

TiCl₄/XROH/MgCl₂/Et₃Al 催化剂合成 宽分子量分布乙烯/1-己烯共聚物

孔媛^a 汪红丽^a 义建军^b 张明革^b 黄启谷^{a*} 杨万泰^a

(^a北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室,碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029;

^b中国石油石油化工研究院合成树脂重点实验室 北京)

摘要 采用 MgCl₂ 负载 TiCl₄ 及 1,3-二氯-2-丙醇给电子体 (XROH), 与三乙基铝助催化剂组成的催化体系, 合成了 1-己烯共聚率高且宽分子量分布的乙烯/1-己烯共聚物。讨论了催化体系的组成、配比和聚合条件对乙烯/1-己烯共聚合行为, 共聚物结构、分子量及分子量分布的影响。结果表明, $n(\text{Ti}):n(\text{Mg})=10:1$, $n(\text{XROH}):n(\text{MgCl}_2)=2.6:1$, $n(\text{Al}):n(\text{Ti})=100:1$, 乙烯压力 0.45 MPa, 聚合温度 80 °C, 聚合时间 2 h, 共聚单体 (1-hexene) 浓度 0.25 mol/L 时, 催化效率达 23.2 kg/g cat。采用 ¹³C NMR、X-ray、SEM、WAXD、DSC、GPC 等测试技术对催化剂、共聚物的结构进行了表征。结果表明, 在 Ziegler-Natta (Z-N) 催化体系中, 给电子体多卤代醇与 TiCl₄ 结合, 载体 MgCl₂ 的晶体结构发生了变化。结晶度降低, 有利于催化剂负载量的提高 ($\omega(\text{Ti})=4.8\%$) 和催化效率增大。催化体系产生了多种活性中心, 使聚烯烃分子量分布变宽 (15~20)。多卤代醇还可增强 1-己烯与乙烯的共聚能力, 在共聚物中 1-己烯的摩尔分数达 5.1%。

关键词 负载型 Z-N 催化剂, 多官能团内给电子体, 烯烃共聚物, 宽分子量分布

中图分类号: O632.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2010)06-0626-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2010.90592

宽分子量分布聚烯烃中的低分子量部分可改善聚烯烃的加工性能, 而高分子量部分可增强其机械性能, 可使吹塑瓶、挤塑管材和型材进一步薄壁化, 并且具有更好的耐环境应力开裂性能。单活性中心茂金属催化剂及非茂金属催化剂催化乙烯与 1-己烯共聚合时, 1-己烯的插入量较高, 但共聚物的分子量分布 (MMD) 窄 (一般为 2~4), 加工较困难。采用限定几何构型催化剂 (CGC) 合成的聚烯烃弹性体 Engage^[1] 是高熔体强度的乙烯/1-己烯共聚物, 分子量分布为 3 左右, 1-己烯在聚合物分子中的摩尔分数可达 10% 以上。采用桥联茂金属/MAO 催化体系在常压 ~ 5.0 MPa 下以甲苯作溶剂, 催化乙烯与 α -烯烃 (如 1-己烯) 共聚合, 得到的聚烯烃弹性体 Tafmer^[2] 分子链中 α -烯烃的摩尔分数高达 9%, 密度为 0.85~0.92 g/cm³, 分子量分布在 1.2~4.0 之间。Terunori 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。

负载型 Ziegler-Natta (Z-N) 催化剂催化乙烯/1-己烯共聚合时, 虽能得到宽分子量分布的聚烯烃, 但是 1-己烯的共聚能力低。Bialek 等^[4] 采用球磨方式处理 MgCl₂ 载体, 得到的钛系催化剂 MgCl₂(THF)₂/TiCl₄/Et₂AlCl 催化乙烯与 1-己烯共聚合, 共聚物中 1-己烯的摩尔分数为 1.3%, 分子量分布为 8.1。Fan 等^[5] 采用 AlCl₃/MgCl₂ 和乙醇的加合物与 TiCl₄ 反应制备 TiCl₄/AlCl₃/MgCl₂/AlEt₃ 催化体系催化乙烯与 1-己烯共聚合, 共聚物中 1-己烯摩尔分数显著提高至 7.3%, 若采用 Al(*i*-Bu)₃ 作助催化剂可进一步提高至 10.8%, 其中 AlCl₃ 起着提高 1-己烯共聚能力的作用。本文在传统的 Z-N 催化体系中, 加入 1,3-二氯-2-丙醇给电子体 (XROH), 并与 TiCl₄ 结合, 产生多种活性中心, 使聚烯烃分子量分布变宽 (共聚物分子量分布为 16.2); 卤代醇还可增强 1-己烯与乙烯的共聚能力, 在共聚物中 1-己烯的摩尔分数可达 5.1%。为聚烯烃催化剂的制备提供新思路。

