

二醚型 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯与极性单体共聚

黄河^{1,2}, 张辽云¹, 李化毅², 胡友良²¹中国科学院研究生院, 北京 100049²中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190

摘要: 以三乙基铝(TEA)为保护剂, 研究了 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /苊二醚/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系催化丙烯与十一烯醇或十一烯酸的共聚反应. 结果表明, 在极性单体存在下, 聚合反应活性随极性单体加入量的增加而降低, 但可保持丙烯均聚活性的一半以上, 反应活性衰减较小. 同时, 随着极性单体加入量的增加, 极性单体在共聚物中的含量增加. 与十一烯酸相比, 十一烯醇共聚具有更高的共聚活性和共单体含量. 随着共聚物中极性单体含量的增加, 聚合物的熔点和结晶温度都有所降低. 反应温度对丙烯和十一烯醇共聚的反应活性和共单体含量影响较小.

关键词: 聚丙烯; 极性单体; Ziegler-Natta 催化剂; 二醚; 聚烯烃功能化

中图分类号: O643

文献标识码: A

Copolymerization of Propylene and Polar Monomers by a New Ziegler-Natta Catalyst System with Diether as Internal Donor

HUANG He^{1,2}, ZHANG Liaoyun², LI Huayi¹, HU Youliang^{1,*}¹Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China²Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: The functionalization of polyolefins has been an area of scientific challenge and industrial importance for many years because the lack of polar groups in polyolefins significantly limits their applications. In all of the ways, copolymerization with polar monomers is the most efficient one to functionalize polyolefins. In this article, copolymerization of propylene with 10-undecen-1-ol and 10-undecenoic acid using triethylaluminum as the protection reagent has been performed in the $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /diether/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ catalysis system. In the presence of both comonomers, activity of copolymerization decreases with the increase of comonomer in the feed, but the decadence of polymerization activity is less. With increasing polar monomer in the feed, the content of comonomer in copolymer increases. 10-Undecen-1-ol shows better performance, in terms of not only activity but also the comonomer content in copolymer. With increasing the content of comonomer in copolymer, both melting point and crystallize temperature of copolymers decrease. The polymerization temperature has less effect on polymerization activity and comonomer content in the copolymerization of propylene and 10-undecen-1-ol.

Key words: polypropylene; polar monomer; Ziegler-Natta catalyst; diether; functionalization of polyolefin

聚烯烃材料因具有力学性能优良、加工性能好、化学性能稳定和价格低廉等优点而被广泛应用, 但由于缺乏极性, 其印染性、粘结性、浸润性及与其它材料的相容性差, 从而限制了它更为广泛的应用. 对聚烯烃材料的改性一直是研究热点之一. 一般地, 聚烯烃功能化主要有三种途径: (1) 聚合物的自由基接枝反应, 该方法通常伴随着降解和交联等副反应^[1,2];

(2) 反应性单体法, 将反应性共单体和烯烃共聚, 然后将反应性基团高效、选择性地转化为功能基团^[3~5];

(3) α -烯烃与极性单体直接共聚^[6~15], 这是制备功能化聚烯烃最直接的方法, 但它最大难点是极性单体中极性基团的碱性比烯烃双键的强, 因而更易与一般的催化剂活性中心离子配位, 使烯烃聚合活性大大下降, 甚至完全失活. 因此, 烯烃和极性单体共

收稿日期: 2010-05-18.

联系人: 胡友良. Tel: (010)62562815; E-mail: huyl@iccas.ac.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20334030, 50703044).

聚的关键是能否制备出合适的催化剂.

一般情况下,使用 Ziegler-Natta 催化剂催化极性单体与 α -烯烃直接共聚合时活性衰减很快^[14,15],茂金属催化剂在极性单体存在下的共聚活性也出现快速衰减^[6,7];非茂过渡金属催化剂^[10~13]对功能基团有很好的耐受性,是催化烯烃与极性单体共聚很好的催化剂,但制得的聚丙烯等规度较低.

近几年出现的以 1,3-二醚为内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂活性很高,通常比以二酯为内给电子体的催化剂高出一倍左右,而且聚合时不加外给电子体也可得到等规度很高的聚丙烯.本课题组合成了多种含有二醚内给电子体的 Ziegler-Natta 催化剂,并用于丙烯聚合反应,发现这类催化剂具有很高的活性和立体定向性能^[16,17].目前,尚未见这类催化剂用于催化烯烃和极性单体共聚的报道.因此,本文考察了 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /茚二醚/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系催化极性单体与丙烯的共聚反应性能.

