

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.<sup>4</sup>



[12] 发明专利申请公开说明书

C08F 4/02

C08F 4/58

C08F 10/04

[11] CN 86 1 00355 A

CN 86 1 00355 A

[43] 公开日 1986年8月13日

[21] 申请号 86 1 00355

[22] 申请日 86. 1. 22

[30] 优先权

[32] 85. 1. 22 [33] 联邦德国 (DE) (31) P35 01 858. 5

[71] 申请人 液体公司

地址 芬兰埃斯波·凯兰尼米

[72] 发明人 巴布罗·乌尔里卡·洛夫格伦

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金

[54] 发明名称 烯烃聚合反应的催化剂组分、催化剂和聚合方法

[57] 摘要

烯烃聚合和共聚形成聚合物用的催化剂, 它具有全同立构规整度高和晶体转化速率快两方面的优点。该催化剂含有一种组分, 该组分是先用氯气或氯气与烷基氯的混合物对烷基镁氯化生成载体, 再将载体与液体TiCl<sub>4</sub>接触, 再与路易氏碱接触, 然后在无路易氏碱存在下, 与TiCl<sub>4</sub>至少再接触一次而制成。

242/8602071/12

## 权 利 要 求 书

---

1. 在制备至少一种烯烃的聚合反应催化剂中使用的非层型固体催化剂组分的方法中,催化剂组分的制法包括至少用一种氯化剂对至少一种化学式为  $M_g R' R''$  (其中  $R'$  和  $R''$  为  $C_1$  到  $C_{20}$  的烷基,  $R'$ 、 $R''$  可相同或不同) 的有机镁化合物进行氯化形成一种载体, 再在电子给予体存在下于  $-25$  到  $180^\circ\text{C}$  用液态四氯化钛与这种制得的载体接触, 最后回收非层型固体催化剂组分, 所用的电子给予体选自无机和有机酯、胺、醚、醇化物、硅烷化合物、酮类和氨基磷等, 对该方法的改进在于: 一是使用氯气或氯气和烷基氯化物为氯化剂, 二是先将载体与  $TiCl_4$  接触, 然后用所述的电子给予体化合物接触, 最后在没有电子给予体存在下至少再与  $TiCl_4$  接触一次。

2. 按照权利要求 1 所述的方法, 其中载体在与四氯化钛接触前与一种硅油和一种脂肪醇或芳香醇接触。

3. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中烷基氯是丁基氯。

4. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中与四氯化钛的首次接触是在  $0^\circ\text{C}$  以下的温度下进行的。

5. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中烷基氯是丁基氯, 与四氯化钛的首次接触是在  $0^\circ\text{C}$  以下的温度下进行的。

6. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法其中所述的在无电子给予体化合物存在下, 与四氯化钛的接触, 是在  $0^\circ\text{C}$  以上的温度下进行, 至少进行一小时。

7. 按照权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中氯化剂是氯气, 与四氯化钛进行接触的方式是, 将载体先与四氯化钛在  $0^\circ\text{C}$  以下接触, 然

后与所述的电子给予体化合物接触，此后在0℃以上，在无电子给予体化合物存在下，至少再与四氯化钛接触一次，接触时间至少一小时。

8. 按照权利要求1或2的方法制备出的一种非层型固体催化剂组分。

9. 按照权利要求8的一种非层型固体催化剂组分，该组分的X一射线衍射图，基本上与图2相同。

10. 按照权利要求3的方法制出的一种非层型固体催化剂组分。

11. 按照权利要求4的方法制出的一种非层型固体催化剂组分。

12. 按照权利要求5的方法制出的一种非层型固体催化剂组分。

13. 按照权利要求6的方法制出的一种非层型固体催化剂组分。

14. 按照权利要求7的方法制出的一种非层型固体催化剂组分。

15. 作烯烃的聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为 $AlR_xCl_{3-x}$ 的金属有机铝化合物，式中R是烷基，X为1~3，

b) 一种电子给予体化合物，它能与金属有机铝化合物(a)形成一种络合物，

c) 按权利要求8制出的一种非层型固体催化剂组分。

16. 作烯烃聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为 $AlR_xCl_{3-x}$ 的金属有机铝化合物，式中R是一种烷基，X为1~3，

b) 一种能与金属有机铝化合物(a)形成一种络合物的电子给予体化合物，

c) 按权利要求9制出的一种非层型固体催化剂组分。

17. 作烯烃的聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 分子式为  $A^1 R_x Cl_{3-x}$  的一种金属有机铝化合物，式中 R 是一种烷基，X 为 1~3，

b) 一种能与金属有机铝化合物 ( a ) 形成络合物的电子给予体化合物，

c) 按权利要求 10 制成的一种非层型固体催化剂组分。

18. 作烯烃的聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为  $A^1 R_x Cl_{3-x}$  的金属有机铝化合物，式中 R 是烷基，X 为 1~3

b) 一种能与金属有机铝化合物 ( a ) 形成一种络合物的电子给予体化合物，

c) 按权利要求 11 制成的一种非层型固体催化剂组分。

19. 作烯烃聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为  $A^1 R_x Cl_{3-x}$  的金属有机铝化合物，式中 R 是烷基，X 为 1~3，

b) 一种能与金属有机铝化合物 ( a ) 形成络合物的电子给予体化合物，

c) 按权利要求 12 制成的一种非层型固体催化剂组分。

20. 作烯烃的聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为  $A^1 R_x Cl_{3-x}$  的金属有机铝化合物，式中 R 是一种烷基，X 为 1~3，

b) 一种能与金属有机铝化合物 ( a ) 形成络合物的电子给予体化合物，

c) 按照权利要求 13 制成的一种非层型固体催化剂组分。

21. 作烯烃聚合和共聚的催化剂，其特征在于它包括：

a) 一种分子式为  $AlR_xCl_{3-x}$  的金属有机铝化合物，式中 R 是一种烷基，X 为 1~3，

b) 一种能与金属有机铝化合物 ( a ) 形成络合物的电子给予体化合物，

c) 按照权利要求 1 4 制出的一种非层型固体催化剂组分。

22. 按照权利要求 1 5 所述的金属有机铝化合物的催化剂是三乙基铝。

23. 按权利要求 1 5 的催化剂，其中金属有机铝化合物是三异丁基铝。

24. 烯烃均聚和共聚的方法，其特征在于该方法包括将烯烃与含按照权利要求 1 或 2 的一种催化剂组分的催化剂接触。

25. 烯烃均聚和共聚的方法，其特征在于该方法包括将烯烃与一种按权利要求 1 5 的催化剂接触。

26. 烯烃的均聚和共聚的方法，其特征在于该方法包括将所述的烯烃与按权利要求 1 8 的催化剂接触。

27. 烯烃的均聚和共聚的方法，其特征在于该方法包括将所述的烯烃与按权利要求 2 2 的一种催化剂接触。

28. 按权利要求 2 5 中提出的方法，其中丁烯-1 与丙烯是在含有丙烷或异丁烷的介质中共聚，在第一阶段中，少量的丙烯首先聚合，在第二阶段中，引入丁烯-1，聚合继续进行。

烯烃聚合反应的催化剂组份、催化剂和聚合方法

本发明涉及一种新型的催化剂组份和含有这种催化剂组份的一种催化剂以及用这种催化剂进行烯烃聚合反应而获得具有高结晶度和高分子量的烯烃立体定向聚合物和共聚物的一种方法。

要使丙烯、丁烯-1等 $\alpha$ -烯烃聚合成为具有高松密度的聚合物，通常使用立体定向齐格勒-纳塔催化剂。在先有技术的悬浮聚合反应中，常规使用 $TiCl_3$ 为基础的无载体催化剂。这种方法的缺点是聚合反应之后必须中止催化剂的活性，同时还必须从最后聚合物中除掉催化剂。

在 $\alpha$ -烯烃聚合反应中，由于采用改进的齐格勒-纳塔催化剂，已获得较好结果。这种改进的催化剂含有一种支持在载体上的钛化合物、一种有机铝化合物和一种电子给予体化合物。这类催化剂的制造方法在下列专利中已提出过：印 0043185、0044445、0029623、BE845593、843224、858156、849216、848527、868762、US 4252670、4,339,054、4,158,642、GB2,000,514、JP 53017684、54118484、54131589、54103494、DE 2809318、2734652、2912895、2922298 和 2831829。

在这些新型的催化剂制造中，重要的一步是钛化合物的形成。在许多专利申请和专利中，已公开了该钛化合物的形成方法，它们是在有（或没有）电子给予体化合物情况下通过用四氯化钛处理固体镁化合物而形成的。在这些公开的出版物中提到的最普通镁化合物为二氯化镁，使用前它已先经各种处理方法进行活化。也有提出过用卤化剂

处理有机镁化合物来制取含有机镁化合物的固体载体。

固体催化剂组份的形态特性对最后催化剂的活性及其它性能也有很大影响。而形态特性基本上取决于所用的原料、试剂、反应条件和处理顺序等因素，只要变化一下处理的顺序就有可能得到性能很好或很差的催化剂。虽然大多数专利公开出版物都列有用来制造催化剂组份的种种物质，但它们极少提及到有关实际应当使用什么物质？应当用什么处理顺序和反应条件等资料，在专利文献提供的许多实例中只叙述用二氯化镁作催化剂载体的原料。

