

双组分茂金属催化剂催化乙烯聚合的研究*

袁幼菱^{1**} 王立² 封麟先² 沈健¹

(¹ 南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 南京 210093)

(² 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 选择能形成支链的不对称桥联茂金属化合物 $\text{Me}_2\text{C}[(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ 和非桥联的不同结构的茂金属化合物二氯二(烯基取代环戊二烯)锆如 $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$, $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$, 以 MAO 为助催化剂, 分别组成三组双组分茂金属催化剂的催化体系, 催化乙烯聚合. 结果表明, 两类催化剂组成的双组分茂金属催化体系催化乙烯聚合能得到支化的宽分子量分布的聚乙烯; 聚合温度和改变两种茂金属催化剂的摩尔比对催化活性和分子量有很大影响. 因此可以利用改变双组分茂金属催化剂的摩尔比例和聚合温度来调控聚合物的分子量和分子量分布. 改变两种茂金属催化剂的摩尔比和聚合温度也能使聚合物的结晶度发生改变.

关键词 双组分茂金属催化剂, 乙烯聚合, 支化宽分子量分布

聚乙烯材料性能的改善和提高一直是具有很重要意义的研究课题. 随着茂金属催化剂的出现, 以及茂金属催化剂结构和性能关系的揭示, 形成了一些聚乙烯材料设计的新的思路, 导致了一系列具有新颖性能的聚乙烯材料的出现. 用茂金属催化体系生产的聚乙烯具有很多优点, 但由于其分子量分布较窄, 往往给加工带来了困难. 茂金属催化剂较清晰的结构和性能的内在联系, 使得对特殊性能聚烯烃材料的设计成为可能, 一般通过在主链上引入支链和适当加宽分子量分布即合成双峰分布的树脂的方法, 对改善加工性能有一定作用.

Heiland 和 Kaminsky^[1] 把均相催化剂 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2$ 组合起来, 可以得到双峰分子量分布的聚乙烯. Han 等^[2] 尝试通过组合均相催化剂以及改变聚合温度和加氢来控制聚乙烯的分子量分布. 从 Cp_2ZrCl_2 、 Cp_2TiCl_2 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 中挑选两种以等摩尔加入, 可以得到双峰和宽分子量分布的聚乙烯. 在他们的聚合条件下, 催化剂 Cp_2ZrCl_2 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 得到同样大小分子量的聚乙烯, 所以用这两种催化剂组成的双组分催化剂并没有得到宽分子量分布的聚乙烯. Lee 等^[3] 把两种均相的硅桥联的催化剂组合起来, 其中一种是单核的, 另一种是双核的, 得到

了双峰的分子量分布. 通过改变催化剂的相对比例, 可以调整重均分子量及分子量分布. Wang^[4] 和 D'agnillo 等^[5] 也对双组分茂金属催化剂催化体系进行了研究.

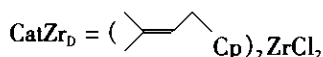
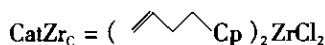
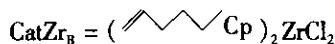
把组合的多种催化剂负载到载体上的专利和论文也已有报道^[6,7]. Welborn^[8] 制得了一种负载型催化剂, 由一种茂金属催化剂和一种传统的 Ziegler-Natta 催化剂组成, 得到了宽分子量分布的聚合物. Soares 等^[9] 把 Cp_2HfCl_2 和 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Cl}_2$ 负载到硅胶上制得的负载型催化剂研究了利用乙烯的压力变化来控制聚乙烯的分子量分布. 在低压时只得到单峰的分子量分布的高聚物; 而在高一些的压力时, 得到双峰分子量分布的聚乙烯.

