

改性 Ziegler-Natta 体系催化乙烯/1-辛烯共聚合反应

孔媛¹ 义建军² 黄启谷^{1*} 高克京² 张明革² 杨万泰¹

(1. 北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029;

2. 中国石油石油化工研究院 合成树脂重点实验室, 北京 100083)

摘要: 采用改性 Ziegler-Natta(Z-N) 催化体系 ($n\text{-BuO}$) $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ 催化乙烯/1-辛烯共聚合。考察了聚合温度、Al/Ti 物质的量比、单体投料比及乙烯压力对聚合行为的影响, 并与传统 Z-N 催化体系 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ 催化乙烯/1-辛烯共聚合行为进行了对比研究。采用 GPC, DSC, $^{13}\text{C-NMR}$, SEM 对共聚物的结构、形态及性能进行了表征。结果表明, 改性 Z-N 催化体系催化乙烯/1-辛烯共聚合时, 1-辛烯的共聚能力明显高于传统 Z-N 催化体系, 在共聚物中 1-辛烯的插入量达 2.26% (摩尔分数), 而传统 Z-N 催化剂 1-辛烯的插入量仅为 0.34% (摩尔分数); Al/Ti 物质的量比及单体投料比对催化剂的活性、1-辛烯的插入量、共聚物的分子量与分子量分布及共聚物的微观结构有明显的影响; 根据 $^{13}\text{C-NMR}$ 结果计算了单体的竞聚率: $r_E = 55.00$, $r_O = 0.023$, 其乘积 $r_E \cdot r_O = 1.27$, 表明该聚合物为无规共聚物。

关键词: 改性 Ziegler-Natta 催化剂; 乙烯/1-辛烯共聚物; 聚合物微观结构

中图分类号: TQ426

引言

乙烯与 α -烯烃如 1-丁烯, 1-己烯, 1-辛烯的共聚物是重要的高分子材料。通常由于 α -烯烃的短支链结构, 使共聚物具有熔点低、结晶度低、密度低、柔韧性和加工性能好等特点。茂金属和非茂金属催化剂可有效催化乙烯与高级 α -烯烃共聚合, 并能调控共聚物中共聚单体的插入量、聚合物的立构规整性等。

Xu 等^[1] 研究表明 [η^5 : η^1 -(2-MeBenzInd)] $\text{SiMe}_2\text{N}^t\text{Bu}$] TiCl_2 与 Cp 和茚基 CGC 体系相比, 1-辛烯的共聚合性能提高了 2~3 倍, 1-辛烯的插入量高达 40%~50% (摩尔分数), 并且聚合物分子量高。Joung 等^[2] 研究表明 [2 -(η^5 - $\text{Me}_3\text{C}_5\text{H}$)-4, 6- $\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_2\text{N}=\text{C}(\text{O})^t\text{Bu}-\kappa\text{O}$] TiCl_2 可催化乙烯与 1-辛烯有效共聚合, 聚合物中 1-辛烯的摩尔分数达 31%, 高于一般结构的 CGC (约 19%)。Rick 等^[3] 采用氟化亚胺钛配合物/MAO 催化乙烯/1-己烯共聚, 共聚物

中 1-己烯摩尔分数可达 22%, 分子量分布为 1.1 左右。Sarah 等^[4] 采用酚胺基锆配合物/MAO 催化乙烯/1-己烯共聚, 共聚物中 1-己烯摩尔分数可达 20%, 分子量分布为 2 左右。Michael 等^[5] 采用双核非茂金属催化剂催化乙烯/1-己烯共聚, 共聚物中 1-己烯摩尔分数可达 11%, 分子量分布为 3.3 左右。Arriola 等^[6] 采用 Zr, Hf 非茂金属复合催化剂/ ZnEt_2 催化乙烯/1-辛烯共聚, 得到低密度分子量分布为 2 左右的嵌段共聚物。

然而, 传统的 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂催化乙烯/1-辛烯共聚合时, 1-辛烯的插入量小。但是, 负载型 Z-N 催化剂在工业上的应用已经成熟。因此, 改进传统的 Z-N 催化剂, 提高 1-辛烯的共聚合能力, 制备 1-辛烯含量高的乙烯/1-辛烯共聚物的研究具有一定的理论意义和重要的实际应用价值。本文对比研究了传统的和改性的 Z-N 催化体系催化乙烯/1-辛烯的共聚合行为及聚合物的微观结构。改性 Z-N 催化剂催化乙烯/1-辛烯共聚合时 1-辛烯的共聚能力明显高于传统 Z-N 催化剂, 在共聚物中 1-辛烯摩尔分数达 2.26%。

