

有机/无机复合载体负载复合催化剂用于乙烯聚合时 有机载体的作用^{*}

历 伟 吴 晶 蒋斌波 王靖岱^{**} 阳永荣

(化学工程联合国家重点实验室 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,将苯乙烯-丙烯酸(P(S-co-AA))共聚物包覆在以硅胶/MgCl₂ 为载体的 TiCl₃ 催化剂(M-I 催化剂)上,负载(n-BuCp)₂ZrCl₂ 后制得 TiCl₃/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 复合催化剂,研究聚合物载体 P(S-co-AA)在复合催化剂乙烯聚合中的作用. 前期实验结果表明有机载体 P(S-co-AA)共聚物对助催化剂 MMAO 具有明显的阻隔作用. 改变乙烯/1-己烯共聚合反应时间,通过扫描电镜(SEM)、红外光谱(FIR)、示差扫描量热仪(DSC)和高温凝胶色谱仪(GPC)研究发现产物的形态、支化度、结晶度、熔融温度和分子量在聚合开始后 40 min 时均有明显的变化,表明,在聚合反应初期,催化剂外部的负载于有机载体 P(S-co-AA)上的 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 催化剂主要参与反应,当聚合反应进行 40 min 后位于催化剂内部的 M-I 催化剂逐渐参与反应,当聚合反应进行至 2 h 时,M-I 催化剂大量地参与反应.

关键词 复合催化剂,有机/无机复合载体,乙烯聚合,载体破碎

传统的负载型乙烯聚合催化剂的载体主要有 SiO₂、Al₂O₃、MgCl₂ 等. 其中 δ-MgCl₂ 和 δ-TiCl₃ 具有相似的晶格结构和离子半径,有利于 TiCl₃ 在 MgCl₂ 上的均匀分布,因此 MgCl₂ 无机载体被广泛地应用于高活性负载型 Ziegler-Natta 催化剂的制备^[1-3]. 无机载体 SiO₂ 由于其具有较大的比表面积和孔隙率而主要用于负载茂金属催化剂^[4,5]. 此外,有机载体催化剂中无机杂质的含量很低,且可以通过改变官能团来调控催化剂的活性和聚合物的性能^[6]. Roscoe 等^[7] 将 (C₅HMe₄)₂HfMe₂ 负载于氨基官能化的交联苯乙烯-丙烯酸共聚膜上,聚合过程中催化剂活性缓慢释放,聚合产物具有良好的形态.

将有机载体与无机载体复合是制备高活性催化剂载体的另一有效途径. Guo 等^[8] 合成了以硅胶为核、聚(4-乙烯基吡啶)为壳的核壳结构的有机/无机复合载体茂金属催化剂,发现其可在相对较低的甲基铝氧烷用量下聚合乙烯,且活性远高于硅胶负载的茂金属催化剂. Zhang 等^[9] 制备了以硅胶为核、聚苯乙烯为壳的核壳结构的双亚胺 Ni(II) 催化剂,显示了较高的乙烯聚合活性. 然而,这些催化剂均采用有机/无机复合载体负载单一催化剂,通过有机物(如聚苯乙烯)减弱硅胶表面酸性对催化剂活性中心的影响,其主要目的是提

高催化剂的活性. 而以有机/无机复合载体制备双金属复合催化剂,并研究有机载体在聚合过程中的作用鲜见报道.

本文采用溶胶-凝胶法的载体制备方法^[10],制备了 TiCl₃/(n-BuCp)₂ZrCl₂ 复合催化剂. 利用聚合物膜将两个传统的催化剂(茂金属和 Ziegler-Natta 催化剂)隔开,即先将 Ziegler-Natta 催化剂负载于无机载体上作为内核,随后将苯乙烯-丙烯酸共聚物均匀沉积在上述无机载体催化剂表面上,最后将铝氧烷预络合的茂金属溶液负载于聚合物膜上. 前期的研究表明苯乙烯-丙烯酸共聚物对助催化剂 MMAO 具有明显的阻隔作用. 采用 MMAO 做为乙烯聚合过程中的助催化剂,由于 MMAO 可以同时激活 TiCl₃ 和 (n-BuCp)₂ZrCl₂ 的活性中心,因此,实验通过考察不同聚合时间下聚乙烯的形态、分子量及其分布、结晶性质,研究外层苯乙烯-丙烯酸共聚物载体在聚合过程中的破碎行为,确定 TiCl₃ 催化剂主体参与反应的时间.

