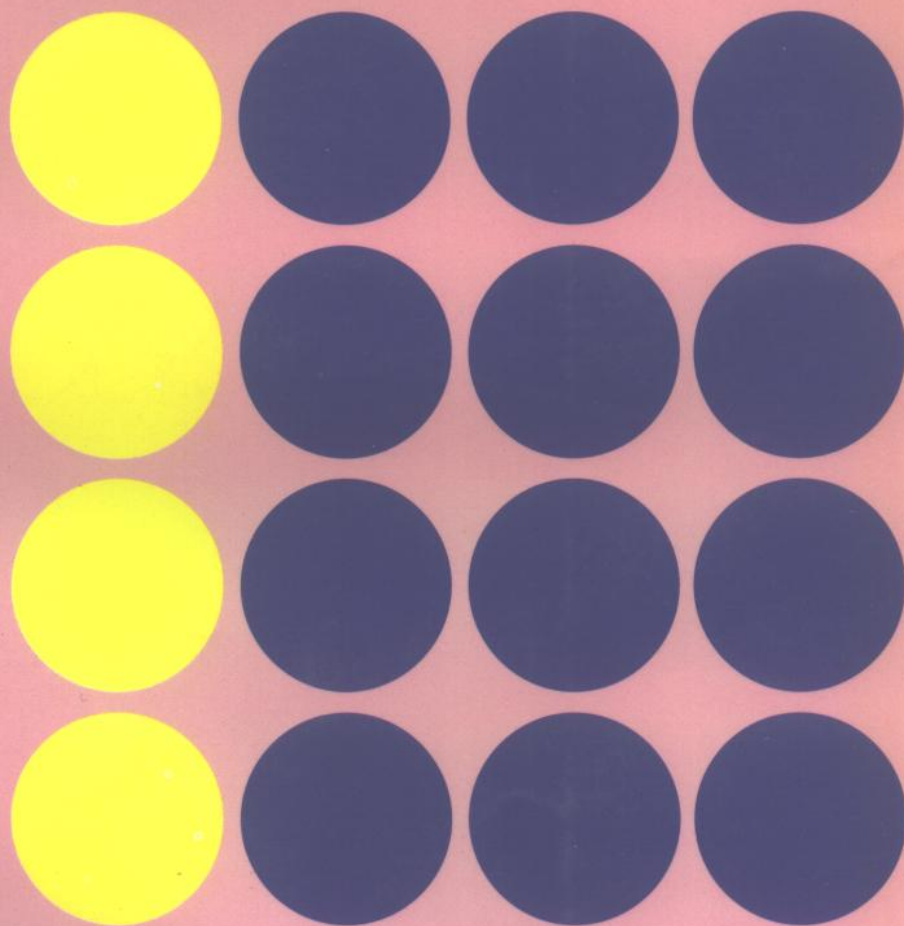


高分子科学丛书

烯烃双烯烃 配位聚合进展

黄葆同 沈之荃 等著



科学出版社

高分子科学丛书

烯烃双烯烃配位聚合进展

黄葆同 沈之荃 等著

科学出版社

1998

内 容 简 介

1954年 Ziegler-Natta 催化体系的诞生,标志着立体定向聚合的开端,开创了大分子领域的新纪元.40余年来,理论研究不断深入,工业应用迅猛发展,取得了巨大的社会效益.

本书简明扼要地阐述 Ziegler-Natta 催化聚合的科学研究和工业生产的国内外最新进展.全书共九章.分别介绍乙烯配位聚合,丙烯配位聚合,烯烃共聚合,负载型钛催化体系的活性中心和聚合机理,烯烃聚合可溶性催化剂及其应用和发展前景,双烯烃定向聚合,稀土催化双烯烃聚合及稀土催化剂在合成领域中的新开拓等.

本书适合我国从事高分子科学研究和工业生产的科技人员、高校师生、研究生阅读.

图书在版编目(CIP)数据

烯烃双烯烃配位聚合进展/黄葆同等著. -北京:科学出版社,1998.10

(高分子科学丛书/冯新德主编)

ISBN 7-03-006327-9

I. 烯… II. 黄… III. ①烯烃-配位聚合-科学研究-进展②双烯烃-配位聚合-科学研究-进展 IV. O632.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(97)第 22682 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科地五印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年10月第 一 版 开本:787×1092 1/16

1998年10月第一次印刷 印张:16 1/4

印数:1—1700 字数:368 000

定价:35.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈新欣〉)

54.5736
9

《高分子科学丛书》编委会

主 编

冯新德

副主编

黄葆同 林尚安

编 委

于同隐 丘坤元 江 明 何炳林

杨士林 沈之荃 沈家骢 钱人元

钱宝钧 徐 僊 黄维垣

《高分子科学丛书》已出版书目

高分子链结构	朱善农 等著
高聚物的表面与界面	吴人洁 等著
液晶高分子	周其凤 王新久 著
纤维素科学	高 洁 汤烈贵 主编
涂料化学	洪啸吟 冯汉保 编著
有机硅高分子化学	李光亮 编著

