

新型 Ti-Co 复合负载化催化剂制备支化聚乙烯*

张启兴** 胡明鹏 范新刚 王海华

(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以反应法制备了 TiCl_4 、乙酰丙酮改性的 TiCl_4 和 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 为主催化剂, $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 为载体的复合负载型催化剂 ($\text{TiCl}_4\text{-CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3\text{-Co}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$), 以烷基铝作为助催化剂, 以单一乙烯单体制备了支化聚乙烯. 研究了复合催化剂的组成、烷基铝种类和聚合反应温度等对聚合反应和产物结构性能的影响. 探讨了聚合反应机理. 聚合产物经 IR、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱分析, 结果表明 Ti-Co 复合催化剂具有低聚原位共聚功能, 可制得含有丁基、戊基、己基等各类支链结构的支化聚乙烯.

关键词 Ti-Co 复合催化剂, 低聚和原位共聚, 支化聚乙烯

随着 Ziegler-Natta 催化剂研究的不断深入, 开发性能优良, 用途广泛的聚烯烃, 越来越受到人们的关注. 在支化聚乙烯的研究中, 乙-丁共聚物为代表的短链支化聚乙烯的开发尤为突出, 其代表产品为 LLDPE, 目前已大大的占据聚乙烯市场. 1993 年 DOW 化学公司^[1,2] 研制了一种限制几何形状的茂金属催化剂, 开发了乙烯-长链 α 烯烃共聚, 如乙-己、乙-辛共聚, 生产出强韧性高透明性能优良的超低密度聚乙烯. 近年来通过改变催化剂的活性种或使用两种助催化剂^[3], 通过聚合反应过程中 $\beta\text{-H}$ 转移生成的高级 α -烯烃的聚合而形成长链支化聚乙烯. 再就是以二亚胺合镍为代表的后过渡金属催化剂^[4,5], 这一催化剂具有良好的低聚和原位共聚性能, 一方面催化乙烯低聚生成 α -烯烃, 另一方面生成的 α -烯烃立即与乙烯原位共聚生成支化聚乙烯, 即使用单一乙烯单体制备支化聚乙烯. 胡锦涛等采用 $\text{TiCl}_4\text{-NiCl}_2$ 复合催化体系催化乙烯聚合, 由单一乙烯单体制得了一定支化度的中密度聚乙烯^[6]. 这些方法中需使用第二单体或使用价昂的甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂, 且 MAO 合成困难.

本文采用 $\text{TiCl}_4\text{-CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3\text{-Co}(\text{acac})_2$ 复合负载在 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 载体上形成负载化的新型 Ti-Co 复合催化剂, 以烷基铝为助催化剂(不用 MAO 亦不用第二单体), 催化单一乙烯单体制得了具有一定支化度的低密度聚乙烯, 而且能够通过调节催化剂的相对组成和聚合条件, 就能制得

含各种支链结构的聚合物.

1 实验部分

1.1 原料及试剂

MgCl_2 , 抚顺炼铝厂副产品; SiO_2 , 美国 Davison 公司 955^{*}; CoCl_2 (AR), 汕头市化学试剂厂; TiCl_4 , 金山县兴塔化工厂; 乙酰丙酮(Acac) (AR), 广州化学试剂厂, 蒸馏后经 0.3 nm 分子筛干燥; 二氯甲烷(AR), 经 0.3 nm 分子筛干燥, 广州化学试剂厂; 甲苯(AR), 广州化学试剂厂, 用金属钠回流脱水蒸馏后使用. Et_2AlCl , 山东烟台燕福化工厂, AlEt_3 , 上海化工研究院; $\text{Al}\text{-Bu}_3$, 北京前进化工厂; 使用前均配成 30% 的庚烷溶液.