我们已经发现，通过对形成固体钛化合物时所用的某些原料和反应试剂的选择和用一定的处理顺序，可以制取一种改进的固体催化剂组份。这种改进的催化剂组份制取的催化剂用于烯烃聚合反应可获得高结晶度和高分子量的聚合物。因此，本发明涉及烯烃聚合反应的催化剂中所用的一种非层型固体催化剂组份，这种催化剂组份由下述方法制成：至少用一种氯化剂氯化至少一种化学式为  $MgR'R''$  的有机镁化合物（其中  $R'$  和  $R''$  为含 1—20 碳原子的烷基， $R'$  和  $R''$  可以一样或不同），先形成一种载体化合物，经用脂肪醇或芳香醇恰当处理该载体化合物后，在  $-25$  到  $180^\circ C$  之间有一种电子给予体存在的情况下再用液态  $TiCl_4$  处理。所用的电子给予体可从无机和有机的酯、胺、醚、醇化物、硅烷化合物、酮类和氨基磷等类化合物中选用。最后经分离得到非层型的固体催化剂组份。按本发明制造的这种催化剂组份其特征在于：一是使用氯气或氯气和烷基氯化化合物的混合物作为氯化剂，二是它的  $TiCl_4$  处理过程为先用  $TiCl_4$  处理该载体化合物，然后用所述的电子给予体处理，其后在没有电子给予体情况下至少再用  $TiCl_4$  进行处理一次。

本发明也涉及一种所型的固体催化剂，这种催化剂能使含2到5个碳原子的烯烃均聚或共聚反应成具有高结晶度和高分子量的聚合物。按本发明制取的均聚或共聚2—5个碳原子烯烃用的这种催化剂，其特征在于它由下列组份所组成：

(1) 化学式为  $AlR_xCl_{3-x}$  的有机金属铝化合物，其中R为烷基，x在1—3间。

(2) 一种电子给予体或路易氏碱，它们与(1)的有机铝化合物一起能形成络合物。

(3) 上述的非层型固体催化剂组份。

在附图中：

图1示出中间固体氯化产物或载体的x射线衍射光谱或谱图；

图2示出本发明典型催化剂组分的x射线衍射光谱或谱图；

图3示出按本发明制备的丙烯和正丁烯共聚物的 $^{13}C$ 核磁共振谱；

图4示出按本发明制备的典型催化剂的广角x射线衍射光谱。

根据本发明，催化剂中化学式为  $AlR_xCl_{3-x}$  的有机铝化合物是作为一种助催化剂用的。也可使用如三乙基铝，氯化二乙基铝和三异丁基铝等烷基铝和烷基铝氯化物。

可使用的内电子给予体或路易氏碱有酯、胺、醚、醇化物、硅烷化合物、酮和氨基磷等类化合物。酯可以是无机或有机酯化合物，特别合适的有钛酸二异丁酯和苯甲酸、对一甲氧基苯甲酸，对甲苯酸的烷基酯（如苯甲酸乙酯、对一甲氧基苯甲酸乙酯、对一甲苯酸乙酯或对一丁氧基苯甲酸乙酯）等芳族羧酸酯类。能使用的其它酯类有碳酸乙酯、特戊酸乙酯、醋酸乙酯、马来酸二甲酯和烷基芳基硅烷或烷氧基硅烷。



按照本发明的非层型固体催化剂是由一种有机镁化合物，一种氯化物、一种钛的卤化物和一种电子给予体或路易氏碱相互反应后制成的。使用的烷基镁化合物的通式为  $MgR_2$  或者  $MgR'R''$  (其中  $R'$  和  $R''$  为  $C_1$  到  $C_{20}$  的烷基，最好为  $C_2$  到  $C_{12}$  的烷基， $R'$  和  $R''$  可以一样或不同)，它们可以是二乙基镁、乙基丁基镁、乙基己基镁、己基辛基镁、二丁基镁、丁基己基镁、丁基辛基镁和二环己基镁等，其中最受推荐使用的为丁基辛基镁。

氯化剂为氯气或氯气和烷基氯化物(如 1-氯丁烷或 1-氯戊烷，最好 1-氯丁烷。氯化反应可在  $0-100^\circ C$ ，最好在  $20-60^\circ C$  下进行，尤其以  $20-40^\circ C$  更好。氯化期间，反应混合物中可加入从胺、酯或硅烷化合物或它们的混合物中选取的电子给予体化合物。

由附图可见，图 1 所示的固体氯化产物或载体的 x 射线衍射光谱，与基于该载体的典型催化剂组分的 x 射线衍射光谱极为相似。两个光谱图均在  $2\theta = 50^\circ$  处显示一较尖陡的衍射峰，而在谱图中心区的峰较宽。

显然，用 x 射线衍射分析方法，我们不能从载体的波谱(图 1)或最后催化剂组份的波谱(图 2)中鉴定出  $MgCl_2$  的结晶相。因为在这些 x 射线衍射谱图上未出现  $2\theta = 15^\circ$  这个最主要的结晶峰(尤其是对  $MgCl_2$  而言)。晶面符号为 003 的  $2\theta = 15^\circ$  峰是与沿  $MgCl_2$  结构的结晶 C 轴叠砌的 Cl-Mg-Cl 层排列密切相关的。实际上，在 JCPDS card NO. 25-1156 chem. J. W. C. & al. J. Polym. Sci., 21, 737(1983)、Giannini U., Macromol. chem. suppl. 5, 216, (1981)等文献上已作过报导，确实已不存在  $MgCl_2$  相。

氯化之后，化学活性载体的 x 射线衍射图表明它几乎完全无结晶结构。它只在  $2\theta = 5.0^\circ$  (110) 出现一个较宽的峰。这峰在  $MgCl_2$  衍射图中也是有的。但从所周知，仅凭一个衍射峰是不可能表征结晶相的，它至少要有三个峰才行。

我们的分析也已表明，在载体或催化剂组份中，Mg 和 Cl 不是化学等当量的，Mg/Cl 的摩尔比可能低至 1/0.5。所以大约载体有一半是由镁化合物组成的，其余部分为烃和氯化烃类有机化合物。这些有机化合物的存在会影响产物的晶体结构。正常晶格的形成受到阻碍，而促使具有很小晶体积的新的非层型结构的形成。

这种新颖结构比原来活化的  $MgCl_2$  晶格具有更多的活化中心。因此，结合着合适的比表面积、孔体积等因素，至少可以对我们的催化体系，进行丁烯-1 聚合反应具有很高活性进行部份解释。

其后，载体用醇进行处理。但不进行这步处理，催化剂也表现出有很大活性。用来处理的醇可以是含 1 个或几个羟基的脂肪醇或芳香醇，例如：甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、2-乙基己醇、环己醇、甲基环己醇、苯甲醇、甲基苯甲醇或乙二醇。

固体载体经氯化 and 所选的醇处理后，再用液态四氯化钛处理可形成催化剂成分。按照本发明，四氯化钛处理过程为固体载体先用四氯化钛处理一次，然后再用一种电子给予体处理，最后在没有电子给予体存在下，至少再用四氯化钛处理一次。如果按照先有技术，在用四氯化钛处理之前先用电子给予体进行处理，或者如果在用四氯化钛处理期间或用它再次处理后用电子给予体进行处理，结果所获得的催化剂组份对  $\alpha$ -烯烃聚合反应催化效果都很差，从下述实例中将很清楚看到这点。

第一次四氯化钛处理是用冷的四氯化钛进行的。一般在  $0^{\circ}\text{C}$  以下，最好低于  $-20^{\circ}\text{C}$ 。而第二次用四氯化钛处理时是在较高温度下进行的，并且在这次处理是在延长期中至少 1 小时内完成钛酸化。

最后把固体产物从液相中分离出来，并用烃类溶剂清洗掉杂质和衍生物。然后在室温或稍高于室温的低真空或氮气中进行干燥。最后用球磨机研磨均化。

使用能够与烷基铝化合物形成络合物的外路易斯氏碱或电子给予体化合物，其目的在于改进催化剂的性能。用了路易斯氏碱能改进催化剂的立构规整选择性。

可使用的外电子给予体化合物有胺、醚、酯(最好为芳香族羧酸的烷基酯和芳基酯)或烷基/芳基硅烷化合物。在几个特例中使用了苯甲酸、甲基苯甲酸和钛酸的甲基乙基酯以及钛酸异丁酯、三乙氧基硅烷等。

按本发明制取催化剂组份时，添加电子给予体的先后顺序看来很重要。在先有技术中，往往在钛酸化前，已把电子给予体加到载体化合物中，结果所制取的催化剂组份对丁烯-1聚合催化剂效果很差，制得的聚丁烯-1很差很难看，这可从下述对比实例中见到这点。

第一次钛酸化期间，外电子给予体的存在对聚合物性能很有影响，而且也影响着各种共聚单体的活性。用本发明制取的催化剂组份所聚合得到的丁烯-1/丙烯共聚物之间，它们的嵌段和无规分布与采用先有技术制得的催化剂所得结果大不相同。用本发明的这种新型非层型催化剂组份时，嵌段/无规比为0.9/1，而用现有催化剂时其比为7.5/1。

