

TiCl₄/Ni(acac)₂ 复合催化剂 烯烃聚合与共聚合反应的研究*

张启兴, 萧翼之, 杨海滨, 王海华
(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 制备 TiCl₄/Ni(acac)₂ 复合催化剂, 研究给电子体三苯基膦(PPh₃)对乙烯聚合的影响. 当 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni})$ 为 0.7 时, 催化效率为 $1\,900\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对分子质量为 53.6×10^4 , 熔点 $131.9\text{ }^\circ\text{C}$, 结晶度为 42.5%. 用 DSC, ¹³C NMR 等对聚合产物进行了结构性能的分析 and 表征. 结果表明, 所得聚合物熔点、结晶度、密度降低, 获得一定支化度的聚乙烯. 表明催化剂具有一定的齐聚和原位共聚合功能. 研究发现, 对乙烯/1-丁烯共聚合, 随 1-丁烯摩尔百分比增加, 催化效率下降, 相对分子质量、熔点、结晶度下降, 密度减少, 支化度增加. 用 DSC 等研究乙烯/1-丁烯共聚合物的性能, 共聚合物的熔点、结晶度、密度明显较低, 当 x (1-丁烯) 为 10% 时分别达到 $123.5\text{ }^\circ\text{C}$ 、20.8%、 $0.911\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. DSC 出现熔融双峰. 支化度明显提高, 达 32.8 支链数/1 000 C. 用 ¹³C NMR 研究了共聚物的组成、三元序列分布、平均链长度, 表明共聚物分子链有嵌段结构.

关键词: 复合催化剂; 乙酰丙酮镍; TiCl₄; 三苯基膦; 聚乙烯

中图分类号: O643.3; O634.4+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 05-0052-06

近年来, 对后过渡金属 (Ni, Pd, Fe, Co 等) 的研究十分活跃^[1-5], 由于后过渡金属催化剂具有新特点, 一方面可以使乙烯齐聚和原位共聚合, 另一方面又可以实现乙烯和极性单体的共聚合^[6], 以制备赋予聚烯烃高附加值的优质材料; 并且改变了过去含氧的具有供电子能力的单体会毒化活性中心的传统观念, 因而对配位聚合的理论有更深层次的解释, 从而丰富了聚合理论. 因此对后过渡金属催化剂的研究是合成聚烯烃的热点之一. 随着石油化工的发展, 合成 Ni, Pd, Fe, Co 等后过渡金属催化剂, 进行烯烃聚合和共聚合的研究, 正受到人们的普遍关注. 关于后过渡金属和传统的 Ti 系催化剂复合组成 Ti/M (M 指后过渡金属) 复合催化剂报道较少. 本文采用浸渍反应法制备 TiCl₄/Ni(acac)₂/PPh₃ 复合催化剂, 研究 PPh₃ 对 TiCl₄/Ni(acac)₂ 复合催化剂乙烯聚合的影响并对聚合产物的性质与结构进行测试和表征. 研究用这一复合催化剂的乙烯/1-丁烯共聚合及其共聚合产物的结构和性质.

1 实验部分

1.1 原料

无水氯化镁: 工业级; SiO₂: 955 号, 齐鲁

石化公司烯烃厂提供, 使用前经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h; TiCl₄、SiCl₄、三苯基膦、乙酰丙酮、NiCl₂·6H₂O、NaAc: AR; 正己烷、正庚烷: 使用前经 50 nm 分子筛干燥, 通高纯 N₂ 脱氧处理; 无水乙醇、四氢呋喃: 使用前经 50 nm 分子筛干燥; ZnCl₂-AlEt₃ 溶液: $n(\text{Zn})/n(\text{Al}) = 1/3$; 三异丁基铝: 工业级, 使用前配成 $\varphi = 30\%$ 的庚烷溶液; 乙烯: 聚合级, 使用前经净化脱水脱氧; 高纯 N₂: $w > 99.999\%$, 经 N₂ 纯化器净化.