1 实验部分

1.1 原料和催化剂的制备

所有空气敏感物质的操作均采用标准真空双排线无水无氧操作方法. (n-BuCp)₂ZrCl₂ 催化剂

^{*} 2010-01-06 收稿,2010-03-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 20776124)、国家高技术研究发展计划(项目号 2007AA030208)和中央高校基本科研业务费专项资金 2009QNA4028 资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:wangjd@zju.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.09491

购自百灵威化学公司(J&K Chemical),直接使用;M-1 催化剂(硅胶/ MgCl_2 载体 TiCl_3 催化剂),由中国石化天津分公司提供;三乙基铝(TEA),纯度 > 97%,购自 Aldrich,直接使用;改性的甲基铝氧烷(MMAO),7 wt% 的正庚烷溶液,购自 Aldrich,直接使用;1-己烯纯度 > 98%,购自 Aldrich,使用前先回流后经 $4\text{\AA}$ 分子筛浸泡 3 天;正庚烷、异戊烷和四氢呋喃(THF),纯度 > 99%,购自宜兴市第二化学试剂厂,使用前先经 $4\text{\AA}$ 分子筛浸泡 3 天,再经溶剂精制装置(Innovative Technology: PS-400-5-SD)脱水脱氧;硅胶(SiO_2 , X02485),购自美国 Grace Davison 公司,使用前经马弗炉活化, 200°C 下物理活化 4 h, 600°C 下物理活化 4 h;苯乙烯-丙烯酸共聚物(PSA),其中苯乙烯/丙烯酸摩尔比为 40:60,重均分子量 $M_w = 11300$,分子量分布 $MWD = 1.31$,玻璃态温度 $T_g = 120^\circ\text{C}$,由中科院长春应化所提供,使用前在 90°C 的氮气环境中干燥 24 h 脱水;乙烯,聚合级,由扬子石油化工有限公司提供;氮气和氢气:购自杭州今工气体有限公司,使用前经 $4\text{\AA}$ 分子筛、铜分子筛脱水脱氧。

催化剂的制备见文献 [10]。

1.2 乙烯聚合实验

常压聚合实验在带有磁力搅拌子的 250 mL Schlenk 瓶中进行。瓶子加热抽真空净化后用氮气置换 3 次,真空冷却,再用乙烯置换 3 次。聚合时加入 100 mL 庚烷,达到设定温度后,加入一定量的助催化剂 MMAO 搅拌 30 min,随后加入催化剂开始聚合反应。反应 30 min 结束后,加入 10 wt% 盐酸乙醇溶液 10 mL,终止反应,所得产物在真空烘箱下, 323.15 K 烘干至恒重。高压淤浆聚合在 1 L 瑞士 Buchi AG 实验室压力反应釜中进行。聚合反应开始前,反应系统在 368 K 下真空抽排 6 h 后用氮气置换 3 次,再用乙烯置换 3 次。聚合反应开始时,依次加入 350 mL 庚烷溶剂、助催化剂 MMAO,共聚单体 1-己烯,搅拌 30 min 后,加入催化剂。催化剂在手套箱中称重,经过加料枪由高压氮气和 30 mL 正庚烷溶液携带进入反应器。开启搅拌通入乙烯气,待压力达到设定值后切换至流量计控制,记录乙烯消耗速率。聚合一段时间后,注入 20 mL 10 wt% 的盐酸乙醇溶液终止聚合反应,所得聚合物经大量无水乙醇洗涤, 323.15 K 下真空干燥至恒重。

1.3 催化剂和产物的测试和表征

$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 复合催化

剂的分析见文献 [10],其 Ti 含量为 0.61 wt%; Zr 含量为 0.23 wt%; $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})-\text{SiO}_2$ 催化剂中 Zr 含量为 0.29 wt%。聚乙烯的微观形态在荷兰 FEI 公司 SIRION 型场发射扫描电镜(SEM)上表征;聚乙烯的熔点及结晶度在示差扫描量热仪(PE DSC-7)上测定,聚合物样品先升温至 433 K 去除热历史,然后以 10 K/min 的速率冷却至 323 K ,继而以 10 K/min 的速率升温至 433 K 并记录升温曲线;聚乙烯的分子量及其分布用凝胶渗透色谱仪(PL-GPC-220)表征,1,2,4-三氯苯作为溶剂,以较窄分子量分布的聚苯乙烯作为标样, 433 K 下测定。聚乙烯的支化度采用 FTIR 自带的 OMNIC 软件采集和分析得到,检测时仪器操作参数为光谱扫描范围 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,背景扫描次数每秒 32 次,样品扫描次数每秒 32 次。支化度的计算过程见文献 [11]。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂聚合条件的优化