另外，可使用那些在制造多相催化剂中特别适用的路易斯氏碱和电子给予体。因为这些化合物也能络合镁和钛的衍生物，而且它们也可以是与烷基铝一起使用的相同化合物或不同化合物。因此，按本发明制取催化剂组份时，有可能使用凡能与镁或钛衍生物形成络合物的任何电子给予体。

因此，在 $\alpha$ -烯烃的聚合反应时，可这样使用由本发明制取的催化剂组份，即先把一种铝化合物和一种外电子给予体预先混合至少几分钟，再把它们与催化剂接触，电子给予体与铝化合物的摩尔比小于1， $\text{Al}/\text{Ti}$ 比取决于所用的聚合物体系，为10~300。聚合反应可采用淤浆法、本体法或气相法实施。

这种新型的催化剂体系特别适合于丁烯-1的聚合反应。而且也适用于其它许多烯烃单体的聚合，例如乙烯、丙烯、4-甲基-1-戊烯、丁二烯、异戊二烯，以及上述单体的共聚和丁烯-1与异丁烯的共聚反应。但最适合于 $\alpha$ 烯烃。

虽然用专利文献中提到的催化剂制取的立体等规聚丙烯产率很高，但在用它们进行以脂肪烃为溶液的丁烯-1悬浮聚合反应时，所生成的聚合物因受所用液相介质影响而倾向于溶胀。因此，它的凝胶性质会妨碍产物的最后处理。

通常，丁烯-1（常用丙烯）与其它 $\alpha$ -烯烃共聚会影响聚丁烯的晶体相转变。在以往方法中，例如GB公开第1,084,953，所述的方法，它是把两种单体按一定比例同时加入进行聚合反应的。按这种方法只有在晶体结构中丙烯均匀分布的混合聚合物才能很快发生晶体结构转变。

按照本发明的聚合步骤通过选择催化剂、所用的反应介质烃和聚合相等相配合，可以聚合得到既又高等规度，又有快速结晶转变的聚合物其结晶转变速度之快是任何先有技术的步骤所不能达到的。从聚丁烯晶体能很快地转变为稳定的六方晶体，它仅花费几分钟。而按先有技术，通常要费几小时。

此外，本发明的方法非常简单，不用纯化催化剂，而且也不用从最后产物中清洗掉催化剂。

在本发明的方法中，用氢气作聚合反应介质有很大作用，通常聚合反应中，用己烷或庚烷为溶剂，所以得到的聚合物呈凝胶状，而妨碍产物的后处理。从理论上讲，为减小聚合物的溶胀和溶解性，可采取降低聚合温度、提高聚合物分子量或选择一种合适的聚合反应介质等措施。

我们可以利用聚合物和单体-聚合反应介质的溶解度参数之差来选取

合适的聚合反应介质。它们之间差别越大，则聚合物溶胀或溶解性越小。通常，采用丙烷或异丁烷作聚合反应介质可得到最小的凝胶现象。

而且，催化剂组份的形态影响聚合物溶胀性能。按本发明的这种新型非层型催化剂组份特别适合于作丁烯-1的聚合反应的催化剂。

本发明中的第三个关键性因素是实施聚合反应的路线。本发明所采用的聚合反应路线为：第一阶段先把含2、3、4、5或6个碳原子的少量烯烃单体（最好为丙烯）加入聚合反应器中作为单体，再升温到70℃。这阶段聚合时间为1—20分钟。这时向反应器中补充单体的量不超过最终产物的30%，不少于最终产物的1%。

第二阶段再向反应器中加入丁烯-1单体。这阶段的聚合反应温度基本上比第一阶段低。只要反应器中尚有未反应的 $\alpha$ -烯烃存在，则温度应保持于30℃以下，最好低于20℃。反应后在反应器里生成了混合的聚合物。在聚合反应中，起初以丙烯占支配地位，但随丙烯的消耗而很快减低，丙烯耗尽后开始丁烯-1的均聚反应。这时聚合反应温度可提高一些，但也不要高于45℃。因为在高温下生成的聚合物容易结块。另外，本发明中所用的催化剂组份有很高的活性，它甚至于在低温下也能催化得到满意的产率。第二阶段的聚合反应时间可为30分钟至几小时。

为了达到最快的产率，通常要减少滞留时间。用本发明的催化剂体系时，聚合反应在反应器中的最合适滞留时间为4—5小时。因为催化剂活性的半衰期是2.2小时（假定为一级失活行为）。聚丁烯的克分子量可通过已知的技术引入少量氢气进行调节。

用下列诸实例进一步说明本发明。固体催化剂组份全在惰性气体保护下制取的，所用试剂（醇、电子给予体、庚烷）全经干燥和用氮气鼓

泡以使其中的氧和水分含量低于 10 PPM。

### 催化剂组份的制备

#### 催化剂组份 A—L、N—O

用下述过程制取这些催化剂组份：在一个装有机械搅拌、回流冷凝器、供气阀和温度计的五颈烧瓶中，放入 20% 的烷基镁庚烷溶液，再通氮气进行鼓泡并用氮气保护悬浮液。然后在常温用滴液漏斗加入烷基氯化物。再每分钟通入 5 毫升氯气使反应物完成氯化反应。

其后在 25—35 °C 先把硅油再把醇逐加到混合物中。所用醇为乙醇，但实例 D 中用 2-乙基己醇，实例 K 中用乙二醇，实例 N 中用丁醇。当滴加醇时，已氯化的沉淀物变得越来越稠。在 40 °C 将该混合物搅拌 1 小时。再升温到 75—80 °C 并保温过夜。

其后用虹吸方法把热的悬浮液慢慢移到过量的  $TiCl_4$  冷溶液 (-25 °C) 中，让反应中间体在冷  $TiCl_4$  中沉淀。再让混合物升到室温。再加入电子给予体钛酸二异丁酯（但实例 O 中用苯甲酸乙酯），然后把混合物温度提高到 100—110 °C 并保温 1 小时。当沉淀物沉下后，用虹吸方法吸掉溶液，再加入另一份过量的  $TiCl_4$  并在 110 °C 下搅拌 1 小时。当沉淀后再用虹吸掉溶液。该沉淀物则为制成的催化剂组份，在 80 °C 用庚烷清洗 5—6 遍后，用低真空将其干燥之。

#### 催化剂组份 Q—V

用下述过程制备这些催化剂组份：在一个装有机械搅拌、回流冷凝器、供气阀和温度计的五颈烧瓶中，把 300 毫升 20% 的丁基产基镁庚烷溶液和 200 毫升庚烷进行混合。通入氯气(约 6 升)30 分钟，用转子流量计控制供气量。再用氮气进行鼓泡 30 分钟，把未反应的氯气赶走。然后把反应混合物加热升温到 90 °C，加入 36 毫升乙醇并搅拌

10分钟。把所得到的产物用庚烷洗2—4次,然后用虹吸方法吸掉庚烷溶液。

再加入600毫升硅油和36毫升乙醇。把反应混合物温度升到100℃并在搅拌之下于100—110℃保温2小时。至此得到一种载体与乙醇加合物的悬浮液。用虹吸方法把该悬浮液慢慢地移到由700毫升 $TiCl_4$ 和300毫升庚烷组成的冷溶液(-20℃)中。然后让混合液慢慢温热到室温,再加入5毫升钛酸二异丁酯。并将其加热升温到110℃保温1小时。当发生沉淀后,用虹吸吸掉溶液,加入800毫升 $TiCl_4$ 并升温到110℃保温1小时。让固体物再次沉淀,再用虹吸方法吸掉溶液。至此所得到的褐色粉料再经温热的庚烷彻底清洗。然后通过虹吸把催化剂组份移到三颈瓶中,在氮气保护下震摇干燥1小时。

#### 对照例

##### 催化剂组份 M

用与制取催化剂组份 A—L 相同方法制成一种作对比的催化剂组份。但其中是用氯化氢代替上述方法中的氯气作第二个氯化剂。

##### 催化剂组份 P

用制取催化剂组份 A—L 相同方法制成一种作对比的催化剂组份。但其中是在第二次钛酸化后再加入电子给予体的。

##### 催化剂组份 X

对照催化剂组份的制法是用氯化氢作氯化剂、钛酸化前用电子给予体处理和用一步法进行钛酸化。其制备过程为:在三颈瓶中先放入70毫升无水庚烷,再加入18毫升的二丁基镁正庚烷溶液。然后搅拌,加入100毫升作氯化剂的氯化氢。再重复氯化操作三次。在常温(约20℃)下搅拌1小时,让反应产物沉淀后,用100毫升正庚烷清洗四次。



再把固体沉淀物悬浮于100毫升正庚烷中。

向该悬浮液中加入1毫升苯甲酸乙酯和80毫升正庚烷。在常温下将该混合液搅拌过夜。然后加入100毫升庚烷并进行过滤。所得的固体物用100毫升正庚烷清洗一次。

将所得固体物与100毫升 $TiCl_4$ 混合，并在 $80^\circ C$ 下加温2小时。然后过滤出固体产物，用100毫升正庚烷 $80^\circ C$ 清洗四遍。最后用50毫升正庚烷把所得产物调制成淤浆。

