

给电子体在丙烯聚合 $MgCl_2$ 载体催化剂体系中的作用*

崔楠楠^{1,2} 张志成^{1,2} 李化毅^{1,2} 陈商涛^{1,2} 张晓帆^{1,2} 柯毓才¹ 胡友良^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 制备了 3 种含有不同内给电子体(邻苯二甲酸二异丁酯, 9,9-二甲氧基甲基-芴和 1,1-双甲氧基甲基-环丁烷)的 $MgCl_2$ 负载型丙烯聚合齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂,研究了给电子体结构与聚合性能之间的关系,用红外光谱剖析了催化剂及其相关化合物的结构,结果发现催化剂中的内给电子体直接与 $MgCl_2$ 配位,而没有与 $TiCl_4$ 结合.内给电子体的加入,降低了 Z-N 催化剂中钛的含量,提高催化丙烯聚合的活性,使聚合物的分子量分布变窄.聚合物立构规整度的变化强烈依赖于内给电子体的结构.

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 给电子体, 丙烯聚合

齐格勒-纳塔(Z-N)催化体系对聚烯烃工业的发展起着至关重要的作用,给电子体(通常在催化剂制备中加入的 Lewis 碱称为内给电子体,在烯烃聚合反应中加入的 Lewis 碱称为外给电子体^[1])是影响 Z-N 催化剂的活性和立构选择性的重要因素^[2].给电子体在催化剂中所起的作用一直是人们很感兴趣的课题^[3-8],对它的研究有助于理解载体型催化剂的形成过程和催化聚合的机理.由于催化体系的复杂性,对该课题的探索仍有很长的路要走.

本文制备了 3 种含有不同结构内给电子体(如图 1 所示)的 Z-N 催化剂—— $MgCl_2/TiCl_4$ /邻苯

二甲酸二异丁酯(DIBP), $MgCl_2/TiCl_4$ /9,9-二甲氧基甲基-芴(BMF)和 $MgCl_2/TiCl_4$ /1,1-双甲氧基甲基-环丁烷(CBB),研究了内给电子体的结构与催化剂性能之间的关系,同时以二甲氧基二苯基硅烷(DDS)作为外给电子体,考察了 DDS 对 $MgCl_2/TiCl_4/DIBP$ 和 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ 两种催化剂聚合行为的影响.用红外光谱分析了 $MgCl_2/TiCl_4/BMF$ 催化剂及其相关化合物的结构,探讨了催化剂中各组分之间的相互作用关系.在催化剂制备过程中通过调节内给电子体的结构,可以改变催化剂的组成和催化性能,用多活性中心的模型对实验结果进行了合理的解释.

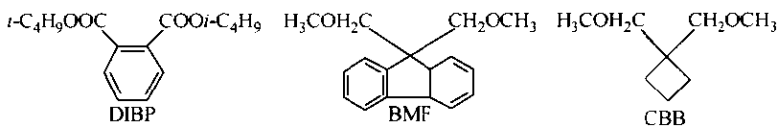


Fig. 1 The structure of three different internal donors: diisobutyl phthalate (DIBP), 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene (BMF) and 1,1-bis(methoxymethyl)cyclobutane (CBB)

1 实验部分

1.1 实验药品

丙二酸二乙酯, 1-氯-3-溴-丙烷和邻苯二甲酸二异丁酯从 Aldrich 公司购买,丙烯气体为聚合级,由燕山石化提供,使用前没有经过进一步的处理.四氯化钛分析纯从北京益利精细化学品有限公司购得,三乙基铝(TEA)纯度为 95% 从

Albemarle 公司购买.己烷和庚烷先用(0.4 nm)的分子筛处理,再用金属钠回流 24 h,使用前在高纯氮下蒸馏收集.二甲氧基二苯基硅烷纯度为 98.5% 由辽宁营口化工厂提供.