1.2 催化剂的制备

乙酰丙酮镍 (Ni(acac)₂) 的制备^[7]: 0.25 mol NiCl₂·6H₂O 溶于 250 mL 水中 (A 溶液), 0.5 mol 乙酰丙酮溶于 100 mL 甲醇中 (B 溶液), 将 A 加入 B 中搅拌, 加入 150 mL NaAc (0.5 mol) 的水溶液, 加热, 冷却至室温, 放入冰箱中数小时, 过滤、水洗、真空干燥.

TiCl₄/Ni(acac)₂ 催化剂的制备: 将无水 MgCl₂、Ni(acac)₂ 加热抽真空 30 min, 以 THF-C₂H₅OH 混合溶剂溶解, 加入经 ZnCl₂-AlEt₃ 溶液处理过的 SiO₂ 搅拌反应, 加入一定量的 TiCl₄ 继续反应, 再加入一定量的 AlEt₂Cl 反应, 抽干得催化剂.

* 基金项目: 国家自然科学基金与燕山石化研究院联合资助项目 (29874039); 广东省自然科学基金资助项目 (980319)

收稿日期: 2001-01-05; 作者简介: 张启兴 (1945-), 男, 副教授.

1.3 乙烯聚合反应

淤浆聚合: 将聚合反应瓶加热、抽真空, 在无水份、空气的条件下通入乙烯, 加入庚烷溶剂、一定量催化剂、 $\text{Al}(\text{iBu})_3$, 加热至温度, 维持反应压力 106.7 kPa 和聚合温度恒定, 聚合反应 1.5 h.

气相聚合与共聚合: 将装有 3.0 g 聚乙烯基料的三颈瓶加热、抽真空, 除去微量 H_2O 、微量 O_2 , 在 N_2 气氛下, 加入一定量的 $\text{Al}(\text{iBu})_3$ 、催化剂搅拌 3~5 min, 抽真空除去溶剂至聚乙烯能很好搅拌、分散为止. 通入乙烯或共单体, 在恒压 106.7 kPa、恒聚合温度下, 聚合反应 1.5 h.

1.4 聚乙烯结构性能的表征

1.4.1 聚乙烯相对分子质量的测定^[8] 用十氢萘作溶剂, 在 135 °C 硅油恒温浴中以乌氏粘度计测定试样溶液粘度, 根据下式计算聚乙烯的重均相对分子质量.

$$\eta_{\text{sp}}/c = [\eta] + 0.07[\eta]^2$$

$$[\eta] = 6.67 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$$

1.4.2 ^{13}C NMR 谱图分析 ^{13}C NMR 测试采用 VarianUnity INOVA 500NB NMR, 溶剂为邻二氯苯, φ (聚乙烯) 为 10%, 90°脉冲角, 延时时间 15 s, 采样时间 1 s, 光谱宽度 25 000 Hz, 双精度去偶, 测试温度 95 °C.

1.4.3 聚乙烯密度的测定 聚乙烯的热分析见文献 [9].

2 结果与讨论

用浸渍反应法制备以 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 为主催化剂, $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2\text{-ZnCl}_2$ 为载体, PPh_3 为给电子体的复合催化剂, 并进行乙烯/1-丁烯的聚合与共聚合, 研究了给电子体对催化剂聚合性能的影响, 对聚合产物进行性能测定和结构表征.

2.1 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂乙烯聚合反应及聚合产物的结构性能

制备 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂时加入不同量 PPh_3 , 研究了不同 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni})$ 对乙烯聚合的影响, 结果如表 1. 聚合表观动力学曲线见图 1. 用 DSC 法测定了聚合产物的熔点、结晶度, 并测定了聚合产物的密度、相对分子质量, 实验结果见表 1, DSC 谱图见图 2.

