

蒙脱土负载聚合催化剂用于乙烯原位共聚制备 LLDPE^{*}

张志成^{1,2} 王如义³ 柯毓才¹ 郑元锁³ 郭存悦^{1,2} 崔楠楠^{1,2} 胡友良^{1**}

(¹中国科学院化学研究所 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 北京 100080)

(²中国科学院研究生院 北京 100039) (³西安交通大学环境化学学院高聚物研究所 西安 710049)

摘 要 将蒙脱土(MMT)负载的聚合催化剂 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 和均相低聚催化剂 $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})_2$) 组成双功能催化体系用于乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯(LLDPE). 通过调节两种催化剂之间的比例和 MAO 的用量制备了一系列支化度不同的 LLDPE 产品. 聚合反应动力学曲线表明, 两种催化剂表现出各自的乙烯吸收特征, 蒙脱土负载化的共聚催化剂催化乙烯聚合时反应平稳易控制. DSC 曲线表明, 聚合物的熔点和结晶度随 Fe/Zr 的增大而减小. 用密度梯度法测得的聚合物密度随 Fe/Zr 的增大而降低. 从 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图上可以看到, 得到的聚合物是 LLDPE, 其支化度随 Fe/Zr 的增大而增大, 聚合物中仍含有未共聚的 α -烯烃, 这一点从 GPC 上也能得到验证. 扫描电镜(SEM)照片表明用这种双功能催化剂共聚得到的 LLDPE 具有良好的形态.

关键词 原位共聚, 支化聚乙烯, 蒙脱土

原位共聚法(*in situ* copolymerization), 用于制备线性低密度聚乙烯(LLDPE)是上世纪 80 年代发展起来的, 其基本原理就是用乙烯为唯一单体, 在两种催化剂的共同作用下, 在一个反应釜中同时进行乙烯低聚和共聚反应从而直接得到 LLDPE, 也叫串联反应(Tandem), 由 Beach 和 Kissin 最先报道^[1,2]. 此后, 各种不同的催化体系被用来尝试制备 LLDPE^[3-8], 但是很难克服的困难除了两种催化剂的匹配性不好以外, 两种催化剂之间以及采用的不同助催化剂之间的相互干扰往往造成催化剂的不稳定. Bazan^[9] 领导的研究小组于 2001 年首先提出用茂金属和后过渡金属催化剂进行串联反应制备 LLDPE, 由于所采用甲基铝氧烷(MAO)为唯一助催化剂, 因此就不存在两种助催化剂之间的相互干扰. 用这种方法制备的 LLDPE 可以通过调节催化剂的比例改变聚合物的支化度和其它性能, 这引起了研究者很大兴趣^[10]. 另外, 其它几种催化体系^[11,12] 被用于串联反应制备 LLDPE 也取得了很好的效果. 但是直接用两种均相催化剂进行原位聚合存在诸如粘釜、初期活性过高、活性衰减过快等问题, 这很大程度上限制了其工业化应用. 解决这个问题的最好方法是使用负载化的共聚催化剂.

最近我们发展了一种新的负载型聚合催化

剂, 即用蒙脱土负载共聚催化剂 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, 与均相的低聚催化剂 $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})_2$) 组成双功能催化体系, 用于乙烯原位共聚制备了一系列不同性能的 LLDPE. 这种负载的催化剂克服了均相共聚的缺点, 既解决了均相催化剂稳定性较差的问题, 也大大改善了聚合物的形态, 完全适合于原位共聚法制备 LLDPE 的工业应用.

1 实验部分

1.1 试剂

$rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ and MAO (1.4 mol/L) 分别从 Aldrich 公司和 Albemarle 公司购买; 乙烯是聚合级的, 购自燕山石化公司; 甲苯用金属钠回流蒸出后使用; 其它试剂均为市售试剂, 用时未纯化处理. $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ ($\text{Ar} = 2,4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{Me})_2$) 按照文献[13]制备.