1 实验部分

1.1 主要试剂

甲苯、THF, 分析纯, 北京化工厂, 使用前用钠回

收稿日期: 2011-03-12

基金项目: 北京市自然科学基金(2102036); 中国石油技术开发项目(H2010019)

第一作者: 女, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: huangqg@mail.buct.edu.cn

流 48 h, 使用时现用现蒸; 1-辛烯, 纯度为 97%, Aldrich 公司, 与 CaH_2 回流净化后氮气保护; 乙烯, 纯度 $\geq 99.99\%$, 北京顺安奇特气体有限公司; AlEt_3 (浓度为 2.0 mol/L 正己烷溶液), Acros 公司; MgCl_2 , 分析纯, Acros 公司; TiCl_4 , 分析纯, 北京市昌平京香化工厂。

1.2 表征方法

聚合物的分子量和分子量分布用 Polymer Laboratories 公司的 PL-GPC220 凝胶渗透色谱仪测定, 1, 2, 4-三氯苯为溶剂, 在 150 °C 下进行检测, 以单分散聚苯乙烯作标准。

催化剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图用布鲁克公司的 AV600 核磁共振波谱仪测定, 以氘代氯仿做溶剂, 测试温度为 25 °C; 共聚物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图用 Varian 公司的 INOVA500 核磁共振波谱仪测定, 可以计算出共聚物中 1-辛烯摩尔分数 x_0 , 溶剂为氘代邻二氯苯 (d_4), 测试温度为 150 °C。

聚合物的熔点 (T_m) 用 PerkinElmer 公司的 DSC-7 差示扫描量热仪在氮气保护下测定, 升温速率为 20 °C/min。

聚合物的 WAXD 谱图用日本理光 D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪测定, CuK_α 射线, Ni 片滤波, λ 为 1.5405 Å, 扫描范围 θ 为 5° ~ 40°。

聚合物及催化剂形态用 Hitachi 公司的 Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜, 聚合物及催化剂表面喷金处理。

催化剂的 Ti 含量采用日本岛津公司的 ICPS-5000 型电感耦合等离子体发射光谱仪测定。

1.3 催化剂制备

(1) 传统 Z-N 催化剂 (A)

在氮气保护下, 在带搅拌器的反应瓶中加入 1.0 g MgCl_2 , THF 作为溶剂, 升温至 70 °C, 搅拌至 MgCl_2 完全溶解, 降至 -25 °C, 滴加 TiCl_4 , 缓慢升温至 70 °C, 反应 2 h。然后滴加正己烷使催化剂析出, 恒温 70 °C 继续反应 2 h, 静置沉淀, 除去溶剂, 用正己烷洗至无 Cl 离子, 真空干燥剩余物, 得到 1.35 g 灰色固体粉末。光谱法测定 Ti 质量分数为 5.10%。

(2) 改性 Z-N 催化剂 ($n\text{-BuO}$) TiCl_3 [7] (B)

在氩气保护下, 在带搅拌器的反应瓶中, 室温下, 依次加入 60 mL 甲苯、5 mL (0.045 mol) TiCl_4 , 降温至 -70 °C 慢滴加 18 mL (0.045 mol) $n\text{-BuOH}$ 正己烷溶液 (2.5 mol/L) 中, 缓慢升温至 40 °C, 反应 8 h, 室温静置过夜。反应过程中, 溶液颜色由淡黄色变

为褐色。在氩气保护下用甲苯将下层沉淀洗涤 6 次 (每次 30 mL), 过滤, 真空干燥, 得到 9.11 g (转化率 95.8%) 催化剂为淡褐色粉末。($n\text{-BuO}$) TiCl_3 的 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (TDF, δ): 1.09 (3H, CH_3), 1.45 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.65 (2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.86 (2H, $-\text{OCH}_2-$)。元素含量分析: 计算 (质量分数, 下同) C, 21.12%, H, 3.96%; 测试 C, 21.08%, H, 3.92%。

(3) ($n\text{-BuO}$) TiCl_3 负载型催化剂

在氮气保护下, 向带搅拌器的反应瓶中, 加入 1.0 g MgCl_2 和 80 mL THF, 升温至 70 °C, 搅拌至 MgCl_2 完全溶解, 降至 -25 °C, 滴加 ($n\text{-BuO}$) TiCl_3 THF 溶液, 缓慢升温至 70 °C, 反应 2 h。然后滴加正己烷使催化剂析出, 恒温 70 °C 继续反应 2 h, 静置沉淀, 除去溶剂, 用正己烷洗至无 Cl 离子, 真空干燥剩余物, 得到 1.24 g 浅黄色粉末。光谱法测定 Ti 质量分数为 4.98%。

