

核壳结构 Ziegler-Natta 复合催化剂的制备及其乙烯聚合*

范丽娜 杜丽君 黄海波 张乐天 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,将聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)(PSA)膜材料和氯化镁的复合物包覆在以硅胶为载体的 TiCl_3 催化剂上,负载 TiCl_4 后制得 Ziegler-Natta 复合催化剂.采用红外光谱、激光粒度仪和扫描电镜对催化剂进行了表征,结果表明该复合催化剂呈核壳结构.同时,考察了复合催化剂中膜的厚度和反应中的氢气含量对催化剂的聚合活性和聚乙烯性能的影响,实验发现,膜厚约为 $3\ \mu\text{m}$ 的核壳结构复合催化剂活性良好,其具有带诱导期的平稳型动力学曲线;膜厚 $1.5\ \mu\text{m}$ 的复合催化剂的活性接近于实验所用的以硅胶为载体的 TiCl_3 催化剂,且其具有相似的衰减型动力学曲线.研究同时表明,不同的膜厚能够调节复合催化剂的氢调性能及所得聚乙烯的分子量分布.

关键词 复合催化剂,核壳结构,乙烯聚合,聚合动力学,分子量宽峰分布

聚乙烯(PE)的相对分子质量分布(MWD)对熔体的流变性能和产品的力学性能具有显著的影响,宽/双峰聚乙烯因其能平衡材料的加工性能(低分子量部分)和使用性能(高分子量部分)而倍受学术界和工业界的关注^[1].复合催化剂法具有设备投资低、工艺操作简单等优点^[2],其在合成宽/双峰聚乙烯中具有重要的意义.

现有的研究主要集中在通过调节催化剂结构得到能制备宽/双峰聚乙烯的催化剂,采用的催化剂体系主要有,混合催化剂^[3~6]、双金属载体催化剂^[7~10]和双载体催化剂^[11~13].但由于其多以无机物为载体,在聚合产物中可能会残留过多的灰分,影响聚合物的加工性能和产品的质量.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^[14],将其与无机载体复合可以得到性能优越的催化剂.如郭玉等^[15]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/无机复合载体茂锆催化剂,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锆催化剂;Zhang等^[16]制备了以硅胶为核、聚苯乙烯为壳的核壳结构的双亚胺 $\text{Ni}(\text{II})$ 催化剂,显示了较高的乙烯聚合活性,且聚合物粒子形态较好.但是,这些催化剂均以核壳结构的粒子作为载体负载单一的催化剂,而以核壳结构为载体制备复

合催化剂,并以壳层聚合物膜作为小分子扩散速率调节器的研究尚鲜见公开报道.

本文拟采用溶胶-凝胶法,将聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)和氯化镁复合物包覆在以硅胶为载体的 TiCl_3 催化剂(SLC-S 催化剂)上,然后负载 TiCl_4 制得核壳结构的复合催化剂.并期望通过改变催化剂中有机物膜的厚度,调控催化剂的动力学曲线和所得聚乙烯的分子量分布.同时,由于 SLC-S 催化剂与以有机膜为载体的 TiCl_4 催化剂的氢调敏感性存在差异^[17,18],实验还考察氢气含量对催化剂的聚合活性及其聚乙烯性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料

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.四氯化钛(TiCl_4),分析纯,购自上海美兴化学试剂有限公司,直接使用;三乙基铝(TEA),纯度 $>97\%$,购自 Aldrich,直接使用;无水氯化镁,分析纯,由中国石化天津分公司提供;正庚烷、异戊烷和四氢呋喃,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),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;

* 2009-08-17 收稿,2009-09-30 修稿;国家自然科学基金重大项目(基金号 20776124、20736011)和国家高技术研究发展计划(基金号 2007AA030208)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wangjd@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09293