1.2 实验方法

1.2.1 蒙脱土负载乙基桥催化剂的制备 称取 1 g 经 MAO 处理过的干燥蒙脱土, 在 Slench 瓶中依次加入 5 mL 甲苯及 0.12 g $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 溶液在 50℃ 下反应 12 h; 用甲苯洗去未负载的 $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 后, 在 60℃ 真空干燥 8 h, 得到结

* 2003-08-20 收稿, 2003-09-30 修稿, ** 通讯联系人

含量 200 $\mu\text{mol/g}$ 的蒙脱土载体化乙烯共聚催化剂,在惰气下保存备用。

1.2.2 常压聚合实验方法 将装有磁力搅拌子且干燥的 250 mL 三口烧瓶趁热抽真空、氮气置换数次后充入乙烯,加入 100 mL 甲苯,然后按顺序加入 MAO 搅拌 2 min,再加入低聚和共聚催化剂开始聚合反应,聚合反应 30 min 后,加入质量分数为 10% 的酸化乙醇终止反应,所得聚合物用乙醇反复洗涤,然后在 60℃ 下真空干燥。

1.2.3 高压聚合实验方法 将一只装有搅拌器的 2 L 反应釜用氮气置换 3 次,然后通入乙烯,加入 1 L 己烷,升温至指定温度,搅拌下加入定量的 MAO,搅拌 2 min 后,加入低聚催化剂和乙烯共聚催化剂,并迅速升压至 0.7 MPa 进行共聚反应 1 h,加入 10% (体积比) 的盐酸乙醇溶液终止反应,经乙醇洗涤、真空干燥得到 LLDPE 产品。

1.3 表征方法

蒙脱土负载共聚催化剂中 Zr 的含量用 ICP-AES(POEMSTJA 公司)进行测定;高聚物的支化度用 ^{13}C -NMR(Bruker AM-300)在 120℃ 和 75 Hz 下测得,氘代邻二氯苯为溶剂;熔点及结晶度从 DSC 曲线得到,DSC 用 DSC 7A(Perkin-Elmer Co.)测得,升温速率 10 K/min,扫描范围从 30℃ 到 160℃;聚合物的密度用密度梯度法在 $(25 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ 下测得,溶剂为四氯化碳和正庚烷的混合物;扫描电子显微镜照片(SEM)用 HITACHI S-570 型扫描电子显微镜测得;GPC 在 Water 公司 300 上在 140℃ 下以 1.0 mL/min 测得,1,2,4-三氯苯为溶剂。

2 结果与讨论

2.1 聚合反应动力学

图 1 中给出了 Fe 催化剂低聚(曲线 c)、MMT 负载乙基桥催化剂均聚(曲线 a)以及两种催化剂配合进行原位共聚(曲线 b)的聚合反应动力学曲线。从图中可以看出,蒙脱土负载后的乙基桥催化剂活性先增加,大约 7 min 时达到最大,然后逐渐降低。与均相乙基桥催化剂相比,其活性更加平稳易控,适合于工业生产的需要。这是由于 MAO 扩散到 MMT 片层之间与 Zr 形成活性中心需要一定的时间,因此,负载后的乙基桥催化剂需要更长的时间达到最大活性。

与 Fe 低聚催化剂配合进行原位共聚时,其反应活性先很快达到最大值,然后迅速降低,大约 8 min 时再增大到第二个峰值,然后逐渐降低。与负

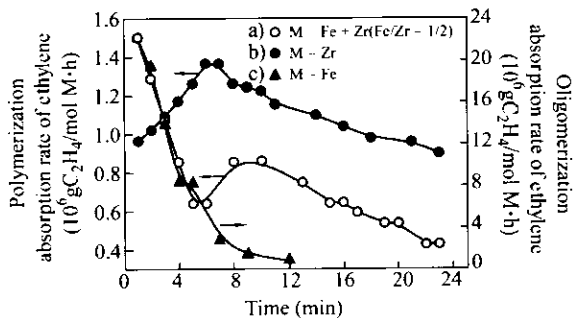


Fig. 1 The kinetics curves of ethylene homopolymerization with Zr catalyst, oligomerization with Fe catalyst and the *in situ* copolymerization with the ratio of Fe/Zr = 1/2
Zr catalyst is supported on MMT.