1.2 Ti-Co 复合负载催化剂的制备

$\text{Co}(\text{acac})_2$ 采用文献[7]的方法合成. MgCl_2 、溶解于乙醇、四氢呋喃混合溶液中, 搅拌得均相溶液. 将经 600℃ 煅烧 6 h 的二氧化硅固体加入均相溶液中, 搅拌反应 2 h, 过滤除去母液, 加热抽真空, 除去四氢呋喃. 搅拌条件下加入二氯甲烷, 保持反应温度为室温, 同时加入 TiCl_4 、乙酰丙酮和 $\text{Co}(\text{acac})_2$, 搅拌反应, 过滤, 用己烷洗涤 3 次, 真空干燥得固体催化剂.

1.3 乙烯聚合

100 mL 圆底烧瓶经加热抽真空, 彻底清除微量水、空气后, 在 N_2 气氛下, 分别以甲苯或庚烷作为溶剂, 在磁搅拌下油浴控制聚合温度, 加入定量的主催化剂和助催化剂 AlEt_2Cl , 连续通入乙烯维

* 2002-07-15 收稿, 2002-09-05 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29874039)和广东省基金(基金号 001280)资助项目; ** 通讯联系人

持恒压聚合反应 1.5 h.

1.4 产物表征

相对分子质量用乌氏粘度计于 135℃测定,十氢萘为溶剂,按下式计算相对分子量^[8].

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

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

式中, η_{sp} 为相对粘度, c 为试样质量浓度, 以 g/100 mL 表示, $[\eta]$ 为特性粘度.

熔点和结晶度用 Perkin Elmer 公司的 DSC7A 热分析仪测定, 完全结晶的聚乙烯热焓文献值 286 J/g. 聚合物的密度用密度梯度法测定. 聚合物的支化度用红外光谱测定^[9], 采用位于 1378 cm⁻¹ 附近支链甲基的对称变形振动谱带的特征吸收为分析谱带, 以无支链的相对分子量为 300 × 10⁴ 的超高分子量聚乙烯作参照, 用差示光谱法测定试样在 1378 cm⁻¹ 附近的吸收强度, 依下式计算:

$$N(\text{支链数}/1000 \text{ 个碳原子}) = K \times (A/T)/D$$

式中 N 为支链浓度, A 为分析谱带的红外光谱吸收值, T 为样品薄膜厚度 (cm), D 为薄膜密度 (g/cm³), K 为吸收系数, 对丁基和己基支链, $K = 0.74$.

¹³C-NMR 测试, 用 Varian^{Unity} INOVA500BNMR, 溶剂为邻二氯苯, 聚乙烯浓度为 10%, 90°脉冲角, 延时时间 15 s, 采样时间 1 s, 光谱宽度 25000 Hz, 双精度去偶, 测试温度 120℃.

催化剂中 Ti、Co、Mg 分析测定, 用 Perkin Elmer 公司等离子体发射光谱 (ICP) 法测定.

2 结果与讨论

2.1 Ti-Co 复合载体催化剂组成

用反应法, 以 TiCl₄、乙酰丙酮 (Acac) 和 Co (acac)₂ 作主催化剂, SiO₂、MgCl₂ 作复合载体, 制备了 3 种类型的催化剂, 其基本组成、组份含量见表 1.

Table 1 The composition and component content of Ti-Co combined catalysts

Catalysts	Composition	Component content (Wt%)		
		Ti	Co	Mg
A	TiCl ₄ -Co(acac) ₂ /SiO ₂ -MgCl ₂	2.72	1.21	2.20
B	TiCl ₄ -Acac/SiO ₂ -MgCl ₂	4.45	-	2.60
C	TiCl ₄ -Acac-Co(acac) ₂ /SiO ₂ -MgCl ₂	2.56	1.17	2.62