前 言

50年代初,Ziegler-Natta 烯烃、双烯烃配位聚合催化剂的发现,是高聚物材料发展的一大里程碑。基于深入的聚合机理、聚合物结构的基础研究,催化剂和聚合工艺流程的开发、更新,使聚乙烯、聚丙烯塑料和顺丁橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等猛升为产量大、用途广,在人类工业、生活各方面不可或缺的新材料,极大地丰富了高分子化学、高分子物理基础学科的内涵。

科学是不断发展的,为跟踪继早中期成就以来配位聚合及其产品品种近 20 年来的发展,本书分章作一概述,或为聚合物品种处于不同发展阶段的综述(如聚乙烯、聚丙烯、茂金属聚烯烃、双烯烃聚合、稀土催化剂应用的新开拓),或就基本问题(如载体催化剂、共聚物结构表征)进行探讨。教科书式的基本概念将不再涉及。不同章的作者侧重面不同,写作风格各异,本书均保持这一特色,未作统一要求。

第一章对聚乙烯着重写了近年来的新用途。聚丙烯由于其主体结构特点,历经几代催化剂的更新、发展,以至至今的 MgCl_2 载体高效催化剂的成熟。第二章对其作了较详细的介绍并兼及无规聚丙烯和丙烯共聚。近年蓬勃发展的茂金属聚烯烃,则留在第四、五章叙述。第三章致力于负载型钛催化剂的活性中心的探讨,其多活性中心正是有别于茂金属单一活性中心的主要差异。我国聚烯烃已是产品最大的塑料品种,从业人员众多。

80年代初出现革命性的 Kaminsky 催化剂,十几年来各大石油公司和高等学校、科研机构集中大量人力竞相探索由 IV 族元素茂金属(主要为锆)化合物-甲基铝氧烷组成的可溶性催化剂的潜力与可能,至今聚乙烯以至全同、间同聚丙烯的生产已在筹划中。以可溶性催化剂可制出全同聚丙烯确是始料所不及。金属茂催化剂除产生结构(如聚乙烯的分子量分布,共聚物的链内链间组成分布)与前不同的已知聚合物外,还能产生此前不曾有过的聚合物(如全部为间同结构的聚丙烯、间同聚苯乙烯、不开环的环烯烃等)。这里茂金属结构的差异(金属原子的变化,是否有环间桥联,环间桥联的不同等)对聚合影响极大,金属有机化学家对此作出极大的贡献。我国已有 10 余个单位进行茂金属催化剂和聚合的研究工作。本书第四、五章对茂金属催化剂和其对不同单体的聚合作了较为详细的综述,两章内容取材有所不同,读来各自成章。

第六章内容为共聚物结构表征与控制。乙烯与 α -烯烃共聚物是一个重要的方面,线形低密度聚乙烯(LLDPE)为聚烯烃工业发展在 80 年代的一大特征。结构与性能的关系始终是高分子学科的主要内容之一,如今茂金属催化剂又引起聚合物结构上的革命。本章内容对引起人们注意内在结构的研究是有益的。

本书双烯烃聚合占三章。第七章为双烯烃配位催化聚合的综览。我国科学家为之做出突出贡献的稀土催化剂双烯烃聚合单独列为第八章。经我国科学家和工业界研究而开发、生产的顺丁橡胶已成为考验我国科技水平的里程碑;异戊橡胶则因各种原因虽经中试目前尚未正式生产。各国竞相继起进行研究和工业开发稀土催化剂双烯烃橡胶。稀土催化剂

经开拓又成功用于双烯烃以外的单体的聚合,如炔类、环氧(硫)化合物的开环聚合、 CO_2 /环氧烷的共聚、丙交酯、丙内酯的聚合等,为本书第九章的内容。

本书第一、三、六章由封麟先执笔,第二章由张学全、黄葆同执笔,第四章由肖士镜执笔,第五章由田军、于广谦、黄葆同执笔,第七章由唐学明、陈滇宝执笔,第八章由龚志执笔,第九章由沈之荃执笔。第一至六章由黄葆同负责审稿,第七至九章由沈之荃负责审稿。由于日常工作所羁和水平所限,工作未尽人意,谬误在所难免,尚请读者不吝指正。

