

# 间规聚丙烯茂金属催化剂结构与其聚合性能的定量关系研究

代振宇 景振华 周涵 刘伟

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

**摘要:**利用分子模拟技术构建了不同茂金属聚丙烯催化剂的结构模型,利用分子力学、量子力学等方法进行模型的结构优化,并计算了键长、键角、前线轨道能量等 21 个结构参数。通过选用合适的回归方法,建立了间规聚丙烯茂金属催化剂与其聚合活性和所得聚丙烯分子质量之间的定量关系方程。所得方程具有较强的相关性和预测能力,可用于指导开发性能更为理想的茂金属催化剂。

**关键词:**茂金属;催化剂;分子模拟;聚丙烯

中图分类号:TQ426

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S2-0144-03

## Quantitative structure-property relationship studies on relationship between structures of metallocene catalysts for sPP and their catalytic properties

DAI Zhen-yu, JING Zhen-hua, ZHOU Han, LIU Wei

(Research Institute of Petroleum Processing, SINOPEC, Beijing 100083, China)

**Abstract:** The molecular simulation techniques were used to build various metallocene models. Molecular mechanics and ab initio methods were selected to optimize the structures of a series of metallocenes and to calculate various structural descriptors, like conformational energy, partial charge, orbital energy, and so on. Genetic function approximation was used to quantitatively relate polymeric properties of metallocene catalysts to calculated descriptors. A simple but useful equation with good relativity and strong predictivity has been built up, which may lead a more rational way to develop better, polymer-oriented metallocenes.

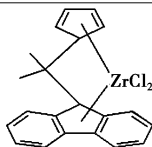
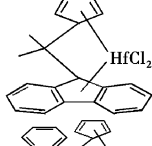
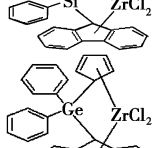
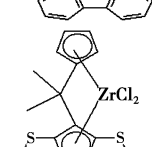
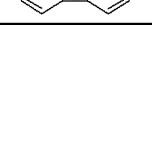
**Key words:** metallocene; catalyst; molecular simulation; polypropylene

在茂金属催化剂开发中,极为重要但又相当复杂的一项工作是进行配体结构的优化。因为茂金属催化剂的一个显著特点是其配体具有高度可调性,而且通过优化配体的结构,可以在相当宽的范围内调节其聚合性能,这样要合成一个具有特定聚合性能的茂金属催化剂,往往需要进行大量的合成和聚合性能评价实验,这显然不利于新型茂金属催化剂的开发。为加快茂金属催化剂开发的速度,降低人力、物力和财力的消耗,本文对茂金属催化剂结构-聚合性能关系(quantitative structure-property relationship, QSPR)进行了研究。

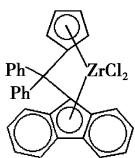
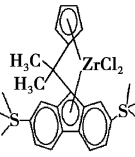
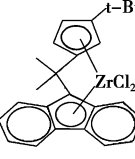
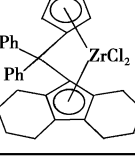
### 1 训练集的构建

QSPR 的起点是训练集。方程的预测能力取决于所用训练集样本的数量和质量。一般说来,已知样本性能变化范围越宽,所建立 QSPR 方程的预测能力越强。本文利用文献数据<sup>[1-5]</sup>构建了具有相当代表性的训练集,见表 1。

表 1 训练集

催化剂编号	结构	活性/ $\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$M_w \times 10^{-3}$
1		188	133
2		54	777
3		205	46
4		13.4	287
5		32.48	98

(续表)

催化剂编号	结构	活性/ $\text{kg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$M_w \times 10^{-3}$
6		68.2	340
7		39	33
8		40	81
9		101	65

## 2 计算的结构参数与回归方法

本文利用量子力学、分子力学等多种方法计算了一批物理意义明确的微观结构参数,包括电荷分布、LUMO、HOMO 轨道能量、分子表面积、分子体积、构象能、键长、键角、偶极矩、离域能、生成热、自由能等共 21 个,以便对茂金属催化剂的微观结构进行精确、全面的描述。