聚(苯乙烯-*co*-丙烯酸)(PSA)膜材料,由中科院长春应化所提供,使用前在 90℃ 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 Å 分子筛、铜分子筛脱水脱氧;SLC-S 催化剂(硅胶载体 TiCl_3 催化剂),由上海立得公司提供。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 硅胶/PSA 核壳载体的制备 取经脱水处理的膜材料 5 g,环境温度下加入 100 mL 四氢呋喃,搅拌至完全溶解,制得浓度为 0.05 g/mL 的 PSA 膜材料溶液,密封氮气保护下储存供使用。取硅胶 4 g 置于催化剂配制瓶中,加入一定量 PSA 膜材料溶液,在 0℃ 下充分搅拌,混合均匀。取 160 mL 异戊烷加入另一玻璃瓶中,温度维持在 35℃。聚合物-溶剂-非溶剂存在三相平衡,采用相转化法^[19]使异戊烷以蒸汽形式转入催化剂配制中,随着反应的进行,PSA 从四氢呋喃溶液中析出,沉降在硅胶载体表面,异戊烷蒸汽蒸发的速率在 1 mL/min。异戊烷蒸发完后,过滤载体沉淀,用 100 mL 异戊烷洗涤 3 次,60℃ 真空条件下干燥至自由流动,得到 SiO_2 /PSA 核壳载体^[20]。

1.2.2 复合催化剂的制备 取已处理过的除水的膜材料 5 g,氯化镁 1 g,在环境温度下分别加入 50 mL 四氢呋喃,搅拌至完全溶解,再将两溶液混合,搅拌 1 h,即得浓度为 0.05 g/mL 的 PSA/ MgCl_2 膜材料溶液,密封氮气保护下储存供使用。

取 SLC-S 催化剂 4 g 置于催化剂配制瓶中,加入一定量 PSA/ MgCl_2 膜材料溶液,在 0℃ 下充分搅拌,混合均匀。取 160 mL 异戊烷加入另一玻璃瓶中,温度维持在 35℃。聚合物-溶剂-非溶剂存在三相平衡,采用相转化法^[19]使异戊烷以蒸汽形式转入催化剂配制中,随着反应的进行,PSA/ MgCl_2 从四氢呋喃溶液中析出,沉降在 SLC-S 催化剂表面,异戊烷蒸汽蒸发的速率在 1 mL/min。异戊烷蒸发完后,过滤催化剂沉淀,用 100 mL 异戊烷洗涤 3 次,60℃ 真空条件下干燥至自由流动,得到覆膜催化剂^[20]。根据膜材料溶液中 PSA 的质量与 SLC-S 催化剂质量的比值,将制得的覆膜催化剂分别记为 MC-5 (PSA/SLC-S = 5 wt%),MC-20 (PSA/SLC-S = 20 wt%)。

在上述得到的覆膜催化剂中,加入 50 mL 正庚烷和 0.3 g TiCl_4 ,60℃ 下搅拌 30 min,用 100 mL 正庚烷洗涤 3 次,60℃ 真空条件下干燥至自由流

动,得到复合催化剂。根据膜材料溶液中 PSA 的质量与 SLC-S 催化剂质量的比值,将制得的复合催化剂分别记为 HC-5 (PSA/SLC-S = 5 wt%),HC-20 (PSA/SLC-S = 20 wt%)。

1.3 乙烯聚合评价

将 1 L 不锈钢高压聚合釜用乙烯充分置换,升温至 88℃,称取一定量的催化剂,按 $\text{Al/Ti} = 120$ (摩尔比)加入助催化剂 TEA,搅拌 30 min,再加入催化剂。通入一定量的氢气,再连续通入乙烯 3.5 h 进行聚合反应,反应时总压力控制在 9×10^5 Pa。反应完毕,放空反应釜得到聚乙烯产品。

1.4 分析与表征

Ti 含量在 UNICO UV-2102PC 型紫外可见分光光度计上测定,采用过氧化氢比色法;催化剂的平均粒径及粒径分布在英国马尔文仪器公司 MASTERSIZER 2000 型激光粒度仪上进行测定;硅胶及覆膜样品的红外光谱在美国热电尼高力仪器公司 NICOTCT 型傅里叶红外光谱仪上进行测量,制样时采用 KBr 压片;催化剂的微观形态在荷兰 FEI 公司 SIRION 型场发射扫描电镜 (SEM) 上表征,催化剂粒子经高真空喷涂金膜;聚乙烯产品的分子量 (M_w) 及分子量分布 (MWD) 在美国 Waters 公司的 Alliance GPC2000 型凝胶渗透色谱 (GPC) 仪上测定,测试温度 150℃、聚苯乙烯作为标样、三氯苯为溶剂、流量为 1.0 mL/min;聚乙烯的熔体流动指数 (MFI) 在意大利 Ceast 公司 6932 型熔融指数仪上测定,温度为 190℃。