A、B、C 3 种催化剂, A 型为 TiCl₄、Co (acac)₂ 复合负载在 SiO₂、MgCl₂ 载体上 (TiCl₄:Co (acac)₂

= 3:1 mol/mol), B 型是 TiCl₄ 和 Acac 反应 (TiCl₄:Acac = 1:2 mol/mol), 然后负载在 SiO₂、MgCl₂ 载体上, B 型催化剂实际上是生成了 Ti (acac)₂Cl₂, 然后负载在 SiO₂、MgCl₂ 载体上. C 型催化剂是 TiCl₄ 和 Acac 反应后 (TiCl₄:Acac = 1:2 mol/mol) 与 Co (acac)₂ 负载在 SiO₂、MgCl₂ 载体上, 实际上是 Ti (acac)₂Cl₂ 和 Co (acac)₂ 复合 (TiCl₄:Co (acac)₂ = 3:1 mol/mol) 负载在载体上. 对 3 种催化剂含量分析表明 (见表 1), TiCl₄、Co (acac)₂ 复合时, Ti、Co 含量相近, 而没有加入 Co (acac)₂ 时, Ti 含量略高, 3 种催化剂中 Mg 含量相近. 由于 Ti、Co、Mg 离子半径相近 (离子半径 Ti:64, Co:82, Mg:75), Ti、Co 均可以通过 MgCl₂ 的氯桥形成 Ti-Cl-Mg, Co-Cl-Mg 进而负载在 SiO₂ 表面, 形成 Ti-Cl-Mg-O-Si, Co-Cl-Mg-O-Si 的潜在活性中心.

2.2 Ti-Co 复合载体催化剂的乙烯聚合

用 A、B、C 催化剂进行乙烯聚合, 结果见表 2.

Table 2 The results of ethylene polymerization by using A, B, C catalysts

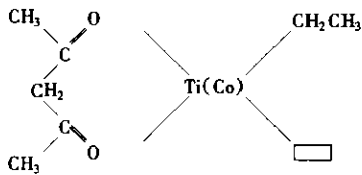
Catalysts	Catalytic activity (kgPE/mol·metal·h)	T_m^a (°C)	Branching degree ^b	$M_n^c \times 10^{-5}$	Density ^d (g/cm ³)
A	64.5	133	5.4	4.23	0.940
B	35.5	124.3	17.5	1.63	0.893
C	95.2	124.4	14.1	2.69	0.906

Polymerization conditions: Ti-Co = 0.041 mmol, cocatalyst = Et₂AlCl, Al/Ti-Co = 120 (mol/mol), T_p = 50℃, P = 105.7 kPa, time = 1.5 h, solvent = toluene

^a Determined by DSC; ^b Determined by IR (branching number/1000 carbon); ^c Determined by viscosity method; ^d Determined by density gradient tybe method

由表 2 可看出, A、B、C 3 种类型的催化剂在 Et₂AlCl 的作用下都对乙烯表现出一定的低聚-原位共聚性能, 支化度分别为 5.4、17.5、14.1. 当使用 B、C 二种催化剂时, 得到的产物为低密度聚乙烯, 密度分别为 0.893、0.906 g/cm³, 熔点 124.3、124.4℃, 相对分子量 1.63 × 10⁵、2.69 × 10⁵, 支化度 17.5、14.1. 表明 B、C 二种催化剂具有较好的低聚-原位共聚性能. A 型催化剂是将 TiCl₄ 和 Co (acac)₂ 复合负载于复合载体 MgCl₂-SiO₂ 上, 没有加入 Acac, 所得产物支化度为 5.4, 表明后过渡金属化合物 Co (acac)₂ 对乙烯有齐聚性能, 得到了具有一定支化度的中密度聚乙烯. 因为四氯化钛没有齐聚性能, 不可能得到支化的聚乙烯. B 型催化剂是加入乙酰丙酮和四氯化钛反应后负载于复合载体上, 实际上是负载化的乙酰丙酮二氯化钛催

化剂,经 Et_2AlCl 反应后,具有如下结构:



B 型催化剂在 Et_2AlCl 的作用下,一方面催化乙烯低聚生成 α -烯烃,另一方面催化乙烯原位共聚生成相对分子量较高的支化聚乙烯.其催化单一乙烯聚合,获得了支化度高达 17.5 支链数/1000C 的低密度聚乙烯.表明在没有 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的情况下, $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ 就有良好的低聚-原位共聚性能.C 型催化剂与 B 型催化剂相比,催化剂组分多了 $\text{Co}(\text{acac})_2$,即在 B 型催化剂基础上加入 $\text{Co}(\text{acac})_2$,所得产物的支化度略有降低.原因可能是 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的加入,由于竞争反应,使得负载的乙酰丙酮二氯化钛减少,从而使得生成的低聚物的量减少,导致产物的支化度降低.但 C 型催化剂在 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的协同作用下有利于原位聚合与共聚,使催化活性和相对分子质量大幅度增加.表明 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 和 TiCl_4 、Acac 复合,由于 Acac 基团两个氧原子有效的供电子能力起到良好的协同效应.其两种过渡金属的活性中心共同起到了低聚-原位共聚合的作用.C 型催化剂与 B 型比较,其催化剂组分多了 $\text{Co}(\text{acac})_2$,其活性大了 170%.与 A 型比较,其催化剂组分多了 Acac,其支化度由 A 型催化剂的 5.4 上升到 14.1.

A、B、C 3 种催化剂催化乙烯聚合反应表现动力学曲线如图 1 所示.从图 1 可看出,B 和 C 型催化剂的聚合动力学曲线均为速升衰减型,A 型催化剂在整个聚合过程中基本无衰减,属渐升平稳型.

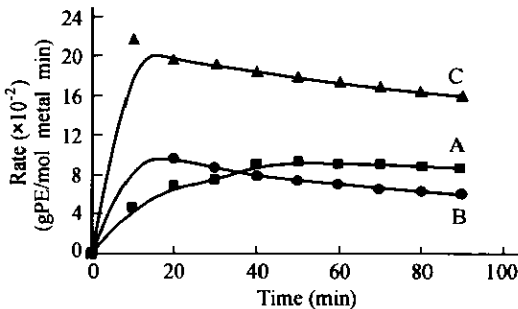


Fig. 1 Kinetic curves of ethylene polymerization by using A, B, C catalysts, polymerization conditions are the same as Table 2.

2.2.1 助催化剂对乙烯聚合的影响 不同的助催化剂 Et_2AlCl 、 AlEt_3 、 $\text{Al}i\text{-Bu}_3$ 及不同聚合溶剂甲苯、庚烷的乙烯聚合结果见表 3.

从表 3 可以看出,当选用甲苯作为溶剂,使用 Et_2AlCl 作为助催化剂时,C 型催化剂具有最佳的低聚-原位共聚性能,催化活性最大,所得产物熔点、结晶度最低,支化度最高,密度最低.从甲苯、庚烷作聚合溶剂的对比实验中,甲苯的聚合效果较好.多种烷基铝作助催化剂研究结果表明, Et_2AlCl 的效果最佳.

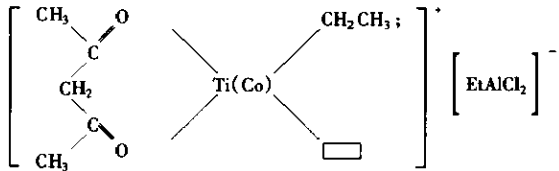
Table 3 Results of ethylene polymerization by using Cat-C in various cocatalysts

Cocatalysts	Catalytic activity (kgPE/mol metal·h)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	X_c (%)	Branching degree ^b	Density (g/cm ³)
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	36.5	127.7	41.5	5.7	0.938
Et_2AlCl^a	68.8	127.8	42.3	5.4	0.940
Et_2AlCl	95.2	124.4	25.5	14.1	0.906
Et_3Al	36.7	128.9	45.8	4.9	0.945

Polymerization conditions: solvent = toluene, other conditions are the same as Table 2.

^a Solvent = heptane; ^b Determined by IR

Ti-Co 复合催化剂与 Et_2AlCl 可形成活性中心离子对:



由于 Acac 的供电子能力大大改变了活性中心金属离子配位环境,一方面催化乙烯低聚生成 α -烯烃,另一方面催化乙烯原位共聚生成相对分子量较高的支化聚乙烯.所以 Acac 的加入有利于乙烯的低聚和原位共聚.