1 实验部分

1.1 聚合反应

所有聚合反应都在一个配备磁子搅拌的 500 ml 玻璃反应器中进行.将反应器于 100 °C 抽真空 10 min,然后充入丙烯气体,重复操作三次,以除去空气和水.加入一定量的正庚烷(用金属 Na 和二苯甲酮回流 24 h 后蒸馏出使用)、助催化剂三乙基铝(TEA)和极性单体,TEA 同时用作极性基团保护剂和催化剂活化剂,TEA 与十一烯酸(99%,Aldrich)和十一烯醇(98%,Aldrich)的当量比分别为 2:1 和 1:1,充分搅拌后加入催化剂(参照文献[17]制备,其中内给电子体为 9,9-二甲氧甲基茇,含量为 0.5 mmol/100 g 催化

剂,Ti 质量含量为 4.91%),引发聚合.丙烯压力使用电磁阀控制在 0.1 MPa.反应体系中液相总体积为 100 ml.所有对水或空气敏感的操作都在手套箱内或 N_2 保护下进行.所有玻璃仪器在使用前于烘箱内干燥.反应用酸醇终止后,所得混合物用大量酸醇进行处理,依次用乙醇、水和丙酮洗涤,过滤,然后于 70 °C 真空干燥过夜.

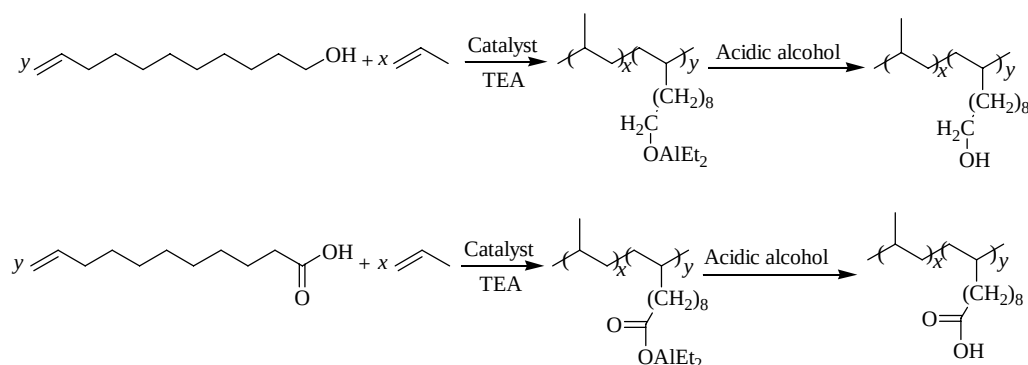
1.2 聚合物的表征

^1H 核磁共振(NMR)谱图以氘代邻二氯苯为溶剂,在 Bruker DMX-300 型核磁仪上于 300 MHz 下测得(110 °C).傅里叶变换红外光谱(FT-IR)使用 Perkin-Elmer 2000 型光谱仪记录.重均分子量(M_w),数均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)于 1,2,4-三氯苯中在 140 °C 采用 PL-GPC220 型高温凝胶色谱(GPC)测得,以聚苯乙烯为标样.聚合物熔点和结晶温度通过 Perkin-Elmer 示差量热扫描仪(DSC)测定,升降温速率为 20 °C/min,第二次扫描和降温过程测得.

2 结果与讨论

2.1 极性单体对聚合的影响

$\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /茚二醚/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系催化丙烯与极性单体共聚合的方程式见图式 1.极性单体先和保护剂 TEA 作用,消除活泼氢,然后与丙烯共聚,产物经酸醇酸解后重新生成功能基团,反应结果见表 1.由表可见, $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /茚二醚/ $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 催化丙烯均聚活性很高,随着极性单体的加入,活性出现衰减,但受共单体浓度的影响不大,当极性单体加入量多达 25 mmol 时,活性仍有均聚时的 50% 以上,而文献有关其它类型 Ziegler-Natta 催化剂催化极性单体



图式 1 丙烯与极性单体共聚合

Scheme 1. Copolymerization of propylene and polar monomers.