2009-09-03 收稿, 2009-12-17 修回

国家自然科学基金 (20574003)、中石油风险创新基金 (07-06D01-04-04-06)、北京市教委重点学科共建项目 (XK100100540, XK100100640) 及“长江学者和创新团队发展计划教育部创新团队” (IRT0706) 资助项目

通讯联系人: 黄启谷, 博士, 教授; E-mail: huangqg@mail.buct.edu.cn; 研究方向: 聚烯烃催化剂及高性能聚烯烃的设计与合成

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

乙烯(聚合级), 1-己烯(Acros, 98%); 高纯 N_2 气(99.99%); 无水二氯化镁(Acros 公司), 三乙基铝($\text{Al}(\text{Et})_3$), 2.0 mol/L 的己烷溶液(美国 Burris-Druck); 1,3-二氯-2-丙醇(XROH)(99%, Acros); 四氯化钛、环氧氯丙烷、磷酸三丁酯、甲苯、正己烷均为分析纯试剂, 在常压、 N_2 气保护下用金属钠回流 48 h, 溶剂现蒸现用。SPECORD S600 型紫外可见分光光度计(德国耶拿分析仪器股份公司)。将 100 mg 催化剂用浓 H_2SO_4 溶解后, 用庚烷洗涤、萃取, 移入容量瓶中稀释至刻度, 用 25 mL 石英皿在 $\lambda = 422 \text{ nm}$ 处测定吸光度, 与标准曲线比较得到 Ti 含量; 马尔文 Mastersizer2000 型粒度分析仪(英国); Hitachi S-4700 型场发射扫描电子显微镜(SEM, 日本); INOVA500 型 ^{13}C 核磁共振仪(NMR, 美国 Varian 公司), 溶剂为氘代邻二氯甲苯, 测试温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$; D/MAX-3A 型 X 射线衍射仪(日本理光); Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪(DSC, 美国), N_2 气气氛, 升温、降温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 记录第二次升温曲线; PL-GPC 220 型凝胶渗透色谱(GPC, 英国 Polymer Laboratories 公司), 溶剂为 1,2,4-三氯苯, 测试温度 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.2 催化剂的制备

在 Schlenk 反应瓶中, 依次加入 1.0 g MgCl_2 、50 mL 甲苯、1.5 mL 环氧氯丙烷、2.0 mL 磷酸三丁酯及计算量的 1,3-二氯-2-丙醇, 在 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 得到均匀体系。降温至 $-25 \text{ }^\circ\text{C}$, 慢慢滴加 11.5 mL TiCl_4 , 反应 2 h, 得红色透明溶液。慢慢升温至 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应 3 h, 滴加 30 mL 正己烷助析出剂直至产生固体颗粒。用己烷洗涤(25 mL \times 6), 抽干得到 3.83 g 流动性好、呈球形、淡粉红色催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2$, 产率 89.9%。

1.3 乙烯/1-己烯共聚

$70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下, 在乙烯气氛下, 向干燥洁净并用 N_2 气置换 3~4 次的 300 mL 的高压釜中依次加入 30 mg 催化剂, 80 mL 正己烷, 计算量的 1-己烯及助催化剂($\text{Al}(\text{Et})_3$), 充入乙烯至反应压力, 迅速升温至 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒压恒温反应 2 h。用 $V(\text{乙醇}):V(\text{盐酸}) = 1:10$ 的溶液终止反应, 过滤, 并用乙醇, 水洗涤至中性, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 48 h, 称重并计算催化效率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的制备