由于乙酰丙酮钛的乙烯低聚原位共聚反应具有离子型反应特征, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 、 Et_3Al 与 Et_2AlCl 相比其还原性较强,聚合时生成的离子对数量相对较少,作为离子对活性中心的数目也较少,表现为生成的 α -烯烃的量较少,所得产物的支化度较低.使用甲苯、庚烷作聚合溶剂时,由于甲苯极性溶剂有利于活性中心离子对的形成与稳定,导致生成的 α -烯烃量较多,表现为所得聚合产物的支化度较高.所以甲苯作溶剂, Et_2AlCl 作助催化剂时,Ti-Co 复合催化剂具有良好的低聚原位共聚性能.

2.2.2 聚合温度对乙烯聚合的影响 不同聚合温度的乙烯聚合结果见表 4.

Table 4 The effect of temperature on ethylene polymerization by using cat C

Temperature(°C)	Catalytic activity (kgPE/mol ·metal·h)	T_m (°C)	X_c (%)	Branching degree*	Density (g/cm ³)
40	62.4	124.3	25.2	14.3	0.905
50	95.2	124.4	25.5	14.1	0.906
60	85.0	127.3	33.8	5.9	0.937
70	64.2	127.9	44.1	5.2	0.941

Polymerization conditions are the same as Table 2.

* Determined by IR

从表 4 可以看出,聚合温度较低时(40℃、50℃),聚合产物熔点、结晶度较低,支化度较高,分别为 14.3 和 14.1 支链数/1000C,密度也较低,分别为 0.905、0.906 g/cm³. 表明 40℃、50℃下聚合时有利于乙烯低聚生成 α -烯烃,有利于原位共聚.而聚合活性也较大.这一低温下具有良好的低聚原位共聚性能,从另一侧面说明低聚原位共聚反应具有阳离子型聚合特征.

2.3 聚合产物的红外光谱及支化度计算

由 B 催化剂制得产物的 IR 谱图见图 2,红外光谱在 1378 cm⁻¹附近的吸收峰是支化聚乙烯支链甲基对称变形振动的特征吸收峰,它与聚乙烯链—CH₂—面外摇摆振动谱带 1368 cm⁻¹、1353 cm⁻¹产生重叠,因此需用差减法来测定支链甲基的吸收强度.为此选用无支链的超高分子量聚乙烯作参比,作红外差减谱图. B 催化剂制得产物的红外光谱差减谱图见图 3,结果表明,差减后聚乙烯链—CH₂—1368 cm⁻¹、1353 cm⁻¹面外摇摆振动吸收峰完全消失.出现了支链甲基特征吸收 1378.1 cm⁻¹的吸收强度,这时可依公式计算支化度(见实验部分).用本法计算的 A、B、C 催化剂制得的聚合物及各种聚合条件下制得的聚合物的支化度分别列于表 2、表 3 和表 4.

2.4 聚合产物的¹³C-NMR 表征

B 型催化剂催化乙烯聚合产物的¹³C-NMR 分析见图 4.采用 Usami^[10]支化聚乙烯的命名法对 B 型催化剂制得的支化聚乙烯¹³C-NMR 吸收峰进行归属,结果表明,聚合物中有丁基支链特征吸收,出现 $\delta = 13.61$ 的吸收峰(1B₄),有戊基支链特征吸收,出现化学位移 $\delta = 32.96$ 的吸收峰(3B₅),有己基或己基以上特征吸收,分别出现化学位移 $\delta = 22.42$ 的吸收峰(2B₆),31.73 的吸收峰(3B₆),