1.4 乙烯/1-辛烯共聚合

共聚合反应在 250 mL 球形玻璃反应器中进行, 磁力搅拌, 用氮气置换 4 次。将反应器置于水浴中加热到 70 °C。在氮气保护下用注射器将正己烷 (70 mL)、1-辛烯、主催化剂加入到反应瓶中后, 将惰性气体抽空, 充入乙烯单体, 再加入助催化剂, 反应 1 h。通过流量计计算乙烯单体消耗量。反应结束后, 加入 10% (体积分数) 的乙醇盐酸溶液终止反应。聚合物用乙醇浸泡过夜。水洗, 初步干燥, 用沸甲苯抽提 8 h, 除去未反应的 1-辛烯单体。真空干燥至恒重。

2 结果与讨论

2.1 催化剂和聚合条件对乙烯/1-辛烯共聚合的影响

2.1.1 催化剂种类

对比研究了传统催化体系 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ (A) 和改性催化体系 ($n\text{-BuO}$) $\text{TiCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ (B) 催化乙烯/1-辛烯的共聚合行为, 结果见表 1。

由表 1 可知, 在相对较高的反应温度 70 °C, 两种催化体系均显示了高活性和高稳定性。图 1 为两种催化体系在 70 °C 催化共聚下乙烯消耗瞬时速率曲线。图 1(a) 为催化体系 A 催化乙烯/1-辛烯共聚合乙烯瞬时消耗速率曲线, 表现为反应 30 min 后聚合速率开始有明显的下降趋势, 而催化体系 B (图 1(b)) 在相同的条件下反应 1 h 聚合速率仍保持不

变,这说明大体积的配体可以提高催化剂活性中心的稳定性,因此催化体系 B 的催化活性要比催化体系 A 的高。

表 1 催化剂对乙烯/1-辛烯共聚合的影响

Table 1 The effect of the catalyst on the copolymerization of ethylene with 1-octene

产物编号	催化剂	催化活性 ^a / kg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	x ₀ ^b / %	M _n / 10 ⁴	分子量分布	T _m / ℃
1	A	1.75	0.34	9.35	3.95	130.1
2	B	1.80	2.26	10.23	4.63	124.2

聚合条件:催化剂加入量,10.0 mg;温度,70 ℃;乙烯压力,0.12 MPa;溶剂,正己烷,70 mL;时间,1 h;1-辛烯加入量,3.0 mL;助催化剂,AlEt₃;n(Al)/n(Ti) = 100:1。

a—每 h 每 g 催化剂得到聚合产物的质量;b—¹³C-NMR 测得

由表 1 还可以看出催化体系 B 催化乙烯与 1-辛烯共聚合,共聚物中 1-辛烯的摩尔含量明显高于催化体系 A。在相同聚合条件下,采用催化体系 B,共聚物中 1-辛烯的摩尔分数可达 2.26%;而采用催化体系 A,1-辛烯的摩尔分数只有 0.34%,与 Bialk 等^[8]的结果相符合。比较催化体系 A 和 B 催化乙烯/1-辛烯的共聚合行为,说明 Ti 原子与有机配体 *n*-BuO 直接键合形成 (*n*-BuO)TiCl₃,Ti 原子周围的电子云密度增大,可以提高 1-辛烯与乙烯的共聚能力。

2.1.2 聚合条件

采用催化体系 B 催化乙烯/1-辛烯进行共聚合,

表 2 反应条件对催化体系 B 催化乙烯/1-辛烯共聚合行为的影响

Table 2 Effect of varying the reaction conditions on the performance of catalyst B in the copolymerization of ethylene with 1-octene

