + I): $2\theta = 11.7$,

16.6, 18.2, 9.9, 17.3 和 20.0。

各晶型的特征衍射峰与文献报道相符。值得注意的是晶型 I (图 8C) 在 $2\theta = 19.7$ 处存在衍射峰, 这明显区别于文献 [19] 曾报道的晶型 I' (相应于本文图 7B) 的 X-线衍射谱。利用这特征衍射峰可区分晶型 I 和 I'。

(3) ^{13}C -NMR 分析

图 9 是不同等规度聚 1-丁烯的 ^{13}C -NMR 谱。可以看出, 对不同等规度聚 1-丁烯, ^{13}C -NMR 谱的区别在

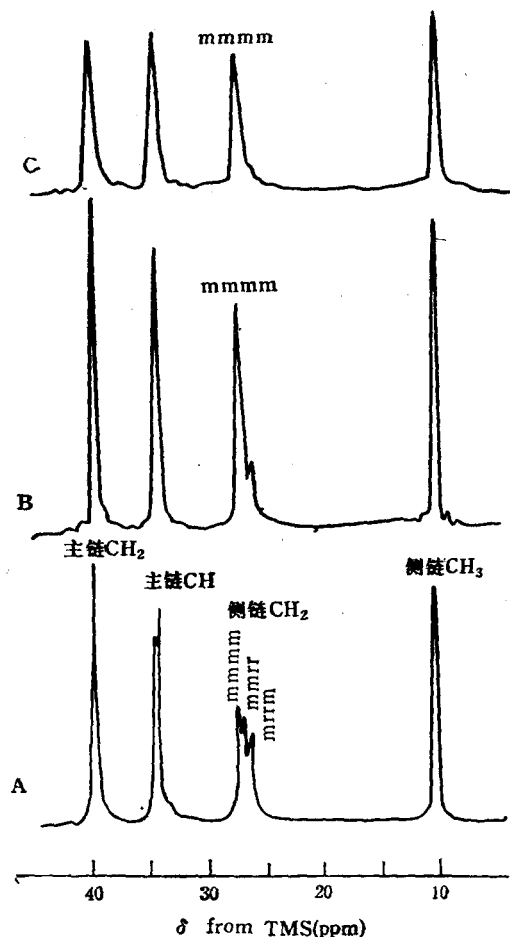


图 9 不同等规度聚 1-丁烯的 ^{13}C -NMR 谱图

A: 无规聚 1-丁烯 (乙醚抽提溶解物);

B: I.I. = 53% (未抽提前初生聚 1-丁烯);

C: I.I. $\approx$ 100% (乙醚抽提不溶物)。

于侧链 CH_2 的 ^{13}C 峰上。无规聚 1-丁烯(乙醚抽提溶解物)存在 mrrm, mmrr 和 mmmm 三种序列峰, 而等规聚 1-丁烯(乙醚抽提不溶物)则只存在 mmmm 一种序列峰, 说明我们可以从侧链 CH_2 的 ^{13}C 峰中 mmmm 序列分峰占总峰百分数的多少, 推测聚 1-丁烯等规度的高低。

参 考 文 献

- [1] Rubin I. D., "Poly (1-Butene)-its preparation and properties", Cordon and Breach, New York, 1968.
- [2] 勝間行雄, 工業材料(日), 1982, 31(6), 114.
- [3] Stivaia S. S., J. Appl. Polym. Sci., 1963, 7, 97.
- [4] Chien J. C. W. and Wu, Jiunchen, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 1982, 20, 2019—2032 and 2445—2476 & 1983, 21, 725—750.

- [5] Vincenzo Busico, Corradini Paolo and Luigi De Martino, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 1279.
- [6] Sergei A. Sergeev, Gennadii D. Bukatov and Vladimir A. Zakharov, *Makromol. Chem.*, 1983, 184, 2421.
- [7] 杨均辉、邓云祥、王玲璞、林尚安, 石油化工, 1987, 16(2), 838.
- [8] 邓云祥、许瑾、林尚安, 石油化工, 1988, 17(5), 282.
- [9] Chien J. C. W., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1915.
- [10] Natta G., *J. Polym. Sci.*, 1959, 34, 531.
- [11] Keii T., "Studies in Surface Science and Catalysis", Elsevier Amsterdam, New York, 1986, 25, 1—27
- [12] Kashiwa Norio and Yoshitake Junichi, *Polymer Bulletin*, 1984, 12, 99.
- [13] Soga K., Sano T. and Yamamoto K., *Chem. Lett.*, 1982, 425.
- [14] 蔡世锦、刘焕勤、王惠芳、肖士镜, 催化学报, 1982, 3(1), 7.
- [15] 邓云祥、许瑾、林尚安, 石油化工, 1989, 18(1), 24.
- [16] 林尚安、陆耘、梁兆熙, 高分子化学, 科学出版社, 1987, 556.
- [17] Natta G., *Makromol. Chem.*, 1956, 21, 240.
- [18] Rakus J. P., *J. Polym. Sci.*, 1986, B4(7), 467.
- [19] Juongo J. P., *J. Polym. Sci.*, 1963, B3, 513.

POLYMERIZATION OF 1-BUTENE WITH SUPPORTED TITANIUM CATALYST

DIAO Jianbo and LIN Shangan

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, Post code: 510275)

ABSTRACT

1-Butene was polymerized with highly active supported titanium catalysts which was developed in this laboratory. The influences of various conditions such as catalyst composition, temperature, triethylaluminum concentration, catalyst concentration, adding ester and H_2 on the catalytic activity, decay of polymerization rate, η_{inh} value and isotacticity of resulting products were studied in detail. The structure and properties of poly (1-butene) were also studied by WAXD, DSC and ^{13}C -NMR. It was found that $TiCl_4$, $Ti(OBu)_4/MgCl_2$ /ethylbenzoate (EB)/(C₆H₅)₂SiCl₂/AlEt₃ catalyst had high catalytic activity, i. e. $3.2 \times 10^4 g \cdot PB/g \cdot Ti \cdot h$. Isotacticity of products was increased by adding $P-CH_3C_6H_4COOEt$. i. e. I. I. % = 93.3. Molecular weight of products was controlled by H_2 . The decay of polymerization rate with time fulfills the equation: $R_t - R_i = (R_0 - R_i)e^{-\beta t}$.

Key words Titanium catalyst, Supported catalyst, Kinetics, 1-Butene polymerization