计算出的结构参数不仅量纲可能不同,而且其绝对值也可能存在几个数量级的差别,因此本论文采用标准差标准化方法<sup>[6]</sup>对各结构参数进行预处理,即将各参数减去其均值,再除以标准差,得到经过标准差标准化后的新值,使各参数的值均转化到 0~1 之间,避免因各参数的绝对值差异过大而生成不合适的模型。考虑到样本数量相对较少,但计算出的结构参数较多,故选用遗传函数算法<sup>[6]</sup>(genetic function approximation, GFA)进行回归分析。

## 3 构建的方程

用表 1 中的实验数据作为训练集,采用 GFA 回归方法,建立了茂金属催化剂的聚合性能与其结构间的 QSPR 方程:

$$A = -1902.41 + 6.84 \times \Delta Q - 2.95 \times E_{\min} \quad (1)$$

样本量  $n = 9$ , 相关系数  $r = 0.9049$

式中,  $A$  表示催化剂活性,单位是  $\text{kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $\Delta Q$  (change-diff) 是中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差,单位是电子电荷( $e$ );  $E_{\min}$  (LUMO\_energy) 是 ADF 计算的最低未占有轨道能量,单位是电子伏特( $eV$ )。

$$M_w = -61.7296 + 1751.78 \times L_{\min} - 35.67 \times \Delta Q \quad (2)$$

样本量  $n = 9$ , 相关系数  $r = 0.8542$

式中,  $M_w$  表示所得聚丙烯的重均相对分子质量,  $\Delta Q$  是中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差,单位是电子电荷( $e$ );  $L_{\min}$  (Mt-H $\beta$ -dis) 是中心金属原子与  $\beta$  氢原子的最近距离,单位是纳米( $\text{nm}$ )。由茂金属催化剂的结构与活性的 QSPR 方程可以看出,影响活性的主要结构因素是 LUMO 轨道的能量和中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差。从这两个结构参数的系数可以看出, LUMO 轨道的能量越低,茂金属催化剂的活性越高。这可以解释为在丙烯插入过程中,茂金属催化剂的 LUMO 轨道接受丙烯单体的  $\pi$  电子, LUMO 轨道能量越低,接受电子后体系能量下降得越多,导致体系更加稳定,丙烯插入的速度越快,表现为茂金属催化剂的活性越高。对于中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差,则是电荷差越大,活性越高。这可以解释为电荷差越大,意味着中心金属原子的正电性越强,其拉电子的能力也就越强,因而也就越容易获取丙烯单体的  $\pi$  电子,即丙烯的插入速度越快,茂金属催化剂的活性越高。

由茂金属催化剂的结构与所得聚丙烯分子质量关系方程可以看出,影响聚丙烯分子质量的主要结构因素是中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差和中心金属原子与  $\beta$  氢原子的最近距离。从这两个参数的系数可以看出,中心金属原子与  $\alpha$  碳原子的电荷差越大,所得聚丙烯的分子质量越低。电荷差越大,意味着 Mt-C $_{\alpha}$  键极化的程度越高,键的强度越低,  $\beta$  氢转移反应也就越容易进行,从而造成所得聚丙烯的分子质量较低。对于中心金属原子与  $\beta$  氢原子的最近距离而言,则是距离越大,所得聚丙烯分子质量越高,这也与  $\beta$  氢转移反应的难易有关。中心金属原子与  $\beta$  氢原子的距离越近,越容易夺取  $\beta$  氢原子,即越容易通过  $\beta$  氢转移终止链反应,因此所得聚丙烯的分子质量越低。

所构建的两个 QSPR 方程都具有较高的相关系数,分别为 0.9049 和 0.8542,表明茂金属催化剂的活性和所得聚丙烯分子量与茂金属催化剂的结构具有很强的相关性。

## 4 方程的检验

QSPR 方程的可信度是人们最关心的问题。本

文采用随机检验(random validation)考察方程的可靠性。随机检验通过考察培训集中各样本是否相互独立来确定训练集是否具有代表性,进而确定所建方程是否可靠。它将因变量的值在训练集各样本间随机地交换,重新建立方程。若重建的方程与原方程具有相近的预测能力,说明训练集样本过于集中,没有广泛的代表性,不足以生成可靠的预测方程。由训练集中各样本的结构式可以看出,茂金属催化剂结构的变化涉及到了中心金属原子、桥原子、配体杂原子、配体取代基、桥原子上的取代基等各个方面的结构变化;由各个茂金属催化剂的活性和所得聚丙烯的分子质量可以看出,活性和分子质量的变化范围较宽,说明所构建的训练集具有广泛的代表性。随机检验表明活性和分子质量 QSPR 方程的置信度分别为 95% 和 93%,表明所采用的训练集和构建的方程是可靠的。