1.2 给电子体的合成

化合物 1,1-双甲氧基甲基-环丁烷鲜见文献报道,是自行设计合成的,制备过程是先将丙二酸二乙酯和 1-氯-3-溴-丙烷反应得到四元环二酯,再

* 2004-09-06 收稿,2004-10-22 修稿;中国科学院资助研究项目(项目号 KJCX2-SW-H07);** 通讯联系人, E-mail: huyl@iccas.ac.cn

用氯化铝锂将其还原成二醇,最后用碘甲烷对二醇进行醚化,反应产率 30.5%。化合物在室温下为淡红色的液体,沸点为 $62 \sim 64^\circ C/2666.4 Pa$, $25^\circ C$ 时的密度为 $0.865 g/mL$; $^1H-NMR(300 MHz, CDCl_3)$: 1.885 (多重峰, 6H, C_4H_6), 3.737 (单峰, 10H, CH_2OCH_3); $^{13}C-NMR(300 MHz, CDCl_3)$: 76.61 (CH_2), 59.22 (CH_3), 42.46, 26.06, 15.49 (C_4H_6) (如图 2 所示); 用红外分析化合物在 $1112.76 cm^{-1}$ 出现醚键的特征吸收峰; 气相色谱测定产物的纯度为 99.5%。化合物 9,9-二甲氧基甲基-茱按文献[9]所述方法合成。

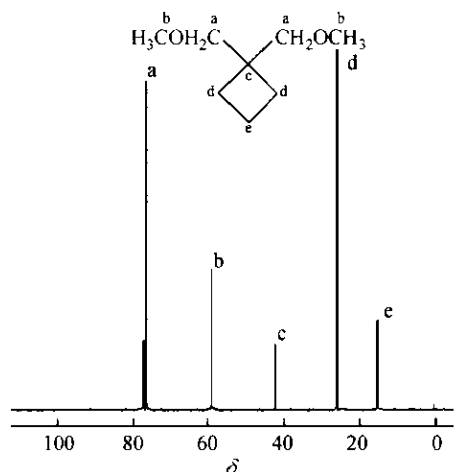


Fig. 2 $^{13}C-NMR$ spectrum of 1,1-bis(methoxymethyl) cyclobutane

1.3 催化剂及相关化合物的制备

在氮气保护下向充分干燥的 Schlenk 反应器中加入过量的四氯化钛,冷却到 $-20^\circ C$,加入一定量的氯化镁醇合物(按照文献[10]所述方法合成得到),搅拌 30 min,缓慢地将温度升到 $60^\circ C$,分别将适量的 3 种内给电子体(DIBP, BMF, CBB)投入反应器中,反应体系的温度升到 $110^\circ C$,在此温度下反应 2 h,抽滤,再加入过量的四氯化钛于 $110^\circ C$ 反应 2 h. 抽滤后,用己烷在 $60^\circ C$ 下洗涤 5 次,室温时再用己烷洗 2 次,真空干燥得 3 种固体催化剂, $MgCl_2/TiCl_4/DIBP$, $MgCl_2/TiCl_4/BMF$ 和 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$. $TiCl_4/BMF$ 络合物的合成是在无水无氧条件下,以庚烷为溶剂, $TiCl_4$ 和 BMF 以 1:1 的物质的量的比例加入,具体做法参见文献[11]. $MgCl_2/BMF$ 配合物的制备是在无水无氧的手套箱中,按照 $MgCl_2/BMF$ (mol/mol) 为 10/1 的比例将 $MgCl_2$ 和 BMF 加入到球磨机的密封罐中,并放入适量的钢球,球磨 20 h.

1.4 丙烯聚合

采用常压淤浆聚合法进行丙烯聚合,将一个 250 mL 的三口瓶充分的真空干燥,分别用高纯氮和丙烯置换 3 次,使体系的压力保持在 0.1 MPa. 取 100 mL 处理过的无水庚烷注入三口瓶内,当溶剂对丙烯的吸收达到饱和后,加入适量的三乙基铝和外给电子体,再加入催化剂,聚合反应开始,反应一定时间后,用含有 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应,聚合物用乙醇充分洗涤后,在 $60^\circ C$ 下真空干燥至恒重.