载后的催化剂均聚动力学曲线和 Fe 低聚催化剂的动力学曲线比较可知活性的第一个峰值对应于低聚催化剂的最大活性;第二个峰值则是共聚催化剂的贡献。这说明两种催化剂各自表现出自己的催化性能,互相不影响,具有较好的匹配性。

2.2 聚合活性

表 1 中给出了聚合反应实验结果。从表中可以看出,常压下负载后的乙基桥催化剂的活性在 10^6 数量级,而原位共聚的活性则有所降低,为 10^5 左右,比相应的高压聚合活性要低一个数量级。相同的 Fe/Zr 条件下,随着聚合体系中 MAO 含量的升高(从 Run 1 ~ 5),也就是 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Zr})$ 值的增大,聚合反应活性增大,到 $\text{Al}/(\text{Fe} + \text{Zr})$ 为 1000 时基本达到最大值,再增大活性有所降低。这是因为 MAO 扩散到蒙脱土片层内部需要一定的时间,与均相的齐聚催化剂相比,负载的共聚催化剂与 MAO 结合形成活性中心需要更长的时间,因此当 MAO 用量比较少时,有一部分共聚催化剂会因为没有形成活性中心而无法进行聚合反应,降低了共聚催化剂的聚合活性,由于体系内有较多的低聚物,形成的聚合物可能支化度较高。随着 MAO 用量增多,在片层周围有较大的浓度梯度,有利于向蒙脱土片层内部扩散,于是共聚催化剂活性提高,其聚合物的支化度也下降。但是当 MAO 浓度增大时,低聚催化剂也容易发生 $\beta\text{-H}$ 向 Al 的链转移反应而使低聚反应终止,而这种链转移速度随着 MAO 浓度的增大而增加^[13],因此过多的 MAO 将导致低聚催化剂的活性降低,从而使整个聚合体系的反应活性降低,因此过少的和过多的 MAO 都对整个聚合反应体系的活性不利。

从表 1 中还可以看到,在常压下,随着 Fe/Zr

摩尔比的增大(Run 6~8),聚合活性降低,这是因为低聚催化剂浓度的增大,将导致大量低聚物的产生,这将大大降低聚合活性,与文献[8]报道一致.当聚合压力增大到0.7 MPa时,聚合活性随着Fe/Zr的增大而升高(Run 9~12).Ziegler早期在研究过渡金属催化剂时发现,在高压下,可以抑制与链增长反应竞争的铝氢化反应(β -H消除反

应)^[14].如果这是正确的,那就不难理解我们的聚合体系中在较高的聚合压力下聚合活性随着Fe/Zr的增加而增大.另外,高压的聚合活性比常压的聚合活性高一个数量级,压力的升高不仅提高了共单体和MAO向MMT片层的扩散,也提高了低聚和共聚催化剂的活性,这是聚合活性在常压和高压不同的主要原因.

