

混合外给电子体环己基甲基二甲氧基硅烷/ 二苯基二氯硅烷对丙烯聚合的影响*

蔡世锦 陆宏兰 张军 肖士镜

(中国科学院化学研究所,北京,邮政编码:100080)

关键词 丙烯聚合、催化剂、混合外给电子体、活性中心

近年来,聚丙烯工业生产的第三代催化剂都使用烷氧基硅烷作外给电子体,不同结构的硅烷作为外给电子体,对丙烯聚合行为的影响研究表明^[1-3],外给电子体能使聚合物的等规度提高,同时伴随着聚合活性下降.烷氧基硅烷等外给电子体提高等规度的作用,是由于它们选择性地使无规活性中心失活的能力远高于等规活性中心,或使无规活性中心转变为等规活性中心.据报道,氯硅烷作为外给电子体的丙烯聚合活性明显高于烷氧基硅烷^[4].本文以环己基甲基二甲氧基硅烷(以下简称CMMS)和二苯基二氯硅烷(以下简称DPCS)的混合物作为外给电子体,初步考察了其对丙烯聚合的影响.

1. CMMS/DPCS 的摩尔比对丙烯聚合的影响

硅化物作为外给电子体广泛应用于 Ziegler-Natta 催化剂体系中,不同取代基的硅化物具有不同的电性能与空间效应^[2,5],从而影响了聚合动力学及聚合物的性能.本研究考察了 CMMS 及 CMMS/DPCS 的混合物作为外给电子体对丙烯聚合的影响,图1为丙烯聚合的动力学曲线,表1为 CMMS/DPCS (mol) 对活性与产物性能的影响.

Tab. 1 Effect of CMMS/DPCS ratio (mol) on catalyst activity and polymer properties

CMMS/DPCS (mol)	Activity (g. pp/g. Ti. h)	Isotacticity index (%)	$\bar{M} \times 10^{-5}$
1:0	5221	96.1	3.12
1:1	5717	96.2	3.04
1:2	5727	97.5	2.58
1:3	6704	97.2	3.98
1:4	5380	96.5	2.39
0:1	5349	95.8	2.31

氯硅烷的加入能提高催化活性而以 DPCS 为最好^[6].但是,使用氯硅烷为外给电子体聚合丙烯产生的聚合物等规度较低.另一方面,聚合时加入烷氧基硅烷能明显提高等规

* 1992年5月25日收到

度,但活性较低.这是因为给电子基团—OR与催化剂活性中心络合妨碍单体配位的结果^[6].如果选用的外给电子体既能提高聚合物的等规度又不使催化活性下降将有一定理论与实际意义.使用CMMS/DPCS为混合外给电子体,在某种程度上使上述矛盾得以缓解,但DPCS引入使聚丙烯中Cl含量有所增加,将为聚丙烯加工带来麻烦,但其量甚微不会有较大危害.从表1可以看出,随CMMS/DPCS比值的减少,催化活性有所增加,在CMMS/DPCS=1/3附近出现最大值而后逐渐减少,最终达到单独使用DPCS为外酯的催化活性.

此外苯环具有较大的空间效应它与环己基,甲氧基的互相制约又增加了催化剂的定向能力,从而使聚丙烯的等规度也有所增加.从表1也可看出,聚丙烯的分子量随CMMS/DPCS的减少而下降,但在CMMS/DPCS=1/3时聚合物分子量最大.

2. 聚合时间对聚合的影响

研究聚合时间对聚合过程及聚合物性能的影响,可了解聚合机理,聚合动力学等.本研究利用CMMS及CMMS/DPCS=1/3为外给电子体,在5—120分钟进行了丙烯聚合研究,图2为产量(Y)与时间的关系曲线,且为直线关系.

表2列出了不同时间所得聚合物的分子量、等规度以及催化活性等的实验结果.可以看出,随聚合时间的增加聚合物的分子量逐渐增大,这是因为在短时间聚合是强制终止链增长过程.对以CMMS为外给电子体,随时间的增加等规度有轻微的增加,这可以解释为在较短时间聚合,等规物的分子量较小,聚合物链较短易溶于沸腾庚烷中.然而以CMMS/DPCS=1/3的混合物为外给电子体,其聚合物的等规度与聚合时间几乎无关.

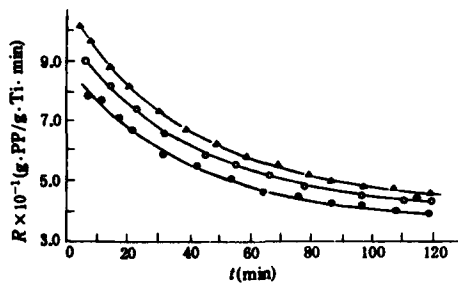


Fig. 1 Kinetic curves for polymerization of propene

CMMS/DPCS: ○ 1:1; ▲ 1:3;
● 1:4

Polymerization conditions, Catalyst
MgCl₂/TiCl₄/DIBP;
Cocatalyst AlEt₃; Pressure 1.04 ×
10⁻⁵pa; Temperature 60°C; Al/Ti=
40; ester/Ti=4
(DIBP=Di-iso-butyl phthalate)

