

异相 Ziegler-Natta 催化剂聚合机理若干研究进展

封麟先 范志强 徐君庭 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

提要 简要综述了异相 Ziegler-Natta 催化剂聚合机理若干研究进展, 主要包括催化剂多活性中心、各活性中心的动力学参数的测定及给电子体的作用等。

关键词 Ziegler-Natta 催化剂, 多活性中心, 动力学, 给电子体

引言

异相 Ziegler-Natta 催化剂在工业生产中占有重要的地位, 相关的理论研究自从异相 Ziegler-Natta 催化剂的发现就已开始, 但是由于体系的复杂性和研究手段的局限性, 至今仍然存在许多不清楚的问题, 在异相 Ziegler-Natta 催化剂中一般认为存在多种活性中心, 但是对各类活性中心的本质如各种动力学参数、立体控制性和共聚性却鲜有报道。另外, 在以 MgCl_2 为载体的负载型催化剂中, 给电子化合物对于获得高等规度聚丙烯是必不可少的。关于给电子化合物所起的作用经过大量研究一般认为有^[1]: (1) 使无规活性中心失活; (2) 使无规活性中心转化为等规活性中心; (3) 提高等规活性中心的链增长常数 k_p 。但是这些对给电子化合物的作用的描述是相当模糊的, 对于给电子化合物的具体作用机理仍然不是十分清楚^[2]。作者近几年来对多种异相 Ziegler-Natta 催化剂催化 α -烯烃均聚和共聚进行了研究, 从聚合物的微结构如分子量分布、等规度分布、组成分布等着手, 对催化剂活性中心的本质和给电子化合物的作用机理进行了较为系统的研究。

1 多活性中心存在的证据

作者对多种异相 Ziegler-Natta 催化剂如 $\beta\text{-TiCl}_3$, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, Slova TiCl_3 , Stauffer

AA TiCl_3 催化 1-辛烯的聚合进行了研究^[3], 发现聚合物的分子量分布非常宽, 有的甚至出现明显的双峰。在排除了扩散因素的影响后, 单活性中心产生的聚合物的分子量分布应符合 Schulz-Flory 最可几分布, 通过对整个聚合物的分子量分布图形采用多个 Schulz-Flory 最可几分布进行拟合, 发现存在 4~5 种活性中心 (图 1)。对比不同的异相 Ziegler-Natta 催化剂体系, 发现 $\beta\text{-TiCl}_3$, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ 两体系的低分子量峰较大, 而 Slova TiCl_3 , Stauffer AA TiCl_3 两体系的高分子量峰较大, 说明在前两体系中活性中心的分散程度较高。同样, 通过升温淋洗分级方法 (temperature rising elution fractionation, TREF) 可获得 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化剂制备的聚丙烯的等规度分布^[4], 发现分别在 80°C, 103°C, 115°C 附近出现极大值, 另外, 还有一定的无规级分在室温下被淋洗出来 (图 2)。这 4 个级分的等规度有很大的不同, 它们的微结构分别为^[5]: 含立体嵌段结构的无规物 (室温), 含连续双间规缺陷 rr 及少量长序列间规结构的低等规物 (80°C), 含少量连续双间规缺陷 rr 的高等物 (103°C) 及几乎不含任何缺陷结构的高等规物 (115°C) 由于这 4 个级分的等规度有很大的不同, 作者认为它们分别是由不同的活性中心产生的, 其中前两个级是无规活性中心产生的, 后两个级分是由等规活性中心产生的。另外, 从极大值的数目 (包括无规级分) 来看, 它同分子量分峰数目也是相近的, 表明不同活性中心产生的聚合物分子量和

等规度都是不同的。

2 多活性中心的动力学研究

作者首先建立了一种新的测定活性中心数目的方法,采用乙酰氯为淬灭剂,乙酰基同大分子活性链反应(图3),然后用紫外光谱测定乙酰基的浓度,即可获得活性中心总的数目^[6]。