为考察复合催化剂 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 中苯乙烯-丙烯酸共聚物在聚合过程中的破碎行为,实验拟确定 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂适宜的反应条件,即 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂活性最高时所对应的反应条件。实验考察了常压聚合时,聚合温度和助催化剂用量对 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂活性的影响。结果表明,在所考察的温度范围($325 \sim 355\text{ K}$)内,随着温度升高,活性先增加后减小,当温度为 335 K 时,聚合活性最高($7.5 \times 10^5\text{ g}\cdot\text{PE}/(\text{mol}\cdot\text{Zr}\cdot\text{h})$)。进一步,选定聚合温度为 335 K ,考察 Al/Zr 摩尔比对活性的影响。结果表明当 Al/Zr 摩尔比为 450 时,聚合活性最大($1.2 \times 10^6\text{ g}\cdot\text{PE}/(\text{mol}\cdot\text{Zr}\cdot\text{h})$)。

2.2 共聚单体含量对复合催化剂活性的影响

图 1 中给出了共聚单体 1-己烯浓度对催化剂 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 和 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})-\text{SiO}_2$ 活性的影响。其中,采用复合催化剂 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 时,其活性随 1-己烯浓度的增加而增大。这是由于一方面,共聚单体浓度的增加,降低了包裹在活性中心周围生成的聚乙烯的结晶度,有利于增加聚合过程中单体乙烯扩散至活性中心的扩散速度,增加了催化剂的活性^[12];另一方面,在 MMAO 为助催化剂时,M-1 催化剂也可以催化

乙烯聚合(在温度 335 K、Al/Ti 摩尔比为 220、压力为 0.8 MPa 时,其活性为 5.69×10^6 g PE/(mol·Ti·h)),同时,为避免常压聚合过程中共聚单体的挥发,实验采用了高压淤浆聚合,然而压力增加的同时,增大了 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 复合催化剂中 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 和 M-1 催化剂的聚合活性,共聚单体对 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 和 M-1 催化剂活性的影响均能体现出来,不利于区分 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂活性对 1-己烯浓度的依赖性.为此,实验采用 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})-\text{SiO}_2$ 催化剂考察了 1-己烯浓度对 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 活性的影响,如图 1 所示.图中可以看出,乙烯均聚的活性最低,随着己烯含量的增加,活性先增加后降低,当己烯量为 8 mL (浓度 0.198 mol/L) 时,聚合活性最高,该结果与文献报道一致^[11].这是由于共聚单体浓度的增加,促进了聚合过程中的共聚单体效应.进一步,增加共聚单体的浓度,活性下降,主要由于共聚单体的插入降低了链增长的速度^[13].

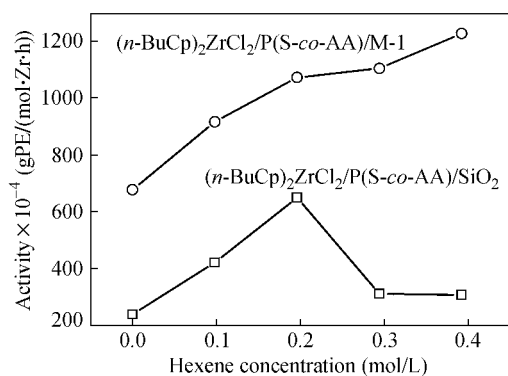


Fig. 1 Dependence of $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})-\text{SiO}_2$ and $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ catalyst activity on the dosage of copolymer 1-hexene

Polymerization condition: Cat 0.18 g, $T = 335$ K, $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 450$, 40 min, $n\text{-heptane} = 400$ mL, 0.85 MPa

2.3 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 复合催化剂聚合过程中 $\text{P}(\text{S-co-AA})$ 载体的破碎行为

2.3.1 不同聚合时间下复合催化剂的聚合产物形态分析

通过上述苯乙烯-丙烯酸共聚物载体对 MMAO 阻隔作用的研究,我们认为,当采用 MMAO 为助催化剂时,苯乙烯-丙烯酸共聚物载体的破碎行为决定着 M-1 催化剂主体参与反应的时间.因此,实验考察了不同聚合时间下复合催化剂 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P}(\text{S-co-AA})/\text{M-1}$ 乙烯/1-己烯共聚产物的性质,其结果如表 1 所示.