本文选择能形成支链的不对称桥联茂金属催化剂和非桥联的不同结构的茂金属催化剂分别组成三组双组分茂金属化合物作为主催化剂, 以 MAO 为助催化剂, 催化乙烯聚合, 希望得到含有支链的双峰的宽分子量分布的聚乙烯. 通过改变两种茂金属催化剂的摩尔比例及聚合温度, 考察了乙烯聚合的催化活性和所得聚乙烯的粘均分子量. 用 GPC 对聚乙烯的分子量分布进行了测定. 用 DSC 对聚乙烯的熔点和结晶度进行了测定.

1 实验部分

1.1 试剂

对空气和水敏感的物质均在惰性气体气氛下进行操作.采用真空-氮气/氩气双排线和 Schlenk 仪器,高纯氮通过除水除氧装置,所有溶剂在使用以前均经无水无氧处理.甲基铝氧烷(MAO),Schering Co,直接使用.聚合级乙烯通过除水和除氧及 0.4 nm 分子筛后使用. CatZr_A 催化剂为 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$, 根据文献[10]制备.催化剂 CatZr_B 、 CatZr_C 和 CatZr_D 分别为:



1.2 乙烯聚合

聚合反应在装有乙烯入口,电磁搅拌及真空体系的 100 mL 反应瓶中进行.真空烘烤 15 min,充氮气冷却,反复 3 次,然后抽空充乙烯气.先加 50 mL 甲苯,开启磁力搅拌,让乙烯在甲苯中溶解至饱和,加入定量的 MAO 溶液后,同时加入各自溶于甲苯溶液的两种催化剂.30 min 后加入酸化的乙醇终止聚合.产物经过滤醇洗后真空烘干,称量.

1.3 聚合产物的表征

1.3.1 聚合物的粘均分子量 聚乙烯试样的粘均分子量 (M_η) 用粘度法测定,温度为 $(408 \pm 0.1)\text{K}$,十氢萘作溶剂,加入 0.05% ~ 0.1% *N*-苯基 β 萘胺抗氧化剂.聚乙烯 M_η 由方程: $[\eta] = (2(\eta_{sp} - \ln \eta_r))^{0.5}/c^{[11]}$ 和 $[\eta] = KM^\alpha$ ($K = 6.77 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.67$)^[12] 计算得到,其中 c 是聚合物的浓度 ($\text{g}/10^2 \text{ mL}$).

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC) 聚乙烯样品高温 136℃ GPC 的测定由 Waters150C GPC 仪器测定,以邻二氯苯为溶剂,窄分布聚苯乙烯作标样.

1.3.3 DSC 法测熔点 聚乙烯样品用 Perkin Elmer DSC-7 差示扫描量热仪进行熔点测定.从 303 K 至 423 K 范围内,以 283 K/min 的升温速率扫描,到 423 K 后保温 5 min,快速冷却至 303 K,再以 283 K/min 的升温速率扫描,测得聚乙烯的熔点和熔融焓.结晶度根据完全结晶的聚乙烯的熔融焓为 293.00 J/g 计算得到.

1.3.4 核磁共振谱法 聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱由

Bruker Avance DMX500 核磁共振仪测定,以氘代邻二氯苯作溶剂,六甲基二硅醚(HMDS)作内标.弛豫时间 3 s,测试温度 120℃.

2 结果与讨论

2.1 各催化剂组分的比较

选用催化活性及得到的聚合物的分子量差别大的两种茂金属催化剂,通过调整各催化剂的相对比例,可以得到双峰的宽的分子量分布.考虑到能在双峰或宽分子量的聚乙烯上引入一定的支化度,首先选择了桥联的不对称茂金属催化剂 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$ 作为一个组分即 CatZr_A ,其特征为所制备的聚乙烯中含有一定量的 C_2 链节,催化活性与聚乙烯分子量均较低^[13],为此要求双组分催化体系中的另一种催化剂应具有较高的催化活性,能制备高分子量的聚乙烯.所以选用了如下 3 种烯基二氯二(烯基取代茂)锆催化剂,分别作为双组分催化剂中的另一组分:

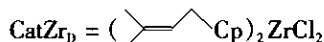
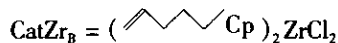


Table 1 Catalytic activities and viscosity-average molecular weights (M_η) of different catalytic system of ethylene polymerization

Catalytic system	$T_p = 50^\circ\text{C}$		$T_p = 70^\circ\text{C}$	
	A $\times 10^{-5}$	M_η $\times 10^{-4}$	A $\times 10^{-5}$	M_η $\times 10^{-4}$
$\text{CatZr}_A/\text{MAO}$ $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})]\text{ZrCl}_2$	5.09	2.01	6.10	0.97
$\text{CatZr}_B/\text{MAO}$ $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	15.75	31.35	30.32	7.10
$\text{CatZr}_C/\text{MAO}$ $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	10.66	31.07	22.52	11.10
$\text{CatZr}_D/\text{MAO}$ $(\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$	12.43	31.24	24.93	5.67

Polymerization condition: $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$, $[\text{Zr}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, polymerization time: 0.5 h, 50 mL toluene, A: Activity $\text{gPE} (\text{mol Zr} \cdot \text{h})^{-1}$, T_p : Polymerization temperature; ethylene pressure: $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

上述 4 种催化剂,以 MAO 为助催化剂催化乙烯聚合的结果如表 1 所示.催化剂 CatZr_B 、 CatZr_C 和 CatZr_D 均能获得高分子量的聚乙烯,其分子量均高于相同聚合条件下用 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系所获得的聚乙烯的分子量(重均分子量为 $M_w =$

17.26×10^4 , 聚合条件为 $[Zr] = 1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, $[Al]/[Zr] = 3000$, $T_p = 50^\circ\text{C}$, $P_{\text{乙炔}} = 9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。同时从表 1 还可看出,对于催化剂 CatZr_A , 70°C 时的活性大于 50°C 时的活性,但其提高的幅度较小;对于催化剂 CatZr_B 、 CatZr_C 和 CatZr_D , 70°C 时的活性均比 50°C 时的活性高出一倍。同样,聚合温度对聚乙烯的分子量的影响也不相同,随着聚合温度从 50°C 提高到 70°C ,催化剂 CatZr_A 得到的聚乙烯 M_n 从 2.031×10^4 下降到只有 0.967×10^4 ;而催化剂 CatZr_B 、 CatZr_C 和 CatZr_D 得到的聚乙烯的 M_n 要下降 3~6 倍左右。

2.2 双组分茂金属催化剂催化乙烯聚合

双组分茂金属催化剂 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$, $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ 和 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D$, 以 MAO 为助催化剂组成的催化体系对乙烯进行催化聚合,双组分茂金属催化剂不同摩尔比例和聚合温度对乙烯催化活性和粘均分子量的影响见表 2、表 3 和表 4。

Table 2 The influence of the molar ratio of $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$ and polymerization temperature (T_p) on polymerization activity and viscosity-average molecular weight

T_p	$\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$ (mol/mol)	1:0	5:1	1:1	1:5	0:1
50℃	$A \times 10^{-5}$	5.10	6.53	11.87	12.78	15.75
	$M_n \times 10^{-4}$	2.01	14.47	-	21.20	31.35
70℃	$A \times 10^{-5}$	6.10	14.66	19.12	27.90	30.32
	$M_n \times 10^{-4}$	0.97	-	6.20	6.54	7.10

Polymerization condition: $[Zr] = [Zr_A] + [Zr_B] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 50 mL toluene, $[Al]/[Zr] = 1000$, A : activity $\text{gPE}(\text{mol Zr} \cdot \text{h})^{-1}$, polymerization time: 0.5 h, ethylene pressure: $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

Table 3 The influence of the molar ratio of $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ and polymerization temperature (T_p) on polymerization activity and viscosity-average molecular weight (M_n)