Table 1 *in situ* Copolymerization of ethylene for LLDPE

Run	Fe ^a (μ mol)	Zr ^b (μ mol)	Fe/Zr (mol/mol)	Al/(Fe + Zr) (mol/mol)	Pressure (MPa)	A ^c	X ^d (%)	d ^e (g/cm ³)	T _m (°C)	Branch (1000 C)
1	0	7.6	0	1000	0.1	1.50	60.7	0.9578	133.9	—
2	1.82	7.3	1/4	250	0.1	0.20	22.0	0.9386	96.5	—
3	1.83	7.3	1/4	500	0.1	0.50	36.9	0.9387	113.3	—
4	1.75	7.0	1/4	1000	0.1	0.59	42.2	0.9418	117.7	—
5	1.62	6.5	1/4	2000	0.1	0.53	43.5	0.9420	118.0	—
6	0.55	6.6	1/12	1000	0.1	0.89	45.4	0.9514	122.3	—
7	0.87	6.9	1/8	1000	0.1	0.69	45.4	0.9478	120.9	—
4	1.75	7.0	1/4	1000	0.1	0.59	42.2	0.9418	117.7	—
8	2.0	4.0	1/2	1000	0.1	0.54	38.1	0.9384	114.5	—
9	0	17.3	0	1000	0.7	2.34	69.6	0.9650	131.1	—
10	1.7	20.3	1/12	1000	0.7	3.02	47.2	0.9386	121.4	24.0
11	1.2	9.0	1/8	1000	0.7	5.74	30.2	0.9364	98.9	41.7
12	5.0	20.0	1/4	1000	0.7	5.92	11.6	0.9282	86.2	78.0

Reaction conditions: Temperature 60°C; Reaction time: 30 min at atmospheric pressure, 60 min at 0.7 MPa ethylene pressure; Cocatalyst: MAO; ^aFe catalyst: $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ (Ar = 2,4-C₆H₄(Me)₂); ^b*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ supported on MMT; ^cActivity: 10⁶ g/mol (Fe + Zr)·h; ^dDegree of crystallization; ^eDensity

2.3 Fe/Zr 对支化度的影响

图2中给出了样品11的¹³C-NMR图以及各个峰的归属.根据文献^[15],图中 $\delta = 10.94$ 、26.49和39.47的信号可以确定乙基侧链的存在,丁基

可以通过 $\delta = 22.94$ 峰得到确认,更长侧链的信号出现在 $\delta = 13.85$ 、31.93和38.10;同时,体系中未反应的 α -烯烃特征吸收峰出现在 $\delta = 29.07$ 处.分析可知所得到的是支化聚乙烯.

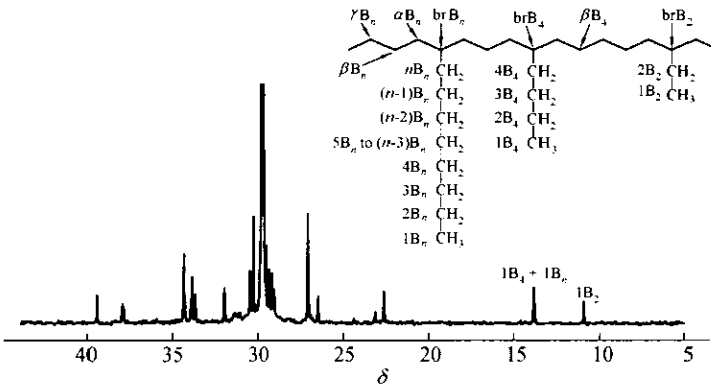


Fig. 2 The ¹³C-NMR of LLDPE prepared by *in situ* polymerization when Fe/Zr is 1/8 (Run 11)

表1中给出了从样品10~12的¹³C-NMR谱图中按照文献^[15]计算得到的3种LLDPE的支化度.从表10~12项中的数据可以看出,随着低聚催化剂比例的加大,聚合物的支化度增大,从Fe/Zr为1/12时的24/1000C增至1/4时的78/1000C,这说

明低聚催化剂的增加,提高了聚合体系中 α -烯烃的浓度,这有利于更多的 α -烯烃插入到聚乙烯主链上,形成支链.