黄葆同 沈之荃

1997年5月1日

目 录

前言

第一章 乙烯配位聚合	1
1.1 乙烯配位聚合高效催化剂	1
1.2 乙烯与 α -烯烃共聚合反应	6
1.3 乙烯配位聚合反应历程	9
1.4 聚合反应填充法制备填充聚乙烯	11
第二章 丙烯配位聚合	16
2.1 等规聚丙烯催化剂的发展	16
2.1.1 聚丙烯催化剂的发展历程	16
2.1.2 高效载体催化剂的制备方法	18
2.1.3 $MgCl_2$ 在催化剂中的作用	19
2.1.4 Lewis 碱在催化剂中的作用	21
2.1.5 催化活性中心的性质	22
2.1.6 聚合条件的影响	25
2.1.7 聚合物的颗粒形态	26
2.1.8 聚合工艺	27
2.2 间同聚丙烯(<i>s</i> -PP)	28
2.3 无规聚丙烯(<i>a</i> -PP)	28
2.3.1 研究背景	28
2.3.2 无规聚丙烯催化剂	29
2.3.3 无规聚丙烯的应用	31
2.4 丙烯共聚	32
2.4.1 乙丙共聚	32
2.4.2 丙烯/ α -烯烃共聚	35
2.4.3 聚丙烯釜内增韧	36
2.5 聚丙烯应用的发展	38
2.5.1 高结晶、高模量聚丙烯(HCPP)	38
2.5.2 高熔体强度聚丙烯(HMS)	38
2.5.3 Catalloy 技术	39
2.5.4 Hivalloy 技术	39
2.5.5 茂金属催化剂聚丙烯(<i>m</i> -PP)	39
第三章 负载型钛催化剂的活性中心及聚合机理	47
3.1 负载型钛催化剂(固体)各组分	47
3.1.1 氯化镁载体	47
3.1.2 给电子化合物(Lewis 碱)	48
3.2 负载型钛催化体系的活性中心	50

3.3	给电子化合物作用机理	53
3.4	聚合物链增长机理	59
3.5	聚合反应动力学模型	60
第四章	茂金属催化剂的应用和新进展	65
4.1	前言	65
4.2	均相 Ziegler-Natta 茂金属催化剂的类型	66
4.2.1	双茂金属催化剂	66
4.2.2	单茂金属催化剂	67
4.2.3	阳离子茂金属催化剂	68
4.2.4	载体茂金属催化剂	68
4.2.5	甲基铝氧烷	69
4.3	乙烯聚合	70
4.3.1	乙烯均聚	70
4.3.2	乙烯/ α -烯烃共聚	73
4.3.3	乙烯/丙烯/二烯三元聚合	75
4.3.4	乙烯包囊聚合	76
4.4	丙烯聚合	76
4.4.1	无规聚丙烯	77
4.4.2	等规聚丙烯	78
4.4.3	间规聚丙烯	82
4.4.4	半等规聚丙烯	83
4.4.5	热塑性弹性体聚丙烯	84
4.5	环烯烃聚合	86
4.6	苯乙烯聚合	89
4.7	单茂金属催化剂的应用	92
4.8	阳离子茂金属催化剂的应用	92
4.9	载体茂金属催化剂的应用	95
4.10	工业化概况和应用前景	98
第五章	茂金属催化剂的一些结构问题	106
5.1	前言	106
5.2	茂金属催化剂的聚合能力	106
5.2.1	HDPE, LLDPE 及 EPDM	106
5.2.2	丙烯及 α -烯烃的立体选择聚合	108
5.2.3	环烯烃聚合	121
5.2.4	成环及光活性聚合	124
5.2.5	苯乙烯均聚及其与乙烯共聚	125
5.2.6	极性单体聚合	128
5.3	第四族均相 Ziegler-Natta 烯烃聚合活性中心的阳离子本质	129
5.3.1	前言	129
5.3.2	含铝催化剂	129
5.3.3	单一组分无铝烯烃聚合茂金属催化剂	131

5.3.4	Agostic 相互作用与烯烃聚合链的生成及终止行为	142
5.3.5	非茂金属(单环戊二烯及无环戊二烯)催化剂	145
5.3.6	小结	147
第六章	烯烃共聚物结构表征与控制	157
6.1	共聚物结构与性能	157
6.1.1	共聚物的结晶行为	157
6.1.2	共聚物的力学性能	158
6.1.3	共聚物的流变性能	158
6.2	共聚物序列结构表征	159
6.2.1	烯烃共聚物 ¹³ C NMR 谱图的解析	159
6.2.2	共聚物序列统计模型	162
6.2.3	共聚物序列分布与共聚反应概率	162
6.3	共聚物组成分布	164
6.3.1	共聚物组成分级的方法	164
6.3.2	共聚物分子内组成不均匀性的测定	167
6.4	共聚物结构控制	167
6.4.1	共单体及共单体用量	168
6.4.2	共聚反应温度的影响	168
6.4.3	催化体系的影响	168
第七章	双烯烃配位聚合进展	172
7.1	引言	172
7.2	镍系催化丁二烯聚合	173
7.2.1	镍系聚丁二烯橡胶的概况	173
7.2.2	聚合活性、分子量与聚合参数的关系	174
7.2.3	镍系催化剂各组分间的相互作用	175
7.2.4	聚合反应动力学中的几个问题	180
7.2.5	催化活性的依时性和依温性	182
7.2.6	立体定向聚合的新动向	184
7.3	钨、钼催化体系合成高乙烯基聚丁二烯	185
7.3.1	钨催化体系	186
7.3.2	钼催化体系	189
7.4	钛体系和反式聚双烯烃	194
7.4.1	TPI 的本体沉淀聚合法	195
7.4.2	负载钛催化异戊二烯本体沉淀聚合动力学	196
7.4.3	负载钛体系合成 TPI 的结构与性能	196
7.5	定向聚合机理的几点讨论	196
7.5.1	双烯烃聚合的一般特点	196
7.5.2	化学选择和区域选择	197
第八章	稀土催化双烯烃聚合的进展	203
8.1	稀土催化双烯烃聚合概述	203
8.2	稀土催化剂及聚合机理	204