表 1 丙烯与极性单体共聚
Table 1 Copolymerization of propylene and polar monomers

Comonomer	Comonomer amount (mmol)	Activity (g/(g·h))	Comonomer content ^a (%)	M_n^b	M_w^b	M_w/M_n	Melting temperature (°C)	Crystallizing temperature (°C)
—		210	—	57100	194100	3.4	159.1	116.9
10-Undecenoic acid	5	175	0.7	46200	175600	3.8	156.5	116.3
	10	156	1.2	40500	174200	4.3	155.8	112.7
	15	138	1.9	36700	205500	5.6	154.2	112.0
	20	122	2.5	29100	174600	6.0	153.3	111.0
	25	110	3.6	21000	132300	6.3	150.2	108.1
10-Undecen-1-ol	5	183	1.1	48700	189900	3.9	158.1	115.0
	10	172	1.9	42400	165400	3.9	157.2	112.6
	15	154	3.2	39800	163400	4.2	156.5	112.7
	20	140	3.9	32700	153700	4.7	156.2	112.6
	25	116	5.1	29000	145000	5.0	155.5	112.3

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1MPa, Al/Ti = 1000, 40 °C, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 ml.
^aCalculated from ¹H NMR.
^bDetermined by GPC with polystyrene as a standard.

共聚活性远低于均聚的 50%, 甚至相差一个数量级^[14,15]. 这说明该催化体系在丙烯与极性单体共聚时具有良好的耐杂原子能力.

图 1 为共单体用量和聚合活性关系. 可以看出, 聚合活性随着共单体加入量的增加而降低. 当共单体加入量相同时, 十一烯醇的共聚活性高于十一烯酸的活性, 这是因为极性单体的加入对催化剂活性中心产生了影响, 而十一烯酸极性更高, 因而对催化剂活性中心的影响更大.

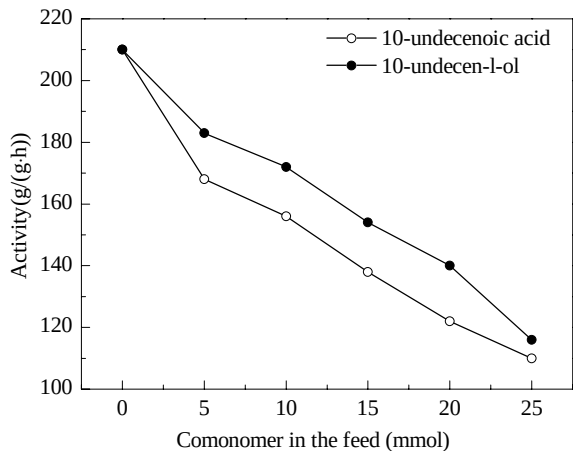


图 1 丙烯与极性单体共聚活性关系

Fig. 1. Activity diagram for copolymerization of propylene with different comonomers.

由表 1 还可以看出, 共聚物中共单体的含量随极性单体量增加而增加, 在加入量相同时, 十一烯醇的共聚量比十一烯酸的大. 当共单体加入量为 25

mmol 时, 十一烯醇在共聚物中的质量含量多达 5.1%, 而十一烯酸质量含量只有 3.6%.

共聚物分子量见表 1. 可以看出, 随着极性单体加入量的增加, 聚合物分子量下降, 这主要是因为极性单体需要 TEA 保护, 极性单体含量增加时, 聚合体系中 TEA 含量急剧增加, 而 TEA 是丙烯聚合的链转移剂, 从而造成聚合物分子量下降. 另外, 随着极性单体加入量的增加, 聚合物分子量分布变宽. 在极性单体加入量相同时, 十一烯醇共聚物比十一烯酸共聚物具有更高的分子量和较窄的分子量分布. 这是因为在十一烯酸共聚中加入了 2 当量的 TEA, 导致了更多的链转移反应, 使产物分子量降低.

2.2 聚合温度对聚合反应的影响

表 2 为丙烯/十一烯醇共聚时反应温度的影响. 可以看出, 当十一烯醇加入量为 10 mmol, 反应温度在 30~80 °C 内变化时, 聚合反应活性先随温度升高而增加, 至 60 °C 时达最大 (188 g/(g·h)), 然后开始下降, 这与该催化剂在丙烯均聚时的现象相同. 升高聚合温度有利于链增长反应, 但聚合温度过高使得丙烯在溶剂中的溶解度下降, 且催化活性中心也会因为温度高而失活, 因此在 60 °C 时催化活性最高. 还可以看出, 在低于 60 °C 反应时, 温度对共单体含量影响非常小, 而高于 60 °C 时, 更有利于十一烯醇的插入. 升高聚合温度, 聚丙烯在溶剂中能更好地溶胀, 将活性中心暴露出来, 极性单体体积较大, 更容易接近活性中心, 因此极性单体共聚量增大. GPC 结

