

# 高熔点聚 $\alpha$ -烯烃的合成

王伟

(中国石油化工股份有限公司 北京化工研究院 材料科学研究所,北京 100013)

**摘要:**利用过渡金属催化剂,包括负载型 Ziegler-Natta 催化剂和均相茂金属催化剂,进行了系列  $\alpha$ -烯烃的聚合,所得聚  $\alpha$ -烯烃的熔点基本都高于 200℃,个别样品高于 300℃。单体结构强烈影响单体聚合转化率,在所选单体中,以烯丙基环己烷(ACH)转化率最高,3-甲基-1-丁烯(3MIB)转化率最低。同时进行了个别单体的共聚,所得聚合物熔点低于均聚物。

**关键词:** $\alpha$ -烯烃;Ziegler-Natta 聚合;茂金属;熔点

中图分类号:O632

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)10-0103-03

## Synthesis of poly( $\alpha$ -olefin)s with high melting-point

WANG Wei

(Institute of Materials Science, Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China)

**Abstract:** The polymerization of a series of  $\alpha$ -olefins are carried out by using the transition-metal catalyst systems, including supported Ziegler-Natta system and homogeneous metallocene system, affording poly( $\alpha$ -olefin)s with high melting points over 200℃, even higher than 300℃ in the case of some polymer sample. The conversion of monomer is strongly depended on the structure of monomer. The highest conversion is observed in the polymerization of allylcyclohexane (ACH). But the lowest conversion is found in the polymerization of 3-methyl-1-butene (3MIB). The copolymerization of some monomer with other olefin monomer is also conducted, and gives the copolymer with lower melting point than that of the homopolymers.

**Key words:** Ziegler-Natta polymerization;  $\alpha$ -olefin; metallocene catalyst; melting point

结晶的聚烯烃材料熔点的高低取决于单体的种类、聚合物立构规整的类型、程度与缺陷以及结晶的类型。如没有支链的聚乙烯熔点为 140℃左右,高度等规的聚丙烯熔点为 170℃左右。聚烯烃材料的熔点在很大程度上决定了其用途,具有高熔点的材料,有可能在更为恶劣的条件下使用。比丙烯更多碳数的  $\alpha$ -烯烃用作聚合单体,有可能获得高熔点的聚烯烃材料。

然而,在 1-丁烯的等规聚合中,很难得到熔点高于等规聚丙烯熔点的聚合物。例如等规五元组([mmmm])为 96.7%的聚(1-丁烯)熔点为 117.4℃<sup>[1]</sup>,等规五元组为 98%的聚(1-丁烯)熔点为 127.5℃<sup>[2]</sup>。在使用带有支链的高级  $\alpha$ -烯烃为聚合单体时,则可得熔点较高的聚合物。专利文献中,利用 4-甲基-1-戊烯与 3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯、4,4-二甲基-1-戊烯等进行共聚,可以得到熔点高于 210℃的聚烯烃材料<sup>[3]</sup>。在较早的研究中,3-甲基-1-丁烯就用于聚合获得高熔点聚合物<sup>[4]</sup>;利用茂金属催化剂催化 3-甲基-1-丁烯可以得到熔点高于 300℃的聚合物<sup>[5-6]</sup>。然而由于单体结构具有较大位阻,聚合通常要经历很长时间,而且单体的转化率并不理想。

笔者采用茂金属催化剂和商业的 Ziegler-Natta 聚丙烯催化剂 DQ 对多种  $\alpha$ -烯烃进行聚合,得到了系列高熔点的聚烯烃。发现聚合温度对聚合物的熔点影响很大,同时,单体聚合的转化率强烈依赖单体的结构。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

聚合采用的单体包括烯丙基环己烷(Allyl Cyclohexane, ACH)、4-甲基-1-戊烯(4-Methyl-1-Pentene, 4M1P)、3-甲基-1-戊烯(3-Methyl-1-Pentene, 3M1P)和 3-甲基-1-丁烯(3-Methyl-1-Butene, 3MIB),均购自 TCI 公司;茂金属催化剂 *rac*-Me<sub>2</sub>Si(2-Me-Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 购自 STREM 公司;负载型 Ziegler-Natta 催化剂为商业催化剂 DQ;三乙基铝(TEA)购自 STREM 公司;甲基铝氧烷(MAO)购自雅宝公司。