8.2.1 稀土催化剂	204
8.2.2 稀土催化双烯聚合机理的研究	206
8.3 聚合工艺	211
8.4 稀土载体催化剂	215
8.4.1 稀土无机载体催化剂	215
8.4.2 聚合物载体稀土催化剂	217
8.5 稀土催化双烯共聚合	219
第九章 稀土催化剂在分子合成中的新开拓	227
9.1 稀土络合催化炔烃聚合	227
9.2 稀土络合催化环氧烷烃开环聚合	229
9.2.1 环氧烷烃聚合	229
9.2.2 环氧烷烃共聚合	231
9.3 稀土络合催化环硫烷烃开环聚合	232
9.3.1 环硫丙烷聚合	232
9.3.2 环硫氯丙烷聚合	233
9.3.3 环硫烷烃与环氧烷烃共聚合	234
9.4 稀土络合催化二氧化碳和环氧烷烃开环共聚合	235
9.5 稀土络合催化丙交酯和己内酯开环聚合	236
9.5.1 丙交酯聚合	236
9.5.2 ϵ -己内酯聚合	237
9.6 稀土络合催化烯烃、极性单体均聚和共聚	238
9.6.1 马来酸酐-环氧烷烃开环共聚	238
9.6.2 烯烃低聚与共聚	239
9.6.3 丙烯酸酯类聚合	240
9.7 稀土金属有机化合物催化乙烯、烯烃聚合	241
9.8 稀土金属有机化合物催化丙烯酸酯类聚合	243
9.9 稀土金属有机化合物催化内酯类聚合	244

第一章 乙烯配位聚合

1953 年 Ziegler^[1,2]发现 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 组成的催化体系能在常温常压下合成出线形高密度聚乙烯, Natta^[3]在 1954 年用 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 成功地制备了全同立构聚丙烯, 开创了聚烯烃工业的新纪元. 经 30 多年的发展, 用配位聚合方法合成的各种聚烯烃业已成为世界上比例最大的高分子产品. 其中聚乙烯(PE)的产量占世界合成树脂首位^[4]. 其生产能力 1993 年为 4100 万吨, 预计到 2000 年可达 5300 万吨. 我国 1996 年 PE 的生产能力已达 400 万吨左右, 发展相当迅速. 上述统计数据中包含了少部分高压聚乙烯.

近年来, 均相茂金属催化剂的开发及工业化又广泛引起人们的重视, 与 Ziegler-Natta 催化体系相比, 最显著的特征是具有单一的催化活性中心, 可制备分子量分布及组成分布相当均一的聚乙烯及乙烯共聚物. 关于茂金属催化体系及相关的聚合反应见第四、五章. 本章仅介绍负载型 Ziegler-Natta 催化剂的进展及乙烯聚合和共聚反应研究的新成果.

1.1 乙烯配位聚合高效催化剂

乙烯配位聚合所用催化剂至今在工业上仍以负载型催化剂为主, 载体大多为 MgCl_2 , SiO_2 等, 所用的过渡金属有钛、钒、铬等, 以钛为主. 将 TiCl_4 , VCl_4 等过渡金属卤化物分散到惰性载体上, 成功地增加了聚合反应速率, 大幅度地降低了催化剂在聚乙烯中的残余量, 革除了聚合后期脱灰工艺. 然而, 作为工业上采用的催化剂, 除了高活性的要求外, 还应使聚合稳定、方便生产控制; 氢调敏感, 能生产不同分子量及分子量分布的聚乙烯; 具有优良的乙烯与 α -烯烃共聚性能, 可获得不同密度的聚乙烯树脂; 具有球形或类球型的颗粒形态, 以备制备形态好、堆积密度高的产品.

1. 载体及其作用

有很多无机化合物如 MgCl_2 , SiO_2 , Al_2O_3 等可作为载体, 但至今用得最多最有效的是 MgCl_2 . MgCl_2 作为载体能显著提高催化活性的原因主要有两方面. 一是经特定方法制备的 MgCl_2 具有很大的比表面积, 主催化剂 TiCl_4 等能很好地分散于其表面, 甚至达到单分子分散的程度, 所有在载体表面负载的钛都具有潜在活性, 使活性中心数目大大增加. 吸附于 MgCl_2 表面上的 TiCl_4 经烷基铝还原成 TiCl_3 后与 MgCl_2 共晶, 通过氯桥相互作用, 活性中心牢固地与 MgCl_2 络合. 这样的催化剂不仅具有高的催化活性, 而且具有较好的聚合稳定性. 另一方面的原因是改变了活性钛的电子性. Doi 等人^[5]认为 MgCl_2 是拉电子的, 由此影响了 Ti-聚合物键的稳定性, 增加了增长反应速率常数, 而 Soga^[6]等人根据他们的实验结果认为, MgCl_2 能反馈电子使钛有更强的负电性, 稳定了单体的配位反应. 总之, 由于 MgCl_2 的电子效应, 增加了单体的插入速率.