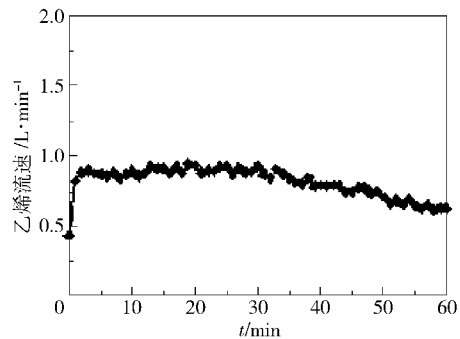
产物编号	聚合温度/℃	n(Al)/n(Ti)	c(1-辛烯)/mol·L ⁻¹	催化活性/kg·g ⁻¹ ·h ⁻¹	x ₀ /%	M _n /10 ⁴	分子量分布	T _m /℃
3	50	100	0.27	1.10	2.17	8.10	4.21	125.1
4	70	100	0.27	1.80	2.26	10.23	4.63	124.2
5	90	100	0.27	1.61	2.20	8.6	4.71	124.7
6	70	75	0.27	1.55	1.91	9.63	4.57	127.3
7	70	125	0.27	1.25	1.78	9.11	4.88	128.5
8	70	100	0	1.67	0	8.94	3.65	135.7
9	70	100	0.18	2.12	1.22	11.51	3.70	128.5
10	70	100	0.46	1.57	2.31	9.01	3.81	123.5
11 ^a	70	100	0.27	9.63	1.61	12.43	4.59	129.0

聚合条件:催化剂加入量,10.0 mg;乙烯压力,0.12 MPa;溶剂,正己烷,70 mL;时间,1 h;助催化剂,AlEt₃。

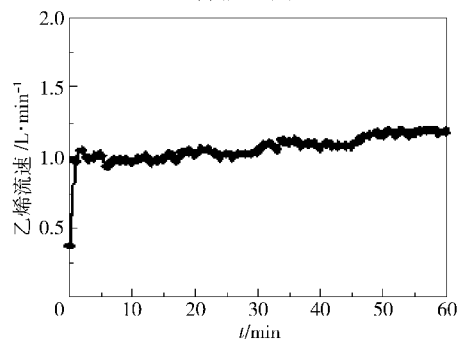
a—乙烯压力为 0.45 MPa 下,乙烯与 1-辛烯共聚合。

从表 2 中产物 3~6 可以看出,催化活性随聚合温度的升高先增加后降低,在 70 ℃ 时,共聚合的催

分别考察聚合温度, n(Al)/n(Ti), 1-辛烯浓度对共聚合行为的影响,结果见表 2。



(a) 催化体系 A



(b) 催化体系 B

聚合条件:催化剂加入量,10.0 mg;温度,70 ℃;乙烯压力,0.12 MPa;溶剂,正己烷,70 mL;时间,1 h;1-辛烯加入量,3.0 mL;助催化剂,AlEt₃;n(Al)/n(Ti) = 100:1

图 1 催化体系 A 和 B 催化乙烯/1-辛烯共聚合的动力学曲线

Fig. 1 The kinetic curves for catalyst A and catalyst B in ethylene/1-octene copolymerization

化活性达到最大值 1.8 kg/(g·h)。可能的原因是:温度升高,反应速率增大,导致催化剂催化活性增

加;聚合温度过高,乙烯在溶剂中的溶解度下降,乙烯单体浓度下降;温度过高还能导致催化剂活性中心容易失活,催化活性降低。而 1-辛烯在共聚物中的插入量随温度的变化只发生微小改变,说明温度不是影响 1-辛烯插入量的主要因素。在保持其他条件不变的情况下,改变 Al/Ti 物质的量比(产物 4, 6, 7),催化活性变化明显。 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 为 75 时,催化活性为 $1.55 \text{ kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$,当升至 100 时,催化活性达 $1.8 \text{ kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$,但当 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 继续增加到 125 时,催化活性反而下降,为 $1.25 \text{ kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。因为助催化剂在聚合体系中起着除杂及烷基化作用,如果助催化剂加入量少,影响催化剂活性中心的数量,催化效率低;助催化剂还起着还原剂和链转移剂的作用,如果助催化剂加入量过多, Ti^{3+} 还原为 Ti^{2+} ,不利于乙烯及 1-辛烯聚合,催化活性降低;向助催化剂链转移更容易,催化活性降低。改变 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$,1-辛烯在共聚物中的插入量变化不显著,说明 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 也不是影响 1-辛烯插入量的主要因素。