对于所构建 QSPR 方程的预测能力,本文利用外检验的方法,对文献[1-2]报道的 2 种茂金属催化剂的聚合性能进行了预测。外检验所用茂金属催化剂的结构及方程预测值见表 2。

由表 2 所列外检验预测结果可以看出,所构建 QSPR 方程对茂金属催化剂的活性和分子质量的预测误差均低于 15%,表明方程具有较强的预测能力。

(上接第 139 页)

(3)2003 年 11 月~2004 年 3 月,受山东泰山染料股份有限公司委托,我们对其公司加氢车间的制氢装置和 3,3-二氯联苯胺盐酸盐(DCB)生产装置进行了 HAZOP 分析,辨识出装置工艺过程存在的危险因素及事故隐患,并提出了系统性的整改方案。

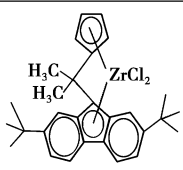
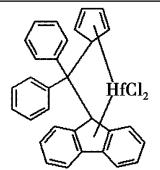
#### 4 结论

(1)HAZOP 技术是最适于装置工艺过程危险性分析的技术,也是惟一能够对装置设计方案进行系统审查、分析的方法,它可以识别出设计中潜在的缺陷和失误,以便及时修改;

(2)HAZOP 分析组是由各个专业、不同知识背景(如装置设计、操作、工艺、安全、控制等方面)的专家组成,因此,HAZOP 分析集合了众人的智慧,更具有创造性与系统性,能识别更多的问题。其分析的全面、深入是其他方法无法相比的。

(3)HAZOP 分析是装置人员提高业务素质的技术手段。现代生产工艺的复杂性几乎不可能使某一个人成为装置全部问题的专家,在装置的设计、操

表 2 方程的预测值

催化剂	10	11
结构		
A 预测值/kg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	83.5	13.4
A 文献值/kg·g <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	79	11.7
A 相对误差/%	-5.39	-12.69
M <sub>w</sub> 预测值/10 <sup>3</sup>	38	1716
M <sub>w</sub> 文献值/10 <sup>3</sup>	34	1950
M <sub>w</sub> 相对误差/%	-10.53	13.64

#### 5 结论

本研究构建了具有较好预测能力的茂金属催化剂结构-聚合性能的 QSPR 方程。QSPR 方程显示的影响茂金属催化剂聚合性能的结构参数与本研究发现的规律是一致的。文献数据表明,所构建 QSPR 方程可靠,具有较强的预测力能。

#### 参考文献

- [1] Tetsunosuke S. [J]. Macromol Symp, 1996, 101:289.
- [2] Abbas R. [J]. J Organomet Chem, 1993, 459:117.
- [3] Konstantinos M. [J]. J Organomet Chem, 1996, 509:63.
- [4] Ewen A J. [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120:10786.
- [5] Ewen A J. [J]. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 49:253.
- [6] Rogers D A. [J]. J Chem Info Compu Sci, 1994, 134:4. ■

作、安全控制、工艺改进、维修等过程中,大家需要各方面知识的相互渗透,HAZOP 分析过程是装置人员相互学习、相互提高的最好机会。

(4)软件系统辅助 HAZOP 技术的推广应用是一种客观需求。HAZOP 方法的科学性、系统性决定了其分析的完善、深入,但也呈现了其随之而来的缺点,即操作烦琐,费时费力。因此,软件系统的推广应用是一种必然。

(5)HAZOP 技术在企业的推广应用是全球一体化发展的必然结果,也是企业深化装置危险性认识、加强安全操作、提高安全水平的重要途径。

#### 参考文献

- [1] 廖学品. 化工过程危险性分析[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [2] Kletz T. Hazard and Hazan: Identifying and Assessing Process Industry Hazards [M]. 2nd ed. Rugby: Institution of Chemical Engineers (ICHEME), 1992.
- [3] Wells G. Hazard Identification and Risk Assessment[M]. Rugby: Institution of Chemical Engineers (ICHEME), 1996.
- [4] Center for Chemical Process Safety. Guidelines for Design Solutions for Process Equipment Failures[M]. New York: Amer Inst of Chemical Engineers, 1998. ■