作为高效催化剂的载体, 具有多孔结构及高比表面积是必要条件之一. MgCl_2 的普通晶型为 α - MgCl_2 , 其结构规整、载钛量少、活性较低, 需经适当处理活化后才能使用. 关于

制备活性 MgCl_2 的方法有大量文献报道(请参见本书第三章). 最近, Chien 等^[7,8]对组成为 $\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{PC}/\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$ 的高效催化剂(PC 为对甲酚)制备过程中各组分的作用进行了详细研究, 指出改性剂 EB, PC, AlEt_3 的作用是使 MgCl_2 粒子变小、孔体积及表面积增大, 最后催化剂的比表面积达 $100\sim 150\text{m}^2/\text{g}$, 所得结果见表 1.1.

表 1.1 MgCl_2 载体催化剂大小变化^[7]

组 分 (处理过程)	结晶直径 (Å)	孔体积 (cm^3/g)	表面积 (m^2/g)
MgCl_2 (HCl 处理)	~ 4000	0.41	—
MgCl_2/EB	700~1500	0.41	2.0~7.0
$\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{PC}/\text{AlEt}_3$	300~500	1.2	50~70
$\text{MgCl}_2/\text{EB}/\text{PC}/\text{AlEt}_3/\text{TiCl}_4$	25~170	1.3	100~150

由于各种载体都具有某些特殊的优点, 同时也存在某些不利的方面, 怎样利用各类载体的互相复配, 得到性能优越的复合载体, 已成为催化剂载体研究的一个重要方向. $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 复合载体是一个很好的例证. 既发挥了 SiO_2 的球形、多孔及粒度分布均匀特点, 又保持了 MgCl_2 与 TiCl_4 的特殊匹配关系, 通常以球形多孔 SiO_2 作为主载体, 经 MgCl_2 的醇溶液处理变成 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 双组分载体, 再进一步负载 TiCl_4 . 如肖士镜等人^[9]详细研究了复合载体的催化体系, 考察了 SiO_2 表面三种类型的羟基随热处理温度的变化, 关联了表面羟基含量与载钛、含镁量及乙烯聚合催化效率的关系. 他们认为: (1) SiO_2 的灼烧从 $200\sim 700^\circ\text{C}$, 表面积变化不大, 为 $190\sim 245\text{m}^2/\text{g}$, 表面羟基随温度升高而下降. 温度高至 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 时表面双羟基的含量基本消失; (2) SiO_2 表面烷基含量愈多, Mg, Ti 含量愈大; (3) MgCl_2 大部分是吸附在 SiO_2 的表面或孔穴中, 部分进行 $-\text{Si}-\text{OH} + \text{MgCl}_2 \cdot n\text{BuOH} \rightarrow -\text{Si}-\text{O}-\text{MgCl} \cdot n\text{BuOH}$ 反应而固定; (4) Ti 主要通过氯桥负载在 Mg 组分上; (5) SiO_2 含单羟基高时, 乙烯聚合活性高, 当 Ti, SiO_2 含量固定时, 乙烯聚合活性随 Mg 含量增加而提高.

Soga 等^[10]人在正庚烷中用 AlEt_2Cl 处理 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{MgCl}_2(\text{THF})_n$ 和 SiO_2 的混合物, 制备了 $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_3$ 乙丙共聚催化剂, 该催化剂具有较高的乙丙共聚活性. 陈辉等人^[11]也研究了 $\text{TiCl}_4/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 载体催化剂催化乙烯/己烯-1 共聚反应的规律, 可获得极低密度聚乙烯.

除无机物载体外, 高聚物也可用作载体. Sun 等^[12]用带有官能团的高聚物作为载体, 通过官能基的化学键合作用固定催化活性中心. 他发现用乙烯与丙烯酸共聚物作载体, 经 $(n\text{-Bu})_2\text{Mg}$ 改性后负载 TiCl_4 , 该催化剂具有非常高的活性, 达 $31.81\text{kgPE}/\text{gTi} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$, 与 MgCl_2 负载高效催化剂相当, 而其动力学行为是非衰减型的. 最近, 林尚安^[13]用一定粒径的聚乙烯作载体, 经格氏试剂处理后负载 TiCl_4 , 制得适合于气相聚合的催化剂. 在实验室搅拌床及 $\phi 100$ 流化床进行乙烯聚合, 显示出很高的催化活性, 催化效率达 $150\text{kgPE}/\text{gTi}$, 产品的颗粒形态也较好.