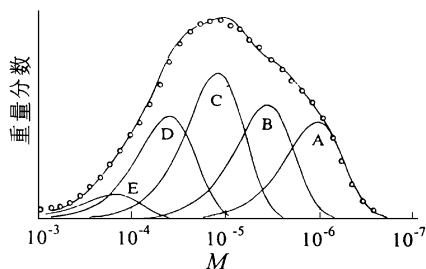


图1 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化剂制备的聚丙烯的 GPC 曲线

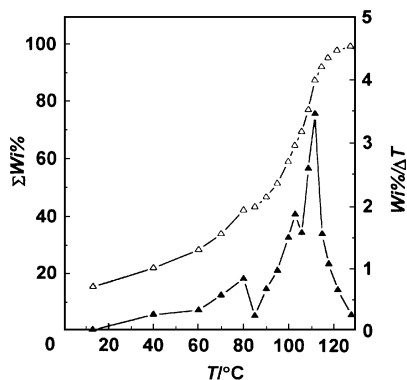


图2 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 催化剂制备的聚丙烯的 TREF 曲线

$\sum W_i\%$ 为累计重量百分数, $W_i\% \Delta T$ 为单位温度范围内淋洗出的重量百分数

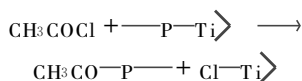


图3 乙酰氯同活性链的反应

通过测定不同聚合时间下的活性中心数目可得到活性中心数目随时间变化的关系,发现不同活性中心的数目在整个聚合过程中并不是保持不变的,而是各有不同的变化趋势(图4),利用

此结果可很好地解释各类异相 Ziegler-Natta 催化剂的聚合动力学行为^[7,8]。另外,通过分峰结果和转化率-时间关系可求得各类活性中心的链增长常数 R_p^i 。考虑链转移反应时,结合聚合物的分子量还可求得向单体的链转移常数 k_{trM} 和向助催化剂的链转移常数 k_{trA} 及各类活

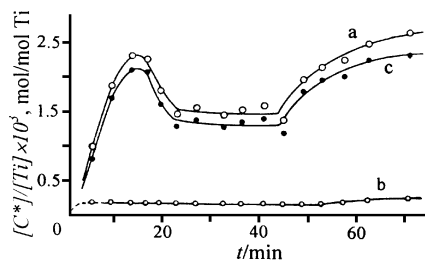


图4 络合 II 型 $\text{TiCl}_3\text{-AlEt}_3$ 催化剂催化 1-辛烯聚合时活性中心数目浓度随时间的变化
(a) 总数; (b) C_h^* 数; (c) C_i^* 数

性中心产生的活性链的平均寿命 τ^i 。

$$R_p = k_p[C^*][M] = -d[M]/dt = dY_T/dt \quad (1)$$

$$R_p^i = dY_i/dt = k_p^i[C_i^*][M] \quad (2)$$

$$-dY_i/d[M] = k_p^i[C_i^*]/(k_p[C^*]) = R_p^i/R_p \quad (3)$$

(Y_T, Y_i : 总产率和各活性中心的产率, C^*, C_i^* : 总活性中心浓度和各活性中心的浓度)

$$Y/P_n = [C^*] + k_{trM}Y + k_{trA}[A]^{1/2} \int R_n/[M] dt \quad (4)$$

$$1/P_n = k_{trM} + K_{trA}[A]^{1/2} \int (R_p/[M]) dt/Y \quad (5)$$

由于各类活性中心的 $R_p/[M]$ 基本不变,故有:

$$1/P_n = k_{trM} + k_{trA}[A]^{1/2} (R_p/[M])^* t/Y \quad (6)$$

由于 k_{trA} 近似为零,利用 $Y_i/P_n \sim Y_i$ 作直线,可求各类活性中心的绝对数目 $[C_i^*]$ 。表1为异相催化剂的各种动力学参数,从中可以看出,产生低分子量的活性中心的浓度较大,但链增长常数较小,向单体的链转移常数较大,产生的活性

中心链寿命较短,而产生高分子量的活性中心则相反。若结合分子量分级的方法还可获得活性中心的分布^[10]。

表 1 络合 型-TiCl₃-AlEt₃ 催化剂活性中心动力学参数

动力学参数	平均值	C_h^*	C_l^*
$[C^*]/[Ti] \times 10^3, \text{mol/mol Ti}$	1.52	0.18 ± 0.1	1.3
$k_p/\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	84 ± 5	280	60
$K_{trM} \times 10^4/\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.86	1.76 ± 0.1	1.99
$K_{trA} \times 10^3/\text{mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$	4.43	0	7.23
$k_{trM}/\text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	0.013	0.050	0.012
$k_{trA}/\text{l}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$	0.374	0	0.434
$\bar{v}_s(t=32\text{min 的值})$	17	36	15