2 结果与讨论

2.1 核壳结构微球的表征

2.1.1 红外谱图表征 SiO_2 、PSA 及 SiO_2 /PSA 核壳载体的红外谱图如图 1 所示。为了清晰地分辨出红外光谱的吸收峰位置,所用样品均未负载催化剂。文献报道,3448 cm^{-1} 处是膜材料及硅胶中—OH 的弯曲振动吸收峰,2850 和 2920 cm^{-1} 处是膜材料中—CH₂ 的伸缩振动吸收峰,1448 和 1492 cm^{-1} 处是苯环上的 C=C 伸缩振动峰,700 和 757 cm^{-1} 处是苯环褶皱振动峰,1105 和 472 cm^{-1} 处分别是硅胶中 Si—O—Si 的伸缩振动和弯曲振动峰^[21,22],这些特征峰在 SiO_2 /PSA 复合载体中均有体现。红外结果表明核壳载体中含有膜材料,同时说明了溶胶-凝胶法制备复合催化剂具有可行性。

2.1.2 粒径及粒径分布的表征 SLC-S 催化

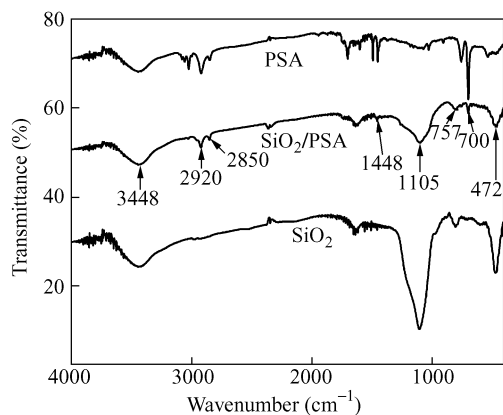


Fig. 1 FTIR spectra of SiO_2 , PSA and SiO_2/PSA core-shell support

剂、HC-5 催化剂和 HC-20 催化剂的粒径及粒径分布如图 2 所示。结果表明,随着 PSA 含量的增加,复合催化剂的粒径逐渐增加,SLC-S 催化剂的平均粒径为 $24.2 \mu\text{m}$,HC-5 催化剂和 HC-20 催化剂的粒径分别为 27.2 和 $30.1 \mu\text{m}$ 。由此可知,当膜材料与核层催化剂的质量比为 5% 时,HC-5 复合催化剂的壳层厚度为 $1.5 \mu\text{m}$,而当膜材料与核层催化剂的质量比为 20% 时,HC-20 复合催化剂的壳层厚度约为 $3 \mu\text{m}$ 。同时,复合催化剂粒径分布的分散指数同 SLC-S 催化剂接近,均在 2 左右,说明聚合物可以均匀包覆 SLC-S 催化剂粒子。但是图 2 中 HC-20 复合催化剂粒径除在 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 间有分布峰外,在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 间还有另一分布峰,说明在复合催化剂制备过程中也形成了一定量的碎粒或没有包覆上的 PSA 微粒。制备核壳型材料的关键是壳层的形成过程^[19]。在该复合催化剂的制备过程中,PSA 先充分溶胀于四氢呋喃溶剂中,并与 SLC-S 催化剂均匀混合,异戊烷蒸汽进入该

体系后降低了 PSA 在四氢呋喃中的溶解性能,使其逐渐析出,并均匀沉降在核层催化剂上。同时,通过调节 PSA 相转化过程中的温度和蒸发速率可以保证制得的核壳微球有较好的分散性。催化剂的粒径分布结果表明,制得的颗粒为分散性较好的核壳结构的复合催化剂微球,且其壳层的厚度可以通过改变加入的膜材料与核层催化剂的质量比进行调节。

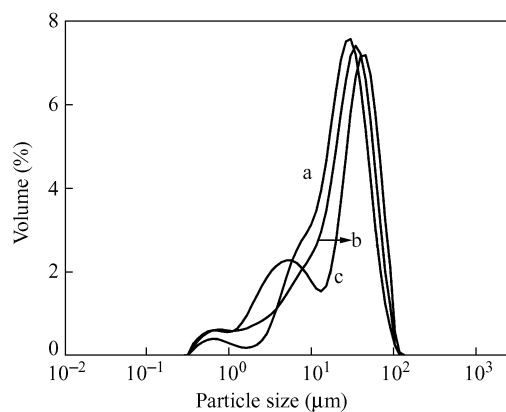


Fig. 2 Particle size distributions of different catalysts
a) SLC-S catalyst; b) HC-5 catalyst; c) HC-20 catalyst