当 1-辛烯作为共聚单体加入聚合体系时,乙烯单体消耗速率提高,其原因是当加入 1-辛烯,1-辛烯参与聚合,原来的线形聚乙烯链变成具有长支链的聚乙烯链,由于有长支链存在使共聚物链变得疏松,乙烯更易靠近活性中心,催化活性增加^[9-11]。由表 2 可看出,1-辛烯的浓度对催化活性有明显影响(产物 4,8,9,10),共聚单体浓度小于 0.27 mol/L 时,聚合速率明显增加。1-辛烯浓度为 0.18 mol/L 时,乙烯/1-辛烯共聚合的催化活性最高,为 $2.12 \text{ kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。进一步增加共聚单体的加入量时共聚合速率开始下降。这可能是因为:1-辛烯浓度的增加意味着活性中心附近乙烯浓度的降低;其次,活性中心向 1-辛烯链转移的机会增大。乙烯压力增大,可以提高催化剂的催化活性(产物 11),因为乙烯压力增大,聚合体系中单体浓度增大,但是共聚物中 1-辛烯的摩尔分数降低(1.61%),其原因可能是乙烯压力增大,聚合体系中乙烯相对浓度增大,而 1-辛烯的相对浓度减少。由 GPC 分析结果可知,聚合物的分子量分布较宽,说明催化剂存在多种活性中心。表 2 中 DSC 分析结果表明 1-辛烯的浓度对共聚物的熔点有影响(产物 8,9,4,10),1-辛烯的浓度越高,聚合物中 1-辛烯的插入量越高,聚合物的熔点越低。

2.2 聚合产物的结构与性能

2.2.1 ^{13}C -NMR 分析

乙烯/1-辛烯共聚物(产物 1, 2)的 ^{13}C -NMR 谱图见图 2。

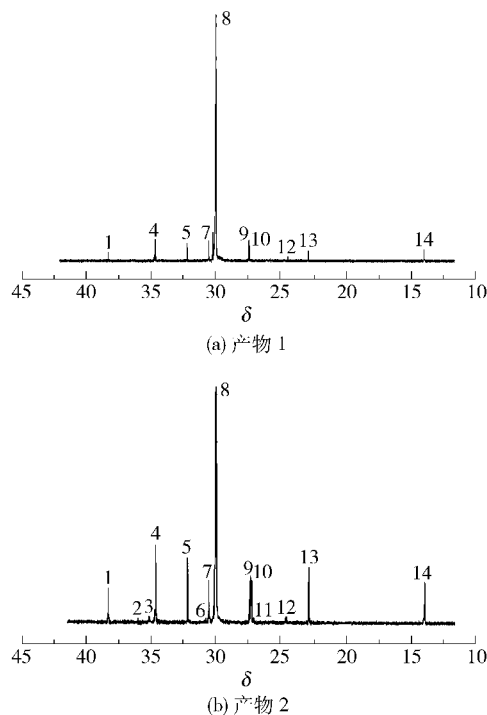


图 2 乙烯/1-辛烯共聚物的 ^{13}C -NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of ethylene/1-octene copolymers

根据文献[12]对共聚物 ^{13}C -NMR 谱图中各共振峰进行了命名和化学位移归属,结果列于表 3。根据 ^{13}C -NMR 图谱中三元序列分布强度,利用 Hsieh 等^[13]计算方法分析了共聚物的微观结构、1-辛烯在共聚物中的插入量及单体竞聚率,结果列于表 4。

由图 2 及表 3 可以看出,由催化体系 A 合成的乙烯/1-辛烯共聚物中主要为 EOE, EEE, OEE, EO-EE, OEEE 的序列排布,1-辛烯孤立存在于共聚物分子链中。然而,从 ^{13}C -NMR 可以看出,由催化体系 B 催化生成的乙烯/1-辛烯共聚物中出现了被一个或两个乙烯单元所隔离的序列结构(OEO, OEEO)和两个 1-辛烯单体相连 OO 的序列结构,说明乙烯/1-辛烯共聚物中 1-辛烯共聚量增加,但是大多数 1-辛烯单元仍是孤立地且均匀地分布在共聚物分子链中,这样有利于整个共聚物分子链的性能均匀化。

由表 4 可知,对比催化体系 A 和 B 的三元序列分布的浓度,催化体系 B 合成的共聚物中 EOE, OEE, OEO, EOO 单元序列浓度均较催化体系 A 的大。

表3 乙烯/1-辛烯共聚物的¹³C-NMR 谱图化学位移归属
Table 3 Chemical shift assignments in the ¹³C-NMR spectra of ethylene/1-octene copolymers

