

·研究简报·

茂金属催化剂负载对丙烯间规聚合的影响*

刘 伟 孙春燕 陈 伟 景振华

(石油化工科学研究院 北京 100083)

关键词 茂金属, 负载, 聚合, 间规聚丙烯, 形态

茂金属催化剂具有活性高、定向性好的特点. 采用茂金属催化剂, Ewen^[1]首次在常温、常压下实现了丙烯的间规聚合, 得到了高间规度($r_{rrr} > 80\%$)的间规聚丙烯(sPP). sPP 因其透明性好、耐冲击及耐辐射, 室温韧性、热密封性及透气性好等特性, 作为共混材料, 在医疗产品、包装、纤维、薄膜和汽车配件等方面显示了广阔的应用前景. 国内外许多公司都投入大量人力、物力进行研究. 其中, Fina 公司处于技术领先地位. Fina 公司继 1987 年开发出间规选择性茂金属催化剂后, 成功地进行了中试聚合实验, 得到了商用 sPP .

1994 年, 石油化工科学研究院开始了 sPP 的研究工作. 1995 年, 开发出高活性、高间规选择性的茂金属催化剂 ($Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2 \cdot Et_2O \cdot LiCl$), 并申请中国专利^[2]. 为改善聚合过程中 sPP 的形态, 提高堆积密度, 1996 年对该均相催化剂进行了负载化研究^[3,4].

本文采用负载茂金属催化剂进行丙烯本体间规聚合, 考察聚合过程及 sPP 形态的变化, 为 sPP 进一步中试放大积累基础数据.

1 药品

硅胶, Grace 955, 购自美国 Grace 公司. 茂金属, $Ph_2C(Cp)(Flu)ZrCl_2 \cdot Et_2O \cdot LiCl$ 三元加合物, 自制. 甲基铝氧烷(MAO), 10% 甲苯溶液, 购自美国 Vitco 公司. 三异丁基铝(TiBA), 1.55 mol/cm^3 己烷溶液, 购自北京燕山石化公司. 己烷, 工业级, 购自北京燕山石化公司. 甲苯, 分析纯, 购自北京试剂公司. 丙烯, 聚合级, 购自北京燕山石化公司. 使用前己烷和甲苯加入金属钠回流精制. 丙烯通过丙烯分子筛处理, 除去微量水和 O_2 .

2 茂金属催化剂负载

硅胶经过程序升温 (200°C , 2 h + 600°C , 4 h)

处理后, 常温下与一定量 MAO 混合 1~5 h. 然后, 加入 MAO 和茂金属的混合物, $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 反应 2~10 h. 减压抽干甲苯后, 用精制己烷洗涤数次, 减压干燥, 得到浅黄色、流动性好的负载茂金属催化剂. 洗涤液中 Zr 和 Al 含量用 ICP/AES 等离子发射光谱测定.

3 聚合

聚合在 5 L 高压聚合釜中进行, 如图 1 所示. 体系干燥、氮气置换后, 依次加入 TiBA、负载茂金属催化剂和丙烯, 在一定条件下反应 2 h, 减压放空未反应丙烯后反应终止. 经过减压干燥后, 可得白色、颗粒状 sPP .

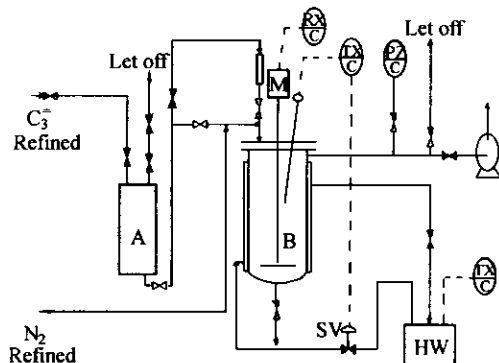


Fig. 1 Scheme of polymerization process A, measuring tank; B, 5 L polymerization reactor; HW, constant temperature bath; M, stirring device; SV, electromagnetic valve; Z, show; X, measure; C, control; P, pressure; R, stirring rate

4 聚合物表征

4.1 间规度(r_{rrr}) 在 Bruker AM400 核磁共振仪上测定. 样品用氘代邻二氯苯于 125°C 下溶解, 六甲基硅烷作内标.