2.1.3 扫描电镜的表征 图 3 为不同催化剂的扫描电镜图。图中,SLC-S 催化剂(图 a)表面比较粗糙,而覆膜以后的 MC-20 催化剂(图 b)表面出现很多褶皱,且壳层表面非常致密,负载 TiCl_4 后得到的 HC-20 催化剂(图 c)表面又变得非常粗糙。同时在图(b)和图(c)中,催化剂表面有一些碎粒和没有包覆上的 PSA 颗粒,该现象与粒径分布的结论一致。由图可知,表面物质不同,各催化剂粒子会呈现出不同的微观形貌,同时说明覆膜以后,SLC-S 催化剂的表面确实有一层 PSA 膜^[19]。

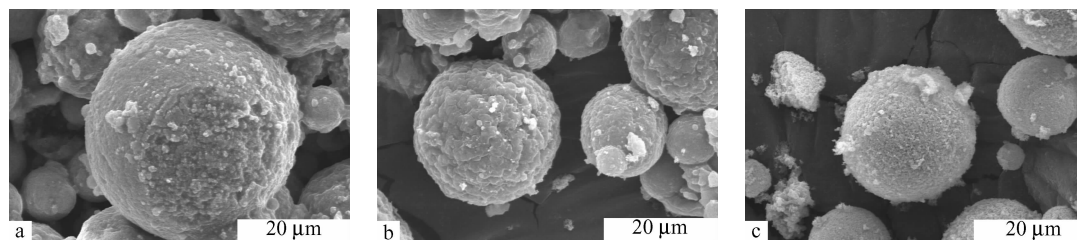


Fig. 3 SEM images of different catalysts
a) SLC-S catalyst; b) MC-20 catalyst; c) HC-20 catalyst

2.2 乙烯高压气相聚合评价

2.2.1 复合催化剂的膜厚对聚合反应及聚乙烯性能的影响 不同氢气含量条件下,不同膜厚

催化剂的聚合反应结果如表 1 所示。由表可知,在相同聚合条件下,HC-5 催化剂和 SLC-S 催化剂的聚合活性相差不大,但 HC-20 催化剂的活性远远

Table 1 Gas phase ethylene polymerization results of different catalysts

Catalyst	Ti (wt%)	P_{H_2} $\times 10^{-5}$ (Pa)	Catalyst activity $\times 10^{-5}$ ($g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1}$)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-5}$	MWD	MFI ^a ($g \cdot (10min)^{-1}$)	Bulk density ($g \cdot cm^{-3}$)
SLC-S	1.75	2	8.15	2.7	1.6	6.0	85	0.33
HC-5	1.94	0	4.87	5.4	4.5	8.3	—	0.23
HC-5	1.94	1	7.84	3.3	2.1	6.5	6.5	0.32
HC-5	1.94	2	6.79	1.4	1.2	8.1	76	0.35
HC-5	1.94	4	0.97	1.0	0.8	8.1	240	0.26
HC-20	2.07	0	9.33	5.9	6.8	11.5	—	0.22
HC-20	2.07	1	10.92	4.7	4.2	8.9	2.8	0.16
HC-20	2.07	2	20.71	3.4	2.8	8.3	9	0.25
HC-20	2.07	4	1.79	2.1	1.7	8.3	23	0.16

Polymerization conditions: $P = 9 \times 10^5$ Pa, $T = 88^\circ C$, $Al/Ti = 120$;

^aMFI of polyethylene from ethylene polymerization without hydrogen was too small to be determined.

高于 SLC-S 催化剂. 这可能是因为 HC-20 催化剂壳层较厚, 对膜外反应物的阻隔作用较强, 反应物需要一定的时间才能接触到活性中心, 使得催化剂粒子内部的活性中心随聚合反应的进行逐渐充分暴露, 活性增大. 而 HC-5 催化剂由于壳层较薄, 对膜外反应物几乎无阻隔作用, 导致催化剂表面快速聚合, 聚合产物局部覆盖在活性表面, 从而堵塞了颗粒内部单体输送通道, 致使聚合活性较低^[23].