2.1.1 Ti/Mg 摩尔比的影响 采用 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化体系催化乙烯与 1-己烯共聚, Ti 与 Mg 摩尔比对催化剂的载钛量和催化效率的影响如表 1 所示。由表 1 可以看出, $n(\text{Ti}):n(\text{Mg})$ 从 6:1 增加至 10:1 时, 催化效率逐渐增加; 当 $n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$ 时, 催化剂钛的质量分数达到 4.8%, 催化效率高达 23.2 kg/g cat; 继续增加 $n(\text{Ti}):n(\text{Mg})$ 时, Ti 质量分数基本不变, 催化效率也基本不变。这可能是 Mg^{2+} 的离子半径(0.065 nm) 和 Ti^{4+} 离子半径(0.068 nm) 相近, Ti^{4+} 容易嵌入 MgCl_2 晶格, 在 MgCl_2 表面形成稳定的复合物 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{TiCl}_4$ 。当 $\omega(\text{Ti}) = 4.8\%$ 时, 即使加入更多的 TiCl_4 , 催化剂的载 Ti 量也基本不变。

表 1 Ti/Mg 摩尔比对催化效率的影响

Table 1 Effects of Ti/Mg molar ratios on catalytic efficiency

$n(\text{Ti}):n(\text{Mg})$	$\omega(\text{Ti})/\%$	Catalytic efficiency/($\text{kg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ cat}$)	$n(\text{Ti}):n(\text{Mg})$	$\omega(\text{Ti})/\%$	Catalytic efficiency/($\text{kg} \cdot \text{g}^{-1} \text{ cat}$)
6:1	3.7	12.2	10:1	4.8	23.2
8:1	4.3	18.5	12:1	4.8	23.1

Conditions: Catalyst amount 5 mg; $P = 0.45 \text{ MPa}$; $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$; Time = 2 h; $n(\text{XROH})/n(\text{MgCl}_2) = 2.6$; $n(\text{Al}):n(\text{Ti}) = 100:1$; solvent; 80 mL hexane; comonomer: 1-hexene, $c(1\text{-hexane})$ in feed: 0.25 mol/L.

2.1.2 醇加入量的影响 无水 MgCl_2 晶体结构比较规整, TiCl_4 很难负载, 所以必须对无水 MgCl_2 载体进行活化处理, 醇是常用的活化处理剂, 可与 MgCl_2 作用形成醇合物, 经溶解-析出后, MgCl_2 晶粒减小, 具有较大的比表面积和较多的晶格缺陷, 可以负载更多“有效钛”^[6,7]。表 2 列出了活化处理剂 1,3-二氯-2-

丙醇(XROH)的加入量对共聚反应的影响。从表中可以看出,加入(XROH)后催化体系活性显著提高,分子量分布变宽,共聚单体共聚率提高。当 $n(\text{XROH})/n(\text{MgCl}_2) = 2.6$ 时,催化效率达到最大值23.2 kg/g cat。但是,继续增大 $n(\text{XROH})/n(\text{MgCl}_2)$ 比,催化效率反而下降。催化剂中加入1,3-二氯-2-丙醇,可以得到宽分子量分布的聚烯烃,但与醇的加入量没有太大关系;共聚单体的共聚率随XROH的加入量增加而提高,当 $n(\text{XROH})/n(\text{MgCl}_2) = 2.6$ 时,共聚率达到最大值5.1%,此后再增加醇的加入量共聚率基本保持不变。当1,3-二氯-2-丙醇用量过低时, MgCl_2 不能全部与1,3-二氯-2-丙醇形成络合物,难以溶解;醇用量过大时,过量的醇可直接与 TiCl_4 反应,形成钛酯类化合物,降低了Ti与Mg摩尔比,减少了催化剂的载钛量,导致催化效率降低。

表2 XROH与 MgCl_2 的摩尔比对乙烯/1-己烯共聚的影响
Table 2 Effects of $n(\text{XROH}):n(\text{MgCl}_2)$ on catalytic efficiency

$n(\text{XROH})/n(\text{MgCl}_2)$	$\omega(\text{Ti})/\%$	CE/($\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}$ cat)	$10^{-4}M_n$	MMD	$x(1\text{-hexene})^a/\%$
0	2.5	3.2	3.1	5.1	0.31
1.8	3.1	8.2	0.9	15.6	2.1
2.2	3.5	12.5	2.1	16.1	3.0
2.4	4.1	19.3	2.9	15.9	4.2
2.6	4.8	23.2	3.1	16.2	5.1
2.8	4.0	17.1	2.7	16.1	4.9

Conditions: $\omega(\text{Ti}) = 4.8\%$; Catalyst amount 5 mg; $P = 0.45$ MPa; $t = 80$ °C; Time = 2 h; $n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 100$; solvent: 80 mL hexane; $c(1\text{-hexene})$ in feed: 0.25 mol/L; a : determined by ^{13}C NMR.