Table 1 Polymer properties versus polymerization time

Run	Polymerization time (min)	$M_w \times 10^{-6}$	MWD	X_c (%)	T_m (K)	Branch degree / (1000C) ⁻¹
1	10	1.41	5.1	38.57	403	15.3
2	20	1.40	5.3	38.23	403	17.2
3	40	1.36	5.3	40.99	404	19.6
4	60	1.36	5.8	41.67	404	27.0
5	80	1.31	6.3	43.07	404	34.3
6	120	1.15	6.3	42.59	393	33.1

Polymerization conditions: $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 450$, $T = 335$ K, $P = 0.85$ MPa, $c(1\text{-hexene}) = 0.198$ mol/L, $W_{\text{cat}} = (0.134 \pm 0.01)$ g

不同聚合时间下催化剂/聚合物颗粒形态的表征可以有效地反映出聚合物颗粒生长的过程.催化剂载体颗粒的破碎是聚合物颗粒增长的先决条件,也使得其聚合物形态自发的复制载体结构成为可能.聚合过程中,当在介孔或微孔中生长的聚乙烯链段产生的液力(hydraulic forces)足够大时,载体才能实现破碎. Fink 小组^[12]综述了茂金属负载在多孔硅胶上的丙烯聚合过程中载体破碎的过程,指出了载体破碎过程和聚合动力学曲线存在着对应关系.

图 2 给出了不同聚合时间下催化剂/聚合物颗粒的电镜扫描图.图 2(a)、(b)中可以看出,聚合开始阶段,载体表面形成了一层聚合物膜,催化剂/聚合物颗粒体系具有明显的独立的球状特征,其颗粒与颗粒之间不存在交联的聚合物链段,且其颗粒的球状特征与催化剂相似,体现了载体复制的聚合物颗粒生长特征.这表明,在乙烯聚合的初始阶段,催化剂表面形成了一层聚合物膜.生成的聚合物膜增加了单体和助催化剂向载体表面催化活性点扩散的阻力,从而使得活性逐渐下降.由图 3 中的动力学曲线可知,聚合开始 10 min 中时,其催化剂的活性达到最低点,表明聚合过程中产生的液力不足以诱发催化剂载体的破碎.随着聚合时间的延长,聚合物颗粒从聚合物载体外表面向内层的苯乙烯-丙烯酸共聚膜孔道由外而内逐渐增长,诱使载体缓慢破碎,形成更多的活性中心,使得催化剂活性逐渐增加.图 2(c)、(d)、(e)表明,随着聚合时间的延续,催化剂活性逐渐增大,由于聚合物增长产生的液力足以撑破苯乙烯-丙烯酸共聚膜载体,使得类球形的催化剂/聚合物体系逐渐被生长出来的聚乙烯撑破,“破壳而出”的聚乙烯形成聚乙烯串(string)逐渐增多,使得催化剂/聚合物体系的球状结构越来越模糊.当聚合进行 80 min 后,完整的类球状结构在扫描范围内