另外,在¹³C-NMR谱图中也有未反应的 α -烯烃的信号,说明聚合物中仍残留有未共聚的低聚

物。

2.4 LLDPE 的分子量及其分布

图 3 中给出了不同 Fe/Zr (= 1/8 和 1/12) 时, 线性低密度聚乙烯的 GPC 结果. 当 Fe/Zr = 1/8 和 Fe/Zr = 1/12 时, 聚合得到的 LLDPE 的重均分子量比较接近, 分子量分布分别为 2.8 和 2.6. 从图中可以看到, Fe 催化剂含量的增加对分子量及其分布影响不大. 另外, 当 Fe/Zr = 1/12 时, 分子量为单峰分布; 当 Fe/Zr = 1/8 时, 在 $M_w < 1000$ 时, GPC 谱图中有一个很宽的拖尾峰, 结合低聚催化剂所得低聚物的分布^[16]可知, 这些低聚物是没有插入到聚合物链上的烯烃. 这说明当催化体系中低聚催化剂的含量过高时, 在聚合过程中产生了太多的 α -烯烃, 以至于很多没有参与共聚, 从而残留在聚合物中, 这与前面 ^{13}C -NMR 谱图中得到的结果是一致的.

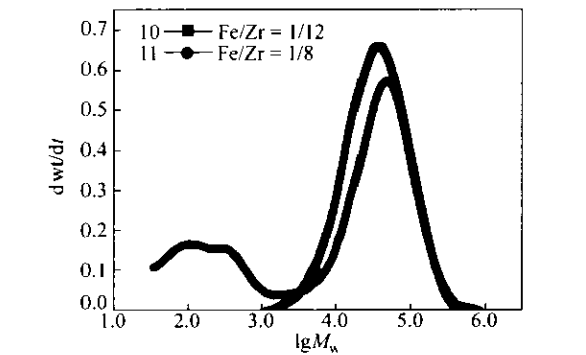


Fig. 3 The GPC of LLDPEs prepared by *in situ* copolymerization when Fe/Zr molar ratio is 1/12 (Run 10) and 1/8 (Run 11).

2.5 聚合物的热性能

DSC 分析表明不同的 Fe/Zr 得到的聚合物的热性能不同. 图 4 给出了常压下聚合物 DSC 随 Fe/Zr 的变化情况. 从图中可以看出, 随着 Fe/Zr 的增大, 聚合物的熔点降低, 从 133.9℃ 降低到 114.5℃. 同时, 结合表 1 中给出的常压和高压下得到聚合物的结晶度和密度可知, 低聚催化剂越多, 能共聚到聚合物链上的共单体越多, 聚合物的支化度越高, 而支链的存在阻碍了聚乙烯分子链折叠到增长的晶体片中, 这使得 LLDPE 很难形成较大的晶体. 随着 Fe/Zr 的增大, LLDPE 的支化度增加, 聚合物的熔点、结晶度和密度也相应的降低. 由于高压下聚合活性更高, 支化度也相应的提高, 因此高压下熔点、结晶度和密度更低.

图 5 给出了聚合物 DSC 随 Al/(Fe + Zr) 的变

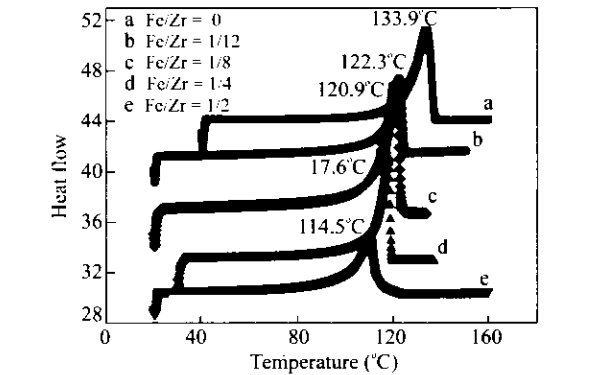


Fig. 4 DSC curves of polyethylene samples prepared by the combined catalyst with the different ratio of Fe/Zr

