

## TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>负载型烯烃聚合催化剂 活性中心性质的研究\*

范志强 封麟先 杨士林

(浙江大学化学系,杭州,邮政编码:310027)

### 摘 要

用乙酰氯淬灭法测定了 TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-AlR<sub>3</sub> 催化1-辛烯聚合体系的活性中心数,确定了不同助催化剂、外加给电子体等条件下聚合速率、活性中心数、增长速率常数等随聚合时间的变化.结合对产物分子量分布的分峰拟合研究,确定了催化剂上存在多种活性中心及其聚合特性的差别,并发现有机给电子体对某些活性中心有选择性作用,使其失活或改变性质.

**关键词** 钛-镁负载型催化剂、 $\alpha$ -烯烃、配位聚合、活性中心

TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>一类负载型高效催化剂是当前  $\alpha$ -烯烃配位聚合催化剂的主流.70年代以来,不少人试图揭示这类催化剂高活性、定向性的本质<sup>[1-3]</sup>.目前对高效化的本质已初步掌握<sup>[4]</sup>,而对活性中心的位置、结构,活性中心的多分散性,活性中心性质与其化学结构的关系等重要问题尚有很多不明之处.解决这些问题将为现有催化剂的改进及新催化剂的开发提供有力的理论指导.本文通过测定聚合中活性中心数的变化及研究聚合物分子量分布,分析了 TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub>-AlR<sub>3</sub> 催化1-辛烯聚合体系的活性中心数目、性质及多分散性.以1-辛烯为单体可消除扩散因素对聚合动力学的影响<sup>[5]</sup>.

## 实 验 部 分

### 1. 催化剂及试剂

TiCl<sub>4</sub>/MgCl<sub>2</sub> 催化剂采用球磨法制备<sup>[6]</sup>,含钛量4.3%(wt).助催化剂 Al(i-Bu)<sub>3</sub> 及 Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (化学纯)用石油醚稀释备用.1-辛烯(化学纯)经金属钠回流、分子筛干燥,纯氮下保存.溶剂石油醚经分子筛浸泡、充氮处理.苯甲酸乙酯及苯甲醚(AR)均经干燥、蒸馏后密闭贮存.乙酰氯(CP)蒸馏后密闭待用.

### 2. 聚合操作及活性中心数测定

聚合在30℃下进行,按溶剂、单体、AlR<sub>3</sub>、催化剂的顺序加料,用间歇取样法测定转化率-时间关系<sup>[7]</sup>.用乙酰氯淬灭法<sup>[7,8]</sup>测定聚合中各阶段的瞬时活性中心浓度.其原理是通过乙酰氯与活性中心的反应使活性增长链脱离钛并接上一个乙酰基,然后测定淬灭后聚

\* 1991年9月18日收到;国家自然科学基金资助项目

合物中羰基含量以确定活性中心的数目。

### 3. 聚辛烯分子量分布测定

用 Waters 208型 GPC 仪测定聚辛烯的分子量分布曲线. 测试方法及校正方法见文献 [9].

## 结果与讨论

### 1. 活性中心数的测定条件

当按乙酰氯/Ti(mol 比)  $\geq 10$  的用量向聚合体系加入乙酰氯后, 聚合立即停止, 表明乙酰氯是有效的淬灭剂. 淬灭反应为<sup>[8]</sup>:

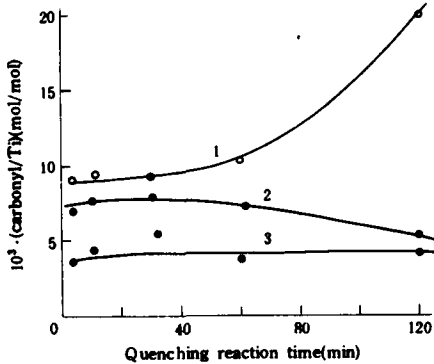
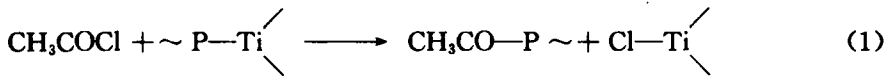