2. 助催化剂及其作用

有很多金属有机化合物可作为负载型高效催化剂的助催化剂,起到活化作用.例如,烷基铝化合物三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)等,以 TEA 用得最为普遍.烷基铝的活化作用有两个方面,首先是将 Ti^{4+} 还原为 Ti^{3+} ,这已被众多学者用 ESR(电子顺磁共振)和化学方法所证实.第二个作用是使钛烷基化,Chien 等人^[14,15]用 TEA 为助催化剂研究了烷基化反应的历程,提出了几种烷基化产物的结构模型. Zambelli 等人^[16,17]用 ^{13}C 标记的烷基铝作为助催化剂,研究表明所获得聚合物的末端是被 ^{13}C 标记的,进一步证明了烷基铝的烷基化作用.

除了烷基铝化合物外,过渡金属有机化合物也可作为助催化剂,早在 50 年代 Natta 及其合作者^[18]就进行了有关研究.近来,这方面的研究工作又有了新的进展. Galimberti 等人^[19]系统地研究了以 $TiCl_4/MgCl_2$ 为主催化剂、过渡金属有机化合物为助催化剂催化乙烯聚合,发现其活性顺序为 $Al(i-Bu)_3 > ZrBz_4 > TiBz_4 > Cp_2TiMe_2 \geq AlBz_3 > Cp_2ZrMe_2$ (见表 1.2). $ZrBz_4$ 的活性低于 $Al(i-Bu)_3$ 的原因可能是由于 $ZrBz_4$ 的烷基化能力较弱之故,但其链转移反应速率低,可有效地提高聚乙烯的分子量.在相同氢气分压下,聚合物的粘度比 $Al(i-Bu)_3$ 高两倍以上.氢调时分子量高的原因还由于采用 $ZrBz_4$ 为助催化剂,还发生乙烯加氢反应,从而消耗了部分氢气,减少了体系的氢气浓度.

表 1.2 用 $MgCl_2/TiCl_4$ 为催化剂、Al, Ti, Zr 有机金属化合物为助催化剂的乙烯聚合^[19]

主催化剂		助催化剂 类 型	助催化剂/Ti	活 性 (gPE/gTi · h)	symbol 104\j "Symbol"s 10.5 η_{inh} (dl/g)
类型	用量(mg)				
$MgCl_2/TiCl_4$ (Ti=8.25 wt %)	10.0	$Al(i-Bu)_3$	50	337000	2.5
	12.0	$AlBz_3$	90	33000	4.1
	17.0	$TiBz_4$	25	67000	3.9
	10.0	$ZrBz_4$	50	167000	5.7
	21.0	Cp_2TiMe_2	35	45000	3.2
	16.0	Cp_2ZrMe_2	55	150	
$ZrBz_4$	264.4	无		2*	

聚合反应条件:正庚烷 1000ml, $P_{C_2H_4}$ 1.01MPa, P_{H_2} 0.5MPa, T 70℃, 时间 3h; 当 $ZrBz_4$ 单独作为催化剂时,用量为 2mmol/L, $P_{C_2H_4}$ 0.12MPa.

* 活性单位为 gPE/gZr · h.

3. 给电子化合物的作用

用研磨法制备 $MgCl_2/TiCl_4$ 催化剂时,给电子化合物能加速 $MgCl_2$ 的破碎,加剧 $MgCl_2$ 微结构的无序度.用化学法制备高效负载型催化剂时,通常也加入给电子化合物,以控制 $MgCl_2$ 的析出速度,避免生成热力学稳定的立方密排结构和六方密排结构,改善催化性能.

在聚合过程中也通常添加多种给电子化合物.其目的在于控制聚合反应的初活性不

致太高,过高的催化活性往往会产生局部过热,导致聚合物熔融结块,堵塞管道,聚合物粘壁,影响连续生产,降低产品质量.加入给电子化合物如酯、醚、醇等,利用其给电子基团与活性中心空位络合,阻滞或延缓活性中心的活性,降低聚合反应的初速度,使聚合反应平稳.

在乙烯和少量 α -烯烃共聚时,给电子化合物的加入还能抑制可溶物的含量,有效地减少淤浆聚合时的粘釜现象.封麟先等人^[20]研究了不同给电子化合物对乙烯和少量丁烯共聚反应的影响(表 1.3).所选用的给电子化合物均有效地降低了聚合物的可溶物含量,而对催化效率、共聚物中的丁烯含量影响不大.

表 1.3 不同给电子化合物对共聚反应的影响^[20]

给电子化合物	催化效率 (kgPE/gTi·h)	共聚物中丁烯含量 (wt%)	可溶物含量 (%)
苯甲酸甲酯	34.6	3.0	4.4
苯甲酸乙酯	34.1	3.6	4.3
苯甲酸丁酯	36.8	2.9	2.5
邻苯二甲酸二甲酯	31.2	3.1	5.5
邻苯二甲酸二乙酯	40.0	3.1	4.8
邻苯二甲酸二辛酯	31.0	4.6	6.6
邻苯二甲酸二己酯	38.7	3.9	6.7
不加	30	5.0	16.7

聚合反应条件:乙烯/1-丁烯(流量比)800/20,聚合温度 50℃,时间 1h,Al/Ti(mol/mol)=100,给电子化合物/Ti(mol/mol)=1.