T_p	$\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ (mol/mol)	1:0	5:1	1:1	1:5	0:1
50℃	$A \times 10^{-5}$	5.09	8.44	10.14	8.37	10.66
	$M_n \times 10^{-4}$	2.01	18.27	24.55	27.52	31.07
70℃	$A \times 10^{-5}$	6.10	13.02	17.22	19.45	22.52
	$M_n \times 10^{-4}$	0.97	6.72	9.31	9.60	11.10

Polymerization condition: $[Zr] = [Zr_A] + [Zr_C] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 50 mL toluene, $[Al]/[Zr] = 1000$, A : activity $\text{gPE}(\text{mol Zr} \cdot \text{h})^{-1}$, polymerization time: 0.5 h, ethylene pressure: $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

2.3 双组分茂金属催化剂的摩尔比对乙烯聚合催化活性的影响

从表 2、表 3 和表 4 可以看到,在相同的聚合温度下, CatZr_A 的催化活性较低,而其他 3 种催化

剂的催化活性都很高。 50°C 时,在双组分茂金属催化剂 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$ 的催化体系中,催化活性随着 CatZr_B 的摩尔比例的增加而增加。在 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ 和 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D$ 的催化体系中情况也是如此。在 70°C 时双组分体系随催化剂摩尔比的变化,其催化活性也发生类似的变化。因为各个体系中两个催化剂催化活性的差异不同,所以摩尔比例对催化活性的影响程度是不一样的。

Table 4 The influence of the molar ratio of $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D$ and polymerization temperature (T_p) on polymerization activity and viscosity-average molecular weight (M_n)

T_p (℃)	$\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D$ (mol/mol)	$A \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-4}$
70	1:0	6.10	0.97
70	5:1	13.27	4.09
70	1:10	24.35	6.14
70	0:1	24.93	5.67
50	1:0	5.09	2.01
50	1:1	6.21	-
50	1:5	11.12	18.59
50	0:1	12.43	31.24

Polymerization condition: $[Zr] = [Zr_A] + [Zr_D] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 50 mL toluene, $[Al]/[Zr] = 1000$, A : activity $\text{gPE}(\text{mol Zr} \cdot \text{h})^{-1}$, polymerization time: 0.5 h, ethylene pressure: $9.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

2.4 双组分茂金属催化剂的摩尔比对聚乙烯粘均分子量的影响

从表中还可以看到催化剂 CatZr_A 催化得到的聚乙烯的分子量比较小,其他 4 种催化剂催化得到的聚乙烯的分子量较大,比前者得到的大一个数量级,并且随着催化剂 CatZr_B , CatZr_C 和 CatZr_D 的摩尔比例的增加,分子量也随着增加。因为催化剂 CatZr_B 、 CatZr_C 和 CatZr_D 得到的聚乙烯的分子量大,随着其摩尔比例的增加,所生成的聚合物中高分子量的部分的比例增加,所以总的分子量增加。因此可以利用改变双组分茂金属催化剂的摩尔组分来调节聚合物的分子量。

2.5 聚合温度对乙烯聚合催化活性和分子量的影响

双组分茂金属催化剂的催化活性随着聚合温度的升高而增加,并且随着催化活性大的这一组分催化剂的摩尔比例的增加,催化活性增大。在 70°C 时的活性的变化趋势比 50°C 时的变化趋势更明显。

聚合物的分子量随着温度的升高而下降,这是链转移速率增大之故。不同的双组分催化剂所得到的聚乙烯的分子量对温度的敏感性也不相

同,对比催化体系 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$ 和 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$, 可以发现当催化剂的摩尔比例均为 1:5 时,催化体系 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$ 得到的聚乙烯的 M_n 从 50℃ 时的 21.20×10^4 下降到 6.54×10^4 ; 而催化体系 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ 得到的聚乙烯的 M_n 从 50℃ 时的 27.52×10^4 下降到 9.60×10^4 , 下降幅度更大. 所以可以通过改变聚合温度来调控分子量大小.