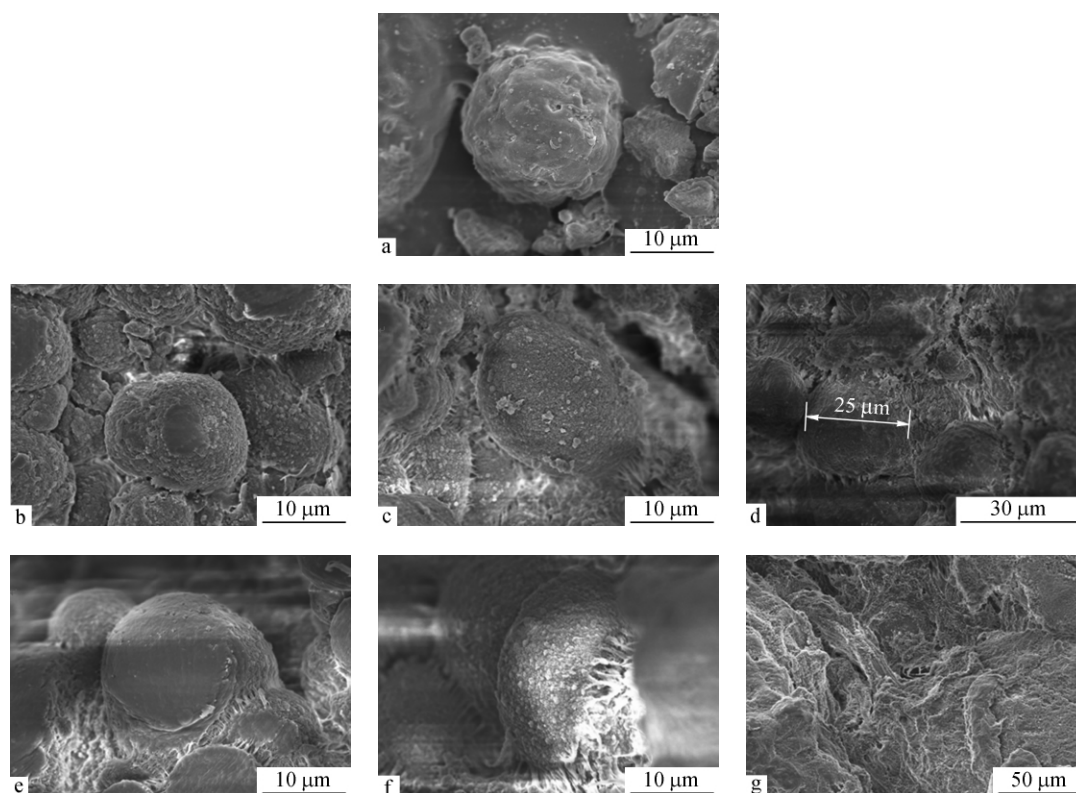


Fig. 2 Morphology of the polyethylene obtained at different polymerization time

a) $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 / \text{P}(\text{S-co-AA}) / \text{M-1}$; b) 10 min; c) 20 min; d) 40 min; e) 60 min; f) 80 min; g) 120 min

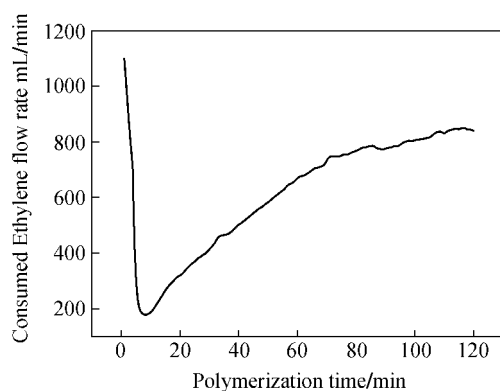


Fig. 3 Polymerization kinetics of $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 / \text{P}(\text{S-co-AA}) / \text{M-1}$

Polymerization conditions: $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2 / \text{P}(\text{S-co-AA}) / \text{M-1}$
 0.18 g, $n(\text{Al}) / n(\text{Zr}) = 450$, 120 min, $(n\text{-heptane}) = 350$ mL,
 0.85 MPa, $C(1\text{-hexene}) = 0.198$ mol/L

很难找到,图 2(f) 显示,仅半球形的颗粒结构可以在扫描图中发现,此时催化剂的活性接近最大值,形成了较多的聚乙烯串.随着聚合时间的进一步增加,当聚合时间达到 120 min 时,催化剂的类球状结构已经消失(图 2g),形成了“均相”的聚乙烯结构.此时催化剂载体完全破碎,活性中心分布于整个聚乙烯颗粒中,催化剂的动力学曲线进

入了活性稳定阶段.在本催化剂体系中,催化剂破碎过程和动力学曲线的匹配与文献 [2] 一致.

2.3.2 不同聚合时间下复合催化剂的聚合产物的 DSC 分析 表 1 给出了不同聚合时间下反应产物的支化度,结果表明,随着聚合时间的延长,聚乙烯的支化度逐渐增加,当聚合反应超过 40 min 时,聚乙烯的支化度大幅度增加,聚合反应超过 80 min 后,聚乙烯支化度趋于稳定.在文中所考察的复合催化剂中, M-1 催化剂和 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂的共聚能力不同,支化度在聚合 40 min 后大幅度增加,表明 M-1 催化剂可能开始参与乙烯/己烯共聚反应,进一步增加了聚乙烯的支化度.在乙烯共聚物中,其熔融温度与聚乙烯短链支化度息息相关,较小的短链支化度使得晶格排列规整,熔融温度增加 [3]. 不同聚合时间下反应生成的聚乙烯的 DSC 曲线如图 4 所示,产物的结晶度和熔融温度见表 1. 由表 1 可知,随着聚合时间的延长,聚乙烯的结晶度先降低后增加.熔融温度在 393.15 K 至 398.15 K 之间的熔融峰在开始聚合的前 40 min 时并不明显,而当聚合时间大于 60 min 后,该熔融峰逐渐出现(图 4b). 结合聚乙烯支化度的表征结果,以上现象表明 (1)