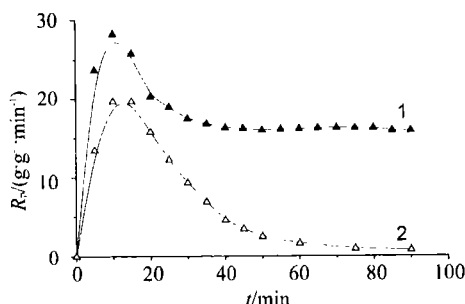


图1 Ti/Ni 催化剂的乙烯气相聚合动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of ethylene gaseous polymerization with Ti/Ni catalysts

聚合条件: $p = 106.7 \text{ kPa}$, $t = 1.5 \text{ h}$, $\theta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti}): 1 \text{ 为 } 0.7; 2 \text{ 为 } 0$

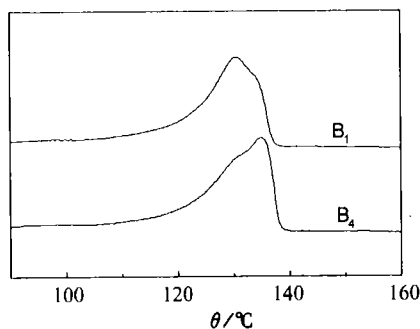


图2 Ti/Ni 催化剂的聚乙烯 DSC 曲线

Fig.2 Normalized DSC curves of polyethylene
 $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti}): \text{B}_1 \text{ 为 } 0.4; \text{B}_4 \text{ 为 } 1.3$

表1 不同 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni})$ 复合催化剂的乙烯气相聚合结果

Tab.1 The effect of $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni})$ on the ethylene gaseous polymerization

$\frac{n(\text{PPh}_3)}{n(\text{Ni})}$	Efficiency ¹⁾ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	$M \times 10^{-4}$	Density ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	θ_{mp} / $^\circ\text{C}$	Crystallinity/%	Branching degree ²⁾
0.0	700	49.3	0.932	134.2	45.4	—
0.4	900	38.5	0.912	130.6	35.7	5.4
0.7	1900	53.6	0.917	131.9	42.5	4.5
1.0	600	60.4	0.920	133.1	43.8	3.7
1.3	550	73.3	0.935	134.7	49.2	3.0

1) 每克 Ti 生成的聚合物质量, g; 2) 每 1 000 个 C 含有的支链数;

聚合条件: $p = 106.7 \text{ kPa}$, $t = 1.5 \text{ h}$, $\theta = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti}) = 20$

表 2 钛系催化剂的乙烯聚合结果

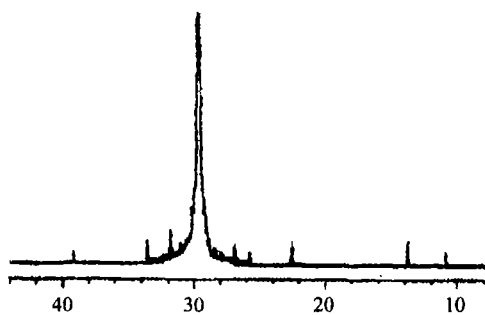
Tab.2 The results of ethylene polymerization with Ti catalysts

No.	Efficiency (g·g ⁻¹)	$M \times 10^{-4}$	Density (g·cm ⁻³)	$\theta_{mp}/^{\circ}\text{C}$	Crystallinity/%
A01	5730	146	0.958	143.1	65.4
A03	6960	115	0.950	143.0	64.2
A05	7630	98	0.943	143.2	58.6

聚合条件: $p = 106.7 \text{ kPa}$, $t = 2 \text{ h}$, $\theta = 70^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti}) = 100$

表 1 数据表明 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂, 与单一钛系催化剂比较 (表 2), 所得聚合物分子质量较小, 熔点、结晶度和密度较低. 当加入一定量 PPh_3 时, 相对分子质量、熔点、结晶度和密度出现最低值. 说明 PPh_3 强烈地影响着活性中心. PPh_3 为给电子化合物, 它可与 Ni 配位, 又能与 Ti 配位. 与 Ni 配位可形成螯合物^[10]. 据文献报道这种螯合物可进行乙烯的齐聚和原位共聚. 适量的 PPh_3 可提高催化活性. 当 PPh_3 用量较大时, 它与 Ti 配位堵塞活性中心空轨道, 使催化活性下降. 图 1 表明, 聚合动力学曲线为平稳型. 图 2 DSC 曲线熔程较宽, 并明显有 2 个熔融峰, 说明聚合产物呈多种结晶形态, 可能与 Ti/Ni 复合催化剂活性中心性质有关. 认为 PPh_3 有助于形成多种活性中心.