2.6 GPC 和 DSC 分析

双组分茂金属催化体系催化乙烯聚合得到的聚乙烯的部分样品用高温 GPC 进行分析. 测得的 GPC 数据列于表 5 中.

从表 5 的 GPC 的数据可以看到不对称桥联茂金属催化剂得到的聚乙烯的分子量分布比较

窄, 多分散性指数在 70℃ 时为 2.85, 50℃ 时为 3.99. 非桥联的茂金属催化剂得到的聚乙烯的分子量分布相对要大一些. 通常认为均相催化体系的催化活性中心是单一的, 得到的聚合物的分子量分布多分散性指数为 2. 但从表 5 中可见实验所得的聚合物的分子量分布多分散性指数大于 2. 这同很多报道的均相催化体系中的多分散性指数在 2~4 之间是一致的^[14,15], 认为这是在聚合时发生了一些不确定的物理和化学现象引起的.

图 1、图 2 和图 3 是不同茂金属催化剂和不同双组分茂金属催化剂得到的聚乙烯的高温 GPC 谱图. 用双组分茂金属催化剂催化得到的聚乙烯的分子量分布比较宽, 而且出现肩峰.

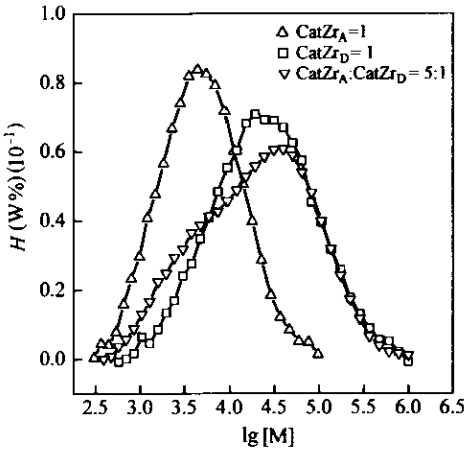


Fig. 1 GPC curves of polyethylene produced by CatZr_A , CatZr_D and $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D = 5:1$
[Al]/[Zr] = 1000, $T_p = 70^\circ\text{C}$, [Zr] = 3×10^{-5} mol/L

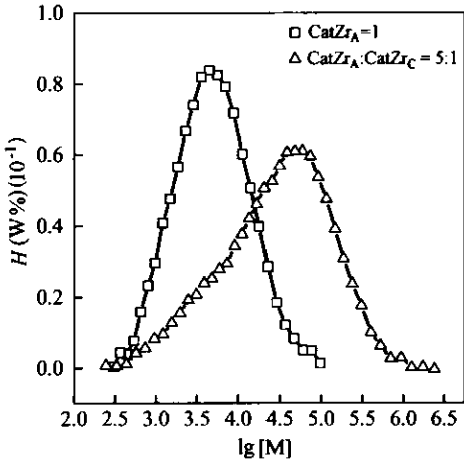


Fig. 2 GPC curves of polyethylene produced by CatZr_A and $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C = 5:1$
[Al]/[Zr] = 1000, $T_p = 70^\circ\text{C}$, [Zr] = 3×10^{-5} mol/L

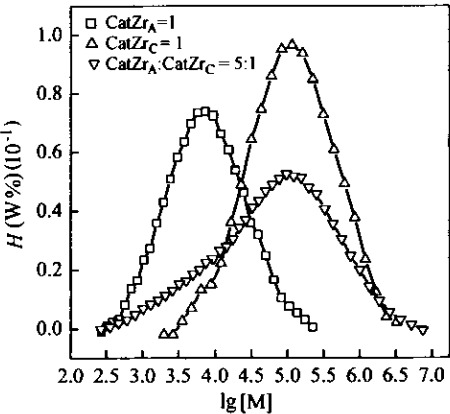


Fig. 3 GPC curves of polyethylene produced by CatZr_A , CatZr_C and $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C = 5:1$, [Al]/[Zr] = 1000, $T_p = 50^\circ\text{C}$, [Zr] = 3×10^{-5} mol/L