4.2 分子量及分子量分布 采用 Waters 150C 高温凝胶色谱仪测定. 以窄分布聚丙烯做标样, 邻

二氯苯为溶剂.柱温:135℃,流速:1.0 mL/min, Mark-Houwink 参数 $K = 1.3 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.78$.

4.3 熔点(T_m) 采用 DSC2910 差示扫描量热仪(DSC)测定,扫描范围 50 ~ 200℃,扫描速度, 10 K/min.

4.4 sPP 的形态 通过 LEO435VP 扫描电子显微镜(SEM)分析 sPP 的微观结构.样品置于样品台上,经过喷金、抽真空后观察、摄影.

4.5 粒度重量分布 筛分 sPP,称每一级分的重量,可得到 sPP 的粒度重量分布.

4.6 堆积密度(BD) sPP 颗粒的体积实际上是表观体积 V_0 ,它由三部分组成,第一部分是 sPP 堆积在一起时颗粒之间的空隙 V_1 ,第二部分是颗粒内部空间所占体积 V_2 ,第三部分是颗粒本身所具有的体积 V_3 ,即 $V_0 = V_1 + V_2 + V_3$.以 V_3 为基准体积表示的密度是 sPP 的真密度.而以 V_0 为基准求得的密度则是堆积密度 BD,即

$$BD = m/V_0 = m/(V_1 + V_2 + V_3)$$

m 为 sPP 的质量. V_0 通常是将物料放入量筒中拍打,至体积不变后测得的^[5].

5 催化剂负载

茂金属催化剂的负载方法有多种^[6].催化剂负载后,一方面,可以提高活性中心的稳定性,减少 MAO 的用量,改善聚合物的形态,提高其堆积密度.另一方面,负载催化剂在聚合过程中存在脱洗(Leaching)问题,即一部分催化剂可能脱落,变成均相催化剂,导致聚合过程复杂化.本文首先

将 MAO 与茂金属混合,形成活性中心,然后负载于 MAO 处理过的硅胶上.这样,聚合过程中不必再加入 MAO,从而避免由于聚合中添加 MAO 引起的脱洗^[6].另外,为了防止聚合中催化剂的脱洗,催化剂负载后用己烷洗涤.图 2 为洗涤液中 Zr 和 Al 的含量.可以看出,经过三次洗涤后,洗涤液中 Zr 和 Al 含量不再变化,说明负载的催化剂不再脱洗.负载催化剂中铝含量和钛含量分别在 13% ~ 17% 和 0.1% ~ 0.3% 之间.

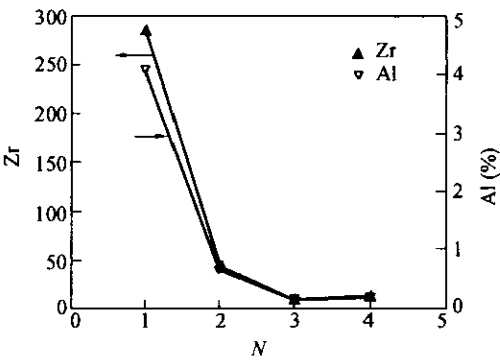


Fig. 2 Changes of Zr and Al contents in washing solution with washing frequency, N

6 聚合

不同条件下的聚合结果见表 1.为了保证聚合过程平稳,避免爆聚,生成的聚合物形态良好,所有实验均进行了预聚合^[7].即物料加入后,先在较低温度(30℃左右)下聚合 20 min,然后,以一定速度升温至聚合温度聚合.