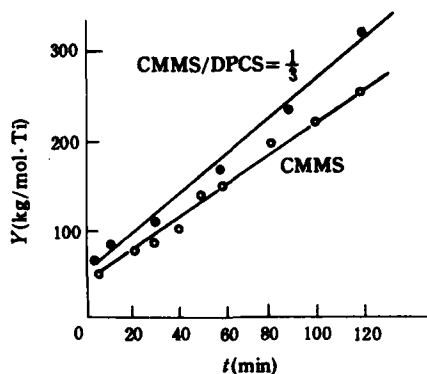


Fig. 2 Time dependence of polymer yield in the polymerization of propene

(●) CMMS/DPCS=1/3;
(○) CMMS

polymerization conditions are the same as in Fig. 1

Tab. 2 Dependence of polymerization time on catalyst activity, isotacticity index and molecular weight

time (min)	Activity (g. pp/g. Ti. h)	Isotacticity index (%)	$\bar{M} \times 10^{-5}$	Activity (g. pp/g. Ti. h)	Isotacticity index (%)	$\bar{M} \times 10^{-5}$
CMMS as electron donor			CMMS/DPCS as electron donor			
120	5221	96.2	2.73	6704	97.1	3.98
100	4545	96.1	2.69	5033	97.2	3.29
80	4079	96.2	2.55			
60	3160	95.9	2.12	3758	96.7	2.69
50	2992	95.4	1.59			
40	2005	95.6	1.55			
30	1791	94.8	1.47	2777	96.8	1.96
20	1619	94.9	1.36			
10	1563	94.3	1.30	1560	96.2	1.54
5	1111	94.6	1.27	1219	96.1	1.31

为了寻求混合外给电子体提高活性的原因,用动力学-分子量方法分别测定了以 CMMS 与 CMMS/DPCS=1/3 为外给电子体,丙烯聚合催化剂的活性中心浓度,其计算方程如下^[7,8]:

$$[N] = [\dot{C}] + (K_{tr}[\dot{C}]/R)Y \quad (1)$$

式中, N 为生成聚丙烯的链数目, Y 为产量, K_{tr} 为链转移反应速度常数, R 为聚合反应速度常数,可由图 2 的斜率求得. 如果以 Y 对 $[N]$ 作图应为一一直线. 若 $Y=0$ 则 $[\dot{C}]=[N]$, 因为 $Y=0$ 即 $t=0$, 这时一切链转移反应均没有发生, $[N]$ 理应为 $[\dot{C}]$. 可以看出使用混合外给电子体 CMMS/DPCS 与单独使用 CMMS 作为外给电子体,其 N - Y 直线的延长线几乎相交于一点 ($[\dot{C}] \doteq 36 \text{ mol}\%$). 这说明使用混合外给电子体,活性提高的原因并不是由活性中心浓度变化而引起的.

此外由方程式 $R = K_p[M][\dot{C}]^{[7]}$, 当 $[\dot{C}]$ 相等时可得方程式(2),

$$R_1/R_2 = K_{p1}/K_{p2} \quad (2)$$

$R_1 = 2.09$, $R_2 = 1.70$ (由图 1 得到) 分别为使用 CMMS 与 CMMS/DPCS=1/3 为外给电子体时求得的反应速度, K_{p1} 与 K_{p2} 则为相应的丙烯聚合链增长反应速度常数. 将 R_1, R_2 的值代入(2)式则得到,

$$K_{p1}/K_{p2} \doteq 1.2$$

因此,使用混合外给电子体 CMMS/DPCS=1/3 时,使链增长反应速度常数 K_p 提高

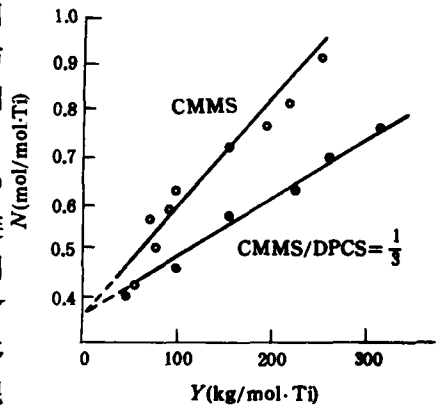


Fig. 3 Relation between polymer yield and the number of polymer chains produced per mol of Ti, $[N]$
 (○) CMMS; (●) CMMS/DPCS=1/3
 Polymerization conditions are the same as in Fig. 1

0.2倍,这乃是提高催化活性的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Spitz, R., Bobichon, C., Guyot, A., *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 707
- [2] Seppä/ä, J. V., Härkönen, M., *Makromol. Chem.*, **1989**, 190, 2535
- [3] Härkönen, M., Seppä/ä, J. V., *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 2887
- [4] 张明辉、肖士镜, *高分子学报*, **1991**, 5, 532
- [5] Busico, V., Carradini, P., *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 49
- [6] 卢泽俭、王国强、孙立新、林尚安, *中山大学学报*, **1990**, 42
- [7] Kashiwa, N., Yoshitake, J., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1983**, 4, 41
- [8] Kashiwa, N., Yoshitake, J., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1982**, 3, 211

THE EFFECT OF MIXED ELECTRON DONOR CMMS/DPCS ON POLYMERIZATION OF PROPENE

CAI Shimian, LU Honglan, ZHANG Jun, XIAO Shijing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080*)

ABSTRACT

The effect CMMS (cyclohexylmethyl dimethoxysilane)/DPCS (diphenyl dichloridesilane) as electron donor on the polymerization of propene was discussed. The solvent polymerization of propene was carried out in 60°C at 1.04×10^5 Pa. It was found that the catalyst activity has gone up by 20 per cent when CMMS/DPCS=1/3 under the given condition. The concentration of active titanium center (C^*) was determined with kinetic-molecular weight method. It turns out that the active titanium centers do not increase by using mixed electron donor CMMS/DPCS as compare with CMMS as electron donor but can increase K_p by 20%. In addition, average-chain length can be achieved in five minutes with CMMS/DPCS. So polymer isotacticity index does not change with the time of polymerization.

Key words Propene polymerization, Catalyst, Mixed electron donor, Active center