#### 催化剂组份Y

用 $SiCl_4$ 作氯化剂、钛酸化前加电子给予体处理和进行一步法钛酸化，制出一种作对比的催化剂组份。其制备过程为在室温和搅拌下，把含17克 $Mg(n-C_4H_9)_2$ 的240毫升正庚烷溶液加到含22克 $SiCl_4$ 和4克苯甲酸乙酯的20毫升溶液中，然后加热升温到 $95^\circ C$ 并保温2小时。加入22克 $SiCl_4$ 后再保温2小时。冷却后用正庚烷清洗所生成的白色沉淀物。

再经过滤用400毫升煮沸的 $TiCl_4$ 处理沉淀物2小时。把热溶液滤掉后，用冷的正庚烷清洗沉淀物，并在真空下干燥之。

#### 催化剂组份Z

用特丁基氯作氯化剂和进行一步法钛酸化制成一种作对比的催化剂组份。其制备过程为：在常温下，把70毫升二丁基镁和40毫升二异戊醚先加到反应器中。并加热升温到 $50^\circ C$ 。然后在2小时内往反应器里滴加入90毫升特丁基氯。滴加后让反应混合物在 $50^\circ C$ 保温2小时，其后在同一温度下用正己烷清洗沉淀物。再在 $50^\circ C$ 下加入1毫升苯甲酸乙酯。并于 $50^\circ C$ 下搅拌混合物1小时。然后把温度升到 $80^\circ C$ ，用氮气把己烷赶走，再加入120毫升 $TiCl_4$ 并在 $80^\circ C$ 下搅拌保温2小时。固体催化剂组份在 $50^\circ C$ 用正己烷清洗。

上述各种催化剂组份的制备和性能列于表1中。

硅油的用量为除溶剂之外原料量的 40% (重量) 以上。  
丙烯的聚合反应。

实例 1-5、7-15、

在庚烷淤浆中，用表 1 改述的催化剂组份进行丙烯的聚合反应。其过程如下：先在 50 毫升庚烷中，按铝/电子给予体的摩尔比为 20 的比例，把烷基铝（如三乙基铝）和路易氏碱（如二苯基二甲氧基硅烷）进行混合。过 5 分钟后，把上述已制取的催化剂组份加到混合液中，使铝/钛的克分子比达到 200。这就制成了聚合反应用的催化剂。然后把该催化剂加到已有 700 毫升无水庚烷的聚合反应器里。并按下列条件完成聚合反应；丙烯分压 9.0 巴、氢气分压 0.3 巴、聚合温度 70 °C 和聚合时间 3 小时。

实例 6

按下述过程进行液相单体的聚合反应。先按下例 1-5，7-15 改述方法制取催化剂，然后把该催化剂加到冷的聚合反应器中。再通入 0.1 巴的氢气（利用氢气分压控制加入的氢气量）。加入液相丙烯单体 900 克，把反应器加热到 70-80 °C 结果丙烯分压达到 31.3 巴，并保温 120 分钟，其后闪蒸排出残留的丙烯。

对照例实例 16-17

按实例 1-5，7-15 进行丙烯聚合反应，但在实例 16 中采用催化剂组份 M，而实例 17 中用催化剂组份 P。

实例 18-20

按实例 1-5，7-15 进行丙烯聚合反应，但这里分别使用催化剂组份 X、Y 和 Z。

上述这些聚合反应条件列于表 2 中。改得的一些聚合物性能列于表 3。聚合物的等规度用庚烷萃取法测定。溶体流动指数 (MFI) 按

ASTM D1238-65T 标准测定。松密度按 ASTM D1895 标准测定。根据每克钛催化剂每公斤聚合物能得到的固体聚合物的量计算催化剂的活性。

从表 2 和表 3 中，可清楚地看到凡按本发明制取的催化剂性能都要比按先有技术制取的催化剂性能好。在实例 16 中，使用由催化剂组份 M 制成催化剂，催化剂组份 M 是用氯化氢为第二个氯化剂而不用氯气制成的。它的催化活性要比用本发明所制成的催化剂活性低。实例 17 说明由第二次钛酸化后再加电子给予体所制成的催化剂组份组成的催化剂，在丙烯聚合反应中催化活性也很低。实例 18-20 清楚地表明使用对照例催化剂组份 X、Y 和 Z 制成的催化剂，其结果所聚合成的产物等规度要比按本发明制取的聚合物等规度低，而且它们的催化剂活性也很低。

#### 丁烯-1 和共聚单体的聚合反应

下面提供一些说明丁烯-1 聚合反应过程的实例。实例中所制取的聚合物相转变通常由聚合物的 X 射线衍射图上位于  $2\theta = 9.9^\circ$  和  $11.8^\circ$  上的 PB-1、PB-2 衍射峰的计算进行检测。用于 X 射线衍射分析的聚合物样品，先在  $190^\circ\text{C}$  下于布雷本德塑性计中混合 10 分钟，再在 200 巴压力下压 5 分钟，然后迅速将样品冷到室温。

聚合物等规度是用 4-5 克聚合物在 200 毫升煮沸的乙醚中萃取 6-7 小时后测量其未溶解的聚合物量的方法测定的。

聚合物中丙烯部份的含量按照 J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. Vol. 21, 573-581 (1983), Anal. Chem. Vol. 49, No. 9 (1977) 文献用  $^{13}\text{C}$ -NMR 分析方法测定。在图 3 的核磁共振波谱中，丙烯 (P) 的强度以均聚 (和嵌段) 形式的峰波记录下来；PPPP

>PPPB>BPPB，当丙烯单体消耗完后，记下了它在混合聚合物中的含量：BPBP+BPBB>PPBP+PPBB。

聚合反应在4升容积的一个反应器里进行，反应器装有加催化剂、加液相或气相单体、加氢气和加干燥的氮气等系统，催化剂的制取过程为：先在50毫升溶液中，以铝/路易氏碱摩尔比为20，混合烷基铝化合物（如三异丁基铝）和路易氏碱（如二苯基二甲氧基硅烷）。5分钟后，加入按本发明制成的催化剂组份，使铝/钛摩尔比达到200。聚合反应后，将产物从反应器的底阀取出。进行聚合反应的加热控制等可采用通常的方法。

聚合反应器的压力，开始期间为3—4巴，聚合结束阶段为5—6巴（取决于所用的聚合反应温度）。

#### 实例21—33（丁烯—1的聚合反应）

在反应器中加入异丁烷，并加热或冷却使反应器达到所要求的温度。然后通入氢气（用氢气分压来控制加入量），再借助于氮气压力把催化剂组份、助催化剂和路易氏碱加到反应器里。加入0—50克丙烯单体，并让其反应10—30分钟。然后打开反应器盖上的排气阀，让反应器中的氢气和未反应的部份丙烯单体蒸发出来。再调节好第二阶段所要求的反应温度，加入氢气和丁烯—1。反应时间为2小时。通常，把聚合物留在反应器中过夜。然后打开反应器底阀排出全部物料，把聚合物进行干燥并按上述进行分析检测。

这些试验条件列于表4中

当反应温度低于30℃时（最好为28℃）。所得聚合物为颗粒状或很少有结块倾向的松散粉料。这过程对晶体转变没有影响。

#### 实例34—39

按实例 2 1—3 3 进行聚合反应，但在第一阶段反应后，没有让氢气和未反应的丙烯蒸发掉。所得到的混合聚合物中 丙烯含量在丙烯单体耗尽以前随其在混合单体中的含量减少而减少。根据压力表指示，这阶段要花 2 0—3 0 分钟时间。

到第三阶段全部丙烯耗尽后，生成纯聚丁烯。反应完成后，打开反应器的底阀，取出聚合物进行干燥并按上述进行分析检测。

这些反应条件全列于表 5 中，凡用合适的催化剂而按本法进行的聚合反应，其结果所获得的聚合物均为容易处理的，松密度为 0.38 克/毫升的颗粒状粉料。此外，聚合物的晶体转变也很快，只花 1 0—1 2 0 分钟。这可用 X 射线衍射仪测量。实例 2 1—2 8，2 9，3 2 和 3 5—3 7 所制取的聚合物一些物理性能列于表 6 中。

#### 实例 4 0

把丁烯—1 单体加到反应器中，并加热或冷却到所要求的温度。通入氢气，然后靠氮气压力把催化剂组份、助催化剂和路易氏碱加入反应器里。反应 4 小时后，打开反应器底阀排放出全部物料。把聚合物干燥然后按上述进行分析。

该实验的条件列于表 7 中。

#### 实例 4 1—5 0

按实例 4 0 进行聚合反应，但使用异丁烷作聚合反应介质。氢气压力为 0.1 巴，其它反应条件如表 8 中所示。

当采用合适的催化剂以及所用的单体与聚合反应介质比例恰当话，那么用此法聚合所得到的聚合物也是一种很容易处理的松散粉料。在对照实例 4 8—5 0 中，使用了按先有技术制成的催化剂组份 X、Y 和 Z，结果所得到的聚合物不是松散的粉料，而且有少量硬的胶冻。