### 1.2 聚合方法

将干燥的 100 mL 聚合瓶置于带有磁力搅拌的油浴中,抽真空后用氮气反复冲洗 3 次。室温或设定温度下,开启搅拌,加入 3 mL 单体,共聚时加入 0.2 mL 1-己烯,加入设定量溶剂(使用茂金属催化

剂时加入甲苯,使用 DQ 催化剂时计入己烷),使反应物体积为 20 mL,加入设定量的 MAO 甲苯溶液(对于茂金属催化剂)或设定量的 TEA(对于 DQ 催化剂),加入设定量的茂金属催化剂甲苯溶液或设定量的 DQ 催化剂粉末,开始计时。设定聚合时间后,停止搅拌,将反应液小心倒入烧杯,加入酸化乙醇,搅拌 6 h 以上,过滤得到聚合物,滤饼在 60℃ 下真空干燥 24 h,称重得到聚合物,计算转化率。

### 1.3 聚合物熔点测定

使用 DSC 进行聚合物熔点测定。从室温以 10℃/min 的加热速度升至 300℃ 或 350℃(视样品而定),保温 1 min,降至室温,再以 10℃/min 的加热速度升至 300℃ 或 350℃,记录第 2 轮升温曲线,得到熔点。

## 2 结果与讨论

利用茂金属催化剂和负载型 Ziegler-Natta 催化剂 DQ 催化烯丙基环己烷、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯,聚合的结果见表 1。

表 1 烯丙基环己烷、4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯的聚合

编号	催化剂	单体	n(MAO)/mmol	温度/℃	时间/h	聚合物质量/g	转化 率/%	熔点/℃
1	1,10 μmol	ACH	10	25	1	0.83	34	227
2	1,10 μmol	ACH	10	50	1	1.49	61	218

(上接第 102 页)

变化,部分分子筛骨架坍塌生成一些介孔,微孔提供脱除烯烃的活性中心,微孔减少,脱烯烃能力下降;孔径变大,产物扩散能力增强,催化剂单程寿命增加。

## 3 结论

(1)由小晶粒分子筛制备的脱烯烃 TCDTO-1 催化剂具有良好的扩散性能、脱烯烃活性和稳定性,在原料溴指数、温度、压力、空速等反应条件一致的前提下,其单程寿命为白土的 10 倍以上。

(2)TCDTO-1 催化剂精制后产物分布与颗粒活性白土相比无明显变化。

(3)TCDTO-1 催化剂再生 2 次后脱烯烃活性略有下降,但是单程寿命有所提高。

### 参考文献

[1] 张科峰,王宏革.芳烃联合装置白土的使用和再生[J].化工科技,2001,9(3):33-36.

3	1,10 μmol	ACH	10	80	1	2.01	83	无熔点
4	1,50 μmol	ACH	20	25	6	2.42	100	222
5	1,50 μmol	ACH	20	50	2	2.42	100	未测定
6	1,20 μmol	4M1P	20	50	1.5	1.68	84	209
7	1,10 μmol	4M1P	10	50	3	1.08	54	211
8	1,20 μmol	4M1P	10	25	20	1.56	80	222
9	1,50 μmol	3M1B	20	25	24	1.51	80	227
10	1,50 μmol	3M1P	20	50	2	1.32	66	无熔点
11	1,50 μmol	3M1P	20	25	2	1.02	51	无熔点
12	2,73 mg	3M1P	—	25	24	0.54	27	无熔点
13	2,61 mg	ACH	—	25	4	1.78	73	238
14	2,45 mg	ACH	—	50	2	0.95	39	未测定
15	2,17 mg	4M1P	—	25	24	1.80	90	未测定
16	2,38 mg	3M1B	—	25	24	0.71	38	303