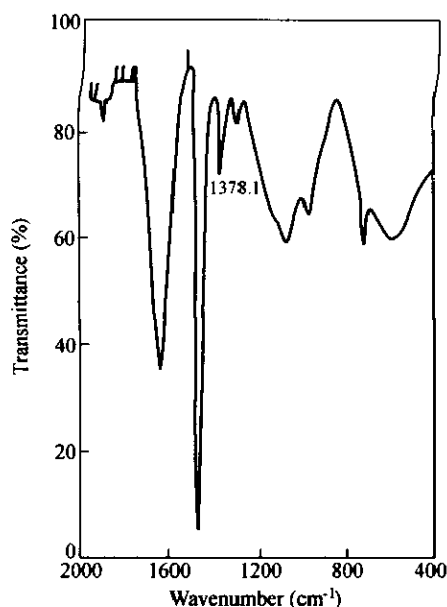


Fig. 2 The IR spectrum of polyethylene with Cat B

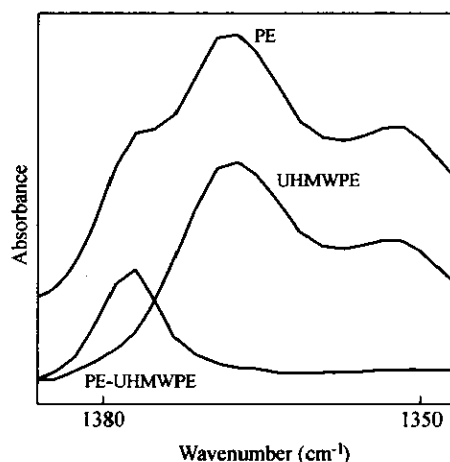


Fig. 3 The IR spectrum of before and after the subtraction for PE with Cat B and UHMWPE

29.2 的吸收峰(4B₆),38.2 的吸收峰(BrB_{4,n})等.这些化学位移归属与文献[11]比较,结果列于表 5.

从¹³C-NMR 分析结果表明,Ti-Co 复合催化剂在 Et₂AlCl 作助催化剂条件下催化乙烯聚合可制得含有各种支链结构的支化聚乙烯.

2.5 Ti-Co 复合催化剂低聚原位共聚机理探讨

从¹³C-NMR 分析结果表明,使用 Ti-Co 复合催化剂在 Et₂AlCl 作助催化剂条件下,实现了催化单一乙烯制得含各种支链结构的支化聚乙烯.根据实验结果和 Kein^[12],Brookhart^[13]乙烯低聚原位共聚原理,我们提出了以下的反应原理:第一步 Ti-(acac)₂Cl₂与 Et₂AlCl 形成离子对活性中心,第二

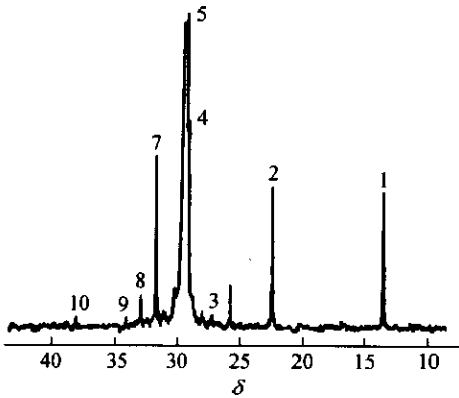


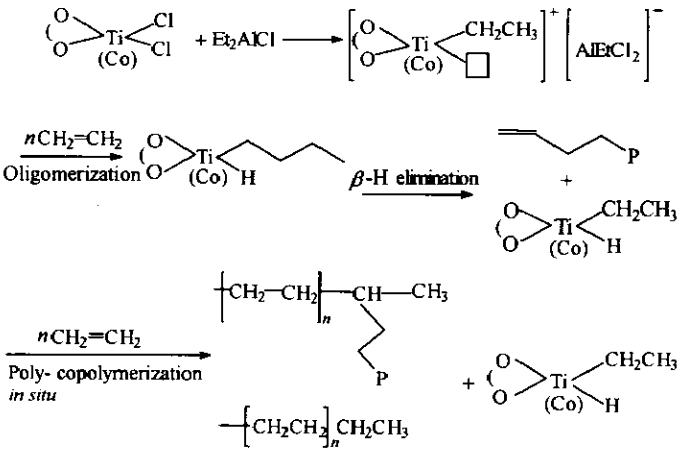
Fig. 4 ¹³C-NMR spectrum of polyethylene obtained by Cat-B Polymerization conditions are the same as Table 2