### 实例 5 1

反应器里先加入 1500 克异丁烷、50 克丙烯和 100 克丁烯-1。调节反应温度到 25°C，再通入氢气（5 巴）。然后靠氮气压力加入 0.1033 毫克分子催化剂组份 A、三异丁酯和二苯基二甲氧基硅烷（铝：钛=200，铝：路易氏碱=20）。让丙烯和丁烯-1 反应 60 分钟后，打开反应器盖上的排气阀，蒸发出氢气和未反应的一些丙烯和丁烯-1。调节反应温度到 20°C，加入 400 克丁烯-1 和氢气（0.1 巴）。让聚合反应过夜，然后打开底阀放出物料。把聚合物干燥后按上述进行分析。结果测得催化剂活性为 0.8 公斤聚丁烯/克催化剂，聚合物等规度为 95.7%。

### 实例 5 2

反应器中先加入 1500 克丁二烯，然后加热升温到 35°C，再通入氢气（0.1 巴）。靠氮气压力把 0.0473 毫克分子催化剂组份 F、三异丁酯（铝：钛=200）和二苯基二甲氧基硅烷（铝：路易氏碱=20）加到反应器里。让聚合反应过夜，最后得到 17.2 克聚丁二烯。

### 实例 5 3

反应器中先加入 1300 克异丁烷，然后加热升温到 32°C，再通入氢气（0.1 巴）。靠氮气压力把 0.0491 毫克分子催化剂组份 F 和实例 4 3 中所用的助催化剂及路易氏碱加入反应器里。再加入 25 克异丁烯，让其反应 30 分钟。然后加入 400 克丁烯-1，维持反应温度为 28°C，让反应生成物在反应器内过夜。最后可得 7.2 克聚合物，即表明催化剂活性为 0.7 公斤共聚物/克催化剂。该材料在二乙醚中的不溶度是 98.6%，共聚物呈颗粒状。

#### 实例 5 4

反应器中先加入 1500 克异丁烷，升温到 26℃，再通入氢气（0.1 巴）。然后加入 0.0525 毫克分子催化剂组份 F 和如实例 4 3 所用的助催化剂及路易氏碱。再加入 2.5 克乙烯，反应 30 分钟后 100 + 43.6 克丁烯-1。维持反应温度为 28℃，让聚合反应过夜。最后可得到 127.2 克聚合物，即表明催化剂活性为 1.16 公斤共聚物 / 克催化剂。

#### 实例 5 5

在容积为 1 升的反应器中先加入 300 毫升庚烷，再通入氢气（0.1 巴）。然后加入 3.6 × 4 毫升催化剂组份 F 和如实例 4 3 所用的助催化剂及路易氏碱，再加入 3.3 克 4-甲基戊烯-1。聚合反应温度为 50℃，反应时间 120 分钟，最后得到白色聚合物 2.1 克。

#### 实例 5 6

按先有技术制取的一种作对比的催化剂组份，它用二氯化镁作为制备含钛固体催化剂组份的原料。

在一个容积为 2 升的高压釜中，加入 50 克无水二氯化镁和 80 克无水乙醇，开动搅拌并加热升温到 120℃，形成一种含三克分子乙醇的二氯化镁熔融加合物。

将分散物收集在一个容积为 5 升带搅拌的烧瓶中，烧瓶中先加入了 2.5 升无水庚烷，将其冷却到 -40℃。最后经倾泻、过滤分离出固体产物，用庚烷洗涤后进行干燥。

然后把固体产物悬浮在 80 毫升的无水庚烷和 200 毫升的三乙基铝庚烷溶液中。加热升温到 80℃ 并保温 2 小时。把混合物进行过滤，用 100 毫升 80℃ 正庚烷清洗 5 次。清洗后将产物再悬浮于 100 毫升的正庚烷中，并加入 8 毫升含 1 克苯甲酸乙酯的庚烷溶液。然后

加热升温到  $80^{\circ}\text{C}$  保温 2 小时。再把混合物过滤，用 100 毫升庚烷在  $80^{\circ}\text{C}$  洗 5 次，经过滤后于  $45^{\circ}\text{C}$  真空下干燥之。

在搅拌下把 80 毫升  $\text{TiCl}_4$  加到  $\text{MgCl}_2$  中，再加热升温到  $110^{\circ}\text{C}$  并保温 2 小时。经过滤并在  $110^{\circ}\text{C}$  用 100 毫升  $\text{TiCl}_4$  反复处理产物 2 小时，再过滤后冷却到  $80^{\circ}\text{C}$ ，用庚烷清洗，最后在  $45^{\circ}\text{C}$  下真空下干燥之。

#### 对照例 5 7

按先有技术制取另一种作对比的催化剂组份。它使用二氯化镁作为制备含钛固体催化剂组份的原料。

在  $120^{\circ}\text{C}$  温度并搅拌下，把 30 克无水二氯化镁、50 克无水乙醇和 100 毫升硅酮油和 100 毫升矿物油加到烧瓶中，待二氯化镁全部溶解后停止搅拌。由此形成了二氯化镁乙醇加合物。把混合物保持在  $120^{\circ}\text{C}$  下，搅拌该混合物，再把它们排放到 1000 毫升的正庚烷中，排放过程中应进行边搅拌边冷却正庚烷溶液，以便使它最后的液温不超过  $0^{\circ}\text{C}$ 。经过滤后得到的为  $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{EtOH}$  微球，过滤后在真空下进行干燥。该加合物用实例 5 7 的方法进行活化。

使用由对照例 5 6 和 5 7 制成的催化剂组份重量进行，如实例 2 1—3 3 的聚合反应。我们能从表 9 和 10 中清楚地看到，按先有技术和按本发明制取的催化剂组份之间的差别。如表 10 中所示，用本发明制取的催化剂组份时，聚合物的嵌段/无规比值为  $0.9/1$ ，而按先有技术时，其值为  $7.5/1$ 。



表 1. 含钛固体催化剂组份的制备

编号	烷基镁化合物 (毫升)	氯化反应条件		醇 (毫升)	给子体 (毫升)	四氯化钛 (毫升)	催化剂组份的组成 (%)		
		温度 (°C)	时间 (分)				Ti	Mg	Cl
A(A)	12 (BOXAG)	BuCl, 30-60 °C	450	12,5	0.95	200	4,4	17,4	59,2
B(B)	12 (BEM)	Cl <sub>2</sub> 60 90 BuCl, 25 °C	200	4,5	0,47	300	6,0	-	-
C(C)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 60 30 BuCl, 25 °C	200	100	0,95	150	4,8	16,1	59,4
D(D)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 60 20 BuCl, 25 °C	200	19,0	1,95	400	3,5	12,7	47,5
E(E)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 58 40 PeCl, 25 °C	200	47,0 (EHA)	1,95	200	4,8	11,4	45,2
F(H)	24 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 25-62 30 BuCl, 30 °C	400	20,0	2,90	200	2,3	12,9	47,1
G(I)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 30 80 BuCl, 30 °C	200	32,0	1,90	800	2,1	14,4	52,3
H(J)	12 (BEM)	Cl <sub>2</sub> 62 30 BuCl, 30 °C	200	19,0	1,95	400	7,9	28,6	46,0
I(O)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 47 30 BuCl, 22 °C	200	20,0	6,00	200	8,6	5,9	42,1
J(P)	24 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 22-60 30 BuCl, 30 °C	400	20,0	2,90	200	3,8	15,6	52,4
K(Q)	12 (BOXAG)	Cl <sub>2</sub> 30 45 BuCl, 20 °C	200	32,0	0,95	800	8,2	15,5	55,0
		Cl <sub>2</sub> 20-30 80	200	4,5 (EG)		200			
EXPLANATIONS:		BOXAG	butyloctylmagnesium	Donor	di-isobutylphthalate				
	BEM	butylethylmagnesium	Alcohol	ethanol					
	BuCl	butylchloride	EG	ethylene glycol					
	PeCl	pentylchloride	EHA	2-ethylhexanol					

续表 1.1 含钛固体催化剂组份的制备

编号	烷基镁化合物		氯化反应条件		醇 (毫升)	给予体 (毫升)	四氯化钛 (毫升)	催化剂组份的组成 (%)		
	(毫升)	温度(°C)	时间(分)	钛抽 (毫升)				Ti	Mg	Cl
L(R)	12 (BOHAG)	BuCl, 20 °C	200	200	-	1,45	400	3,3	10,8	54,8
M(S)	12 (BOHAG)	Cl <sub>2</sub> 20-30 20	200	200	14,0	1,45	400	3,8	16,8	54,7
		BuCl, 20 °C	200	200	200	200	200			
N	12 (BOHAG)	HCl 20-34 20	200	200	27,0	7,3	200	4,0	16,2	41,5
		BuCl, 30 °C	200	200	BuOH	200	200			
O	12 (BOHAG)	Cl <sub>2</sub> 60 20	200	200	20,0	2,2	200	8,7	32,0	53,6
		BuCl, 30 °C	200	200	EtOBz	200	200			
P	12 (BOHAG)	Cl <sub>2</sub> 58 30	200	200	20,0	1,95	200	7,7	9,3	47,3
		BuCl, 30 °C	200	200	200	200	200			
Q	300 (BOHAG)	Cl <sub>2</sub> 47 30	600	600	72	4,8	700	2,7	12,3	45,3
		Cl <sub>2</sub> , 30 30	600	600	72	4,8	800			
R	300 (BOHAG)	Cl <sub>2</sub> , 31 31	600	600	72	4,8	700	3,2	13,6	50,9