注:单体用量 3 mL,聚合 12~16 使用 DQ 催化剂,加入三乙基铝 2 mmol。

对样品 4 和样品 7 进行了热失重分析,如图 1 所示。样品 4 从 400℃ 开始加速失重,样品 7 从 380℃ 开始加速失重,说明样品的分解温度在 380~400℃。

使用茂金属催化剂可得到熔点 >200℃ 的聚合物,对于单体 ACH 和 4M1P,聚合温度从 25℃ 升至 50℃ 时,聚合物熔点有 10~20℃ 的下降;而当 ACH 的聚合温度升至 80℃ 时,得到的聚合物无法检测到

[2] Michael B (Villa Park, IL), Kelly; Aaron P (Schaumburg, IL), Park; John Y G (Naperville, IL). Integrated aromatization/trace-olefin-reduction scheme: US,5658453[P]. 1997-08-19.

[3] 曹祥.重整生成油选择加氢脱烯烃[J].炼油技术与工程,2010,40(1):18-21.

[4] 韩雪松.我国活性白土的生产状况[J].上海化工,2010,35(6):12-14.

[5] Nikolaev S A, Tyurina L A. Olefin removal route replaces conventional clay systems[J]. Chemical Engineering Progress, 2007, 103(5):2.

[6] 霍道勤. DOT-100 重整油脱烯烃催化剂的工业化应用[J].石油化工技术与经济,2013,29(1):42-44.

[7] 中国科学院大连化学物理研究所分子筛组.沸石分子筛[M].北京:科学出版社,1978:32-38.

[8] 王一男.分子筛催化芳烃烷基化脱烯烃的研究[J].精细石油化工,2007,24(1):1-4.

[9] 刘希尧.工业催化剂分析测试表征[M].北京:烃加工出版社,1990:354.

[10] 孙绪江,陈吉祥,张立群,等.芳烃精制颗粒白土失活分析及再生初探[J].化学工业与工程,2006,23(1):49-58.

[11] 王铭,彭壮青.精制芳烃用颗粒白土工业评价[J].精细化工中间体,2004,34(4):66-72. ■

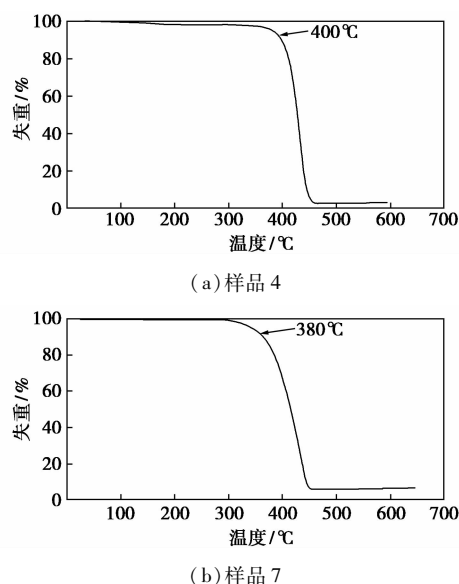


图1 样品4和样品7的热失重曲线

熔点。所用茂金属催化剂具有等规定向性,当聚合温度升高时,催化剂的等规定向性下降,导致聚合物熔点降低。使用负载的 Ziegler-Natta 催化剂 DQ 催化 3M1B 聚合,得到的熔点超过 300°C,而相同条件下茂金属催化剂得到的聚合物熔点只有 227°C,其原因是该种单体在茂金属催化剂催化聚合时,比较容易发生 2-1 反插,破坏了结晶的形成。3M1P 的聚合,无论使用茂金属催化剂,还是使用 DQ 催化剂,无论是在 25°C 还是在 50°C 时,都不能得到有熔点的聚合物,说明单体结构对聚合物熔点有强烈的影响。样品 8 的 DSC 熔点测定的曲线如图 2 所示。