Table 1 Polymerization conditions and results of propylene with homogenous and supported catalysts

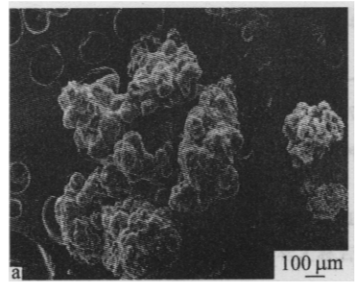
Run	$T(^{\circ}\text{C})$	$[\text{Zr}] \times 10^{-5} (\text{mol/L})$	$A \times 10^6 (\text{g sPP/molZr} \cdot \text{h})$	M_n	M_w/M_n	$BD (\text{g/cm}^3)$
1	70	0.575	55.2	32.1	2.84	
2	70	3.55	5.68	27.62	2.29	0.44
3	70	2.60	4.95	23.8	2.01	0.48
4	70	2.10	3.18	29.43	2.02	0.40
5	60	1.68	2.20	47.82	2.24	0.21
6	60	1.96	3.4			
7	60	2.44	7.5			
8	60	3.26	9.12			
9	60	5.43	12.2			
10	50	2.44	3.4	24.99	2.38	
11	50	2.13	2.5	34.44	2.03	0.24

Polym. conditions: 1: Homogenous catalyst; Others: supported catalysts; Stirring rate: 250 ~ 300 min; Prepolym. time: 20 min; Polym. time: 2 h

其中,实验 1、3、5 和 10 所得 *s*PP 的链结构分析结构见表 2.由表 1 和 2 可以看出,催化剂负载后的间规选择性基本不变,且聚合条件影响不大.负载催化剂的活性虽比均相催化剂有所降低,但仍可达 10^6 g *s*PP/molZr·h 以上.随着催化剂浓度的增加,聚合活性增加;但聚合温度超过 60℃后,聚合活性反而降低,可能是温度过高导致催化剂失活引起的.随着聚合活性的增加,*s*PP 的分子量降低,但堆积密度增加.聚合活性 $A = 3 \times 10^6 \sim 4.3 \times 10^6$ g *s*PP/molZr·h,*s*PP 的堆积密度 (*BD*) 在 0.35 ~ 0.45 g/cm³ 之间.

Table 2 Results of ¹³ CNMR analysis on <i>s</i> PP				
Pentad	1	3	5	10
mmmm	—	0.26	0.09	0.18
mmmr	—	0.42	0.28	0.37
rmmr	1.37	1.83	1.66	1.72
mmrr	3.86	4.03	3.93	3.89
mmrm	3.10	3.04	2.62	2.95
rmrr	1.50	1.15	1.15	1.35
rmrm	1.86	2.06	1.69	2.27
rrrr	78.94	78.41	78.37	77.20
mrrr	4.46	3.92	3.75	3.36
mrmm	4.90	4.88	6.46	6.70

聚合过程中,聚合体系的压力变化如图 3 所示.加料后预聚约 20 min,在此期间,水浴温度由 60℃升高到 80℃,同时,体系压力逐渐上升.然后,水浴温度保持不变,聚合体系压力继续上升.



3.0 MPa(70℃)后,停止加热,但体系压力仍在上升,并在 3.0 MPa 以上维持 1~1.5 h.当体系压力降到 3.0 MPa 以下,再用水浴加热,但体系压力仍不断下降.体系压力低于 2.4 MPa(57℃)后,放空并停止反应.说明催化剂在 2 h 内可保持较高活性并完成反应,但聚合活性高、放热量大,使聚合体系压力波动变大.通过预聚可使聚合缓慢引发,反应过程平稳,从而改善聚合物形态.

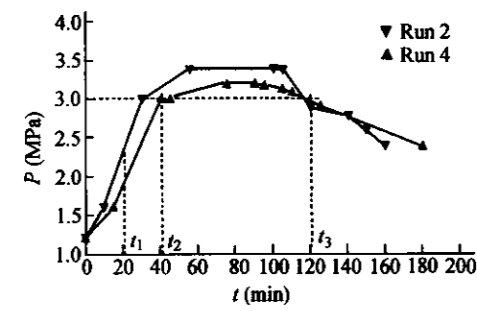


Fig. 3 Change of polymerization pressure with polymerization time

7 *s*PP 的形态

采用均相催化剂进行丙烯间规聚合时,制备的 *s*PP 多为由颗粒堆积成的块状物,形态差,堆积密度低;而采用负载催化剂后,*s*PP 基本上为球型颗粒,颗粒分布窄,0.4~2.8 mm 范围内的 *s*PP 颗粒可达 90%(重量),堆积密度(*BD*)明显提高,如图 4 和表 3 所示.