EXPLANATIONS: BOHAG butyloctylmagnesium  
 BuCl butylchloride  
 Donor di-isobutylphthalate  
 Alcohol ethanol  
 BuOH butanol  
 EtOBz ethylbenzoate

续表 1.2 含钛固体催化剂组份的制备

编号	烷基镁化合物		氯化反应条件		钛	四氯化钛 (毫升)	醇 (毫升)	给予体 (毫升)	催化剂组份的组成 (%)		
	(毫升)	温度 (°C)	时间(分)	(毫升)					Ti	Mg	Cl
S	300 (BOMAG)	Cl <sub>2</sub>	15-40	24	600	72+45	3,8	700	5,3	12,4	49,4
T	300 (BOMAG)	Cl <sub>2</sub>	20-38	21	600	76	3,8	700	4,2	11,7	53,3
U	300 (BOMAG)	Cl <sub>2</sub>	16-24	60	600	72+15	3	700	3,2	14,1	53,4
V	310 (BOMAG)	Cl <sub>2</sub>	31	40	600	72	4,8	750	2,8	12,0	42,6
X	18 (Bu) <sub>2</sub> Mg	HCl	20	60	100	-	1	800	5,1	16,0	52,6
Y	17 g (Bu) <sub>2</sub> Mg	SiCl <sub>4</sub>	95	120	22 g+22 g	-	EtOBz 4 g	240	3,4	21,0	67,0
Z	70 (Bu) <sub>2</sub> Mg	tert BuCl	50	240	90	-	EtOBz 1	120	2,0	19,0	54,7

EXPLANATIONS: BOMAG butyloctylmagnesium  
 BuCl butylchloride  
 Donor di-isobutylphthalate  
 Alcohol ethanol  
 EtOBz ethylbenzoate

注解: BOMAG 丁基辛基镁  
 BEM 丁基乙基镁  
 (Bu)<sub>2</sub>Mg 二丁基镁  
 BuCl 1-氯丁烷  
 PeCl 1-氯戊烷  
 给予体 钛酸二异丁基酯  
 醇 乙醇  
 EtOBz 苯甲酸乙酯  
 乙二醇 Alcohol 醇  
 2-2 基己醇 Donor 给予体  
 丁醇

表 2. 丙烯的聚合反应

实例号	催化剂号	丙烯压力 (巴)	催化剂量 毫克分子/钛	单体消耗量 (克)	产率 (克)	活性 公斤聚丙烯/克催化剂3小时
1	A	10,0	0,0313	521,5	317,2	9,3
2	B	10,0	0,0399	546,9	319,8	10,1
3	C	10,0	0,0334	569,5	355,4	10,7
4	D	9,7	0,0257	513,3	286,1	8,1
5	E	9,7	0,0414	476,7	218,1	5,3
6	F	31,3	0,0109	911,1	543,2	24
7	H	10,0	0,0631	524,8	338,1	8,9
8	J	9,7	0,0272	492,7	273,0	6,6
9	O	10,0	0,0779	400,0	162	4,1
10	Q	9,6	0,022	596,8	400,9	10,2
11	R	9,6	0,023	564,9	340,7	10,2
12	S	9,3	0,036	525,8	276,0	8,4
13	T	9,0	0,030	556,3	297,2	8,9
14	U	9,6	0,0235	606,0	385,4	11,0
15	V	9,8	0,020	536,5	298,4	9,0
16	M	10,0	0,0254	378,3	122,7	3,9
17	P	10,0	0,0710	367,5	122	2,5
18	X	9,7	0,0362	285,3	49,6	1,5
19	Y	9,7	0,0272	382,1	86,0	2,2
20	Z	10,0	0,0136	272,3	42,3	1,3

表 3. 聚丙烯的性能

实例号	催化剂号	含钛量 (ppm)	等规度 (%)	熔流指数(MFI) 230°C, 216公斤, 10分钟	松密度 克/毫升
5	E	4	97.9		
8	H	2	97.7	29.8	
9	O	4.8	94.9		0.36
10	Q	3.5	98.3	32	0.47
11	R	2.6		25	0.46
12	S	3.7	92.8	17	0.33
14	U	2.1	90	46.5	0.35
15	V	2.9		38	0.36
17	P	36.2	94.8		0.27
18	X		89,3		
19	Y		80,8		
20	Z		90,0		

表 4. 丁烯-1 两步法聚合反应的聚合条件

实例号	催化剂号	钛催化剂 毫克分子	异丁烷 克	阶段 I 丙烯 克	阶段 I 温度 °C	时间 分	闪蒸 分	阶段 II 丁烯-1 克	氢气 巴	温度 °C	产率 克	活性 公斤聚丁烯 /克催化剂	等规度 %
21	C	0.1158	1500	50	20	30	3	150+350	-	20	342	2.96	93.5
22	F	0.049	1500	50	20	30	3	100+300	-	20	251	2.45	98.8
23	F	0.0473	1800	25	20	25	3	100+300	-	28	248	2.51	99.6
24	F	0.0458	1300	25	20	10	3	100+300	-	23	118	1.24	99.6
25	F	0.0521	1500	25	30	25	3	100+300	-	70	200	1.83	99.3
26	F	0.0591	1565	25	35	25	3	100+300	-	35	107	0.87	-
27	F	0.0516	1554	25	40	20	3	100+250	-	40	212	1.97	98.4
28	F	0.050	600	25	28	20	8	1500	0.1	28	567	5.44	99.7
29	F	0.0513	360	25	26	20	8	1500	0.1	27	121	1.13	98.0
30	G	0.0465	1500	50	20	30	3	100+300	-	20	143	1.35	-
31	G	0.044	1500	50	20	30	3	100+300	-	22	69	0.69	-
32	H	0.1705	1200	50	32	30	5	100+300	0.1	36	506	4.9	89.3
33	I	0.1323	600	25	28	20	8	1500	0.1	28	152	1.42	-

1 阶段氢气压力 0.1 巴。  
聚合反应进行过夜，但实例 30 只进行 4 小时聚合反应。

表 5. 丁烯-1 三步法聚合反应的聚合条件

实例号	催化剂号	I 阶段			II + III 阶段			产率 克	活性 公斤聚丁烯 /克催化剂	等规度 %	
		钛催化剂 毫克分子	异丁烷 克	丙烯 克	温度 °C	时间 分	丁烯-1 克				温度 °C
34	F	0.0638	1500	50	20	40	4 x 100	20	511	3.84	97.9
35	F	0.0502	1600	50	35	10	100 + 300	25	155	1.48	93.3
36	F	0.0547	1400	25	30	10	100 + 350	30	375	3.29	96.8
37	F	0.051	1600	25	30	5	100 + 350	30	265	2.49	97.5
38	I	0.1314	1400	25	30	10	100 + 350	28	107.8 <sup>a</sup>	1.01 <sup>a</sup>	
39	J	0.0853	600	25	28	20	1500	28-48	878	7.4	

氢气压力 0.1 巴。

聚合反应过夜, 但 a) 聚合反应时间 6 小时。

表 6. 实例 2 1—3 7 聚合反应制取的聚合物一些物理性能数据

实例号	残留量 PPM (1)	$M_w/M_n$ (2)	熔融指数 克/10分 216公斤 190°C	松密度	聚合物中丙烯(重)%	总重	嵌段	无规	相松变 时间	$T_m$ (3) °C	稳定晶体形态 结晶度%
21	18.5	12			7	11		4	4 天	120	24
22	12.8	10			6	15		9		123	37
23	11.3	8		0.36	2	6		4	2 周	127	41
24	19.5	7			5	14		9	1 周	124	39
25	14.2	8		0.28	4	10		6	3 周	123	36
26	24.3	6			6	10		4	2 周	131	44
27	8.2	8			2	6		4	1 周	124	30.5
28	2.4	14	0.9	0.39					1 周	126	42
29		11	1.4						1 周	127	47
32	6.2	8	0.6		4	10		6	1 天	124	52
35					18	37		19			
36		10	1.8		5	15		10	3-4 小时	122	40
37		6	0.6		7	19		12	15-20 分钟	122	43

- (1) 百万分之一
- (2) 重均分子量
- (3) 结晶熔化温度



7. 表 7 丁烯-1 在液槽中均原的聚合反应

例号	钛催化剂 号 摩尔	丁烯-1 克	H <sub>2</sub> 巴	温度 °C	时间 小时	产率 克	活性 公斤聚丁烯/ 克催化剂	等规度 %	熔体流动指数 克/10分 2.16, 190°C
40	F	0.060	1500	0.1	20	118	0.92	98.6	1.0
58	A	0.1038	1500	0.1	40	4	80	0.7	
59	B	0.1225	1341	0.1	40	4	86	0.78	