Fig. 1 Relation of carbonyl number to quenching reaction time Co-catalyst: AlEt<sub>3</sub> (1, 2) and Al(i-Bu)<sub>3</sub> (3); Al/Ti=50; [M]<sub>0</sub>=1 mol/l; CH<sub>3</sub>COCl/Al: (1) 0.2; (2) 2.5; (3) 5

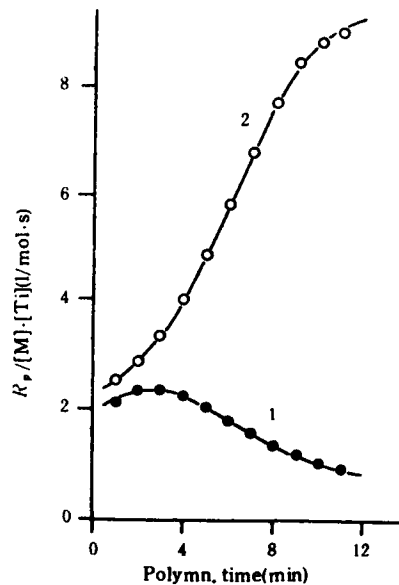


Fig. 2 Effect of co-catalyst on reaction rate curve 1. AlEt<sub>3</sub>; 2. Al(i-Bu)<sub>3</sub>; (condition same as Fig. 1)

然而此反应是否定量完成则有待确定. 图1表明, 当淬灭剂较少(CH<sub>3</sub>COCl/Al=0.2)时, 羰基数随淬灭时间延长而增大, 表明存在某种副反应, 不能测得准确的活性中心数值. 而当 CH<sub>3</sub>COCl/Al  $\geq 5$  时, 淬灭5分钟时的羰基数已基本达恒定值, 表明反应(1)十分迅速, 在数分钟内已定量完成, 而副反应则较少. 因而 CH<sub>3</sub>COCl/Al=5左右是较好的淬灭条件, 此时淬灭5分钟以上可由聚合物中羰基含量得到活性中心数. CH<sub>3</sub>COCl/Al < 1时副反应较多可能是由于尚有部分 AlR<sub>3</sub> 未与乙酰氯络合, 从而反应性较强而导致副反应. 实际用于测活性中心数的淬灭条件为: 乙酰氯/Al=5, 30℃下反应10分钟.

用乙酰氯淬灭法测定负载型催化剂的活性中心数其他文献报道较少. 作者曾用此法

测定  $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$  聚合 1-辛烯体系的活性中心数<sup>[8]</sup>, 结果与动力学方法一致, 表明是一种可靠的测定方法. 其主要优点是可测定聚合过程中任一时刻的瞬时活性中心数, 为研究活性中心数的动态变化提供了手段.

## 2. 助催化剂对活性中心的影响

图2表明以  $\text{AlEt}_3$  为助催化剂时, 速率曲线呈衰减型, 而用  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  时则为加速型. 两体系的活性中心数则均是增长型的,  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  体系活性中心数较大(图3). 根据动力学方程:

$$R_p = \bar{k}_p [C^*] [M] \quad (2)$$

( $\bar{k}_p$  为催化剂上多种活性中心增长速率常数的平均值) 由  $R_p, C_p (= [C^*] / [\text{Ti}])$  求得了  $\bar{k}_p$  值(图3). 结果发现,  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  体系的  $\bar{k}_p$  值高于  $\text{AlEt}_3$  体系, 表明活性中心性质与助催化剂有关; 两体系的  $C_p$  值均为  $0.5 - 1.5 \times 10^{-2}$  (mol/mol Ti), 与  $\text{TiCl}_3\text{-AlR}_3$  体系<sup>[7]</sup> ( $0.15 - 0.5 \times 10^{-2}$ ) 差别不大, 而  $\bar{k}_p$  值却高达  $400 - 800$  (l/mol·s), 比  $\text{TiCl}_3$  体系 ( $40 - 80$ ) 高 10 倍左右. 因而负载催化剂的高效率主要由活性中心本征活性的提高造成, 载体  $\text{MgCl}_2$  对活性中心性质有决定性影响. 还可发现在  $C_p$  增大的阶段  $\bar{k}_p$  均不断下降.  $C_p$  增大反映催化剂颗粒破碎、比表面增大的过程, 故这种现象说明催化剂颗粒内外并不均匀, 破碎后新形成的(原在内部)活性中心  $k_p$  值比破碎前的中心要低. 这是多种活性中心存在的一个间接证据.