当聚合时间超过 40 min 后,聚乙烯支化度大幅度增加,DSC 曲线在较低温度处(在 393 K 至 398 K 之间)逐渐出现了新的熔融峰.因此,熔融温度在 393 K 至 398 K 之间的峰为 M-1 催化剂己烯共聚下产物的 DSC 特征峰,随着聚合时间的增加该特征峰逐渐增大,表明 M-1 催化剂不断参与反应,生成聚乙烯的含量逐渐增大,当聚合进行至 2 h 时,M-1 催化剂生产出了大量的乙烯/己烯共聚物,DSC 曲线上出现双熔融峰;(2)初始聚合的前 20 min,产物的 DSC 曲线在 393 K 至 398 K 之间不存在新的熔融峰,聚乙烯支化度的增加幅度较小,表明复合催化剂内部的 M-1 催化剂并未参与反应;(3)聚合时间超过 40 min 中,新的熔融峰逐渐显现,M-1 催化剂开始参与反应,但是由于在 40 min 时,尚处于过渡状态,不能确定 M-1 催化剂是否在聚合开始后的 40 min 时参与反应;(4)聚合物的熔融温度随聚合时间的增加先增加、后降低、最后趋于稳定.通常,共聚物的熔融温度和结晶度随着聚合时间的增加而增大,这主要由于 Fink 扩散效应的影响,即随着包裹在活性点周围的聚乙烯不断增多,相比于单体乙烯,共聚单体己烯的传质要相对缓慢,因此,产物的结晶度和熔融温度逐渐升高^[2].当聚合时间超过 40 min 后,M-1 催化剂逐渐参与反应,进一步增加了聚乙烯的支化度,从而降低了产物的熔融温度.随着反应的进行,M-1 催化剂的反应逐渐趋于稳定,使得单独在 M-1 催化剂上生长的聚乙烯的支化度趋于稳定,最终使得复合催化剂生产出的聚乙烯熔融温度趋于稳定;(5)当聚合时间大于 60 min,DSC 曲线中的 404 K 对应的熔融峰位置不变,表明此类活性点周围的各组分传质已达平衡且活性中心已充分激活.因此,404 K 的熔融峰应为茂金属催化剂聚合得到的聚乙烯的 DSC 特征峰.

进一步,比较了不同聚合时间下聚乙烯熔体以 10 K/min 结晶的 DSC 扫描图,如图 5 所示.图中可以发现,在聚合开始前 20 min 中时,DSC 曲线仍然平滑,表明其晶格分布均一,当聚合时间超过 40 min 后,其低温结晶峰逐渐出现,这是由于聚乙烯链段的非均匀性导致了晶格分布的非均匀性.综上所述,当聚合进行至 40 min 时,内层 M-1 催化剂刚刚开始反应,但是其活性并不高,即 M-1 催化剂的活性中心处于被激活的初始阶段.