表 8. 丁烯-1 淤浆均聚反应的条件

实例号	钛催化剂		异丁烷 克	丁烯-1 克	温度 °C	时间 小时	产率 克	活性		松密度 克/毫升
	号	毫克分子						公斤聚丁烯/克催化剂 <sup>°</sup>	等规度	
41	F	0.0554	900	940	28		648	5.62	95.7	
42	F	0.0553	980	1010	28	6	115,6	1.0	97.8	
43	F	0.0535	500	1500	28	6	757.2	6.79	98.7	
44	Q	0.011	750	750	28	4	54	2.9	97.4	0.36
45	R	0.016	750	750	28	4	40	1.7	94.7	0.36
46	S	0.041	750	750	28	4	63	1.7	96.9	0.25
47	V	0.017	750	750	28	4	42	1.5	95.9	0.33
48	X	0,0326	750	750	28	4	2	0,02		
49	Y	0,0745	750	750	28	4	76	0,7		
50	Z	0,0434	750	750	28	4	30,5	0,3		

表 9. 对比的两步法聚合反应

试验 次数	催化剂钛催化 剂分子	异丁烷 克	丙烯 克	I 阶段 温度 °C	时间 分	闪蒸 时间 分	氢气 克	异丁烷 克	丁烯 克	I 阶段 氢气 克	温度 °C	产率 克	活性 公斤 克	性 烯 化 剂	等规度 %
a	56	0.076	700	20	40	20	5	2.5	300	200	0.5	20-40	172		89
b	56	0.076	"	30	"	30	5	"	1300	300	"	30	110		92
c	56	0.064	"	20	"	"	5	"	600	"	"	25-45	320		75
d	56	0.050	"	30	"	"	5	5.0	"	"	0.2	30			
e	57	0.0738	1500	25	"	60	5	1	500	0.1	20	557	5.5		95.4
f	57			50	"	"	5	"	"	"	"	420	4.1		91.5
g	57	0.075	1280	100	"	"	5	"	"	"	"	543	5.5		90.7
h	57	0.076	0.076	1500	50	"	5	"	"	"	"	389	3.7		94.8

表 10. 嵌段与无规共聚物的分布

实例号	催化剂号	克分子% PP总	重量% PP总	嵌段:无规 克分子%
21	C	14	11	9:5
32	H	13	10	6:7
23	F	8	6	3:5
24	F	18	14	7:11
25	F	13	10	6:7
26	F	13	10	7:6
27	F	8	6	3:5
对比				0.9:1

试验 次数	催化剂 实例号	克分子% PP总	重量% PP总	嵌段:无规 克分子%
a	56	23	18	19:4
b	56	20	16	20:0
c	56	18	14	15:3
d	56	12	9	9:3
e	57	7	5	7:0
f	57	24	19	21:3
g	57	23	18	19:4
h	57	42	35	39:3
对比				7.5:1

图. 1

由 Seifert MZ 1 X 射线衍射仪  
摄得谱图  
(Cu K $\alpha$  辐射, 4 KV, 30mA)

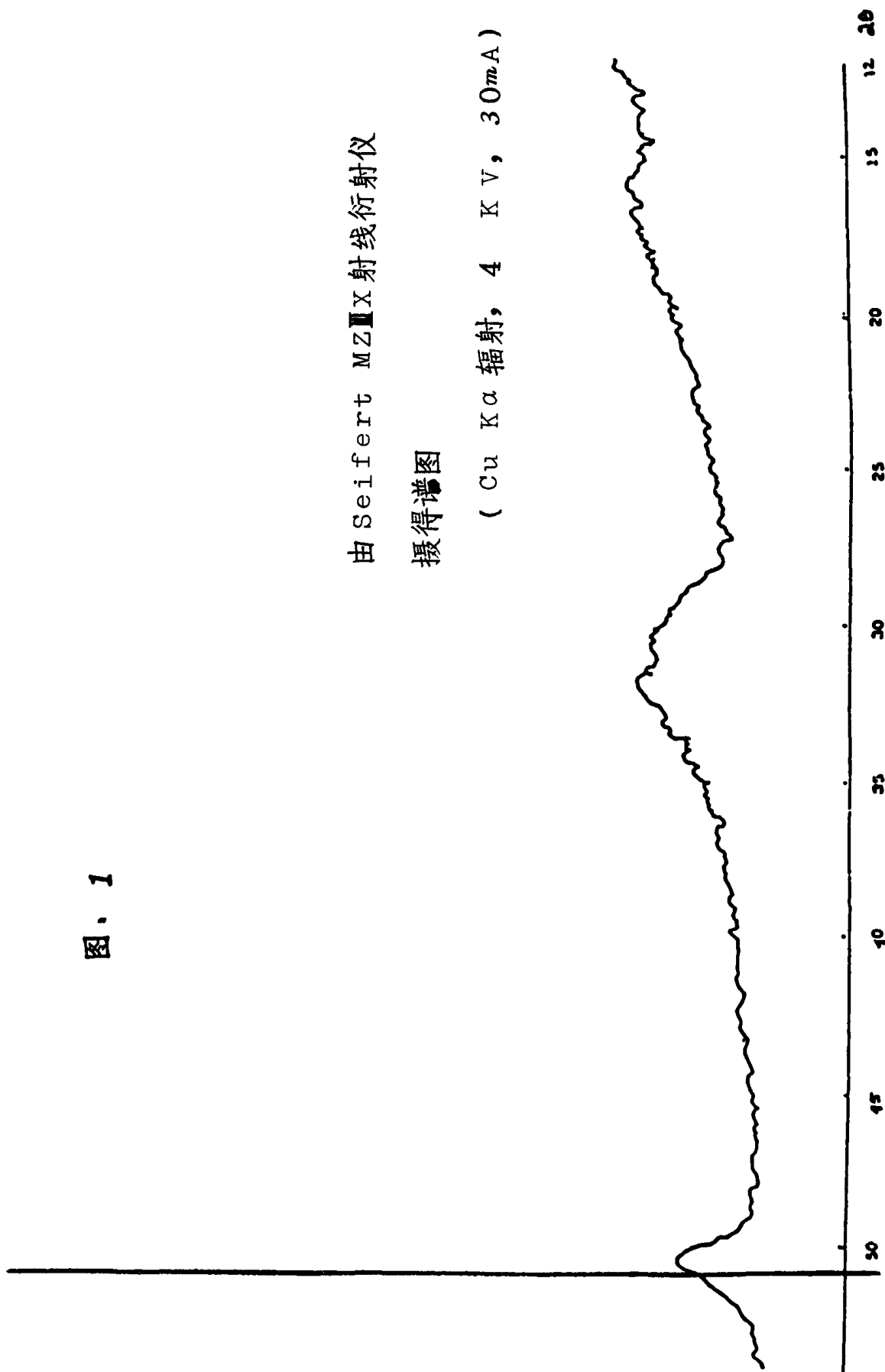
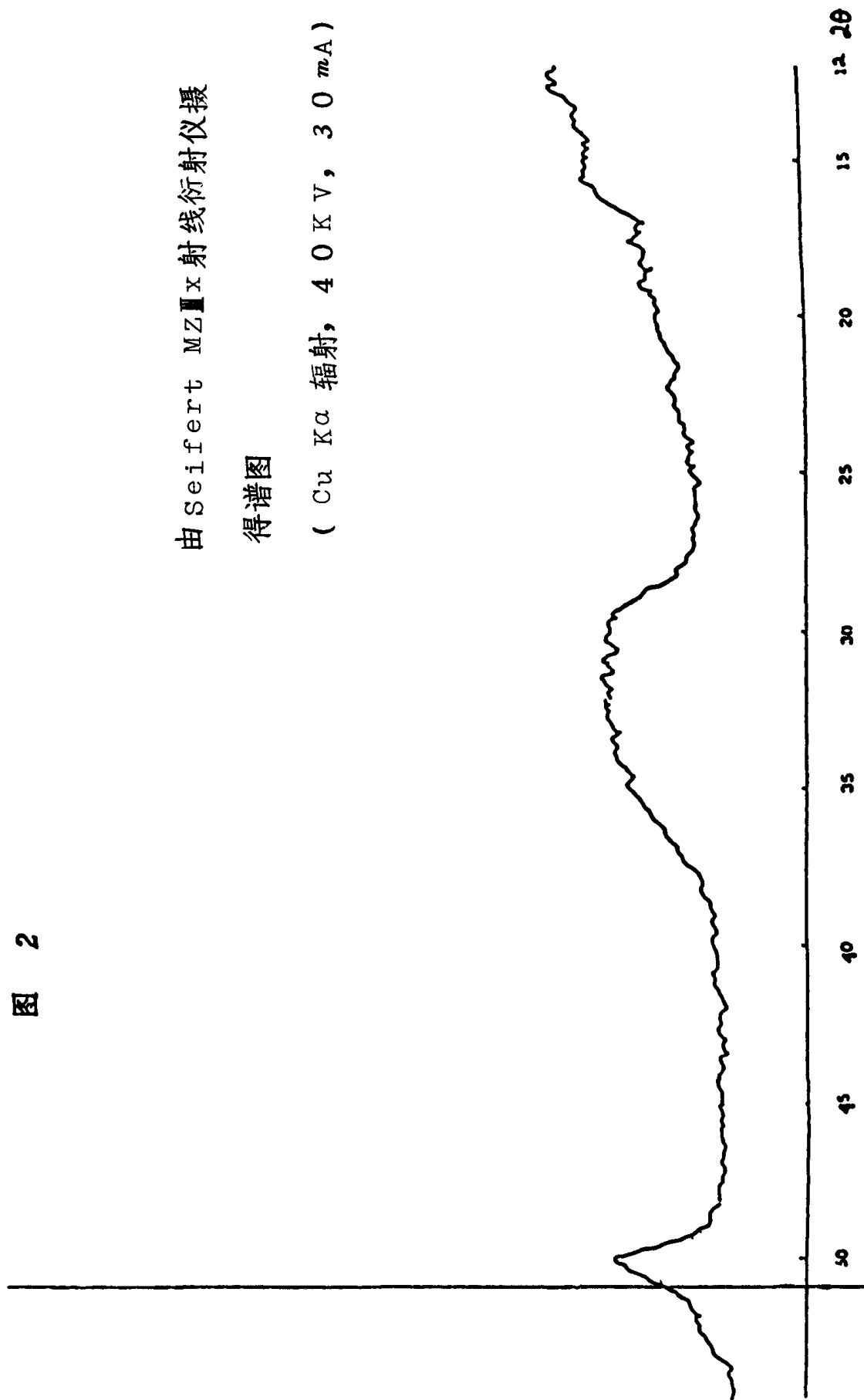