3 给电子化合物与多种活性中心的作用机理

3.1 不同等规活性中心与内给电子化合物结构的关系

作者分别选用具有不同结构的化合物邻苯二甲酸二异辛酯(BEHP)、苯甲酸乙酯(EB)、癸二酸二异辛酯(BEHS)作为内给电子化合物,对不同催化剂制备的聚丙烯均聚物用TREF进行了分级(图5)。考察100℃以上的聚合物级分可以发现,图5(a)只在115℃附近出现一个尖锐的单峰,图5(b)则还在103℃附近出现一个弱肩峰,其115℃附近的峰强度也相对降低。在图5(c)中100℃以上出现两个强度相近的峰^[11]。由于100℃以上的聚合物级分可以认为是由等规活性中心产生的,因此结构不同的内给电子化合物可以将无规活性中心转化为不同的等规活性中心。由于内给电子化合物和钛原子之间存在直接作用^[12,13],作者提出了图6所示的作用机理^[14]。BEHP在同无规活性中心络合的同时,它剩余的一个羰基还可以同活性中心邻近的镁原子络合形成刚性的结构(活性中心1),这样的活性中心将产生高等规度的聚合物。由于EB只有一个羰基,所以在它同活性中心络合后,有两种可能性,即邻近的镁原子可能

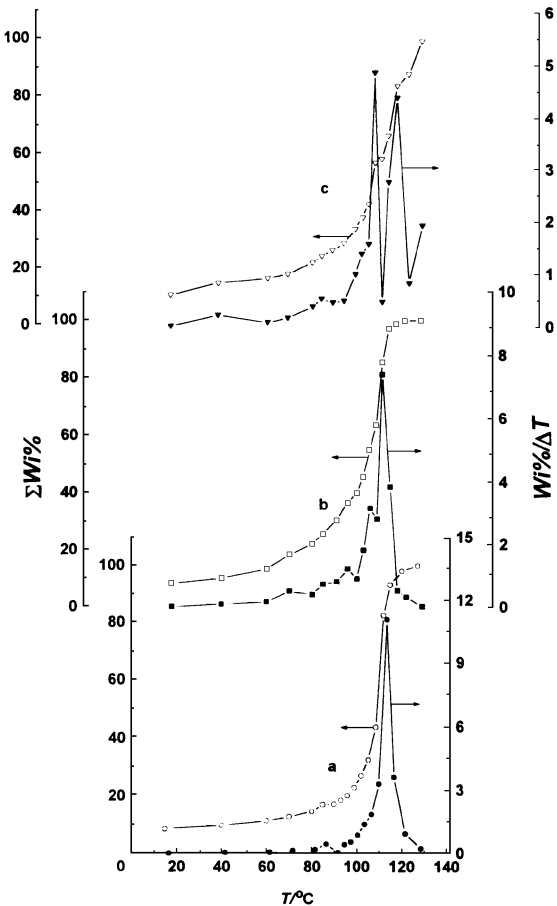


图 5 含不同内给电子化合物催化剂制备的聚丙烯的 TREF 曲线
(a) BEHP; (b) EB; (c) BEHS

同另一个 EB 分子发生络合(活性中心 2(a))或不同其它的 EB 分子发生络合活性中心 2(b)。活性中心 2(a) 具有较大的位阻,能同活性中心 1 一样产生高等规的聚合物,而活性中心 2(b) 则位阻相对较小,尽管它只有一个空位,但产生的聚合物仍有一定数量的缺陷,使该级分在 103℃ 附近被淋洗出来。因此 EB 使无规活性中心同时转化为两种等规活性中心。而对于 BEHS,虽然在它的同一个分子内存在两个羰基,但分子内的长链烷基使得当其中一个羰基同钛原子配位后另外的一个羰基不能同邻近的镁原子发生络合,同时也制止了别的 BEHS 的