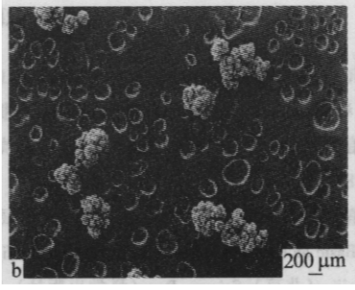


Fig. 4 Morphology of *s*PP
a) from homogenous catalyst; b) from heterogeneous catalyst

Table 3 Particle size distribution of *s*PP polymerized with homogenous catalyst and supported catalyst

Run	BD(g/mL)	Particle size (mm) distribution		
		D ₁ (> 2.8) (%)	D ₂ (0.4 ~ 2.8) (%)	D ₃ (< 0.4) (%)
2	0.48	4.66	94.36	0.018
3	0.40	3.59	95.21	1.20
4	0.45	8.49	89.58	1.92

Polym. conditions: Supported catalysts; Stirring rate: 250 ~ 300 min; Prepolym. time: 20 min; Polym. time: 2 h

图 5 为 *s*PP 颗粒形态随堆积密度的变化,其中 a, b, c 分别是 d, e, f 的放大图.可以看出, *s*PP 颗粒是由更小的粒子聚集而成的.堆积密度越高, *s*PP 颗粒越密集,堆积密度越低,颗粒则越蓬松.这些粒子可能是聚合过程中通过催化剂颗粒模板复制、生长及聚集形成的.如果催化剂颗粒强度差或聚合条件控制不当,如局部过热或聚合速度过快,则聚合过程中的粒子可能破裂,这样,将形成

菜花状、疏松的堆积密度低的 *s*PP 颗粒,破裂的程度将影响 *s*PP 颗粒堆积密度的高低.如图 5a,5b 所示;反之,如果催化剂颗粒有足够的强度,而且

聚合条件控制良好,则形成密实的粒子,从而聚集成堆积密度较高的类球型颗粒,如图 5c 所示.