峰序列号	碳原子类型	单体序列	δ	
			x ₀ = 0.34% (产物1)	x ₀ = 2.26% (产物2)
1	CH	EOE	38.31	38.31
2	CH	OOE	—	35.97
3	αδ + CH ₂ (6)	EEOO + EOO	—	35.25
4	αδ + CH ₂ (6)	EOEE + EOE	34.67	34.65
5	CH ₂ (3)	EOE + OOE	32.21	32.20
6	γγ	OEEO	—	30.83
7	γδ ⁺	OEEE	30.51	30.51
8	δ ⁺ δ ⁺ + CH ₂ (4)	(EEE) _n	29.99	30.00
9	βδ	OEE	27.36	27.37
10	CH ₂ (5)	EOE + OOE	27.31	27.31
11	βδ ⁺	OEEE	—	27.11
12	ββ	OEO	24.40	24.40
13	CH ₂ (2)	EOE + OOE	22.87	22.87
14	CH ₃	EOE + OOE	14.01	14.02

进一步说明催化体系 B 催化生成的共聚物中 1-辛烯单体插入量增加了,并且催化体系 B 所得共聚物中,两单体竞聚率^[14]乘积 $r_0 \cdot r_E = 55 \times 0.023 = 1.27$,说明乙烯/1-辛烯是无规共聚。

2.2.2 DSC 分析

一般说来,乙烯/1-辛烯共聚物的熔融温度和结晶度要低于乙烯均聚物并且随着共聚物中 1-辛烯插入量的增加而降低。催化体系 A 和 B 催化乙烯/1-辛烯共聚物所得共聚物的 DSC 谱图如图 3 所示。乙烯均聚物(产物 8)在 136 °C 出现结晶熔融峰,由催化体系 A 合成的乙烯/1-辛烯共聚物(产物 1)的熔点为 130.1 °C。随着共聚物中 1-辛烯插入量的增加,乙烯与 1-辛烯共聚物(产物 4)的熔点降为 124 °C。其原因是 1-辛烯插入聚乙烯分子链中的数量增大,支链较多的分子链破坏了 PE 的结构规整性,结晶不完善,结晶温度低。由图 3 还可以看出共聚物的 DSC 均未显示双熔融峰,说明 1-辛烯单元在共聚物分子链中分布均匀,不存在长序列结构。

表4 乙烯/1-辛烯共聚物的微观结构及共聚合参数

Table 4 Observed triad distributions, comonomer mole fractions and copolymerization parameters of ethylene/1-octene copolymers

催化体系	单体竞聚率		共聚物中共聚单体含量/%		三元序列含量/%					
	r _E	r _O	x _E	x _O	x _[EOE]	x _[EOO]	x _[OOO]	x _[OEO]	x _[OEE]	x _[EEE]
TiCl ₄ /MgCl ₂ (A)	374.6	—	99.66	0.34	0.344	0.00	0.00	0.00	0.672	99.152
(n-BuO)TiCl ₃ /MgCl ₂ (B)	55	0.023	97.74	2.26	2.15	0.10	0.00	0.04	4.34	93.37

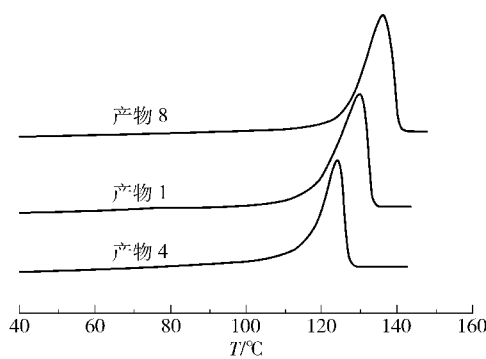


图3 聚乙烯与乙烯/1-辛烯共聚物的 DSC 分析
Fig. 3 DSC curves of polyethylene and ethylene/1-octene copolymers

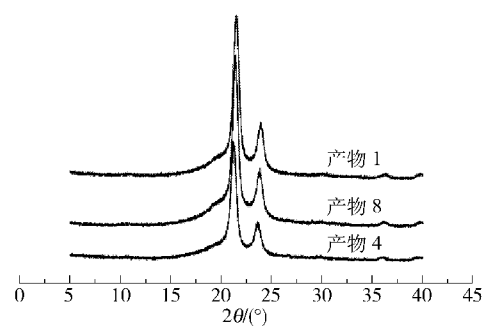


图4 聚乙烯与乙烯/1-辛烯共聚物的 WAXD 分析
Fig. 4 WAXD patterns of polyethylene and ethylene/1-octene copolymers

