

·研究简报·

## Ziegler-Natta 催化乙烯/长链1-烯烃共聚合 ——长链1-烯烃的共聚活性\*

徐志康 封麟先 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 邮政编码: 310037)

**关键词** Ziegler-Natta 催化剂、乙烯共聚合、竞聚率

乙烯/1-烯烃共聚合是近年来活跃的研究课题之一<sup>[1,2]</sup>. 随1-烯烃种类不同及其在共聚物中含量的变化, 共聚产物主要有橡胶弹性体(如乙丙胶)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)等. 研究表明, 与短支链共聚单体相比, 由长支链共聚单体获得的LLDPE具有更加优越的加工性能、整体韧性和抗撕裂性<sup>[3]</sup>. 由于侧基的位阻作用, 长链1-烯烃参与共聚反应的活性较低, 因此提高其共聚反应性是乙烯/长链1-烯烃共聚生产LLDPE的关键问题之一. 在研究TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>催化乙烯/1-辛烯/少量丙烯三元共聚过程中, 我们曾观察到少量丙烯的存在能提高1-辛烯的共聚活性<sup>[4]</sup>. 在此基础上, 本文进行了1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯五种烯烃分别与乙烯的共聚反应, 考察了少量丙烯对上述长链1-烯烃的共聚活性的影响, 并对不同的催化体系作了比较.

根据共聚反应微分方程:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_2] r_2 [M_2] + [M_1]} \quad (1)$$

当  $r_2, r_1$  时, 上式可简化为

$$[M_2/M_1]_{\text{共聚物}} = \frac{1}{r_1} [M_2]/[M_1] \quad (2)$$

由于长链1-烯烃与乙烯共聚反应时两者相对活性区别较大, 故可用式(2)处理各对乙烯/长链1-烯烃共聚结果, 其中共聚物组成采用<sup>13</sup>C-NMR测定<sup>[4]</sup>, 得到的  $r_1$  值见表1. 由表1可见, 在TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>催化下, 乙烯的竞聚率  $r_1$  随共聚的长链1-烯烃碳原子数的增加而迅速增大, 即长链1-烯烃的共聚反应活性随之下降. 这一现象可从长链1-烯烃侧基位阻的增加趋势得到解释. 在上述各组共聚反应体系中加入少量丙烯(共聚物丙烯含量小于0.5 mol%), 分别用式(2)和 Fineman-Ross 方法处理各共聚反应结果, 得到的乙烯竞聚率  $r_1$  比无丙烯时显著降低,  $r_2$  明显上升, 如表1所示. 表明少量丙烯的存在大幅度提高了长链1-烯烃的共聚反应活性. Seppala 在研究乙烯/1-丁烯/1-癸烯三元共聚时也观察到类似的现象, 并提出其原因可能在于长链的1-烯烃与短支链的1-烯烃在链增长过程中有某种形

\* 1992年12月14日收到

式的“立体协同效应”<sup>[5,1]</sup>,致使长链1-烯烃参与增长反应的位阻减少,从而提高了它们的共聚反应活性.

Tab. 1 Comonomer reactivity ratios for ethylene-1-alkene copolymerizations over a  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$  catalyst system at 30°C

1-Alkene	$r_1^*$	Fineman-Ross method		
		$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$
1-Octene	111	105	0.01	1.05
1-Decene	263	—	—	—
1-Dodecene	384	—	—	—
1-Tetradecene	490	—	—	—
1-Hexadecene	573	—	—	—
with small amount of propylene				
1-Octene	71.4	63.8	0.15	9.57
1-Decene	86.3	82.4	0.12	9.89
1-Dodecene	97.7	91.7	0.10	9.17
1-Tetradecene	113	105	0.08	8.40
1-Hexadecene	121	117	0.08	9.36

\* Calculated using the simplified equation (2)

Tab. 2 Comonomer reactivity ratios of ethylene-1-alkene copolymerization over various catalyst systems at 30°C

Catalyst system	$r_1$	$r_2$	$r_1 r_2$	$r_1^*$	$r_2^*$	$r_1^* r_2^*$
$\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$	16.3	0.16	2.61	15.8	0.16	2.53
$\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$	90.2	0.01	0.90	57.2	0.16	9.15
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-Al(i-Bu)}_3$	82.3	0.01	0.82	50.9	0.16	8.14
$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlEt}_3$	105	0.01	1.05	63.8	0.15	9.57

\* Ethylene-1-octene copolymerizations were carried out in the presence of small amount of propylene

为了进一步考察这一现象,用三种不同的催化体系进行了乙烯/1-辛烯的共聚反应,得到的单体竞聚率见表2.可以发现,对均相的  $\text{VOCl}_3\text{-Et}_2\text{Al}_2\text{Cl}_3$  催化体系,丙烯的存在与否并不影响 1-辛烯的共聚活性.只在非均相的  $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$  及  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3$  催化体系中,1-辛烯的共聚反应活性才有明显的提高.这说明,上述“立体协同效应”还与催化剂形态及催化活性中心本身的立体环境(受配体、催化剂表面、助催化剂等共同影响)有关.

## 参 考 文 献

- [1] Munoz-Escalona A. ,Garcia H. ,Albornoz A. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,1987,34,977  
[2] Nowlin T. E. ,Kissin Y. V. ,Wagner K. P. ,*J. Polym. Sci. ,Part-A; Polym. Chem.* ,1988,26,755  
[3] Shirayama K. ,Kita S. -I. ,Watabe H. ,*Makromol. Chem.* ,1972,151,97  
[4] 徐志康、朱勤勤、杨士林,石油化工,1990,19,158  
[5] Seppala J. V. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,1985,30,3545  
[6] Seppala J. V. ,*J. Appl. Polym. Sci.* ,1986,31,657

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH 1-ALKENES USING  
ZIEGLER-NATTA CATALYSTS

XU Zhikang, FENG Linxian, YANG Shilin

(Department of Polymer Science and Engineering,  
Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)

## ABSTRACT

Copolymerization of ethylene with linear 1-alkenes in the presence of different Ziegler-Natta catalysts,  $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{VOCl}_3\text{-Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$  and  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3$ , at  $30^\circ\text{C}$  were investigated, and reactivity ratios for all pairs ethylene-1-alkene were determined. It was found that, for heterogeneous catalysts, the copolymerization reactivity of linear 1-alkenes was greatly improved when a small amount of propylene was present in the polymerization, while for homogeneous catalyst  $\text{VOCl}_3$ , no change was observed. It seems that a synergistic effect existed in the reactivities of propylene, linear 1-alkene and active site in the polymerization with ethylene.

**Key words** Ziegler-Natta catalysts, Ethylene copolymerization, Reactivity ratio