1.5 测试表征

聚合物的熔点 (T_m) 采用 Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热计测定,温度范围 $50 \sim 200^\circ C$,升温速率 $10 K/min$. 催化剂的钛含量采用分光光度计法用 72-1 型分光光度计测定. 聚合物的等规度通过 IR 光谱测定,吸收峰 $974 cm^{-1}$ 用作基准峰,吸收峰 $995 cm^{-1}$ 代表等规立构螺旋体,等规全同指数是吸收率 $995 cm^{-1}$ 与吸收率 $974 cm^{-1}$ 之比^[12]. 聚丙烯分子量及其分布用 GPC 方法测定 (PL-GPC220), 采用邻二氯苯为溶剂. $^{13}C-NMR$ 采用 DMX-300 (Bruker) 核磁共振仪 (内标为 TMS, 溶剂为 $DCCl_3$). 催化剂及其相关化合物的红外测定是将试样在无水无氧调节下加入石蜡油调成糊状,然后夹在两个溴化钾晶片间,在 Perkin-Elmer 型红外光谱仪上测定. 聚合物红外检测样品的制备是将 YSS-1 型双速手动液压机升温到 $180^\circ C$,把少量的聚合物放到两个平面模板之间,施加压力 0.5 MPa,加热熔融 5 min 后取出,打开模板即得到测试用样品.

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析催化剂结构

催化剂 $MgCl_2/TiCl_4/donor$ 三元体系中各组分的存在状态和相互之间发生的作用一直是人们关注的问题. 红外光谱分析是研究催化剂结构的一种有效的方法,人们对以二酯为内给电子体的催化剂的红外光谱的研究已有很多报道,多数的学者认为酯通过羰基与 $MgCl_2$ 配位,而 $TiCl_4$ 通过氯桥键也结合在 $MgCl_2$ 上^[13,14]. 而以二醚为内给电子体的催化剂的结构是否也有类似的规律,还需要进一步的探讨. 我们以 BMF 为内给电子体,制备了 $MgCl_2/TiCl_4/BMF$ 催化剂及其相关化合物,通过红外光谱的对比分析,研究了各组分间的相互

作用(如图 3 所示)。

从图 3 中可以看出,曲线(a)中 1097 cm^{-1} 表现为茛二醚的 C—O—C 的特征峰.曲线(b)显示的是茛二醚与四氯化钛 1:1(摩尔比)络合物的红外吸收谱,由于 BMF 中的氧提供电子和金属钛发

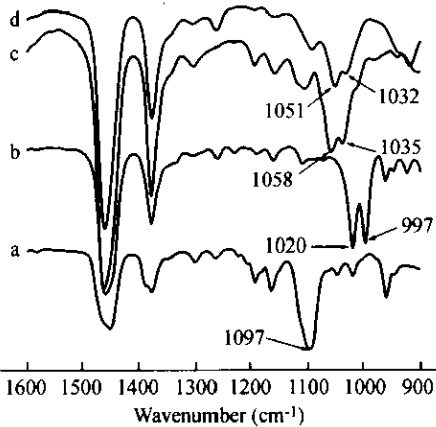


Fig. 3 FTIR transmittance spectra of catalyst and related compounds
a) BMF; b) TiCl_4/BMF complex (molar ratio 1:1); c) MgCl_2/BMF
(comilled for 20 h); d) $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF}$ catalyst

生配位,使得络合物中 C—O—C 的特征峰向低频移动,在 1020 cm^{-1} 和 997 cm^{-1} 处出现两个强峰.曲线(c)显示 MgCl_2 和 BMF 在球磨机中研磨 20 h 得到配合物的特征峰在 1058 cm^{-1} 和 1035 cm^{-1} 出现,表明了 BMF 和 MgCl_2 之间的配位作用;而曲线(d)中 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF}$ 催化剂的 C—O—C 醚键的伸缩频率与曲线(c)中 MgCl_2/BMF 配合物的频率很相似,而与 TiCl_4/BMF 络合物的频率完全不同,表明在催化剂中 BMF 没有与 Ti 络合,而是与 Mg 发生了配位。

2.2 含有 3 种不同结构内给电子体催化剂的比较

活化的氯化镁晶体存在许多晶格缺陷,在缺陷中钛以单核或多核的形式通过氯桥键与镁作用.由于结合能的差别,Z-N 催化剂存在多活性中心.通常人们将活性中心简化为低等规活性中心 I 和高等规活性中心 II^[15].