2.2 催化剂的结构与表征

2.2.1 WAXD分析 未经处理 MgCl_2 晶体有 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 及 $\beta\text{-MgCl}_2$ 。其中 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 属于立方密堆积层状结构, $\beta\text{-MgCl}_2$ 属于六方密堆积层状结构,但热力学研究表明 $\beta\text{-MgCl}_2$ 的结构不如 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 稳定。 $\delta\text{-MgCl}_2$ 是前2种晶型的混晶,其无序性比 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 及 $\beta\text{-MgCl}_2$ 大^[8,9],具有结构缺陷,晶粒小,表面积大等特点。

图1为未经处理的 MgCl_2 (a)及催化剂(b)的WAXD图。从图中可以看到,谱线a中在 2θ 为 15.08° 、 30.38° 、 34.98° 、 50.44° 处有尖锐的结晶峰。在 $\delta\text{-MgCl}_2$ 中由于Cl-Mg-Cl层间相互移动或旋转,破坏了堆砌方向的结晶排列,产生了一种无序结构,使 $\alpha\text{-MgCl}_2$ 中原来的一些尖峰变矮或变宽^[9];谱线b在 2θ 为 15° 、 32° 、 50.5° 处出现宽峰,表明催化剂负载后的 MgCl_2 晶型及结晶行为发生了变化。

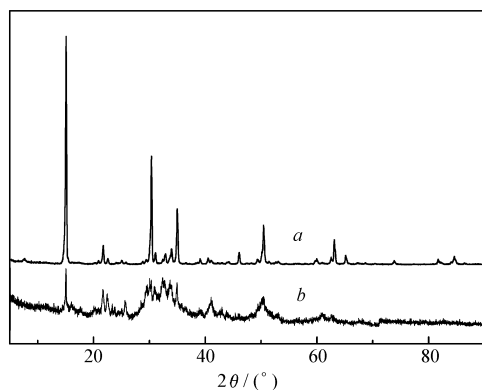


图1 未经处理的 MgCl_2 (a)和催化剂
($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$)(b)的WAXD图

Fig. 1 WAXD patterns of support MgCl_2 (a) and catalyst ($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$) (b)

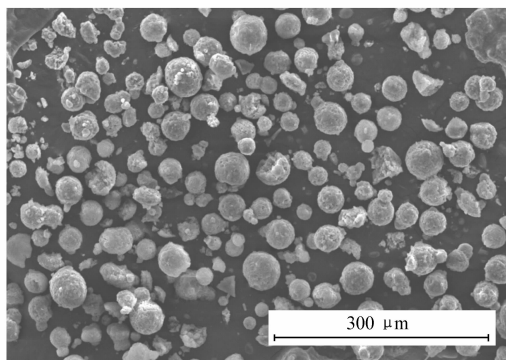


图2 催化剂($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$)的SEM照片

Fig. 2 SEM image of the catalyst
($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$)

2.2.2 SEM分析 图2为采用 MgCl_2 为载体,1,3-二氯-2-丙醇为给电子体(XROH)的Z-N催化剂的SEM照片。图中可见,催化剂颗粒呈球形,粒径在 $20 \sim 40 \mu\text{m}$,分布较均匀;颗粒表面不光滑,存在缺陷。

2.3 乙烯/1-己烯共聚

采用 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化体系($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$)催化乙烯与1-己烯共聚,聚合温

度、Al 与 Ti 摩尔比、1-己烯加入量对共聚合的影响如表 3 所示。

表 3 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化剂催化乙烯/1-己烯共聚合

Table 3 Copolymerization of ethylene with 1-hexene catalyzed by $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ catalyst

$t/^\circ\text{C}$	$n(\text{Al})/n(\text{Ti})$	$c(1\text{-hexene})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ (in feed)	$\text{CE}/(\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}\text{ cat})$	$c(1\text{-hexene})/\%$ (in copoly)	$10^{-4}M_n$	MMD
70	100	0.25	19.5	4.8	3.5	16.5
80	100	0.25	23.2	5.1	3.1	16.2
90	100	0.25	13.4	4.3	2.3	18.1
80	75	0.25	18.1	3.3	3.3	16.8
80	125	0.25	17.6	3.0	2.4	18.4
80	100	0	21.8	0	3.2	19.7
80	100	0.15	19.2	1.94	2.8	17.5
80	100	0.5	18.7	6.2	2.5	15.8

Conditions: $\omega(\text{Ti}) = 4.8\%$; Catalyst amount 5 mg; $P = 0.45\text{ MPa}$; Time = 2 h; solvent: $V(\text{hexane}) = 80\text{ mL}$.