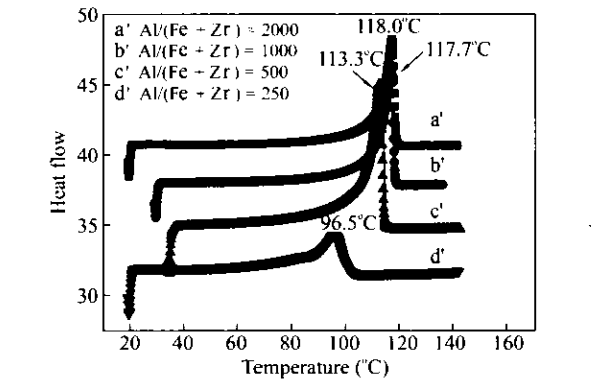


Fig. 5 DSC curves of polyethylene samples prepared by the combined catalyst with the different ratio of Al/(Fe + Zr)

化情况. 结合表 1 和图 5 中的数据表明, MAO 的变化也显著的影响聚合物的热性能. 随着 MAO 用量的增加, 低聚催化剂的活性会由于向 Al 链转移反应的增加而降低^[13], 从而导致了聚合物支化度的降低, 因此聚合物的熔点、结晶度和密度也相应的升高.

2.6 聚合物的形态

图 6 中给出了用均相茂金属催化剂得到的聚乙烯(a)和负载后的茂金属催化剂(b)原位共聚得到 LLDPE 的扫描电镜照片. 从图中可以看到, 经过 MMT 负载的催化剂制备的聚合物和用均相催化剂^[17]得到聚合物的形态有着明显的差别, 一般用均相茂金属催化乙烯聚合得到的聚合物是无规的, 堆积很松散; 而用负载后的茂金属进行原位共聚得到的聚合物堆积较致密, 且很好的复制了蒙脱土的层状结构, 聚合物的形态也很规则.

综上所述, 采用 MMT 负载 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 共聚催化剂和均相 $\{[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2\}$ (Ar = 2,4- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{Me})_2$) 低聚催化剂组成双功

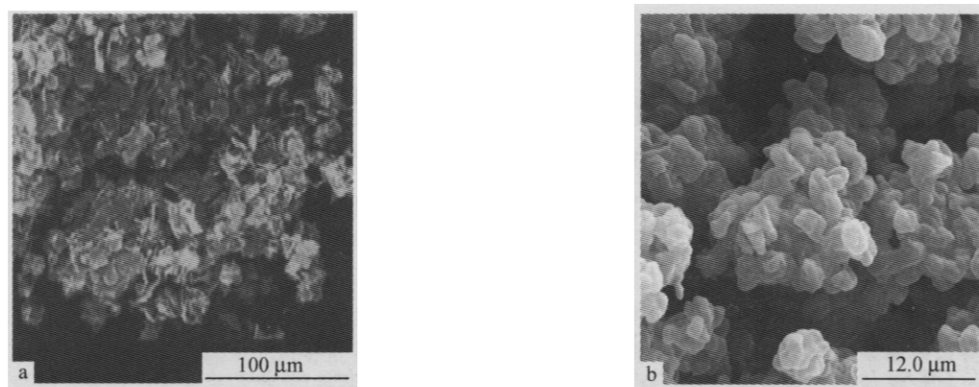


Fig. 6 The SEMs of PE obtained from catalyst in homogeneous (a)^[17] and catalyst supported on MMT(b)(Run 10) by *in situ* polymerization

能催化剂进行乙烯原位共聚反应,制备了一系列形态良好、结构不同的 LLDPE.通过调节 Fe/Zr 的比例,可以改变 LLDPE 的支化度,从而得到密度、熔点、分子量等不同的聚乙烯.GPC 和 ¹³C-NMR 结果表明,虽然增加齐聚催化剂的含量可以提高 LLDPE 的支化度,但是过多的低聚催化剂会残留

在聚合物中难以除去.另外,MAO 用量的变化通过改变低聚催化剂和共聚催化剂的活性也对聚合物的密度、熔点、结晶度等参数带来变化.压力的增大不仅提高了聚合活性,而且使聚合物的密度、熔点、结晶度等参数降低.