Table 1 Propylene polymerization performance of Z-N catalysts containing different electron donors

No.	Cat	Ti (wt%)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n	Activity ($\times 10^3\text{ gPP/gTi}\cdot\text{h}$)	I.I. ^c (%)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)
1	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$	8.09	56.1	18.5	2.77	75.3	157.9
2 ^a	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP}$	3.38	67.8	12.6	8.58	92.4	160.7
3 ^b	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{DIBP}$	3.38	81.3	10.3	7.27	97.7	161.2
4	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMF}$	4.91	53.7	8.56	8.01	96.0	163.3
5	$\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{CBB}$	7.30	35.4	13.0	9.56	84.1	156.9

Polymerization condition: Cat (50 ± 1) mg, heptane 100 mL, propylene pressure 0.1 MPa, cocatalyst TEA, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 40$, reaction temperature 40°C , polymerization time 30 min; ^a Without any external electron donor in polymerization; ^b DDS used as external electron donor; ^c Isotacticity index of polypropylene

使用 3 种不同的催化剂进行丙稀常压聚合的结果列于表 1,可以看出,当没有加入内给电子体时(No.1),由于 MgCl_2 结晶中的缺陷完全被 Ti 占据,此时 Ti 含量最大,达到 8.09%;随着内给电子体的加入,由于二酯/二醚类内给电子体与 Mg 有较强的结合作用,催化剂中一部分不稳定的低等规活性中心很容易被给电子体取代,因此,催化剂中的 Ti 含量降低.活性中心种类的数目直接决定聚合物分子量分布,当没有加入内给电子体时,催化剂的 Ti 含量最高,存在多种类型的活性中心,其产生聚丙烯的分子量分布应最宽(No.1);内给电子体的加入,排斥了低等规活性中心,减少了活性中心的种类,得到的聚合物的分子量分布应变窄(No.2~5),这与实验结果很好的吻合。

从表 1 看出,与不含内给电子体的催化剂相

比,给电子体的加入不同程度地提高了催化剂的聚合活性.Z-N 催化剂中低等规活性中心 I 和高等规活性中心 II 之间存在一种动态的平衡,Lewis 碱的加入打破了这种平衡.由于活性中心 I 的稳定性较低,给电子体的加入减少了催化剂中低等规活性中心 I 的含量,增加了高等规活性中心 II 的比例,在活性中心 I、活性中心 II 和内给电子体三者之间形成新的平衡.因此,随着高等规活性中心 II 比例的增加,催化剂的聚合活性也随之提高。

从表 1 也可以看出,聚合物等规度的变化与给电子体的结构密切相关.当不加内给电子体时催化剂的立构规整性最低,仅为 75.3%;给电子体的加入,不仅降低了催化剂中低等规活性中心 I 的含量,而且距活性中心最近的镁原子所结合的给电子体强烈地影响活性中心的立体定向

性¹⁶,共同作用的结果使聚合物的立构规整性明显提高。 $MgCl_2/TiCl_4/DIBP$ 催化剂在不加外给电子体进行聚合时,聚合物的等规度为 92.4% (No. 2 所示),外给电子体 DDS 的加入,显著提高了催化剂的立体选择性,聚丙烯的等规度达到 97.7% (No.3 所示).这是因为 DIBP 与 TEA 的亲合力大于 DIBP 与 $MgCl_2$ 的结合,聚合反应时部分 DIBP 通过与 TEA 的直接作用脱离催化剂表面¹⁷,其空位被 DDS 占据,使催化剂中 DDS 附近活性中心的立体定向性和稳定性显著提高.