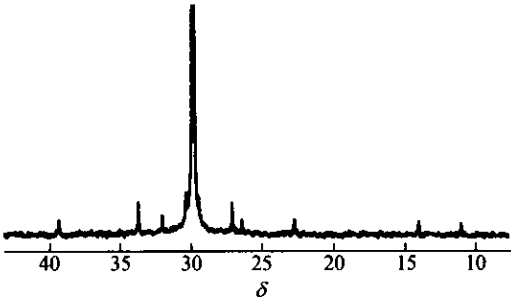


Fig. 4 The ^{13}C -NMR spectrum of polyethylene produced by $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D = 5:1$, [Al]/[Zr] = 1000, $T_p = 70^\circ\text{C}$, [Zr] = 3×10^{-5} mol/L

图 4 为 $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D = 5:1$ 催化得到的聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱图.通常聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱图中只有来自 $(\text{CH}_2)_n$ 的信号,化学位移在 $\delta = 29.99$ 处,而实验得到的谱图中出现了许多新的信号,它们可按表 6 归属^[16].根据谱图中信号的归属可推知聚合物是具有 C_2 支链的支化聚乙烯^[17].因此用这些双组分茂金属催化剂制备得到的聚乙烯可以认为是具有短支链的支化的分子量分布比较宽的聚乙烯.

Table 6 Assignment of ^{13}C -NMR resonance signals

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Assignment	CH	C_α	C_β	C_γ	$(\text{CH}_2)_n$	C_β	C_2	C_{2s}	C_{1s}	C_1
Literature data	39.68	34.09	32.16	30.40	29.99	27.30	26.79	22.79	14.07	11.19

Table 7 The DSC results of polyethylene obtained from $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_B$, $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_C$ and $\text{CatZr}_A/\text{CatZr}_D$ catalytic system

Catalysts	T_m (°C)	ΔH (J/g)	Crystallinity (%)
CatZr_A	113.45	136.85	46.71
CatZr_B	133.76	188.07	64.19
$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_B = 5:1$	133.28	173.17	59.10
CatZr_A	113.45	136.85	46.71
CatZr_C	134.15	182.14	62.16
$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_C = 5:1$	133.56	174.05	59.40
CatZr_A	113.45	136.85	46.71
CatZr_D	133.35	174.03	59.40
$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_D = 1:5$	133.14	168.25	57.42

$T_p = 50^\circ\text{C}$, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$, $[\text{Zr}] = [\text{Zr}_A] + [\text{Zr}_B] = [\text{Zr}_A] + [\text{Zr}_C] = [\text{Zr}_A] + [\text{Zr}_D] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

Table 5 GPC data of polyethylene obtained from different catalytic system

No	Catalysts (mol/mol)	T_p (°C)	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
1	$\text{CatZr}_A = 1$	70	0.79	0.28	2.85
2	$\text{CatZr}_D = 1$	70	5.18	1.05	4.95
3	$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_D = 5:1$	70	4.78	0.63	7.63
4	$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_C = 5:1$	70	6.48	0.84	7.71
5	$\text{CatZr}_A = 1$	50	1.42	0.36	3.99
6	$\text{CatZr}_C = 1$	50	24.17	5.04	4.80
7	$\text{CatZr}_A:\text{CatZr}_C = 5:1$	50	21.30	1.18	18.11

Polymerization condition: $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$, $[\text{Zr}] = 3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

用 DSC 对所得的产物进行了分析,表 7 列出了 3 个双组分催化体系得到的聚乙烯的熔点、熔融焓和结晶度.

从表 7 可以看到用 CatZr_A 得到的聚乙烯的熔点很低(386.45 K),而非桥联催化剂得到的聚乙烯具有一般聚乙烯的正常熔点(405 ~ 408 K).随着 CatZr_A 的加入,使得聚乙烯的熔点比非桥联催化剂得到的聚乙烯的熔点有所下降,而且结晶度也有所下降.