2.2.3 WAXD 分析

改性 Z-N 催化体系和传统 Z-N 催化体系催化乙烯和 1-辛烯共聚物所得共聚物的 WAXD 谱图如图 4 所示。

由图 4 可以观察到乙烯均聚物(产物 8)在 2θ =

21.5°和 2θ = 23.9°处有明显的衍射峰,是聚乙烯的特征峰。由催化体系 A 合成的共聚物(产物 1)和由催化体系 B 合成的共聚物(产物 4)均存在聚乙烯的两个特征峰,说明两种催化剂催化乙烯/1-辛烯共聚物所得共聚物存在乙烯长序列链段,能结晶。然而,与催化体系 A 相比,催化体系 B 所得的共聚物(产物 4)

的 WAXD 的特征峰较弱,说明催化体系 B 所得到的乙烯/1-辛烯共聚物的结晶度较低,共聚物中 1-辛烯的插入量较高,与 DSC 结果及 ^{13}C -NMR 结果相吻合。

2.2.4 催化剂和共聚物的形态

图 5 是改性 Z-N 催化剂(a)及乙烯/1-辛烯共聚物(b)的 SEM 谱图。从图 5(a) 可以看出,催化剂粒径在 $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 之间,分布比较均匀;催化剂颗粒呈球形。从图 5(b) 可以看到,聚合物颗粒呈类球形,粒径在 $160 \mu\text{m}$ 左右,小于 $75 \mu\text{m}$ 的颗粒少,表明聚合物细粉少。

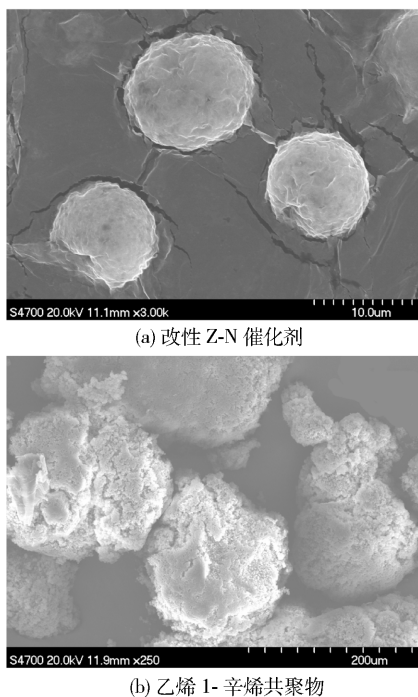


图 5 改性 Z-N 催化剂和乙烯/1-辛烯共聚物的 SEM 图

Fig.5 SEM micrographs of the modified Ziegler-Natta catalyst

(a) and ethylene/1-octene copolymer (b)

3 结论

(1) 改性 Z-N 催化剂(B)对乙烯与 1-辛烯的共聚能力明显高于传统 Z-N 催化剂(A),共聚物中 1-辛烯的插入量达 2.26% (摩尔分数),而传统 Z-N 催化剂 1-辛烯的插入量仅为 0.34%;催化剂的活性、共聚物中 1-辛烯的插入量、聚烯烃的分子量及其分子量分布与共聚单体的加入量、 $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 有关。共聚单体的加入量越高,催化剂活性减小,1-辛烯的插入量增大,共聚物分子量降低; $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 为 100 时,催化剂活性最大, $n(\text{Al})/n(\text{Ti})$ 大于 100 时共聚物分子量降低。

(2) 由 ^{13}C -NMR 结果可计算出共聚物三元序列组成,得出共聚物中乙烯单体和共聚单体的含量,基于这些结果计算单体的竞聚率: $r_E = 55.00$, $r_O = 0.023$,其乘积 $r_E \cdot r_O = 1.27$,表明该聚合物为无规共聚物。

参考文献:

- [1] Xu G X, Ruckenstein E. Ethylene copolymerization with 1-octene using a 2-methylbenz[e]indenyl-based *ansa*-monocyclopentadienylamido complex and methylalumoxanes catalyst[J]. *Macromolecules*, 1998, 31: 4724-4729.
- [2] Joung U G, Wu C J, Lee S H. Phenylene-Bridged Cp/Carboxamide Ligands for Titanium Complexes of Various Binding Modes and Their Ethylene/1-Octene Copolymerization[J]. *Organometallics*, 2006, 25: 5122-5130.
- [3] Rick F, Makot M, Terunori F. Ethylene/Higher α -Olefin Copolymerization Behavior of Fluorinated Bis(phenoxymine) titanium Complexes with Methylalumoxane: Synthesis of New Polyethylene-Based Block Copolymers[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 1546-1552.
- [4] Sarah E R, Alice L L, Robert M W. Amine Bis(phenolate) Zirconium Complexes: Influence of Ligand Structure and Cocatalyst on Copolymerization Behavior[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 2552-2558.
- [5] Michael R S, Tobin J M. Synthesis, Characterization, and Marked Polymerization Selectivity Characteristics of Binuclear Phenoxyiminato Organozirconium Catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12-13.
- [6] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, et al. Catalytic production of olefin block copolymers via Chain shuttling polymerization[J]. *Science*, 2006, 312: 714-720.
- [7] Mori H, Ohnishi K, Terano M. Ethene polymerization with modified-polypropene-supported highly stable Ziegler catalyst[J]. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 25-29.
- [8] Bialk M, Czaja K. The effect of the comonomer on the copolymerization of ethylene with long chain α -olefins using Ziegler-Natta catalysts supported on $\text{MgCl}_2(\text{THF})_2$ [J]. *Polymer*, 2000, 41: 7899-7904.
- [9] Quijada R, Narvaez A, Rojas R, et al. Synthesis and characterization of copolymers of ethylene and 1-octadecene using the *rac*-Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO catalyst system [J]. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 1306-1310.
- [10] Nomura K, Komatsu T, Imanishi Y. Ligand effect in olefin polymerization catalyzed by (cyclopentadienyl)(arylo-

- xy) titanium (IV) complexes, Cp * TiCl₂ (OAr)-MAO system. : Ethylene/1-hexene copolymerization by (1, 3-*t*Bu₂C₅H₃)TiCl₂ (O-2, 6-*i*Pr₂C₆H₃)-MAO catalyst system [J]. J Mol Catal, A: Chem, 2000, 159: 127-137.
- [11] Murray M C, Baird M C. Copolymerization of 1-hexene and ethylene catalyzed by the Ziegler catalyst Cp * TiMe₃/B(C₆F₅)₃ [J]. J Polym Sci Chem, 2000, 38: 3966-3976.
- [12] Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ¹³C-NMR. 3. Use of reaction probability model [J]. Macromolecules, 1977, 10: 536-541.
- [13] Hsieh E T, Randall J C. Monomer sequence distributions in ethylene-1-hexene copolymers [J]. Macromolecules, 1982, 15: 1402-1406.
- [14] Ko Y S, Han T K, Sadatoshi H, et al. Analysis of microstructure of ethylene-1-hexene copolymer prepared over thermally pretreated MgCl₂/THF/TiCl₄ bimetallic catalyst [J]. J Polym Sci Chem, 1998, 36: 291-300.

Copolymerization of ethylene and 1-octene catalyzed by a modified Ziegler-Natta catalyst

KONG Yuan¹ YI JianJun² HUANG QiGu¹ GAO KeJing² ZHANG MingGe² YANG WanTai¹

(1. Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Lab for Synthetic Resin Research Institution of Petrochemical Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: A novel modified supported Ziegler-Natta catalyst, (*n*-BuO)TiCl₃/MgCl₂ has been prepared and employed for ethylene/1-octene copolymerization, with AlEt₃ as cocatalyst. The influence of varying the polymerization temperature, the Al/Ti molar ratio, the feed molar ratio of ethylene to 1-octene and the ethylene pressure on the copolymerization reaction were investigated. The structure, properties and morphology of the copolymer were characterized by ¹³C-NMR, GPC, DSC and SEM. It was found that the catalytic activity in ethylene/1-octene copolymerization of the modified Ziegler-Natta catalyst was higher than that of the traditional Ziegler-Natta catalyst. The Al/Ti molar ratio and the feed molar ratio of ethylene to 1-octene have obvious effects on the catalytic activity, the comonomer content within the copolymer chain, the molecular weight and molecular weight distribution, and the microstructure of the resulting copolymer. Compared with the traditional Ziegler-Natta catalyst for ethylene/1-octene copolymerization which gives a comonomer content of 0.34%, the modified Ziegler-Natta catalyst showed higher activity for ethylene/1-octene copolymerization, and the comonomer content within the copolymer chain reached as high as 2.26 mol%. The microstructure of the copolymer was determined and the reactivity ratios of the monomers were confirmed by ¹³C-NMR. Values of $r_E = 55.00$ for ethylene and $r_O = 0.023$ for 1-octene with $r_E \cdot r_O = 1.27$ were obtained, suggesting the tendency for random distribution of the comonomers within the copolymer chain.

Key words: modified Ziegler-Natta catalyst; ethylene/1-octene copolymer; copolymer microstructure