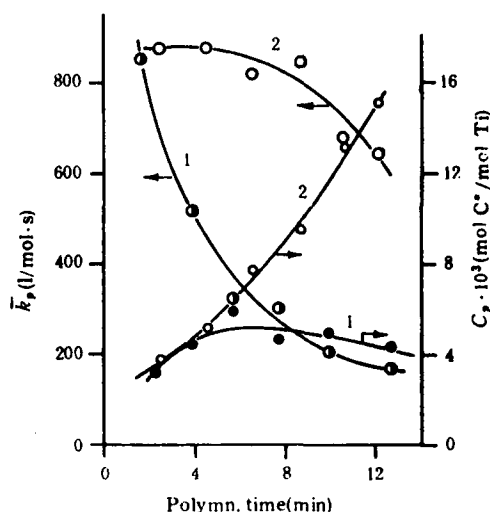


Fig. 3 Effect of co-catalyst on active center number and  $\bar{k}_p$ . 1.  $\text{AlEt}_3$ ; 2.  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ; (condition same as Fig. 2)

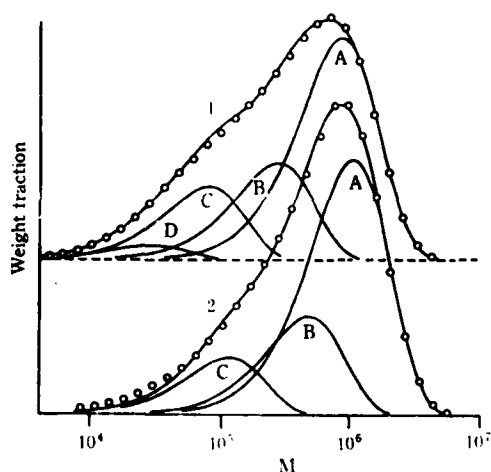


Fig. 4 MWD of polyoctene and simulation curve of peak separation polymn co-catalyst; 1.  $\text{AlEt}_3$ ; 2.  $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ ; o-experiment data, solid line-most probable distribution curves (A, B, C etc.) and their overlapping curve

聚合物分子量分布(MWD)图(图4)则进一步证实了活性中心的多分散性. 由于辛烯聚合速率低且聚合物处于溶解状态, 这种很宽的 MWD 不可能由扩散控制造成, 只有多种活性中心共存才能造成这种增宽. 用我们建立的一种 MWD 分峰方法<sup>[10]</sup> 处理后, 可用几个 Schulz-Flory“最可几”分布函数叠加后精确地拟合实测 MWD 曲线(图4). 我们在对

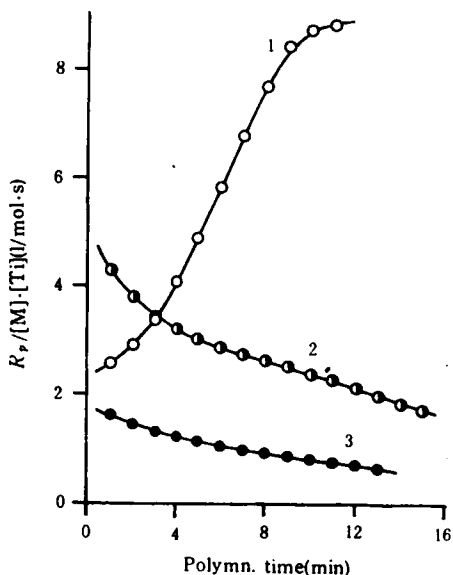


Fig. 5 Effect of EB on polymn. rate co-catalyst:  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  (condition same as Fig. 1); 1.  $\text{EB}/\text{Ti}=0$ ; 2.  $\text{EB}/\text{Ti}=0.5$ ; 3.  $\text{EB}/\text{Ti}=5$