从表 3 可看出,催化效率随聚合温度升高先增加后降低,在 80°C 时达到最大值 (23.2 kg/g cat)。温度升高,反应速率增大,导致催化剂催化效率增加。但聚合温度过高,使乙烯在溶剂中溶解度下降,即乙烯单体浓度下降;且温度过高还导致催化剂活性中心失活,使催化效率降低。在保持其它条件不变的情况下, $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 75$ 时,催化效率为 18.1 kg/g cat ,当其比值增至 100 时,催化效率达 23.2 kg/g cat ,但继续增至 125 时,催化效率反而降至 17.6 kg/g cat 。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-己烯聚合,使催化效率降低;向助催化剂的链转移更容易,也使催化效率降低。当 1-己烯与乙烯共聚时,形成长支链的乙烯链,使共聚物链变得疏松,乙烯更易靠近活性中心,导致催化活性增加。表 3 中列出了 1-己烯的浓度对催化效率的影响。从表中可看到,在 1-己烯浓度小于 0.25 mol/L 时,随 1-己烯浓度增加,聚合速率增加。当其浓度为 0.25 mol/L 时,乙烯/1-己烯共聚的催化效率最高,此后共聚合速率开始下降。这可能是由于 1-己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-己烯的链转移能力增强。

2.4 乙烯/1-己烯共聚物的结构与性能

以下表征所用的共聚物均采用 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化体系 ($n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$) 催化乙烯/1-己烯共聚所得。

2.4.1 DSC 分析 图 3 为共聚物的 DSC 曲线。从图中可看出,随着聚合体系中 1-己烯浓度的增加,乙烯与 1-己烯共聚物的熔点 (T_m) 和结晶温度 (T_c) 均降低。1-己烯单体的初始浓度越大,所得共聚物的熔点和结晶温度越低。这可能是随着 1-己烯浓度的增加,1-己烯插入聚乙烯分子链中的数量增加,聚合物分子链中 1-己烯的支链破坏了 PE 的结晶规整性,因而共聚物的熔点和结晶温度均降低。

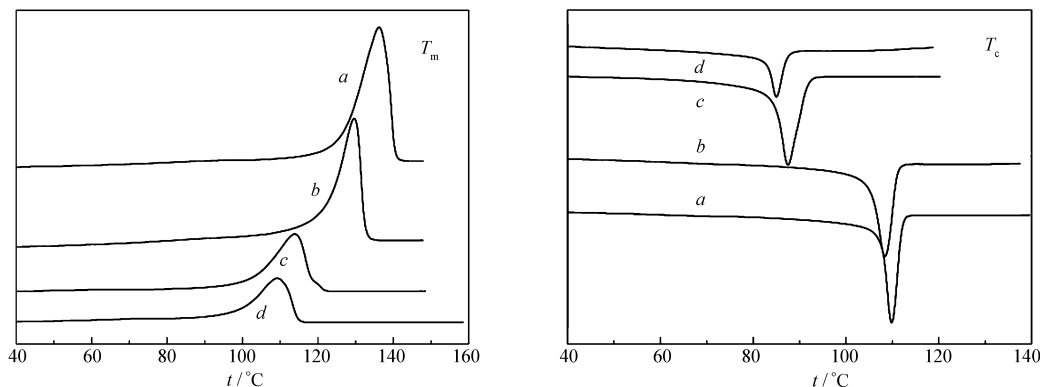


图 3 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化生成乙烯/1-己烯共聚物的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of ethylene/1-hexene copolymers obtained by catalysis of $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$

$c(1\text{-hexene})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ (in feed): a. 0; b. 0.15; c. 0.25; d. 0.5

2.4.2 GPC 分析 图4为共聚物和采用同样催化体系得到PE均聚物的GPC结果。图中可见,采用 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化体系不论是催化乙烯均聚合,还是催化乙烯/1-己烯共聚合所得聚合物分子量均较高,分子量分布较宽。可能是由于 MgCl_2 、 TiCl_4 、多元卤代醇及其它助剂之间相互发生作用,产生了多种催化活性中心,导致聚合物分子量分布变宽。