2.3.3 不同聚合时间下复合催化剂的聚合产物的 GPC 分析 不同聚合时间下产物的分子量

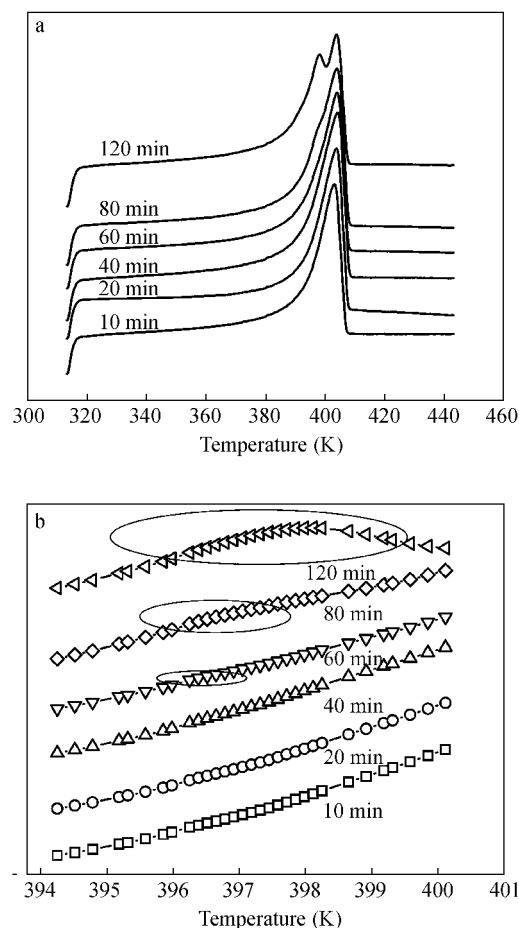


Fig. 4 DSC curves of polymer obtained at different polymerization times

a) The second heating run of DSC measurement; b) The local magnification of a

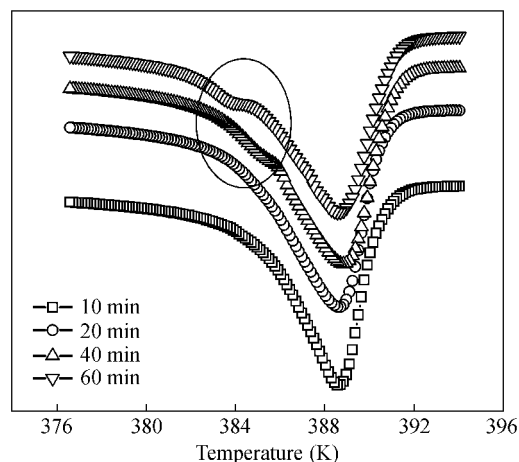


Fig. 5 Crystallized curves of polymer obtained at different polymerization times

及其分布的结果如表 1 所示.由表可见,产物具有很高的分子量($>10^6$),这是由于聚合过程中, $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 负载于苯乙烯-丙烯酸共聚物本

体上,在聚合物本体的受限空间内,降低了 β -H 转移速率,增加了产物的分子量^[4]. 另外,产物在各个聚合时间段均具有较宽的分子量分布. 这主要由于负载茂金属催化剂时所用时间较短,茂金属催化剂在苯乙烯-丙烯酸共聚物载体中的扩散不充分,使得活性点分布不均匀,催化剂与 P(S-co-AA) 载体的相互作用不均一,产生了电子环境和空间环境的非均一性,从而形成了不均一的活性中心^[5]. 进一步,随着聚合时间的延长,复合催化剂的产物分子量逐渐减小. 这是因为复合催化剂中的 M-1 催化剂逐渐参与反应,生成相对低分子量的聚合物(在 MMAO 为助催化剂、Al/Zr 摩尔比为 450 时, M-1 催化剂所得聚乙烯分子量为 1.08×10^6),致使最终产物的分子量相对下降,分子量分布拓宽的速率增加. 由表 1 同时可见,在聚合的前 40 min 时,产物分子量分布增加缓慢,当聚合时间超过 40 min 后,产物的分子量分布确实增加较快. 而 SEM 和 DSC 的结果再次表明,在 40 min 时, M-1 催化剂已经参与了反应. 由此可见,复合催化剂外层的苯乙烯-丙烯酸共聚物载体在聚合反应发生 40 min 时完全破碎,内层的 M-1 催化剂充分暴露出来,大量地参与了聚合反应.

3 结论

采用溶胶-凝胶的方法合成了无机/有机复合

载体,其中位于内层的无机载体用于负载 TiCl_3 催化剂,外层的苯乙烯-丙烯酸共聚物 P(S-co-AA) 用于负载 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$. 包覆有 P(S-co-AA) 的 M-1 催化剂乙烯聚合的动力学曲线表明,该催化剂在初始聚合反应阶段活性为零,外层的有机载体 P(S-co-AA) 对助催化剂 MMAO 具有明显的阻隔作用. 分析复合催化剂 $((n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P(S-co-AA)}/\text{M-1})$ 乙烯/1-己烯不同聚合时间下产物的 SEM、DSC、GPC、支化度结果可知,由于 P(S-co-AA) 对助催化剂 MMAO 的阻隔作用,聚合初期,负载于外层的 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂先参与乙烯/1-己烯共聚合反应,当聚合进行 40 min 后,复合催化剂外层的苯乙烯-丙烯酸共聚物载体逐渐破碎,使得助催化剂 MMAO 接触内层的 M-1 催化剂,使其不断参与聚合反应,进一步增大了产物的支化度,当聚合进行至 2 h 后, M-1 催化剂大量地参与了聚合反应.