分子同该镁原子发生络合,这样无规活性中心全部转化为产生较低等规度级分的等规活性中心

心。该机理较好地解释了芳香双酯作为内给电子化合物时其效果优于单酯。

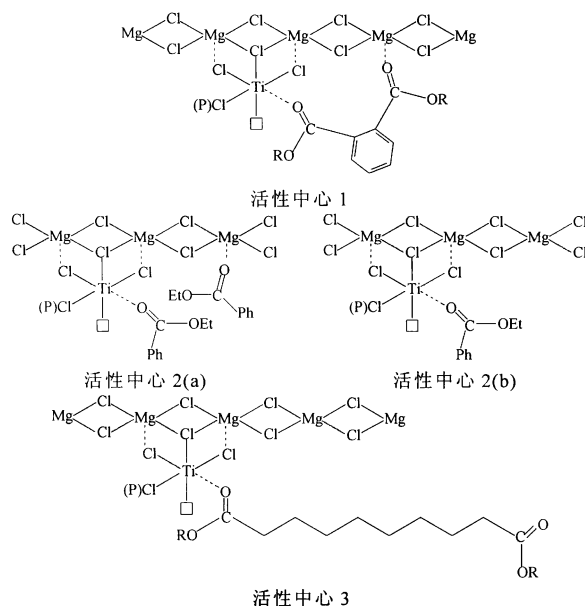


图6 不同内给电子化合物同无规活性中心的作用示意图

□表示活性中心中的空位

3.2 给电子化合物和不同无规活性中心的作用

作者首次提出了给电子化合物还可能存在于无规活性中心的环境中的观点,主要的证据有:(1)未加入给电子化合物时无规级分中不含反接的丙烯单元,而在用BEHP作为内给电子化合物时无规级分中观察到反接丙烯单元的存在^[11];(2)给电子化合物对无规级分的微结构有非常大的影响^[15];(3)在丙烯与少量丁烯的共聚物的TREF分级中,首次注意到第一个级分(无规级分)的丁烯含量不是最高^[16,17]。(4)给电子化合物使低分子量峰向低分子量方向移动^[18]。这是给电子化合物一种新的作用形式,以前一般认为当给电子化合物同无规活性中心作用后,只使它失活或转化为等规活性中心。作者称这种新的作用为“钝化”作用,因为给电子化合物使无规级分的分子量降低^[14]。尽管这种作用不使无规活性中心失活,但可能降低它的活性,从而同样达到提高聚合物整体等规度的

效果。无规活性中心包括不同的种类,它们来源于 TiCl_4 在 MgCl_2 表面的不同负载^[19],如负载在 MgCl_2 (100)面的单核钛原子,它形成活性中心后具有两个空位,产生的无规级分相对具有较高的等规度,而负载在 MgCl_2 (110)面和晶面交界处的钛原子在形成活性中心后具有3个空位,它们产生的聚合物等规度相对较低。前一类无规活性中心同给电子化合物作用后只有一个空位,因此转化为等规活性中心,而后一类无规活性中心只同给电子化合物的一个官能团络合后(弱作用)还具有两个空位,仍然是无规活性中心,但发生“钝化”,同时由于给电子化合物的存在使活性中心的位阻增大,导致其区域选择性和共聚性能改变,使得在无规级分中丁烯含量较低和出现反接结构。当后一类无规活性中心同给电子化合物两个官能团发生络合时(强作用),由于较强的电子作用形成稳定的结构可能使之失活(图7)。上述机理还可很好地解释给电子化合物使无规级分等规度降低的反常现

象^[20], 由于负载在 MgCl_2 (100) 面的无规活性中心其立体选择性稍高, 当前者被转化为等规活性中心时, 后

者同给电子化合物作用后仍为无规活性中心, 因此导致无规级分的等规度下降。

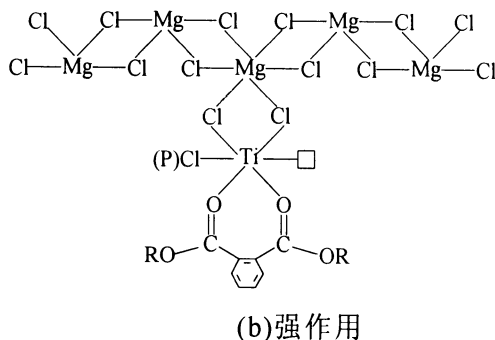
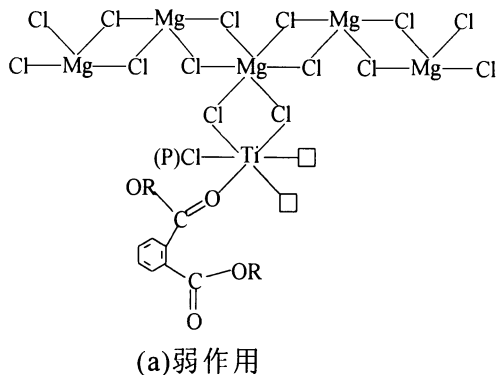