表 2 反应温度对丙烯/十一烯醇共聚合的影响

Table 2 The effect of temperature on propylene/10-undecen-1-ol copolymerization

Polymerization temperature (°C)	Activity (g/(g·h))	Comonomer in the feed ^a (%)	M_n	M_w	M_w/M_n	Melting temperature (°C)	Crystallizing temperature (°C)
30	151	1.5	43700	161700	3.7	157.8	113.6
40	172	1.9	42400	165400	3.9	157.2	112.6
50	180	1.9	42600	161900	3.8	157.1	112.6
60	188	2.0	42500	165800	3.9	157.1	112.6
70	163	3.2	42400	173800	4.1	156.6	112.7
80	142	4.5	42100	16800	4.0	155.9	112.5

Polymerization conditions: 50 mg catalyst, propylene pressure 0.1 MPa, Al/Ti = 1000, 10 mmol comonomer, 1 h, the total volume of the liquid phase was 100 ml.

果表明,在整个温度范围内,随着反应温度的升高,分子量略有下降,分子量分布略有升高.

2.3 聚合物的结构

图 2 为所得丙烯/十一烯酸共聚物的 FT-IR 谱.可以看出,在 1711 cm^{-1} 处出现明显的羰基特征吸收峰,表明共聚物中确实有羧基存在,而共聚物中 OH 振动峰不太明显.

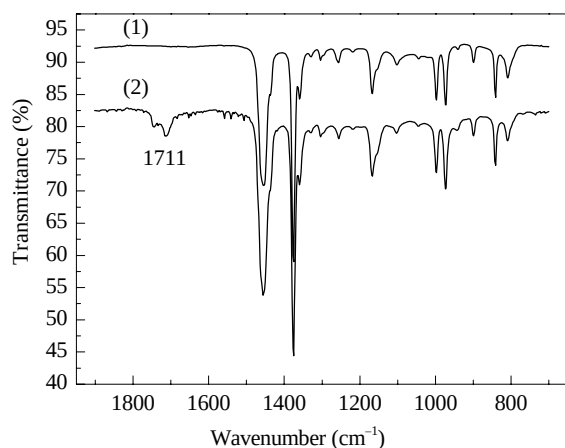


图 2 聚丙烯和丙烯/十一烯酸共聚物的 FT-IR 谱

Fig. 2. FT-IR spectra of polypropylene and poly(propylene-co-10-undecenoic acid). (1) Polypropylene; (2) Poly(propylene-co-10-undecenoic acid).

图 3(a) 是丙烯/十一烯酸共聚物的 ^1H NMR 谱.可以看出,其中化学位移为 2.3 的峰 (积分面积 S_1) 对应着 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 中与羧基相连的亚甲基上的质子;右侧三个峰为聚丙烯的峰 (积分面积为 S_2),按化学位移由高到低,分别对应于聚丙烯中次甲基、亚甲基和甲基上的质子 (由于亚甲基上质子化学位移向甲基方向移动,使得三者面积比为 1:1:4).由此可得到十一烯酸质量百分含量为 $(S_1/S_2) \times (184.3/42.1) \times 100\%$.

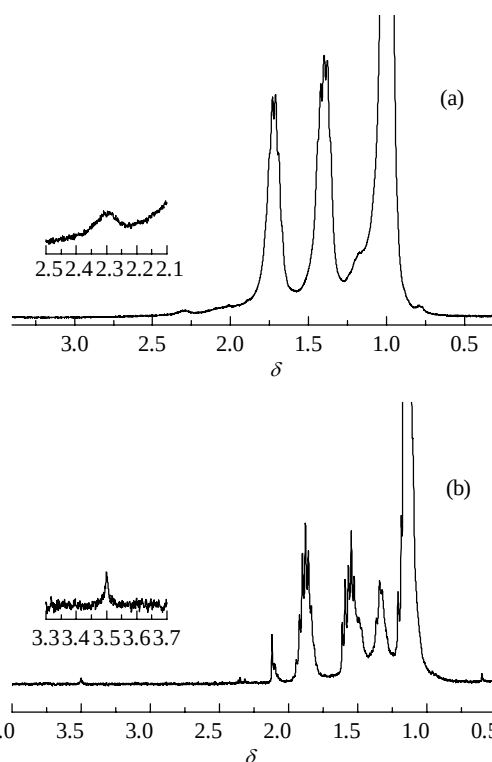
图 3 丙烯/十一烯酸 (a) 和丙烯/十一烯醇 (b) 共聚物的 ^1H NMR 谱

Fig. 3. Typical ^1H NMR spectra of the propylene/10-undecenoic acid (a) and propylene/10-undecen-1-ol (b) copolymer.