二醚类内给电子体的作用与上述二酯类内给电子体有明显不同.BMF 在文献中已有报道,CBB 是我们设计合成的新型化合物。 $MgCl_2/TiCl_4/BMF$ 在聚合时无需加入外给电子体就能得到高等规的聚丙烯,然而 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ 催化剂的立体选择性却很低,聚合物的等规度只有 84.1%,这种差别主要由于 2,2-双取代-1,3-二醚 2 位碳上取代基的空间位阻和给电子体能力的不同所造成的^{18,19}。从图 1 中 CBB 与 BMF 的结构对比可以看出,BMF 中取代基(苄)的空间位阻大,9 位碳 sp^3 杂化与旁边的两个苯环形成大的共轭结构,具有很强的供电子能力,因此与 BMF 相邻的活性中心的立体定向性显著提高,聚合物等规度较高;CBB 中取代基(四元环)的张力大,分子的空间位阻小,给电子能力弱,对周围活性中心的影响小,所以 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ 催化剂的立体定向性很低.可见,在设计合成内给电子体(1,3-二醚)的结构时,应充分考虑二醚分子中 2 位碳上取代基的空间位阻效应和电子效应,选择具有较大的体积和较强给电子能力的基团作为取代基,以这种结构的二醚化合物作为内给电子体才能得到立构规整性显著提高的 Z-N 催化剂.

2.3 外给电子体的影响

外给电子体对以二酯为内给电子体的催化剂的聚合行为有显著的作用.图 4 曲线(a)显示以 DDS 作为外给电子体对 $MgCl_2/TiCl_4/DIBP$ 催化剂的立体定向性的影响.可以看出,当加入少量的 DDS 时,所得聚合物的等规度迅速增加,接近 98%;继续提高 DDS 的加入量时,聚合活性等规度的增加趋于平缓.这是由于 DDS 与镁的结合作

用较强,而活性中心 I 稳定性很差,DDS 的加入使活性中心 I 的钛脱离催化剂的表面,催化剂中钛含量减少¹⁵.作为内给电子体的 DIBP 与三乙基铝的亲合力大于与氯化镁的结合,聚合时一部分二酯与三乙基铝直接作用,脱离催化剂表面,其空位被 DDS 所占据,在 DDS 附近的活性中心的立体定向性和稳定性受到外给电子体的影响而显著提高,同时由于低活性中心 I 迅速减少,共同作用的结果使聚丙烯的等规度迅速上升.

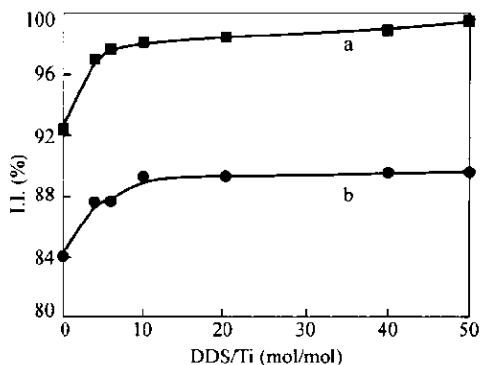


Fig. 4 The effect of external donor (DDS) on the performance of Z-N catalysts for propylene polymerization

a) $MgCl_2/TiCl_4/DIBP$ catalyst; b) $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ catalyst

图 4 曲线(b)显示 DDS 作为外给电子体对 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ 催化剂的立体定向性的影响.从中看出,DDS 的加入只是有限地提高了聚丙烯的等规度,最高不到 90%.这是因为与二酯 DIBP 作为内给电子体相比,二醚 CBB 与氯化镁的结合更加稳定,二醚较难通过与助催化剂的络合脱离催化剂的表面.在聚合过程中,DDS 很难取代催化剂中的二醚,只能占据一些低稳定性的活性中心 I 的位置.因此,在 $MgCl_2/TiCl_4/CBB$ 催化剂中受 DDS 影响的活性中心数日较少,聚合物的等规度只得到有限提高.

综上所述, $MgCl_2/TiCl_4/donor$ 三元催化体系中内给电子体直接与氯化镁配位,没有和四氯化钛络合.内给电子体的加入,降低了 Z-N 催化剂中钛的含量,提高催化丙烯聚合的活性,使聚合物的分子量分布变窄.外给电子体的加入提高了聚合物的立构规整度,提高的程度强烈依赖于内给电子体的结构.