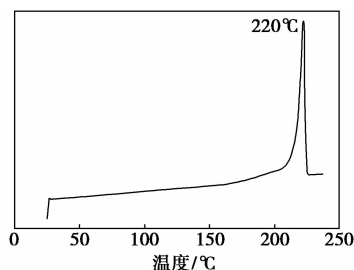


图2 样品8的DSC熔点测定曲线

4种单体中,ACH和4M1P的聚合转化率比较高,其中又以ACH更为突出,如在50°C时,使用10 $\mu$ mol的催化剂,1h后单体转化率可达61%(聚合2);而对于4M1P,使用10 $\mu$ mol的催化剂,3h后单体转化率只有54%(聚合7);25°C时,使用50 $\mu$ mol的催化剂催化ACH聚合,6h后单体完全转化(聚合4);而3M1B需要24h才能达到80%的转化率(聚合9)。这是由于单体在插入聚合时,位阻较大的单体配位和插入都比较困难,影响了聚合

速率。

部分单体与1-己烯的共聚数据如表2所示。4M1P与1-己烯的共聚在50°C时,聚合3h后,单体转化率为50%,得到熔点为179°C的聚合物(聚合17)。而相同条件下的4M1P的均聚(聚合7)具有54%的单体转化率,聚合物熔点为211°C。相近的转化率说明在所用聚合条件下,少量1-己烯的存在对4M1P的聚合速率没有产生很大影响。熔点具有很大的差距,说明1-己烯已经有效地进入了聚合物链,干扰了4M1P结构单元的结晶。25°C时的共聚与均聚相比,单体转化率接近,熔点下降不多。说明在25°C时,1-己烯进入聚合物链的量要远低于50°C时的共聚,从而对结晶没有造成很大影响。

表2 4-甲基-1-戊烯、3-甲基-1-丁烯与1-己烯的共聚

编号	催化剂	单体	$n(\text{MAO})/\text{mmol}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	聚合物质量/g	转化率/%	熔点/ $^{\circ}\text{C}$
17	1,10	$\mu\text{mol}$ 4M1P	10	50	3	1.06	50	179
18	1,20	$\mu\text{mol}$ 4M1P	10	25	20	1.79	84	209
19	2,15	mg 3M1B	—	25	24	0.33	18	未测定

注:单体用量为3mL,共单体1-己烯为0.2 mL,聚合19使用DQ催化剂,加入三乙基铝2 mmol。

### 3 结语

使用茂金属催化剂和负载型 Ziegler-Natta 催化剂对系列 $\alpha$ -烯烃进行了均聚和共聚,得到了高熔点的烯烃聚合物。探讨了聚合条件和催化剂对单体转化率以及聚合物熔点的影响,聚合温度与共单体的介入对聚合物熔点影响很大,单体转化率不仅受聚合温度的影响,还强烈依赖于单体的结构。

### 参考文献

- [1] 伊伦科技股份有限公司. 高有规立构聚丁烯聚合物及其制备方法:CN,200410042337[P]. 2004-05-20.
- [2] 寿光市天健化工有限公司,青岛科技大学. 高全同聚丁烯-1的本体沉淀合成方法:CN,200710013587[P]. 2007-02-11.
- [3] 三井化学株式会社,夏普株式会社. 光学用树脂、光学用树脂组合物、光学用膜、膜:CN,200980127393[P]. 2009-07-13.
- [4] Kirshenbaum I, Feist W C, Isaacson R B. Properties of semicrystalline polyolefins. IV. Crystallization phenomena in poly-3-methyl-1-butene[J]. J Appl Polym Sci, 1965, 9(9):3023-3031.
- [5] Hu W, Hagihara H, Miyoshi T. Microstructure and thermal property of isotactic poly(3-methyl-1-butene) obtained using the  $\text{C}_2$ -symmetrical zirconocene/MAO catalyst system[J]. Macromolecules, 2007, 40(5):1763-1766.
- [6] Borriello A, Busico V, Cipullo R. Polymerization of 3-methyl-1-butene promoted by metallocene catalysts[J]. Macromol Rapid Commun, 1996, 17(8):589-597. ■