$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{P(S-co-AA)}/\text{M-1}$ 复合催化剂适于采用双釜串联反应工艺,其中第一反应器内由附着在外层的 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 生产高分子量聚乙烯,第二反应器由负载于内层的 TiCl_3 生产低分子量聚乙烯. 对聚合过程中 P(S-co-AA) 的破碎行为的研究,有利于调控第一、二反应器内产物的性质.

REFERENCES

- 1 Diedrich B. Appl Polym Symp, 1975, 26: 1 ~ 11
- 2 Barbé P C, Cecchin G, Noristi L. Adv Polym Sci, 1986, 81: 1 ~ 81
- 3 Liu Dan (刘丹), Zhu Fangming (祝方明), Lin Shangan (林尚安). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (12): 1129 ~ 1134
- 4 Chien J C W, He D W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1991, 29(11): 1585 ~ 1593
- 5 Collins S, Kelly W M, Holden D A. Macromolecules, 1992, 25(6): 1780 ~ 1785
- 6 Mteza S B, Hsu C C, Bacon D W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34(9): 1693 ~ 1702
- 7 Roscoe S B, Fréchet J M J, Walzer J F, Dias A J. Science, 1998, 280(5361): 270 ~ 273
- 8 Guo Y, Zhang X, Dong W. J Mol Catal A: Chem, 2005, 237(1-2): 45 ~ 49
- 9 Zhang D, Jin G X. Appl Catal A, 2004, 262(1): 13 ~ 18
- 10 Li Wei (厉伟), Wu Jing (吴晶), Du Lijun (杜丽君), Jiang Binbo (蒋斌波), Wang Jingdai (王靖岱), Yang Yongrong (阳永荣), Wu Wenqing (吴文清). J Chem Ind Eng (化工学报), 2010, 61(5): 1127 ~ 1136
- 11 Chen Jiexun (陈杰勋), Wang Jingdai (王靖岱), Yang Yongrong (阳永荣). J Chem Ind Eng (化工学报), 2009, 60(9): 2365 ~ 2371
- 12 Fink G, Steinmetz B, Zechlin J, Przybyla C, Tesche B. Chem Rev, 2000, 100(4): 1377 ~ 1390
- 13 Ye Z B, Alsayourib H, Zhu S P, Lin Y S. Polymer, 2003, 44(4): 969 ~ 980
- 14 Pires G P, Gil M P, Rohman J A, Stedile F C, Casagrande O L, Santos J H Z, Sano T. J Appl Polym Sci, 2006, 99(5): 2002 ~ 2009
- 15 Hong S C, Ban H T, Kishi N, Jin J Z, Uozumi T, Soga K. Macromol Chem Phys, 1998, 199(7): 1393 ~ 1397

EFFECT OF ORGANIC PART OF ORGANIC/INORGANIC HYBRID SUPPORT IMMOBILIZED HYBRID CATALYST ON ETHYLENE POLYMERIZATION

LI Wei, WU Jing, JIANG Binbo, WANG Jingdai, YANG Yongrong

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Organic/inorganic support made by poly(styrene-co-acrylic acid) P(S-co-AA) and SiO₂ was prepared for immobilizing (n-BuCp)₂ZrCl₂/M-1 hybrid catalyst. P(S-co-AA) was first coated on industrialized M-1 catalyst (SiO₂/MgCl₂-TiCl₃). The hybrid catalyst was achieved after immobilizing (n-BuCp)₂ZrCl₂ on the P(S-co-AA) layer. The barrier property of P(S-co-AA) layer to cocatalyst MMAO was observed by ethylene polymerization. The appearance of the lag phase in the kinetic curve during the first stage polymerization implied that the exterior catalyst ((n-BuCp)₂ZrCl₂) could be activated prior to the interior catalyst (M-1). In addition, the morphology, short chain branch degree, molecular weight, molecular weight distribution and crystalline property of polymers obtained at different polymerization times were investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), gel permeation chromatography (GPC), and differential scanning calorimetry (DSC), respectively. The results showed that the polymer properties had little variance in the initial polymerization stage. However, two melting peaks gradually generated when the polymerization was conducted for 40 min. Moreover, the molecular weight, molecular weight distribution and short chain branch degree showed obvious changes after 40 min of polymerization time. All of those obvious changes of the polymer properties indicated that M-1 catalyst was gradually activated by MMAO after the polymerization were conducted for 40 min. The activated M-1 catalyst led to a decrease in the molecular weight.

Keywords Hybrid catalyst, Organic/inorganic support, Ethylene polymerization, Support fragment