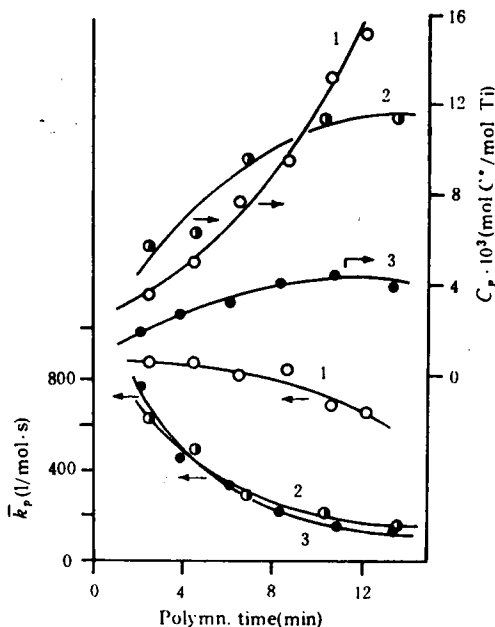


Fig. 6 Effect of EB on active center number and  $\bar{k}_p$ , 1.  $\text{EB}/\text{Ti}=0$ ; 2.  $\text{EB}/\text{Ti}=0.5$ ; 3.  $\text{EB}/\text{Ti}=5$ , (condition same as Fig. 5)

$\text{TiCl}_4$ 体系的研究中已充分证明,这样分出的每一个“最可几”分布峰对应于某一种活性中心<sup>[10,11]</sup>.图4表明,两个体系均主要有三种活性中心,但各中心的数量及性质的分布在两体系间有差别,造成二者MWD的差别.

### 3. 苯甲酸乙酯对 $\text{Ti}/\text{Mg}-\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系的影响

添加有机给电子化合物是改进催化剂的有效方法.向  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系加入少量苯甲酸乙酯(EB)(在催化剂后加入),发现聚合速率明显下降(图5),由增长型变为衰减型.加EB后活性中心数下降,但  $\bar{k}_p$  值的下降更为明显(图6)(由于  $\text{CH}_3\text{COCl}$  比EB大大过量,且二者间反应较难发生,估计EB的存在不会影响淬灭反应及所测活性中心数的准确性).这表明EB的加入使一些  $k_p$  值较高的活性中心失活,这种作用在聚合期间持续发生,使动力学参数连续地变化.产物MWD的变化(图4(2)及图7)则表明,EB加入后中等分子量的B峰变小. B峰、C峰的位置在加EB后均向低分子量方向移动,说明相应的两种活性中心可能受EB较大的影响;而A峰的位置基本未变,表明这种中心的性质未受EB的影响.因而给电子体对某些活性中心有选择性的作用.在本文的催化剂中EB加入后分子量分布变窄,可用于调节产物MWD.

### 4. 苯甲醚对 $\text{Ti}/\text{Mg}-\text{AlEt}_3$ 体系的影响

向  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2-\text{AlEt}_3$ 聚合1-辛烯体系加入少量苯甲醚后,也造成聚合速率下降(图8),而活性中心数却明显增多(图9).这说明在高活性的中心失活的同时,新产生了很多低活性的中心,使  $\bar{k}_p$  值大大下降.由产物分子量分布的变化(图4(1)、图10)可见,苯甲醚加

入后低分子量产物相对增多(表1),而各峰的位置基本不变,表明苯甲醚的作用主要是改变活性中心的数量分布,对其性质影响不大. D峰明显增大及C, 增大均说明苯甲醚使D型活性中心数量增加,但这种中心的 $k_p$ 值很小,故使 $\bar{k}_p$ 值显著下降. 苯甲醚的作用随其用量增大而加强. 我们推测苯甲醚主要有两种作用:一是使原有的高活性中心失活,使聚合速率下降;二是产生较多的低活性中心,使 $C_p$ 增大而 $\bar{k}_p$ 显著下降.