对 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 催化剂, 乙烯淤浆聚合产物进行了 ^{13}C NMR 测定, 见图 3. ^{13}C NMR 谱图表明化学位移在 39.2 处出现了叔碳原子吸收峰, 化学位移在 10.3 处出现了支链甲基碳的吸收峰, 不同 $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni})$ 催化剂所得聚合物支化度为 3.0~5.4 支链数/1 000 C 的支化聚乙烯. 测定结果见表 1. 这一实验结果, 说明 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 催化剂有一定的原位共聚功能; 用单一乙烯单体获得了支化聚乙烯.

图 3 Ti/Ni 催化剂的聚乙烯 ^{13}C NMR 谱图Fig.3 ^{13}C NMR of ethylene homopolymer with Ti-Ni catalyst

2.2 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂乙烯/1-丁烯共聚反应

$\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 和 PPh_3 组成的复合催化剂对乙烯均聚合具有齐聚和原位共聚的功能, 可制得支化聚乙烯. 用 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂进行乙烯/1-丁烯共聚反应, 改变 1-丁烯投料摩尔百分比的乙烯/1-丁烯共聚结果见表 3.

结果表明, 随着 1-丁烯摩尔百分比的增加, 催化活性逐渐降低, 聚合动力学曲线为衰减型 (见图 4). 加入 1-丁烯后进行的共聚反应, 催化效率没有提高, 动力学曲线形状没有改变, 与文献报道的加入丁烯共聚, 可使催化活性提高的结果不一致. 可认为这是催化剂的特性所决定. 加入丁烯后催化效率下降的原因主要是因为 1-丁烯反应活性比乙烯反应活性低的缘故. 共聚产物支化度随着 1-丁烯增加而逐渐增加. 这一结果与以前的实验结果相比^[9], $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ 复合催化剂与只用 TiCl_4 的载体催化剂, 在同等条件下 ($x(1\text{-丁烯})$ 为 5%~20%, 反应压力 106.7 kPa) 支化度明显增大, 密度、结晶度、相对分子质量明显降低. 认为 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ 复合催化剂可进行乙烯的齐聚和原位共聚, 在无第二单体条件下, 可制得支化聚乙烯的缘故. 在 1-丁烯存在下, 有利于实现乙烯/1-丁烯的共聚反应. 其次是 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ 复合催化剂易进行 $\beta\text{-H}$ 消除反应, 产生端烯基, 进而发生原位共聚. 由于消除反应, 导致聚合物相对分子质量降低.

不同 1-丁烯投料量制得的乙-丁共聚物的密度、支化度、熔点、结晶度实验结果见表 3. 表 3 数据表明, 聚合时随着 $x(1\text{-丁烯})$ 增加, 共聚物密度、熔点、结晶度下降, 相对分子质量下降, 支化度增加. 当 $x(1\text{-丁烯})$ 为 20% 时产物密度、熔点、结晶度分别为 0.907 g/cm^3 、 121.2°C 、20.1%, 支化度为 40.8 支链数/1 000 C. 不同 $x(1\text{-丁烯})$ 的乙-丁共聚物的 DSC 谱图见图 5,

图 5 中 DSC 曲线明显呈熔融双峰, 表明共聚物中有不同的结晶相. 由于丁烯参与共聚合, 共聚物中乙烯链段和丁烯链段部分结晶产生了两种或多种结晶形态, 或乙烯链段和丁烯链段的嵌段结构产生了不同结晶形态所致. 图 5 中无丁烯时产物的 DSC 曲线为矮胖型, 熔点、结晶度分别为 $131.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 42.5% , 与单一 Ti 系催化剂的尖锐峰和较高的熔点、结晶度明显不同. 说明 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂可获得低熔点, 低结晶度的聚合物.