REFERENCES

- 1 Beach D L, Kission Y V. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1984, 22: 3027 ~ 3041
- 2 Kission Y V, Beach D L. J Polym Sci Polym Chem Ed, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 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 Liu Zhongyang, Xu Demin(徐德民), Guo Cunyue(郭存悦). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2001, 46(24): 2051 ~ 2054
- 5 Liu Zhongyang(柳忠阳), Wang Jun(王军), Li Xiuhua(李秀华). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(7): 1271 ~ 1273
- 6 Liu Zhongyang(柳忠阳), Yang Ling(杨玲), Tan Zhijun(谭志俊). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001(4): 471 ~ 475
- 7 Liu Zhongyang(柳忠阳), Wang Jun(王军), Xu Demin(徐德民). Acta Polymerica Sina(高分子学报), 2001(4): 509 ~ 512
- 8 Barnhart R W, Bazan G C. J Am Chem Soc, 1998, 120: 1082 ~ 1083
- 9 Quijada R, Rojas R, Bazan G C. Macromolecules, 2001, 34: 2411 ~ 2417
- 10 Liu Zhongyang(柳忠阳), Guo Cunyue(郭存悦), Ma Zhi(马志). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2001, 46(24): 2054 ~ 2057
- 11 Komon Z J A, Fiamond G M, Leclerc M K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 15280 ~ 15285
- 12 Komon Z J A, Bu Xiahui, Bazan G C. J Am Chem Soc, 2002, 122: 1830 ~ 1831
- 13 Britovsek G J P, Mastroianni S, Solan G A. Chem Eur J, 2000, 6(12): 2221 ~ 2231
- 14 Ziegler K, Holzkamp E, Breil H. Angew Chem, 1955, 67, 541 ~ 547
- 15 Galland G B, Quijada R, Rojas R. Macromolecules, 2002, 35: 339 ~ 345
- 16 Wang Hang(王航), Yan Weidong(阎卫东), Jiang Tao(姜涛). Chinese Science Bulletin(科学通报), 2002, 47(19): 1616 ~ 1618
- 17 Ma Zhi, Sun Wenhua, Zhu Ning. Polymer International, 2002, 51: 349 ~ 352

PREPARATION OF LLDPE BY *in situ* COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH POLYMERIZATION CATALYST SUPPORTED ON MONTMORILLONITE

ZHANG Zhicheng^{1,2}, WANG Ruyi³, KE Yucui¹, ZHENG Yuansuo³,
GUO Cunyue^{1,2}, CUI Nannan^{1,2}, HU Youliang¹

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

(³ Polymer Institute, Environment and Chemical Engineering School, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract Linear low-density polyethylene (LLDPE) has been prepared by *in situ* copolymerization of ethylene with a dual functional catalyst, which was composed of *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ supported on montmorillonite (MMT) and $[(2\text{-ArN}=\text{C}(\text{Me}))_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ (Ar = 2,4-C₆H₄(Me)₂) oligomerization catalyst. A series of LLDPE with different branching degrees were obtained by adjusting the molar ratio of Fe and Zr (Fe/Zr), the molar ratio of Al and (Fe + Zr) (Al/(Fe + Zr)) as well. The kinetics curves of polymerization show that the two catalysts exhibit respective catalytic characterizations, and the activity of copolymerization catalyst is more smoothly after supported on MMT. As increasing the Fe/Zr ratio, the densities of polymers measured by density gradient method and the melting points of polymers obtained from DSC decrease. ¹³C-NMR shows that the polymers are LLDPE, and their branching degrees increase as the increasing of the Fe/Zr ratio. At the same time, there are some unreacted α -olefins in polymers, which were confirmed by ¹³C-NMR and GPC. The SEM shows that the polymerization catalyst supported on MMT may produce LLDPE with better morphology than that produced by the catalyst in homogeneous.

Key words *In situ* copolymerization, Branched polyethylene, Montmorillonite