图 7 给电子化合物同负载在 MgCl_2 (110) 面的无规活性中心的作用

3.3 给电子化合物与活性中心的络合平衡

有人在负载型催化剂制备的聚丙烯低等规度级分中观察到了立体嵌段的存在, 据推测是由两种活性中心在链增长过程中相互变换而导致的, 但这两种活性中心的本质是怎样的尚不清楚^[21]。作者首先提出了一个计算聚合物中立体嵌段长度的公式^[15]:

等规嵌段长度: $l(m) = 2[mmmm]/[mmmr] + 3$

间规嵌段长度: $l(r) = 2[rrrr]/[rrrm] + 3$
并用其乘积 $l(m) \times l(r)$ 来表征立体嵌段倾向的大小, 上述公式使得能够定量考察给电子化合物对聚合物结构的影响。同时根据我们的发现即给电子化合物也可能存在于无规活性中心环境中, 并且通过聚合物等规度随 Al/Ti 比变化和 ESR 实验观察到给电子化合物能被 AlEt_3 移走, 它们之间是一个平衡反应^[22,23]。作者将无规级分中立体嵌段结构的存在和此平衡反应联系起来(图 8), 当给电子化合物同活性中心络合时产生较多的 m 结构, 而当给电子化合物被 AlEt_3 移走时则产生较多的 r 结构, 二者相互转换的时间比链增长的时间要短, 因此产生了立体嵌段结构^[15]。

表 2 是给电子化合物对无规级分中立体嵌段长度的影响, 从中可以发现, 只加内给电子化合物时, $l(m) \times l(r)$ 的值非常大, 表明内给电子化合物较易被 AlEt_3 移走, 只加外给电子化合物时, $l(m) \times l(r)$ 的值相对较小, 当同时添加内外给电子化合物时, $l(m) \times l(r)$ 的值进一步变小, 表明在外给电子化合物存在时内给电子化合物不易被 AlEt_3 移走, 体现了内外给电子化合物的协同作用。最近发现一些二醚或二酮类化合物作为内给电子化合物时, 无须添加外给电子化合物就可获得高等规度的聚丙烯^[2]。作者发现此以 2, 2-二异丁基-1, 3-二甲氧基丙烷 (DIBDMP) 为内给电子化合物的催化剂制备的聚合物无规级分中 $l(m) \times l(r)$ 的值最小^[24], 说明这类化合物的特点就是很难被 AlEt_3 移走, 导致聚合物的整体等规度较高, 聚合结果也表明产物等规度受 Al/Ti 比的影响最小^[25], 可能的原因是两个位阻较大的异丁基能够阻止 AlEt_3 的接近同它发生反应。

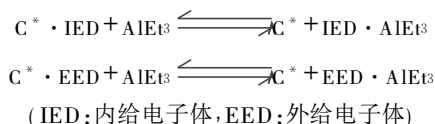


图 8 给电子化合物同活性中心及 AlEt_3 间的平衡反应

表 2 给电子化合物对无规级分中立体嵌段长度的影响

催化剂	A	B	C	D	E
内给电子体	—	DNBP	—	DNBP	DIBDMP
外给电子体	—	—	DPDMS	DPDMS	—
$l(m)$	10.65	11.32	7.86	6.66	5.30
$l(r)$	4.49	7.28	6.14	5.16	4.82
$l(m) \times l(r)$	47.82	82.4	48.26	34.36	25.55

DNBP: di-*n*-butyl phthalate; DPDMS: diphenyl dimethoxyl silane;
DIBDMP: 2, 2-di-*iso*-butyl-1, 3-dimethoxyl propane.

4 总结

通过合适的测定活性中心数目的方法和聚

合物的分子量分布及分级方法可获得有关活性中心的分布及其详细的动力学参数,这样有助于对活性中心本质的理解。同时从聚合物微结构出发,作者提出了给电子化合物较为详细的作用机理(图 9),同以往的模型相比,该机理有如下特点:(1)较好地解释了为什么给电子化合物对不同的无规活性中心具有不同的作用;(2)明确了给电子化合物将无规活性中心转化为等规活性中心的作用同给电子化合物结构之间的关系;(3)发现了给电子化合物的一种新的作用形式。