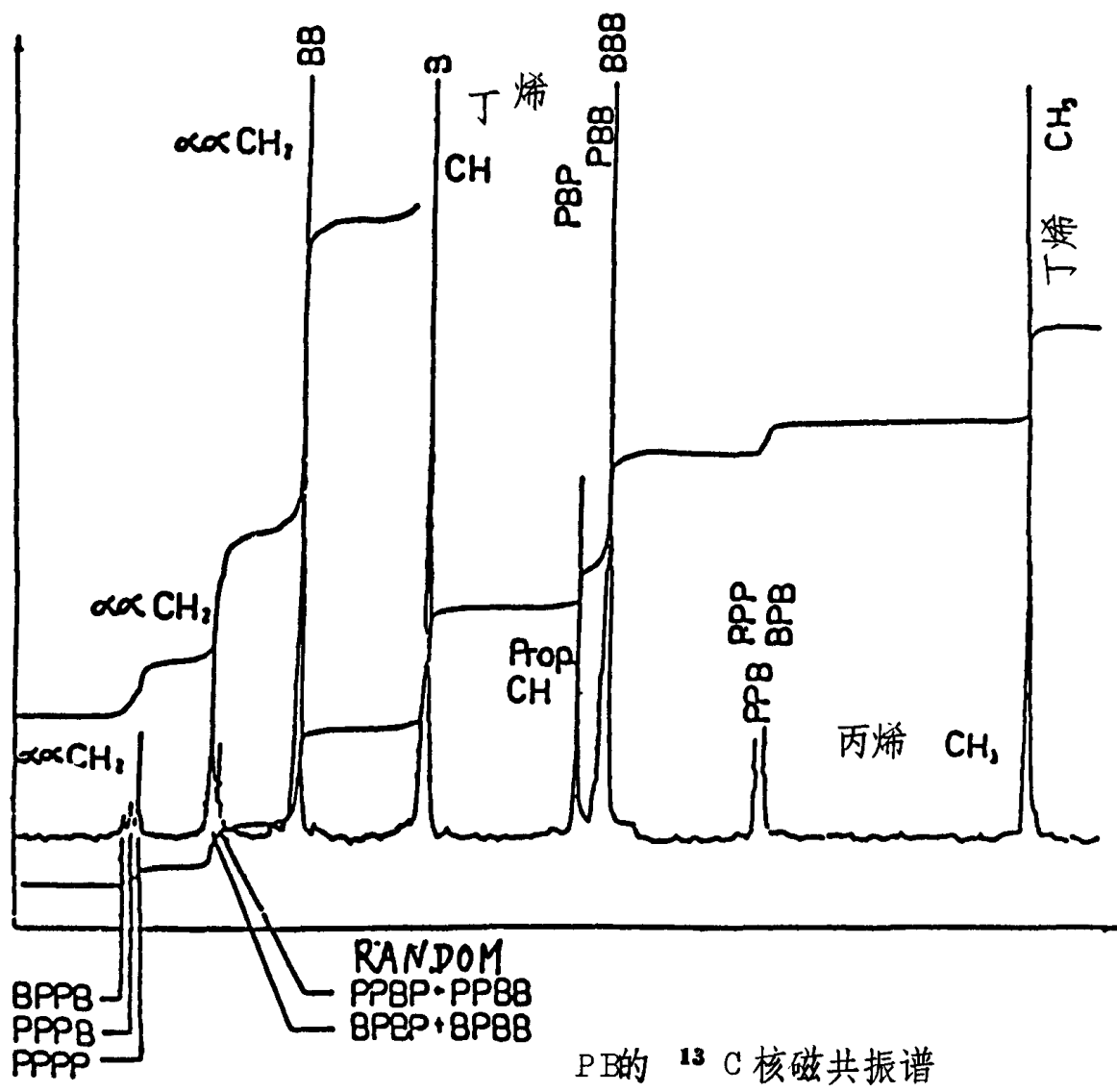
图 2

由 Seifert MZ 1 x 射线衍射仪摄

得谱图

( Cu K $\alpha$  辐射, 40 KV, 30 mA )





PB的  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱

图 3

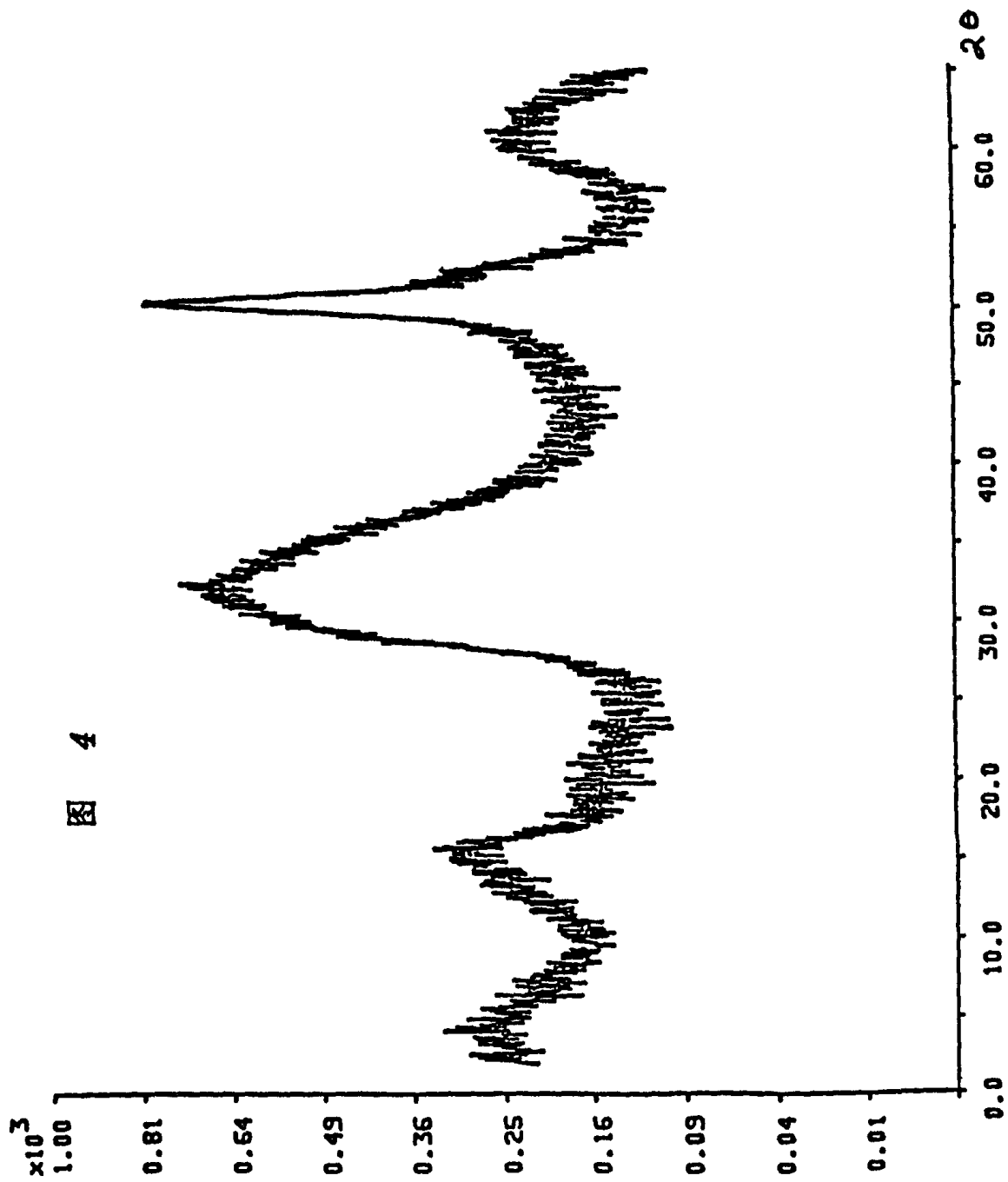


图 4