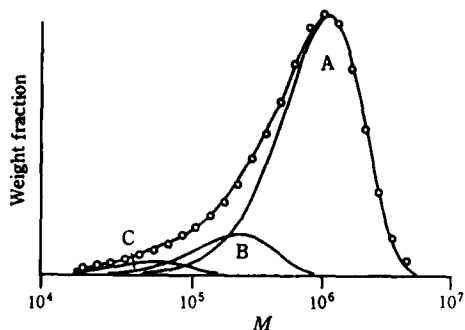


Fig. 7 MWD curve of polyoctene after addition of EB condition same as Fig. 5—3(EB/Ti=5);

o—experiment data;  
solid line—theoretical calculated value

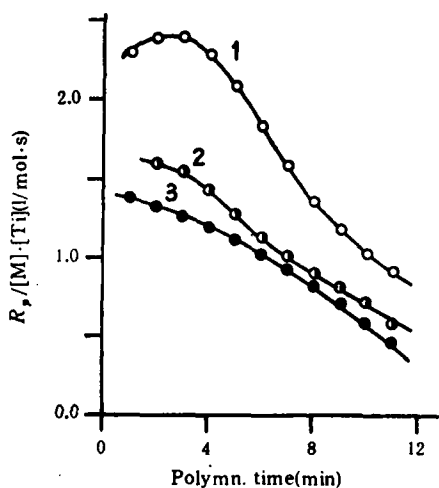


Fig. 8 Effect of methyl phenyl ether (MPE) on polymn. rate co-catalyst,  $AlEt_3$ , condition same as Fig. 2; MPE/Ti (mole ratio); (1) 0; (2) 0.5; (3) 2

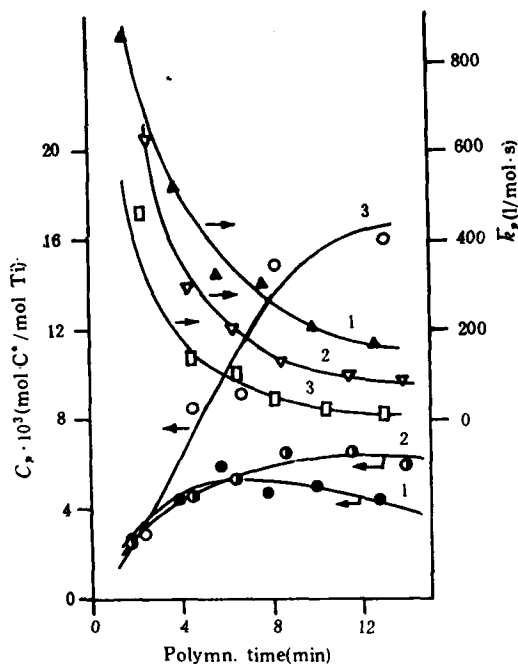


Fig. 9 Effect of MPE on active center number and  $\bar{k}_p$ , MPE/Ti; (1) 0; (2) 0.5; (3) 2 (condition same as Fig. 8)

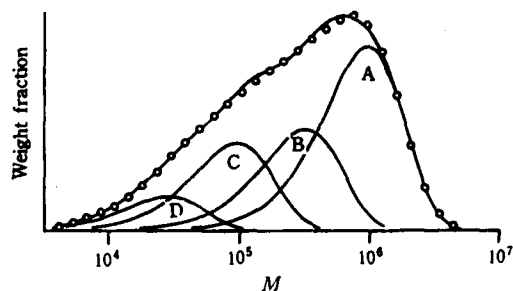


Fig. 10 MWD after addition of MPE and its simulation curve o—experiment data; solid line—theoretical value; condition same as Fig. 8—3, MPE/Ti=2