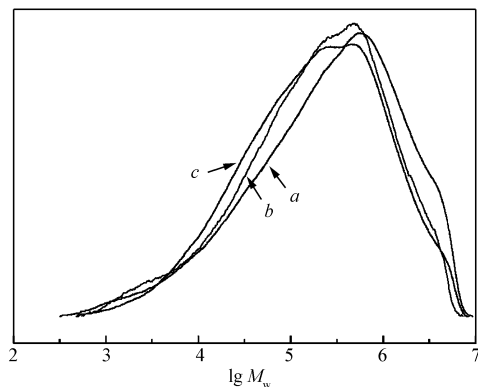


图4 $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$ 催化生成乙烯/1-己烯共聚共聚物的 GPC 曲线

Fig.4 Gel permeation chromatograms of copolymer obtained by catalysis of $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$

$X(1\text{-hexene})/\%$ (in copolymer): a. 0; b. 1.94; c. 5.1

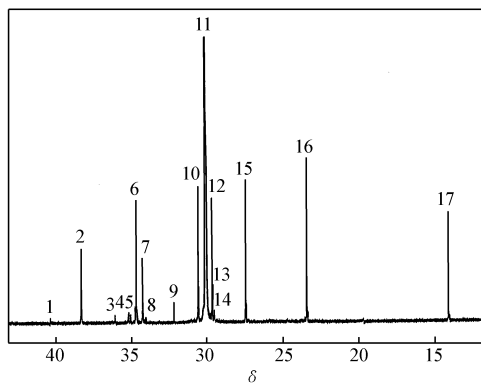


图5 乙烯/1-己烯共聚物 ^{13}C NMR 分析

Fig.5 ^{13}C NMR spectrum of ethylene/1-hexene copolymer

2.4.3 ^{13}C NMR 分析 在 $n(\text{Al}):n(\text{Ti}) = 100:1$, 料液中 1-己烯的浓度为 0.25 mol/L, 在 80 °C、80 mL 己烯中 0.45 MPa 反应 2 h 得到的乙烯/1-己烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱图,如图5所示。各共振峰的命名和化学位移的归属^[10,11],列于表4。根据 ^{13}C NMR 图谱中三元序列分布强度,利用 Rnadall^[10]方法计算共聚物的微观结构、1-己烯在共聚物中的插入量及单体竞聚率结果列于表5。

表4 乙烯/1-己烯共聚物的 ^{13}C NMR 归属

Table 4 ^{13}C NMR data for ethylene/1-hexene copolymer

Peak no.	Carbon type	Monomer sequence	Chemical shift		Peak no.	Carbon type	Monomer sequence	Chemical shift	
			Calculated	Found				Calculated	Found
1	$\alpha\alpha$	EHHE	40.18	40.35	10	$\gamma\delta^+$	HEEE	30.47	30.50
2	CH	EHE	38.13	38.26	11	$\delta^+\delta^+$	$(\text{EEE})_n$	29.98	30.20
3	CH	HHE	35.85	36.03	12	$\text{CH}_2(3)$	EHE	29.51	29.66
4	$\alpha\gamma$	HHEH + EHEH	35.00	35.13	13	$\text{CH}_2(3)$	HHE	29.34	29.56
5	$\alpha\delta^+ + \text{CH}_2(4)$	HEEE + HHE	34.90	35.04	14	$\text{CH}_2(3)$	HHH	29.18	29.44
6	$\alpha\delta^+$	EHEE	34.54	34.65	15	$\beta\delta^+$	EHEE	27.28	27.36
7	$\text{CH}_2(4)$	EHE	34.13	34.25	16	$\text{CH}_2(2)$	EHE + HHE + HHH	23.36	22.84
8	CH	HHH	33.47	34.03	17	CH_3	EHE + HHE + HHH	14.12	14.06
9	$\gamma\gamma$	HEEH	30.94	32.17					

表5 乙烯/1-己烯共聚物组成的序列分布及共聚单体的摩尔分数

Table 5 Observed triad distributions and comonomer molar fractions and copolymerization parameters

$x(1\text{-hexene})/\%$ (in copolymer)	$r_0 \cdot r_E$	[E]	[H]	[EHE]	[EHH]	[HHH]	[HEH]	[HEE]	[EEE]
1.94	1.30	98.06	1.94	1.87	0.10	0.00	0.04	3.64	94.35
5.1	1.06	94.9	5.1	4.71	0.25	0.15	0.23	9.34	85.32
6.2	0.66	93.8	6.2	6.15	0.27	0.16	0.26	10.53	82.65