2.4 聚合物的热分析

图 4(a) 为丙烯/十一烯酸共聚物的 DSC 熔融峰.可以看出,所有共聚物上均只有一个熔融吸热峰,但随着共聚物中羧基含量的增加,其熔融吸热峰逐渐变宽,并且向低温方向移动.共聚物熔点的降低,说明十一烯酸参与了共聚,同时,共聚物组成分布变宽.图 4(b) 为聚丙烯和丙烯/十一烯酸共聚物的 DSC 结晶峰.由图可见,随着共聚物中羧基含量的增加,其结晶放热峰逐渐变宽,且向低温方向移动,其结晶初

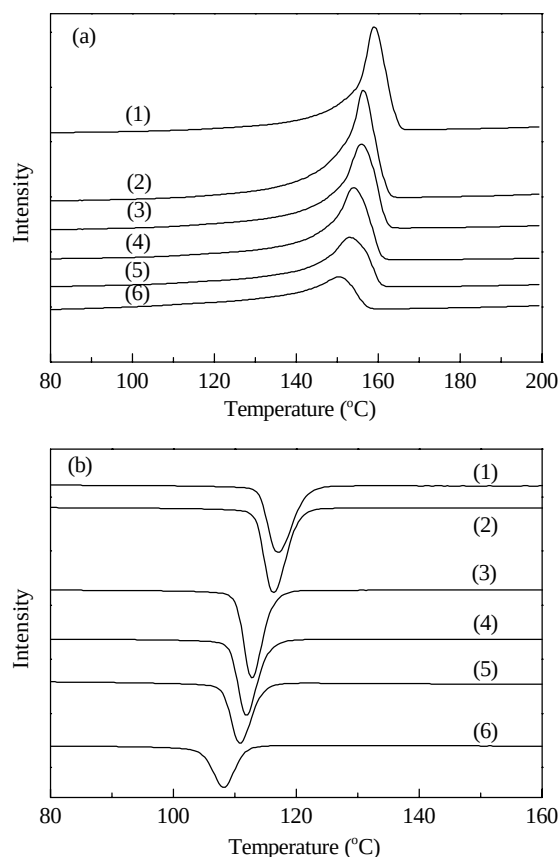


图4 聚丙烯和丙烯/十一烯酸共聚物的 DSC 熔融曲线和结晶曲线

Fig. 4. DSC melt curves (a) and crystallize curves (b) of polypropylene and poly(propylene-co-10-undecenoic acid). Comonomer content: (1) 0%; (2) 0.7%; (3) 1.2%; (4) 1.9%; (5) 2.5%; (6) 3.6%.

始温度和结晶峰值都有所降低. 这是因为极性单体的插入使得聚丙烯链规整性下降, 影响了链段折叠形成晶体的过程, 因此抑制了聚丙烯的结晶, 使其结晶温度下降.

丙烯/十一烯醇共聚物的 DSC 分析结果与以上类似, 它们的熔点和结晶温度见表 1. 图 5 是共聚物中共单体含量与共聚物熔点的关系图. 由图可见, 与十一烯醇相比, 共聚物中十一烯酸的加入使得聚合物熔点下降得更为显著. 这说明羧基比羟基对聚丙烯结晶的破坏作用更大. 这是因为极性单体的插入破坏了聚合物链的规整性, 另一方面, 极性基团与聚丙烯链段相容性较差, 从而导致共聚物结晶能力降低, 熔点下降; 而羧基极性比羟基强, 因此与聚丙烯链段相容性更差, 使十一烯酸/丙烯共聚物结晶度比十一烯醇/丙烯共聚物的低, 因而熔点更低.