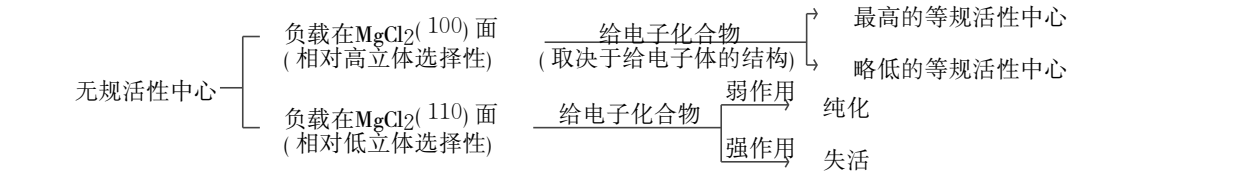


图9 给电子化合物作用机理示意图

5 参考文献

1

Sacchi M C, Tritto I, Locatelli P. Prog Polym Sci, 1991, 16:331 and references therein

2

Locatelli P. Trends in Polymer Science, 1996, 4:326

3

范志强, 封麟先, 杨士林. 高等学校化学学报, 1991, 12: 1681

4

徐君庭, 封麟先, 杨士林. 高等学校化学学报, 1997, 18: 1734

5

Xu J T, Yang Y Q, Feng L X, Kong X M, Yang S L. J Appl Polym Sci, 1996, 62:727

6

范志强, 封麟先, 杨士林. 高分子学报, 1991, (4):503

7

范志强, 封麟先, 杨士林. 高分子学报, 1992, (5):577

8

Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. Chin J Polym Sci, 1991, 9: 113

9

范志强, 封麟先, 杨士林. 高等学校化学学报, 1992, 13: 137

10

Fan Z Q, Feng L X, Yang S L. J Polym Sci, Part A: J Polym Chem, 1996, 34:3329

11

Xu J T, Feng L X, Yang S L, Wu Y N, Yang Y Q, Kong X M. Macromol Rapid Commun, 1996, 17:645

12

Wang L, Feng L X, Xu J T, Yang S L. Chin J Polym Sci, 1995, 13:41

13

徐君庭, 封麟先, 杨士林. 石油化工, 1998, 27:172

14

Xu J T, Feng L X, Yang S L, Yang Y Q, Kong X M. Polym J, 1997, 29:713

15

Xu J T, Feng L X, Yang S L. Macromolecules, 1997, 30: 2539

16

徐君庭, 封麟先, 杨士林. 高分子学报, 1997, (4):508

17

Xu J T, Feng L X, Yang S L, Yang Y Q, Kong X M. Macromolecules, 1997, 30:7655

18

范志强, 封麟先, 杨士林. 高分子学报, 1993, (6):691

19

Dusseauult J J A, Hsu C C. J Macromol Sci, Rev Macromol Chem Phys, 1993, C33(2):103

20

Xu J T, Feng L X, Yang S L, Yang Y Q, Kong X M. Eur Polym J, 1998, 34:431

21

Busico V, Corradini P, De Biasio R, Landriani L, Segre A L. Macromolecules, 1994, 27:4521

22

徐君庭, 封麟先, 杨士林. 石油化工, 已接受

23

Xu J T, Feng L X, Yang S L. Chin J Magn Reson, 1997, 14:211

24

Xu J T, Feng L X, Wang S H, Yang S L. Chin J Polym Sci, 1998, 16:56

25

徐君庭, 封麟先, 王森辉, 杨士林. 浙江大学学报, 已接受

(下转第 65 页)

Advances in Liquid Crystalline Epoxy Resin

Liu Weichang, Shen Shengjun, Liu Deshan

(*Department of Chemical Engineering, Qinghua University, Beijing* 100084)

Summary A review with 21 refs focus on the novel liquid crystalline epoxy resin. The epoxy compounds and curing agents are classified by their structure and properties. It is mainly introduced the influence of the epoxy compounds' activity, molecular weight and their match with curing agents on property. The properties and applications of the liquid crystalline epoxy resin are also shown.

Key words Liquid crystalline thermosets, Liquid crystalline epoxy resin, Curing

(上接第 29 页)

Several Developments in Polymerization Mechanism of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts

Feng Linxain, Fan Zhiqiang, Xu Juntong, Yang Shilin

(*Department of Polymer Science & Engineering, Hangzhou* 310027)

Summary In this paper, several developments in polymerization mechanism of heterogeneous Ziegler-Natta catalyst were reviewed, which include the presence of plural active sites, measurement of kinetic parameters of various active sites and the mechanism of electron donors.

Key words Heterogeneous Ziegler-Natta catalyst, Plural active sites, Kinetics, Electron donors

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》为 16 开本,季刊,96 页,1999 年保持原价。定价:7 元/期,全年 4 期,共计 28 元,每季末出版,欢迎到各地邮局订阅。邮发代号:18-109。