表 3 不同 1-丁烯投料量的 乙烯/1-丁烯气相共聚合结果

Tab.3 The results of E/B copolymerization of various 1-betene content in feeding

$x(\text{1-Butene})$ %	Efficiency ($\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	$M\times 10^{-4}$	Branching 1 000 C	θ_{mp} $^{\circ}\text{C}$	Crystallinity %	Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
0	1900	23.6	—	131.9	42.47	0.917
5	1400	17.0	8.5	126.3, 134.8	32.45	0.915
10	1350	14.6	32.8	123.5, 134.0	20.83	0.911
15	1300	13.6	35.6	122.1, 132.5	20.53	0.909
20	1150	10.6	40.8	121.0, 132.1	20.10	0.907

聚合条件: $p=106.7\text{ kPa}$, $t=1.5\text{ h}$, $\theta=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti})=20$

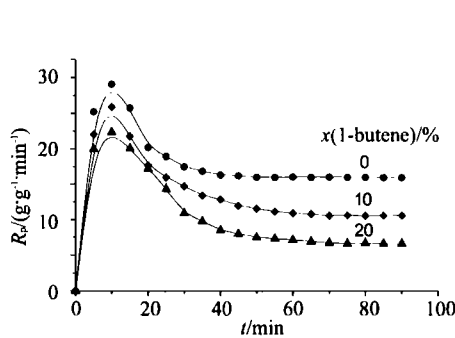


图 4 乙/丁共聚反应动力学曲线

Fig.4 Kinetic curves of E/B copolymerization

聚合条件: $p=106.7\text{ kPa}$, $t=1.5\text{ h}$,
 $\theta=70\text{ }^{\circ}\text{C}$, $n(\text{Al}(\text{iBu})_3)/n(\text{Ti})=20$

2.3 乙烯/1-丁烯共聚物的 ^{13}C NMR

用 ^{13}C NMR 研究了 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂的乙/丁共聚物 ($x(\text{丁烯})$ 为 10%). 其共聚物谱图如图 6. 各共振峰化学位移归属见表 4.

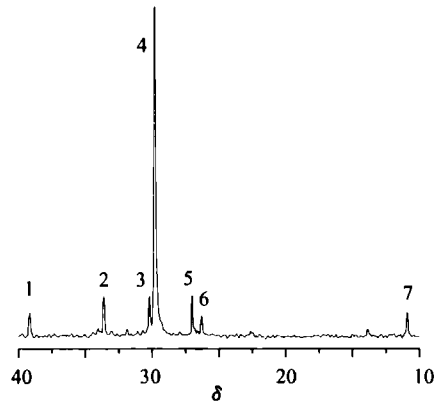


图 6 乙烯/1-丁烯共聚物的 ^{13}C NMR 谱

Fig.6 The ^{13}C NMR spectrum of a E/B copolymer
 $n(\text{1-butene})=10\%$

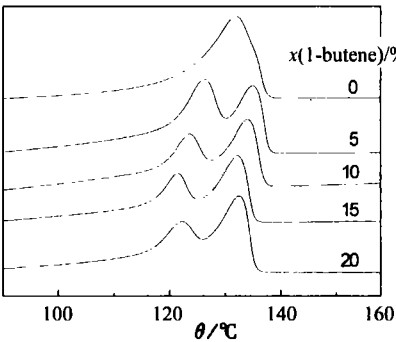


图 5 乙/丁共聚产物的 DSC 曲线

Fig.5 Normalized DSC curves of E/B copolymers

表 4 乙烯/1-丁烯共聚物的 ^{13}C NMR
共振峰的化学位移归属

Tab.4 Chemical shif assignments for ^{13}C NMR
resonances peaks of E/B copolymer

峰号	碳原子归属	化学位移	峰号	碳原子归属	化学位移
1	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$	39.2	5	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$	26.9
2	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$	33.6	6	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \cdot \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array}$	26.2
3	$\begin{array}{c} \text{Et} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$	30.2	7	$\begin{array}{c} \cdot \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$	10.8
4	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \cdot \end{array}$	29.7			

图 6 是典型的乙/丁共聚物谱图, 根据文献 [11] 的方法和 ^{13}C NMR 谱图, 计算了乙烯/1-丁烯共聚物组成、三元分布、平均链段长度、轮数 R 等, 结果列于表 5.