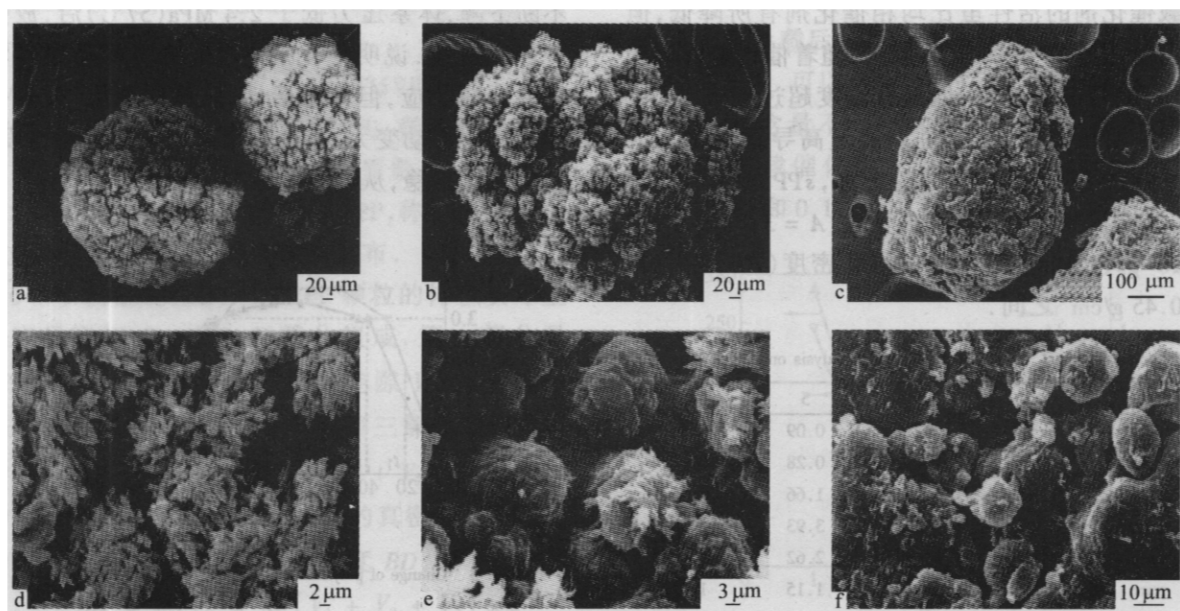


Fig. 5 Morphology of *s*PP with different bulk density

(a) 0.21 g/cm³; (b) 0.24 g/cm³; (c) 0.40 g/cm³; (d) 0.21 g/cm³; (e) 0.24 g/cm³; (f) 0.40 g/cm³

根据以上研究,可以认为:

(1)负载催化剂的方法是合理的,保持了该贵金属催化剂较高的聚合活性和间规选择性.

(2)采用负载催化剂可以得到形态较好、分布

较窄、堆积密度大于 0.35 g/cm³ 的颗粒状 *s*PP.

(3)*s*PP 颗粒由较小的粒子聚集而成.粒子破裂的程度影响导致 *s*PP 颗粒堆积密度的高低.

REFERENCES

- 1 Ewen J A, Jones R L, Razavi A, Ferrara J D. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6255 ~ 6256
- 2 Cui Chunming(崔春明), Chen Wei(陈伟), Jing Zhenhua(景振华). CN 95107482. 1995-07-14
- 3 Sun Chunyan(孙春燕), Chen Wei(陈伟), Shi Xiaolan(时晓岚), Jing Zhenhua(景振华). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂与塑料), 1999, 16(2): 18 ~ 20
- 4 Sun Chunyan(孙春燕), Chen Wei(陈伟), Jing Zhenhua(景振华). CN 97115170.9. 1997-07-28
- 5 Editing Group of "Basic on Catalysis", Chemical Department of Ji Lin University(吉林大学化学系催化作用基础编写组). Basic on Catalysis(催化作用基础), Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1980. 50 ~ 52
- 6 Kaminsky W, Winkelbach H. Topics in Catalysis, 1999, 7: 61 ~ 67
- 7 Ewen J A. EP354 893. 1990-02-14

THE STUDY OF SYNDIOSPECIFIC POLYMERIZATION OF PROPYLENE WITH SUPPORTED METALLOCENE CATALYST

LIU Wei, SUN Chunyan, CHEN Wei, JING Zhenhua

(*Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083*)

Abstract The syndiotactic polypropylene (*s*PP) with high bulk density and sphere-like was prepared in bulk process by syndiospecific metallocene catalyst, which was synthesized and supported on silica by ourself. To avoid the active center of the metallocene catalyst leaching from silica surface that would foul reactor in polymerization, the blend of methylaluminoxane (MAO) and metallocene catalyst was deposited on silica treated by MAO first, then washing three times at least by hexane. The polymerization was carried out in 5 L reactor. The results verified that the high polymerization activity and syndiospecification of the metallocene catalyst were preserved after being supported. The polymerization activity and the pentad concentration of *s*PP are more than 10^6 g *s*PP/molZr·h and 75%, respectively. The morphology and distribution of *s*PP particles were modified remarkably. Through studying the polymerization process, the effects of the polymerization temperature and the catalyst concentration on the polymerization results were inspected including polymerization activity, polymer morphology and the bulk density of polymer. When polymerization activity is in the range of $3 \sim 4 \times 10^6$ g *s*PP/molZr·h, the sphere-like *s*PP with weight average molecular weight (M_w) between $15 \sim 45 \times 10^4$ and the bulk density between $0.35 \sim 0.45$ g/cm³ was obtained.

Key words Metallocene, Supported, Polymerization, Syndiotactic polypropylene, Morphology