由图5、表4和表5可看出,乙烯/1-己烯共聚物中主要为EHE、EEE、HEE、EHEE和HEEE序列。共聚物中被1个或2个乙烯单元所隔离的序列结构(HEH,HEEH)出现的几率较小;共聚物中几乎不存在1-己烯单元长序列结构。由此可知,共聚物中绝大多数1-己烯单元是孤立地均匀地分布在共聚物分子链中,有利于整个共聚物分子链的性能均匀化。从表5结果还可看出,所得共聚物中,二单体的竞聚率

乘积 $r_0 \cdot r_E$ 在1左右,表明这是无规共聚。

参 考 文 献

- 1 Toshiyuki T, Ken Y, Akinori T. US 5218071 [P], 1993
- 2 DuPont Dow. *Polytile* [J], 1996, **33**:76
- 3 Rick F, Makot M, Terunori F. *Macromolecules* [J], 2005, **38**:1546
- 4 Bialk M, Czaja K. *Polymer* [J], 2000, **41**:7899
- 5 Chen Y P, Fan Z Q. *Eur Polym J* [J], 2006, **42**:2441
- 6 Choi J H, Chung J S, Shin H W, Song I K, Lee W Y. *Eur Polym J* [J], 1996, **32**:405
- 7 Chirinos J, Fernandez J, Pérez D, Rajmankina T, Parada A. *J Mol Catal A: Chem* [J], 2005, **231**:123
- 8 HU You-Liang (胡友良). *Petrochem Technol Appl* (石化技术与应用) [J], 2002, **20**:1
- 9 XIAO Shi-Jing (肖士镜), YU Fu-Sheng (余赋生). *Catalysts for Coordination Polymerization of Olefins and Polyolefins* (烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃) [M], 1st Edn (第1版). Beijing (北京): Beijing University of Technology Press (北京工业大学出版社), 2002:78
- 10 Hsieh E T, Randall J C. *Macromolecules* [J], 1982, **15**:1402
- 11 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules* [J], 1977, **10**:53

Ethylene/1-Hexene Copolymer with Broadened Molecular Mass Distribution Obtained by Catalysis of $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2/\text{Et}_3\text{Al}$

KONG Yuan^a, WANG Hong-Li^a, YI Jian-Jun^b, ZHANG Ming-Ge^b, HUANG Qi-Gu^{a*}, YANG Wan-Tai^a

(^aState Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

^bLaboratory for Synthetic Resin Research Institution of Petrochemical Technology, China National Petroleum Corporation, Beijing)

Abstract The synthesis of copolymer with high comonomer incorporation and broadened molecular mass distribution from ethylene with 1-hexene catalyzed by *co*-catalyst $\text{TiCl}_4/\text{XROH}/\text{MgCl}_2$ and Et_3Al is described. The influences of the catalyst system composition and the polymerization conditions on the behavior of ethylene/1-hexene copolymerization, the structure, molecular mass and molecular mass distribution (MMD) of the obtained copolymer have been discussed in detail. When the copolymerization was performed under the optimum conditions: $n(\text{Ti}):n(\text{Mg}) = 10:1$, $n(\text{XROH}):n(\text{MgCl}_2) = 2.6:1$, $n(\text{Al}):n(\text{Ti}) = 100:1$, $P = 0.45 \text{ MPa}$, $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, Time = 2 h and the comonomer concentration in feed = 0.25 mol/L, the catalytic activity reached 23.2 kg/g cat. The catalyst particle shape and the structure and properties of the ethylene/1-octene copolymer are characterized with ^{13}C NMR, X-ray, SEM, WAXD, DSC and GPC. These results show that the catalytic activity, molecular mass distribution and higher 1-hexene incorporation were considerably improved when the multi-halogen alcohol (XROH) was added into the catalyst system. By adding XROH in the catalyst system made Ti mass fraction of the catalyst increased up to 4.8%; the molar ratio of MMD of the copolymer became broader, ranging from 15 to 20; 1-hexene incorporation within the copolymer chain was higher, up to 5.1%.

Keywords supported Z-N catalyst, multi-group internal donor, copolymer of olefins, broadened molecular mass distribution