Tab. 1 Effect of MPE on peak separation result of polyoctene MWD

MPE/Ti (mol/mol)	$f_A$	$f_B$	$f_C$	$f_D$	$(\bar{M}_n)_A$ $\times 10^{-4}$	$(\bar{M}_n)_B$ $\times 10^{-4}$	$(\bar{M}_n)_C$ $\times 10^{-4}$	$(\bar{M}_n)_D$ $\times 10^{-4}$
0	0.543	0.240	0.182	0.036	47.1	14.8	4.3	1.6
0.5	0.461	0.262	0.218	0.060	47.1	14.7	4.2	1.3
2.0	0.452	0.250	0.215	0.083	49.7	16.6	4.9	1.5

$f_A$  is area fraction of peak A relative to total MWD curve;

$(\bar{M}_n)_A$  is  $\bar{M}_n$  of peak A. Others same; Condition same as Fig. 8

对给电子体作用的研究进一步确证了  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3$  体系存在多种活性中心. 这些中心的性质差别较大, 因而当其数量分布发生较大改变(如由于催化剂颗粒破碎, 活性中心的失活、形成及性质变化等原因)时, 体系的动力学参数即有明显变化. 关于给电子体的作用, 初步证明它们不仅可使部分中心失活, 还可改变活性中心的性质或产生新的中心. 由于其微观机理十分复杂, 有待于将动力学研究、分子量分布的分析与其他方面的研究结合起来以作出更全面的阐述.

致谢 王 萍同志参加了部分实验工作, 谨此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Kashiwa, N., *Polymer J.*, **1980**, 12(9), 603
- [2] Busico, V., Corradini, P., Martino, L. De., Proto, A., Savino, V., Albizzati, E., *Makromol. Chem.*, **1985**, 186(6), 1279
- [3] Chien, J. C. W., Bres, P., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1986**, 24(8), 1967
- [4] Zakharov, V. A., Makhtarulin, S. I., Perkovets, D. V., Moroz, E. M., Mikenas, T. B., Bukatov, G. D., "Studies in Surface Science and Catalysis, 25", Keii, T., Soga, K. ed., Kodansha, **1986**, p. 17
- [5] 杨士林、范志强、封麟先, *高分子学报*, **1987**, 5, 347
- [6] 朱勤勤、文丁一、封麟先、杨士林, *石油化工*, **1986**, 4, 201
- [7] Fan Zhiqiang, Feng Linxian, Yang Shilin, *Chinese J. Polym. Sci.*, **1991**, 2, 113
- [8] 范志强、封麟先、杨士林, *高分子学报*, **1991**, 4, 503
- [9] 封麟先、范志强、徐秀珠、卜一民、杨士林, *高分子学报*, **1989**, 3, 349
- [10] 范志强、封麟先、杨士林, *高等学校化学学报*, **1991**, 12(12), 1681
- [11] 范志强、封麟先、杨士林, *高等学校化学学报*, **1992**, 13(1), 137

## PROPERTIES OF THE ACTIVE CENTERS ON $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ CATALYSTS FOR OLEFIN POLYMERIZATION

FAN Zhiqiang, FENG Linxian, YANG Shilin

*(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou, Post code: 310027)*

### ABSTRACT

The number of active centers of 1-octene polymerization systems catalyzed by  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2\text{-AlR}_3$  was determined by quenching with acetyl chloride, and the effects of cocatalyst and organic electron donors on the polymerization rate, the number of active centers and the propagation rate constant were studied. Combining with the study of the polymer molecular weight distribution by a multi-peak fitting method, the presence of 3 or 4 kinds of active center with different properties was evidenced. It is found that electron donors can selectively change the properties of certain kinds of active center.

**Key words**  $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$  Supported catalyst,  $\alpha$ -Olefin, Coordination polymerization, Active center