4. 催化剂的 ESR 研究

电子自旋共振(ESR)的原理是根据电子自旋轨道在磁场中发生能级分裂,对于不同的原子或离子,能级分裂的大小不同,而当同一原子或离子处于不同的环境和状态时,能级的分裂情况也不同,因而可以用 ESR 来分析结构.

假设两个能级的量差为:

$$h\nu = \Delta E = E_1 - E_2 = g\beta H$$

式中 h 为普朗克常数, ν 为照射频率, g 为光谱分裂因子, $\beta(=eh/2mc)$ 为玻尔磁子, H 为磁场强度.

当垂直于磁场 H 、频率为 ν 的电磁波辐射在顺磁样品上,并满足上式时,处于低能级的电子就从辐射场中吸收能量,跃迁到高能级上去,这就是所谓的“ESR”吸收.其中 $g = h\nu/\beta H$ 是一个与磁场强度 H 和辐射频率 ν 无关的无因次常量,它只与样品结构有关,是表征样品结构的特征值.

用 ESR 分析结构时必须满足一个条件,即此分析对象须带有未成对电子,因此它常用来测定自由基和过渡金属的结构,在钛系负载型催化剂中活性中心一般为 Ti^{3+} ,因而是有 ESR 信号的.图 1.1 为 $TiCl_4/MgCl_2/AlEt_3$ 体系的 ESR 谱图,有 3 个信号, $g = 1.975$ 和 $g = 1.941$ 两个信号是由单个 Ti^{3+} 产生的,而 $g = 1.955$ 的信号是由 Ti^{3+} 同其它

价态的 Ti 原子的聚集体产生的。

詹瑞云等人^[22]研究了 $\text{MgCl}_2/n\text{-BuOH}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3\text{-TiCl}_4/\text{Al} \cdot (i\text{-Bu})_3$ 催化体系的 ESR 谱图,发现有 5 类信号。(I) $g=1.990$, (II) $g_1=1.988, g_{11}=1.897$, (III) $g=1.966$, (IV) $g=1.954$ 和 (V) $g=1.941$ 。信号(I)很弱,其余 4 个信号强度随 Al/Ti 比的不同而不同。Al/Ti 比增大时,信号(II)减弱,(III),(IV),(V)却增强。当 Al/Ti 比低于 100 时,(III)和(V)信号增强明显,而 Al/Ti 比在 200~500 范围时,则(IV)和(V)信号增强占优势。当向上述催化体系中(Al/Ti 比=200~500)通入乙烯或乙丙混合气体时,发现(I),(II)信号强度和形状没有发生显著变化,乙烯加入时,(III)和(V)信号消失,在原来(III)和(V)信号位置的范围内出现质子超精细结构,表明乙烯进入 Ti^{3+} 离子的空位配位。由此,他们认为(I)信号是负载在催化剂表面的聚集状态的 Ti^{3+} 离子。(II)信号很强,是来源于配位饱和的 Ti^{3+} 离子,无催化活性,当 Al/Ti=200~500 时,(IV)和(V)信号是由通过氯桥负载在 MgCl_2 表面的带有空配位的烷基化 Ti^{3+} 离子所贡献。

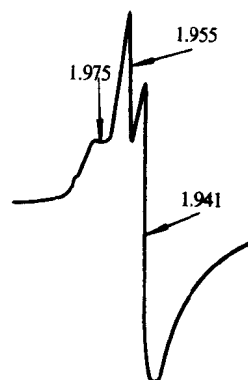


图 1.1 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlEt}_3$ 的 ESR 谱图^[21]

Chien 等^[8,23]对钛系催化剂进行了详细研究。他们对不加给电子化合物的负载型钛系催化剂的 ESR 谱进行分析,提出了催化活性中心的模型(参见第三章)。

王立等^[24]研究了 $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaY}/\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_3$ 催化体系,其 ESR 谱如图 1.2 所示。