实验考察了 3 种催化剂在氢气含量为 2×10^5 Pa 时的聚合动力学曲线, 见图 4. SLC-S 催化剂和 HC-5 催化剂具有相似的衰减型动力学曲线, 这可能是由于 HC-5 催化剂的覆膜量较低, 膜的厚度较小, 难以有效阻隔膜外的反应物, 如乙烯、TEA 和氢气, 使得核层和壳层的催化剂在几乎相同的反应物浓度下进行聚合反应, 导致 SLC-S 催化剂和 HC-5 催化剂的动力学曲线差异不显著. HC-20 催化剂则具有平稳型动力学曲线, 在聚合反应初期存在一个诱导期, 反应 40 min 后活性达到最大值, 随后稍有下降, 在 80 min 时聚合活性趋于稳定. 这可能是由于随着膜厚的增加, 其对膜外反应物的阻隔作用增强, 反应物在膜中扩散较慢, 需要一定的时间才能接触到核层催化剂的活性中心, 在动力学中表现为反应速率逐渐上升. 随着反应的进行, 生成的聚合物逐渐包覆整颗催化剂的活性中心, 进一步阻碍了反应物与活性中心的接触, 动力学曲线稍有下降. 同时, 由图 4 可以看出, HC-20 催化剂聚合反应后期的动力学曲线震荡比较剧烈, 可能是由于反应物的扩散速率不恒定, 导致聚合速率波动较大. 与 Przybyla 等^[24] 研究硅胶负载的茂金属催化剂进行共聚反应时, 形成的共聚物对反应物的扩散阻隔类似, 在 HC-20 复合催

化剂的聚合反应中, 膜起到了减缓外部分子的扩散速率, 阻碍反应物与催化剂的活性中心接触的作用, 并使催化剂活性增加, 动力学曲线较平稳.

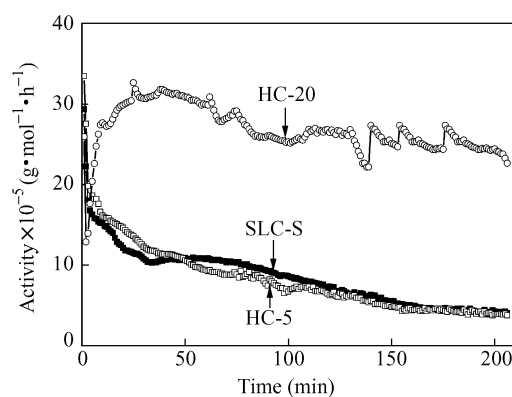


Fig. 4 Kinetic curves of ethylene polymerization

Polymerization conditions: $P = 9 \times 10^5$ Pa,

$P_{H_2} = 2 \times 10^5$ Pa, $T = 88^\circ C$, $Al/Ti = 120$

在相同的聚合反应条件下, HC-20 催化剂的 M_n 和 M_w 均高于 HC-5 催化剂. 这是由于负载于壳层有机膜上的催化剂氢调性能较差, 且其产物以高分子量聚乙烯为主, 当膜厚增加后, 壳层催化剂的量随之增加, 使得产物中高分子量聚乙烯的含量升高, 从而使 M_n 和 M_w 增加. 实验还发现, HC-20 催化剂的 MFI 值小于 HC-5 催化剂, 且氢气浓度的变化对 HC-5 催化剂的 MFI 值有更显著的影响, 这说明了有机膜上的催化剂氢调性能较差, 主要生成高分子量聚乙烯. 另外, 在氢气含量为 2×10^5 Pa 的聚合条件下, 催化剂覆膜之后, 所得聚乙烯产物的 MWD 变宽, 未覆膜催化剂生成的聚乙烯 MWD 为 6, 覆膜之后的复合催化剂生成的聚乙烯分子量分布达到了 8 以上. 这可能是由于, (1) 复合催化剂中加入了有机物膜, 同时也增

加了钛含量,导致负载过程中金属配合物与载体表面作用的化学键强度存在差别,从而形成了不同的催化活性中心^[25]; (2) 膜厚的增加影响了反应物的扩散速率及其与活性中心的接触^[24]; (3) 硅胶和有机膜两种载体提供的表面化学环境有别,使活性中心受到不同影响^[25],三者综合作用使聚合物分布变宽. 同时,膜厚的 HC-20 催化剂在没有氢调下所得产物的 MWD 明显大于膜较薄的 HC-5 催化剂所得产物,但氢调后两者的 MWD 趋于接近. 这是由于在没有氢调的条件下,膜厚的增加影响了反应物的扩散速率及其与活性中心的接触使得产物的 MWD 逐渐变宽;而在氢调的条件下,氢气的链转移作用对复合催化剂聚合反应的影响较膜厚的影响更大,使得膜厚的影响几乎可以忽略,所以氢调后两者的 MWD 趋于接近.