表 5 乙烯/1-丁烯共聚物的三元序列分布、平均序列长度、轮数¹⁾

Tab.5 Triad sequence distribution, average sequence lengths and run number of E/B copolymer

EBB	EEB	BEB	BBB	BBE	EBE	
0.78	0.098	0	0.055	0	0.071	
[E]	[B]	R	n_E	n_B	$R_{\text{无规}}$	ρ
0.878	0.122	7.1	12.36	1.72	21.42	3.02

1) $x(1\text{-丁烯}) = 10\%$

表 5 中 [E]、[B] 分别代表共聚物分子链中聚乙烯、聚 1-丁烯摩尔分数. $[E] = [EEE] + [EEB] + [BEB]$, $[B] = [BBB] + [BBE] + [EBE]$. n_E 、 n_B 分别指共聚物中聚乙烯、聚 1-丁烯单元的平均链长度, $n_E = [E]/R$, $n_B = [B]/R$.

按 Harwood 的定义^[12], 轮数 R 为 100 个结构单元中的链节数, 对乙/丁共聚物指 EB 链节数, $R = ([EBE] + [EBB])/2 \times 100$. R 无规为按 Bernoulli 模型 E、B 呈完全无规时的轮数: $R_{\text{无规}} = [E][B] \times 200$. 持续比 ρ 表示共聚物链段分布的持续性: $\rho = R_{\text{无规}}/R$, $\rho = 1$, 符合 Bernoulli 模型.

我们测得 $\rho = 3.02$, 表明复合催化剂制备的乙烯/1-丁烯共聚物具有显著的嵌段性. 从共聚物组成分析中聚丁烯链段含量占 12.2%, 超过了投料时的丁烯含量 ($x = 10\%$), 表明该催化剂有利于丁烯的共聚合.

3 结 论

(1) $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ 复合催化剂, 对乙烯聚合具有一定的齐聚和原位共聚功能. 比单一组成的 TiCl_4 催化剂在相同聚合条件下获得的共聚产物具有熔点、结晶度较低, 密度较小, 支化度较大, 相对分子质量较小的特性;

(2) $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$ 复合催化剂, 乙烯/1-丁烯共聚合时, 随 1-丁烯投料量增加, 催化活性下降, 支化度线性增加. $x(1\text{-丁烯})$ 为 20% 时, 催化活性达 $1\,150\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$, 共聚物支化度达 40.8 支链数/1 000 C. 适量的 PPh_3 可提高催化效率;

(3) 共聚物 ^{13}C NMR 组成分析表明, 共聚物中聚丁烯链节含量为 12.2%, 高于聚合投料量 ($x = 10\%$), 分子链具有聚丁烯链节的嵌段结构, 该催化剂具有良好的共聚性能.

参考文献:

- [1] KILLIAN C M, TEMPEL D J, JOHNSON L K, et al. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11664 – 11665.
- [2] JOHNSON L K, KILLIAN C M, BROOKHART M S. New Pd(II) – and Ni(II) – based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefin[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(23): 6414 – 6415.
- [3] BRITORES G J P, GIBSON V C. Novel olefin polymerization catalysts based iron on cobalt[J]. Chem Commun, 1998, 7: 849 – 850.
- [4] SMALL B L, BROOKHART M S, BENNETT A M A. Highly active iron and cobalt catalysts for polymerization of ethylene[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120 (16): 4049 – 4059.
- [5] SMALL B L, BROOKHART M S. Iron-based catalysts with exceptionally high activities and selectivities for oligomerization of ethylene to linear α -olefin[J]. J Am Chem Soc, 1996, 120 (28): 7143 – 7144.
- [6] JOHNSON L K, MECKING S, BROOKHART M S. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium (II) catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118: 267 – 268.
- [7] ROBERT G, CHARLES M. Comparative heat stabilities of some metal acetylacetonate chelates[J]. J Phys Chem, 1958, 62(3): 440 – 444.
- [8] FRANCIS P S, COOKE R C, ELLIOTT J H. Fractionation of polyethylene[J]. J Polym Sci, 1958, 31: 453 – 466.
- [9] 张启兴, 王海华, 伍青, 等. 乙烯/1-丁烯气相共聚反应及共聚产物的结构及性能研究[J]. 合成树脂及塑料, 1997, 14(4): 10 – 13.
- [10] 刘秀丽, 李达刚. Ni – P 系乙烯齐聚催化活性物的探讨[J]. 石油化工, 1998, 27(10): 731 – 735.
- [11] HSIEH E T, RANDLL J C. Ethylene-1-butene copolymers I. Comonomer sequence distribution[J]. Macromolecules, 1982, 15(2): 353 – 360.
- [12] HARWOOD H J, RITCHIE W M. The characterization of sequence distribution in copolymers[J]. J Polym Sci Part B (Polymer Lett), 1964, 2: 601 – 607.

(下转第 61 页)

1998, 33:5731.

interphase[J]. Polym Compos, 1987, 8(5):308.

[13] CHUA P S, Dynamic mechanical analysis studies of the

Studies on the Interfacial Properties of Epoxy Matrix and Organic Short Fiber with Enlarged Ends

CAI Chang-geng, YANG Hai-yan, XU Jia-rui

(Materials Science Institute, Zhangshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The interfacial properties of the epoxy matrix and organic short fiber with enlarged ends were investigated in this report. The adhesion strength was measured by means of single fiber pull-out test and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed that the incorporation of the enlarged-end organic short fibers can improve the interfacial adhesion between the matrix and the fiber, and the enlarged end is helpful to transfer the interfacial shear stress.

Keywords: enlarged-end organic short fiber; epoxy matrix; composite; interfacial adhesion

(上接第 56 页)

Studies on $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ Supported Catalysts for Ethylene Polymerization and Copolymerization

ZHANG Oi-xing, XIAO Yi-zhi, YANG Hai-bin, WANG Hai-hua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The complex catalyst $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ was prepared and the effects of electron donor triphenyl phosphine (PPh_3) on the gas-phase polymerization of ethylene was investigated. The polymeric products were characterized by means of DSC, ^{13}C NMR and so on. The results showed that polyethylene products with a certain branching degree were obtained by using the catalyst system featured by their low melting point, low crystallinity and low density, indicating the catalyst has oligomerization and *in situ* copolymerization in some extent. When $n(\text{PPh}_3)/n(\text{Ni}) = 0.7$, the catalytic efficiency reached the maximum of $1\,900\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ and the molecular weight, melting point and crystallinity of the product were 53.6×10^4 , $131.9\text{ }^\circ\text{C}$ and 42.5% respectively. The catalyst system was applied to the copolymerization of ethylene with 1-butene and found that the branching degree of the copolymer products increased with increasing the feed ratio of 1-butene whereas the catalytic efficiency, the molecular weight, the melting point, the crystallinity and the density decreased. All the products have two melting peaks in its DSC curves and have higher branching degree. The peak temperature of the low temperature peak, crystallinity and density of the copolymer products are obviously lower than that of the homopolymer, and are $123.5\text{ }^\circ\text{C}$, 20.8% and $0.911\text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ respectively for the product prepared with $x = 10\%$ 1-butene feed ratio. Its branching degree reaches 32.8 branching number/1000C. The composition, triad sequence distribution, run number and average sequence length were characterized according to the ^{13}C NMR data. It was found that the copolymer molecular chains exist block chain structure.

Keywords: catalyst; Ni (acac)₂ ; TiCl₄; triphenyl phosphine; copolymerization