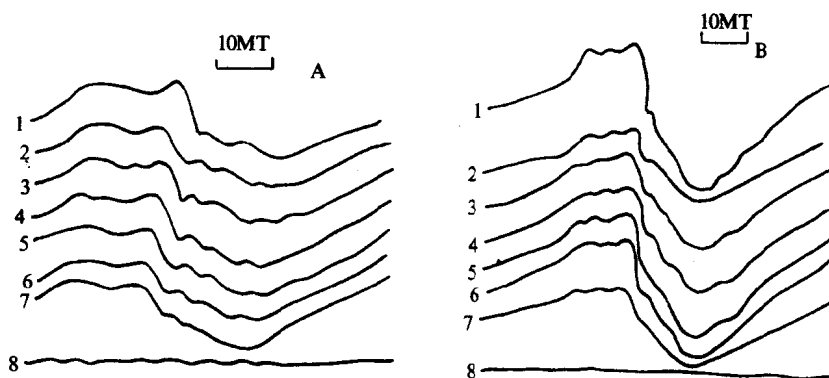


图 1.2A $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ESR 谱 Al/V: (1)0, (2)5, (3)10, (4)20, (5)30, (6)40, (7)固相, (8)液相
B $\text{VOCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{NaY}/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ESR 谱, Al/V: (1)0, (2)5, (3)10, (4)30, (5)40, (6)50, (7)固相, (8)液相。

从 ESR 谱图可见, VOCl_3 在负载化后对烷基铝不太敏感,表明载体对过渡金属有稳定作用。此外,对比(B)中(8)液相与(A)中(8)液相的谱可见,单载体(A)的液相中有钒的信号而复载体(B)的液相中没有钒的信号,说明复合载体的负载能力强于单载体。

5. 催化剂的颗粒形态

用复相催化剂进行乙烯聚合的最主要特征之一就是聚合物重现催化剂的形态。因此,

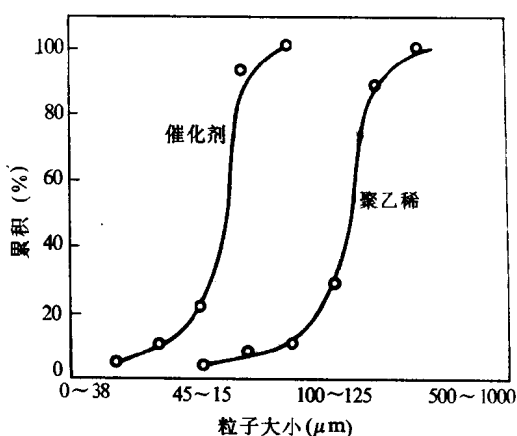


图 1.3 聚合物与催化剂粒子重现关系

要制备形态好的聚合物,首先要制备形态好的催化剂.图 1.3 表示聚合物粒子与硅胶载体催化剂的重现关系.

聚合物颗粒重现催化剂形态的过程,简述如下:

(1) 催化剂粒子是由许多 50~2000 Å 大小的初级粒子通过范德华力结合而成,初级粒子之间存在缝隙;

(2) 聚合时,单体通过缝隙扩散到催化剂初级粒子表面上的活性中心处,进行聚合反应,在初级粒子周围形成一层聚合物,每个初级粒子催化剂生成一个聚合物初级粒子;

(3) 随着聚合反应进行,聚合物愈来愈多,催化剂初级粒子之间产生应力,导致分裂;

(4) 由于乙烯聚合是高放热过程,使聚合物软化(甚至熔化),聚合物初级粒子之间仍粘结在一起,维系着整个聚合物颗粒的完整性,即一颗催化剂粒子得到一个聚合物颗粒.

聚合物的增长是各向同性的,于是,聚合物颗粒重现催化剂粒子形态.

如果聚合物颗粒之间存在着稀释剂,它们不容易粘结在一起,仍保持好的聚合物形态,但当催化剂活性瞬时太高,聚合反应太猛烈,聚合热不能通过介质及时散去,聚合物颗粒之间就会产生粘结,出现结块现象.另一方面催化剂粒子就会破碎,再加上搅拌机械力的剪切作用,熔融的聚合物颗粒更易被撕破或变形.总的效果形成大小不规则的聚合物颗粒.这是不希望出现的.

催化剂的颗粒形态与制备条件及改性剂有关.对于 $MgCl_2$ 作载体的情况,采用 $MgCl_2$ 醇溶液喷雾形成,通过 $Mg(OR)_2$ 、 MgR_2 或 $RMgCl$ 反应生成 $MgCl_2$,只要条件适当,都可以得到球形或类球形 $MgCl_2$,特定牌号的 SiO_2 本身具有很好的颗粒形态,故常用作催化剂载体.

近年专利文献出现的所谓球形保护剂^[25,26],保护催化剂颗粒形态在聚合中不被破坏,以获得与催化剂形态相一致的聚合物.这种球形保护剂,实为给电子化合物或活性中心毒化剂.它们的作用原理,虽然专利文献没有解释,但给电子体能与活性中心结合,特别是与催化剂表面上活性中心结合,降低或延缓其催化活性,使反应平稳进行,达到聚合物能重现催化剂形态目的.球形 $MgCl_2$ 载体,负载 $TiCl_4$,经非离子型表面活性剂处理,用有机硅化合物作给电子体所得的催化剂,进行乙烯聚合,获得流动性优良、粒径分布窄的似球形产物.

1.2 乙烯与 α -烯烃共聚合反应

1. 新型催化剂

乙烯与各种 α -烯烃共聚可制备具有优良性能的线性低密度聚乙烯(LLDPE)、极低密