表 1 同时表明,在相同聚合条件下,HC-20 催化剂的堆密度明显低于 HC-5 催化剂. 说明有机膜对聚乙烯产品堆密度的影响较大. 覆膜厚度较低时,HC-5 复合催化剂的活性与核层催化剂相差不大,使其堆密度相近. 而 HC-20 复合催化剂在聚合反应中,与另外两种催化剂相比活性较高,导致催化剂粒子可能会因剧烈反应而破碎,使得组成聚合物颗粒的二级粒子堆积不紧密,造成堆密度的下降.

2.2.2 氢气含量对聚合反应及聚乙烯性能的影响 氢气含量对复合催化剂聚合反应及聚乙烯性能的影响如表 1 所示. 由表可知,HC-5 和 HC-

20 催化剂的聚合活性随氢气含量的增加均呈现出先增加后减小的趋势,表明了一定的氢气可以增大该复合催化剂的聚合活性^[17],并且氢气含量对不同催化剂具有不同的影响. 对于 HC-5 催化剂,当氢气含量达到 1×10^5 Pa 时活性达到最大值,而对于 HC-20 催化剂,当氢气含量达到 2×10^5 Pa 时活性达到最大值.

从表 1 中还可以看出,HC-5 和 HC-20 催化剂生成的聚乙烯的 Mn 和 Mw 均随氢气含量的增加而减小,MFI 随氢气含量的增加而增大,这是由于随着氢气含量的增加,链转移速率增加;而聚乙烯的 MWD 变化不大,这可能是由于氢气含量对催化剂链增长反应活性中心的种类影响较小^[26]. 对于 HC-5 和 HC-20 催化剂制备的聚合物,氢气含量的变化对其堆密度也有一定的影响,说明氢气含量在影响催化剂活性的同时,也会影响聚合物内部次级结构的尺寸及结构的紧凑性,从而导致不同氢气含量条件下聚合物堆密度的差异.

3 结论

采用基于相转化法的溶胶-凝胶法可以制备核壳结构的复合催化剂微球. 结果表明其分散性较好,且膜表面致密,膜厚在微米级. 将复合催化剂用于乙烯高压气相聚合反应的实验发现,催化剂的膜厚起到了调节聚合反应动力学曲线的类型、催化剂的氢调性能及所得聚乙烯的分子量分布的作用.

REFERENCES

- 1 Cho H S, Choi Y H, Lee W Y. Catal Today, 2000, 63(4): 523 ~ 530
- 2 Wang Haiping(王海平), Lin Weiguo(林伟国), Rong Junfeng(荣峻峰), Zhang Shufen(张淑芬), Yang Jinzong(杨锦宗). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2005, 22(3): 71 ~ 74
- 3 Hong S C, Miha S, Lilge D, Delux L, Rief U. Polym Eng Sci, 2007, 47(2): 131 ~ 139
- 4 Sun Min(孙敏), Chen Wei(陈伟), Jing Zhenhua(景振华). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2000, 17(3): 9 ~ 11
- 5 Lopez-Linares F, Barrios A D, Ortega H, Matos J O, Joskowicz P, Agrifoglio G. J Mol Catal A: Chem, 2000, 159(2): 269 ~ 272
- 6 Kaminsky W. Macromol Rapid Commun, 1988, 9(7): 457 ~ 462
- 7 Kim J D, Soares J B P, Rempel G L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(3): 331 ~ 339
- 8 McDaniel M P. Ind Eng Chem Res, 1988, 27(9): 1550 ~ 1564
- 9 Sun Aiwu(孙爱武), Han Shimin(韩世敏), Hu Youliang(胡友良). Petrochemical Technology(石油化工), 2000, 29(9): 664 ~ 667
- 10 Li Sanxi(李三喜). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学), 2001, 18(5): 412 ~ 415
- 11 Chung J S, Cho H S, Ko Y G, Lee W Y. J Mol Catal A: Chem, 1999, 144(1): 61 ~ 69
- 12 Cheng Wei(程薇), Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Jing Zhenhua(景振华). Petrochemical Technology(石油化工), 2005, 34(9): 844 ~ 849
- 13 Park H W, Chung J S, Baek S H, Song I K. J Mol Catal A: Chem, 2006, 255(1-2): 69 ~ 73
- 14 Mteza S B, Hsu C C, Bacon D W. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1996, 34(9): 1693 ~ 1702