REFERENCES

- 1 Soga K, Shiono T, Doi Y. *Macromol Chem*, 1988, 192: 1531 ~ 1541
- 2 Hu Y L, Chien J C W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1988, 26: 2003 ~ 2018
- 3 Sacchi C M, Forlini F, Tritto I, Locatelli P, Morini G, Noristi L, Albizzati E. *Macromolecules* 1996, 29: 3341 ~ 3345
- 4 Zhong Chifeng(钟赤峰), Gao Mingzhi(高明智), Mao Bingquan(毛炳权). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (2): 266 ~ 271
- 5 Kissin Y V, Ohnishi R, Konakazawa T. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 284 ~ 301
- 6 Busico V, Cipullo R, Polzone C, Talarico G, Chadwick J C. *Macromolecules*, 2003, 36: 2616 ~ 2622
- 7 Liu B P, Nitta T, Nakatani H, Terano M. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204: 395 ~ 402
- 8 Xu Demin(徐德民), Zhang Mingge(张明革), Han Shimin(韩世敏), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (2): 191 ~ 194
- 9 Morini G, Cristofori A. *Montell North America Inc, European patent Appl, 0728724 A1. 1996-02-21*
- 10 Xiao Shijing(肖士镜), Xie Guanghua(谢光华), Wang Hui Fang(王惠芳), Zhou Lirong(周利蓉), He Dawei(贺大为). *Chinese patent(中国专利)*, 1110281. 1995-10-18
- 11 Iiskola E, Pelkonen A, Kakkonen J H, Pursiainen J, Pakkanen A T. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14: 133 ~ 137
- 12 Burfield D R, Loi P S T. *J Appl Polym Sci*, 1988, 36: 279 ~ 293
- 13 Chien J C W, Wu J C, Kuo C I. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1983, 21: 725 ~ 736
- 14 Xiao Shijing(肖士镜), Qian Minxie(钱民协), Tang Youqi(唐有祺). *Scientia Sinica(中国科学 B)*, 1986, 10: 1030 ~ 1034
- 15 Soga K, Shiono T, Doi Y. *Macromol Chem*, 1988, 189: 1531 ~ 1541
- 16 Scordamaglia R, Barino L. *Macromol Theory Simul*, 1998, 7: 399 ~ 405
- 17 Noristi L, Barbe P C, Baruzzi G. *Macromol Chem*, 1991, 192: 1115 ~ 1127
- 18 Albizzati E, Giannini U, Morini G, Galimberti M, Bsrino L, Scordamaglia R. *Macromol Symp*, 1995, 89: 73 ~ 89
- 19 Morini G, Albizzati E, Balbontin G, Mingozzi I, Sacchi C M, Forlini F, Tritto I. *Macromolecules*, 1996, 29: 5770 ~ 5776

ROLE OF ELECTRON DONOR IN THE POLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH $MgCl_2$ -SUPPORTED CATALYSTS

CUI Nannan^{1,2}, ZHANG Zhicheng^{1,2}, LI Huayi^{1,2},
CHEN Shangtao^{1,2}, ZHANG Xiaofan^{1,2}, KE Yucai¹, HU Youliang¹
(¹ Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)
(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta (Z-N) catalysts containing three different Lewis bases (diisobutyl phthalate, 9,9-bis(methoxymethyl) fluorine and 1,1-bis(methoxymethyl) cyclobutane) as internal donors were prepared for propylene polymerization. The relationship between the structure of donors and the performance of catalysts were investigated. The Z-N catalyst containing 9,9-bis(methoxymethyl) fluorine as internal donor and the related compounds were characterized by FTIR spectroscopy. It was found that the internal donor in the $MgCl_2/TiCl_4$ /Donor catalyst system was directly coordinated to $MgCl_2$. The introduction of internal donors decreased the Ti content in the catalyst system, increased the catalytic activity and narrowed the molecular mass distribution of polymers obtained. The stereospecificity of Z-N catalysts greatly depended on the structure of electron donors. A model of multi-active sites on heterogeneous Z-N catalyst was proposed to explain the experimental results.

Key words Propylene polymerization, $MgCl_2$ -supported catalyst, Lewis base