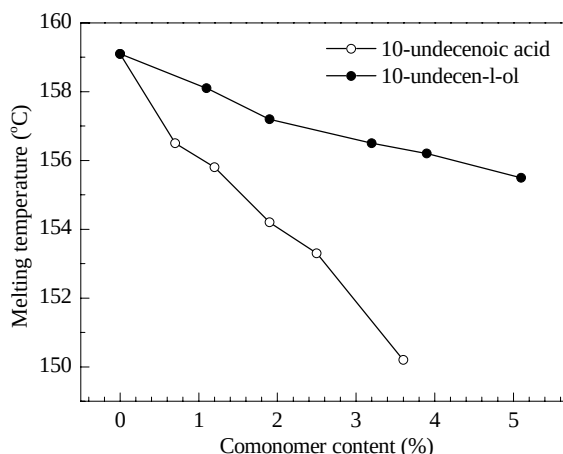


图5 共单体含量与熔点的关系图

Fig. 5. Melting temperature as a function of the comonomer contents for poly(propylene-co-10-undecenoic acid) and poly(propylene-co-10-undecen-1-ol).

3 结论

以 TEA 保护极性基团中的活泼氢, 采用 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{茛二醚}/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 体系催化丙烯和十一烯酸或十一烯醇共聚. 结果表明, 该催化体系不同于其它类型的 Ziegler-Natta 催化体系, 极性单体的加入并没有导致反应活性急剧下降, 而是保持了接近均聚的高活性, 新型催化剂对极性单体表现出很好的耐受力. 结果表明, 极性单体的加入使得分子量降低和分子量分布变宽, 且随着其加入量的增加, 共聚物中极性单体含量增加, 同时聚合物熔点和结晶温度也随之下降. 另外, 十一烯醇比十一烯酸具有更好的共聚能力, 使得聚丙烯熔点的降低程度也较小. 反应温度对催化活性影响不大. 在 60°C 以下反应时, 温度对共聚含量几乎没有影响, 而高于 60°C 时, 反应温度的升高有利于极性单体的插入.

参 考 文 献

- Boaen N K, Hillmyer M A. *Chem Soc Rev*, 2005, **34**: 267
- Parent J S, Sengupta S S. *Macromolecules*, 2005, **38**: 5538
- Zou J F, Cao C G, Dong J Y, Hu Y L, Chung T C. *Macrom Rapid Comm*, 2004, **25**: 1797
- 李化毅, 张晓帆, 陈商涛, 吕英莹, 柯毓才, 胡友良. 高分子学报 (Li H Y, Zhang X F, Chen Sh T, Lü Y Y, Ke Y C, Hu Y L, *Acta Polym Sin*), 2006, **7**: 848
- Li H Y, Chen Sh T, Zhang X F, Cui N N, Zhang Z C, Lü Y Y, Hu Y L. *React Funct Polym*, 2005, **65**: 285
- Wendt R A, Angermund K, Jensen V, Thiel W, Fink G. *Macrom Chem Phy*, 2004, **205**: 308

- 7 Naga N, Toyota A, Ogino K. *J Polym Sci, Part A*, 2005, **43**: 911
- 8 Balart J, Fombuena V, Balart R, Espana J M, Navarro R, Fenollar O. *J Polym Sci, Part A*, 2010, **116**: 3256
- 9 Hackethal K, Dohler D, Tanner S, Binder W H. *Macromolecules*, 2010, **43**, 1761
- 10 Zhang X F, Chen Sh T, Li H Y, Zhang Z C, Lü Y Y, Wu C H, Hu Y L. *J Polym Sci, Part A*, 2007, **45**: 59
- 11 Zhang X F, Chen Sh T, Li H Y, Zhang Z C, Lü Y Y, Wu C H, Hu Y L. *J Polym Sci, Part A*, 2005, **43**: 5944
- 12 Shan Y H, Sun J Q, Xu Y J, Cui Y G, Lin F. *Chin J Polym Sci*, 2005, **23**: 301
- 13 Williams B S, Leatherman M D, White P S, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**: 5132
- 14 Galimberti M, Giannini U, Albizzati E, Caldari S, Abis L. *J Mol Catal A*, 1995, **101**: 1
- 15 Chiellini E, Cantoni G, Solaro R. *J Appl Polym Sci*, 1996, **61**: 285
- 16 Xu D M, Liu Z Y, Zhao J, Han S M, Hu Y L. *Macrom Rapid Commun*, 2000, **21**: 1046
- 17 Cui N N, Ke Y C, Li H Y, Zhang Z C, Guo C Y, Lv Z X, Hu Y L. *J Appl Polym Sci*, 2006, **99**: 1399