- 15 Guo Yu(郭玉), Zhang Xuequan(张学全), Dong Weimin(董为民). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (6): 800 ~ 803
- 16 Zhang D, Jin G X. *Appl Catal A*, 2004, 262(1): 13 ~ 18
- 17 Sun L, Hsu C C, Bacon D W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32(11): 2127 ~ 2134
- 18 Sun L, Hsu C C, Bacon D W. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1994, 32(11): 2135 ~ 2145
- 19 Wang Y J, Xiong Y, Chen F, Luo G S. *J Appl Polym Sci*, 2006, 99(6): 3365 ~ 3369
- 20 Wu Wenqing(吴文清), Yang Yongrong(阳永荣), Qi Dongsheng(齐东升), Han Guodong(韩国栋), Wang Jingdai(王靖岱), Wang Yi(王屹), Kou Chengjie(寇承杰), Zhang Xianfeng(张显峰), Li Bang(李邦), Cao Jianqiu(曹建秋). Chinese patent, C08F10/02, 101274968. 2008-10-01
- 21 Yao T J, Lin Q, Zhang K, Zhao D F, Lv H, Zhang J H, Yang B. *J Colloid Interf Sci*, 2007, 315(2): 434 ~ 438
- 22 Wu Tianbin(吴天斌), Ke Yangchuan(柯杨船), Wang Yuehong(王月红), Dong Peng(董鹏). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2005, (2): 289 ~ 292
- 23 Yang Yongrong(阳永荣), Ye Zhibin(叶志斌), Ren Xiaohong(任晓红). *Petrochemical Technology*(石油化工), 2002, 31(1): 21 ~ 23
- 24 Przybyla C, Tesche B, Fink G. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20(6): 328 ~ 332
- 25 Zou Fenglou(邹丰楼), Li Yang(李杨), Zou Xiaotian(邹晓天), Li Songtao(李松涛), Song Yuchun(宋玉春), Zhou Xiuzhong(周秀中), Xu Shansheng(徐善生). *China Synthetic Resin and Plastics*(合成树脂及塑料), 2000, 17(2): 28 ~ 31
- 26 Shaffer W K, Ray W H. *J Appl Polym Sci*, 1997, 65(6): 1053 ~ 1080

ETHYLENE POLYMERIZATION WITH CORE-SHELL ZIEGLER-NATTA HYBRID CATALYSTS

FAN Lina, DU Lijun, HUANG Haibo, ZHANG Letian, JIANG Binbo,
WANG Jingdai, YANG Yongrong

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

Abstract Poly(styrene-co-acrylic acid) (PSA)/MgCl₂ complex was coated on TiCl₃ catalyst (SLC-S catalyst) supported on SiO₂ using sol-gel method, and the Ziegler-Natta hybrid catalysts were prepared. The resulting catalysts were characterized by a series of techniques, namely Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), laser scattering particle analyzer and scanning electronic microscopy (SEM). It was found that the hybrid catalysts had a core-shell structure and the thicknesses of membrane of HC-5 (PSA/SLC-S = 5 wt%) catalyst and HC-20 (PSA/SLC-S = 20 wt%) catalyst were 1.5 and 3 μm, respectively. Three different kinds of catalysts were used for gas phase ethylene polymerization. The effects of thickness of the membrane in hybrid catalysts on the activity and the profile of the polymerization kinetic curves of the catalysts were investigated. The results indicated that the HC-20 catalyst had a good ethylene polymerization activity and its kinetic curve was stable with an inductive period, while HC-5 catalyst demonstrated a fast decay during polymerization and its activity and kinetic curve both resembled the traditional TiCl₃ catalyst. Besides, the properties of the polyethylene made by hybrid catalysts under different hydrogen contents were obtained. It is obvious that the thickness of membranes could affect the hydrogen response of the hybrid catalysts and the molecular weight distribution of the resultant polyethylene.

Keywords Hybrid catalyst, Core-shell structure, Ethylene polymerization, Polymerization kinetics, Broad molecular weight distribution