致谢 感谢华东理工大学钱延龙教授、王吉玲教授提供的部分催化剂.

REFERENCES

1 Heiland K W, Kaminsky W. Makromol Chem, 1992, 193: 601 ~ 610
2 Han T R, Choi H K, Jenung D W, Ko Y S, Woo S I. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 2637 ~ 2647
3 Lee D K, Yoon D K, Noh S, Kim S, Huh W. Macromol Rapid Commun, 1996, 17: 639 ~ 642
4 Wang W J, Yan D, Zhu S, Hamielec A E. Polym React Eng, 1999, 7(3): 327 ~ 346
5 D' Agnillo L, Soares J B P, Perlidis A. J Polym Sci Polym Chem, 1998, 36: 831 ~ 840
6 Soares J B P, Hamielec A E. Polym React Eng, 1995, 3(2): 131 ~ 200
7 Hamielec A E, Soares J B P. Prog Polym Sci, 1996, 21: 651 ~ 706
8 Welborn H C, Eur Pat Appl, Eur patent, C08F10/00, 260, 130. 1988-03-16
9 Soares J B P, Kim J D, Rempel G L. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 1144 ~ 1150
10 Gauthier W J, Corrigan J F, Taylor N J, Collins S. Macromolecules, 1995, 28: 3771 ~ 3778
11 Cheng R S (程谔时). Gaofenzi Tongxun (高分子通讯), 1960, (3): 159 ~ 163
12 Francis P S, Cook Jr R C, Elliott J H. J Polym Sci, 1958, 31: 453 ~ 466
13 Yuan Y L, Wang L, Feng L X. Polym Inter, 2000, 49 (11): 1289 ~ 1292
14 Lahti M, Koivumala J, Seppala J. Angew Makromol, 1996, 236: 139 ~ 143
15 Rieger B, Janiak C. Angew Makromol Chem, 1996, 215: 35 ~ 46
16 Randall J C. JMS-REV Macromol Chem Phys, 1989, 29(2&3): 201 ~ 295
17 Cheng H N. Macromolecules, 1991, 24: 4813 ~ 4819

ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED BY USING TWO-COMPONENT METALLOCENE CATALYSTS

YUAN Youling¹, WANG Li², FENG Linxian², SHEN Jian¹

(¹ Center of Research on Surface and Interface Chemistry and Engineering Technology, Nanjing University, Nanjing 210093)

(² Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Polyethylene with broad molecular weight distribution can be obtained by using catalytic systems consisting of two or more catalyst components. An asymmetrically bridged metallocene compound $[(CH_3)_2C(\eta-C_5H_4)(\eta-C_5H_5)]ZrCl_2$ and different unbridged metallocene compounds $(\text{---}\text{Cp})_2ZrCl_2$, $(\text{---}\text{Cp})_2ZrCl_2$ and $(\text{---}\text{Cp})_2ZrCl_2$ were used to constitute three catalytic systems cocatalyzed with MAO for ethylene polymerization. Polyethylene with short chain branch and broad molecular weight distribution was obtained. By changing the molar ratio of two-component metallocene catalysts and polymerization temperature, the activity of the ethylene polymerization and the molecular weight and molecular weight distribution of the resultant polyethylene were investigated. The molecular weight and molecular weight distribution of polyethylene were determined by viscometry and GPC. The melt point and crystallinity of polyethylene samples were determined by DSC. The results showed that the molar ratio and polymerization temperature had important effect on the activity and molecular weight. The results indicated that it was possible to tailor molecular weight and molecular weight distribution by changing the molar ratio of the two-component metallocene catalysts and polymerization temperature in ethylene polymerization with two-component metallocene catalyst systems.

Key words Two-component metallocene catalysts, Ethylene polymerization, Short chain branch, Broad molecular weight distribution