Table 5 The chemical shift assignments for ¹³C-NMR spectrum of branched polyethylene from Cat-B

Peak no	Chemical shift		Assignments
	Experimental	Reference ^[11]	
1	13.61	14.08	1B _{4-n}
2	22.42	22.84	2B ₆
3	27.26	27.33	βB _{4-n}
4	29.2	29.54	4B ₆
5	29.5	30.0	Backbone CH ₂
6	30.2	30.5	γB ₆
7	31.73	32.18	3B ₆
8	32.96	33.26	3B ₅
9	34.1	34.6	αB _{4-n}
10	38.2	38.23	BrB _{4-n}

步进行低聚反应并通过 β-H 消除反应生成 α-烯

烯,第三步实现原位共聚生成支化聚乙烯.反应过程示意如下:



实验结果表明,Ti-Co 复合催化剂在 Et₂AlCl 作助催化剂条件下是一种良好的低聚-原位共聚催化剂,该催化剂催化乙烯聚合,可制得含有丁

基、戊基、己基或己基以上等各种支链结构的支化聚乙烯.

REFERENCES

1 Canich J M. US patent, 5264405. 1991-04-03

2 a)Huang J, Rempel G L. Progr Polym Sci, 1995, 20: 459 ~ 526

b)Shapiro P J, Bunel E. Organometallics Chem, 1990, 9: 867 ~ 869

3 Liu Zhongyang(柳忠阳), Jia Ming(贾明), Guo Cunyue(郭存悦), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良), Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2001, (6): 751 ~ 754

4 Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. Organometallics, 1997, 16: 2005 ~ 2007

5 Gates D P, Svejda S A, Onate E, Killian C M, Johnson L K, White P S, Brookhart M. Macromolecules, 2000, 33: 2320 ~ 2334

6 Hu Jinmin, Wang Haihua, Wu Jiangli, Zhang Qixing. Chinese Chemical Letter, 2000, 11(1): 85 ~ 86

7 William L J. Inorganic Synthesis (无机合成). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1975. 70 ~ 75

8 Francis P S, Cooke R C, Elliott J H. J Polym Sci, 1958, 31: 453 ~ 466

9 Usami T, Takayama S. Polymer Journal, 1984, 16(10): 731 ~ 738

10 Usami T, Takayama S. Macromolecules, 1984, 17: 1756 ~ 1761

11 Galland G B, Souza R F D, Mauler R S, Nunes F F. Macromolecules, 1999, 32: 1620 ~ 1625

- 12 Peuckert M, Keim W. *Organometallics*, 1983, 2(5): 594
13 Svejada S A, Brookhart M. *Organometallics*, 1999, 18: 65 ~ 74

PREPARATION OF BRANCHED POLYETHYLENE USING Ti-Co COMPLEX CATALYSTS

ZHANG Qixing, HU Mingpeng, FAN Xingang, WANG Haihua

(*Institute of Polymer Science, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The novel catalysts of $\text{TiCl}_4\text{-CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3\text{-Co(acac)}_2$ supported on $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ carrier (Ti-Co complex catalyst) were prepared by reaction procedure. The polyethylene with various branching chains was synthesized by using these Ti-Co complex catalysts. The effects of the kinds of AlR_3 , polymerization temperature and the constituent of catalysts on the polymerization activity and the product properties were investigated. The polymerized products have analyzed by using IR and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies. The results of $^{13}\text{C-NMR}$ studies suggested that the polyethylene products contained *n*-butyl branches, pentyl branches and long branching chains ($n \geq 6$). The polymerization mechanism was discussed also. Experimental results showed that the Ti-Co complex catalyst with Et_2AlCl as cocatalyst exhibited high catalytic activity and excellent properties of oligomerization and *in situ* copolymerization for ethylene.

Key words Ti-Co Complex catalyst, Ethylene, Oligomerization and copolymerization *in situ*