

(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/ $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{/MAO}$ 中各组分对乙烯聚合的影响*

孙 敏 许学翔** 赵 伟 纪洪波 景振华

(中国石油化工股份公司石油化工科学研究院 北京 100083)

摘 要 研究开发了一种新型非茂负载乙烯聚合催化剂- $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{/MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{/MAO}$,并考察了该催化剂中各组分对乙烯聚合活性的影响.结果表明, SiO_2 不仅可以改善催化剂的流动性和分散性,还有益于提高催化活性. MgCl_2 对活性中心有一定化学改性作用; MgCl_2 、 SiO_2 和 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 的比例的变化对载体型催化剂的催化活性有一定影响作用;采用适量的 MAO 对复合载体 $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 活化,能提高催化活性.用 $\text{ZnCl}_2\text{-MAO}$ 对 SiO_2 处理制成的复合载体催化剂 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2\text{/MgCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-SiO}_2\text{/MAO}$,可以提高催化活性,“锌调”作用明显,随着锌化合物含量的增加,聚合物相对分子质量下降,相对分子质量分布加宽,并且其催化活性也增加.

关键词 非茂金属催化剂, β -二酮-茂型钛配合物, $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 负载, ZnCl_2 , 乙烯聚合

烯烃聚合的非茂有机金属催化剂由于合成简便并具有一些新特点,近年来开始受到人们的关注,已成为 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂之后另一重要的烯烃聚合催化剂^[1,2].单茂金属配合物在催化烯烃聚合显示出良好的催化活性,但催化剂的特性又与茂金属不同^[3-5]. β -二酮-茂型钛配合物是一类对烯烃聚合有着较好催化性能的单茂金属催化剂,其在乙烯均相聚合时有较好的催化活性^[6-8].

烯烃聚合催化剂至今在工业上仍以载体型催化剂为主,由于各种载体都具有某些优点,同时也存在某些缺点,因此怎样各类载体的优点互相复配,得到性能优良的复合载体,已成为聚烯烃催化剂研究的一个重要方向.其中 MgCl_2 与 SiO_2 形成的复合载体是一个很好的例证^[9,10].作者曾报道了 IV_B 族金属的 β -二酮-茂型配合物这类负载型催化剂对烯烃聚合的研究^[6,7,11,12], MgCl_2 负载后可以有效地提高催化活性,并可降低 MAO 的用量.这里将详细报道 β -二酮-茂型钛配合物的负载催化剂(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/ $\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2\text{/MAO}$ 中各组分对乙烯聚合的影响,以及添加 ZnCl_2 后对(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/ $\text{MgCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-SiO}_2\text{/MAO}$ 负载催化剂的乙烯聚合的影响.

1 实验部分

以下操作均使用 Schlenk 仪器在高纯氮气保护下进行,所用有机溶剂均为新干燥过的.实验所用环戊二烯三氯化钛(CpTiCl_3)、二苯甲酰甲烷(dbm)均为试剂级、正丁基锂($n\text{-LiBu}$,摩尔浓度为 2.5 mol/L)由 ACROS 公司生产,实验时直接使用.无水氯化镁(含水量小于 $1.0\text{ wt}\%$)由锦州铝厂生产.无水氯化锌由北京试剂厂生产.硅胶,Devison955,经程序升温处理, 200°C , 2 h ; 600°C , 4 h .甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液(含 MAO $7.5 \times 10^{-3}\text{ mol}$)由美国 Albemarle 公司生产,浓度为 $10\text{ wt}\%$.四氢呋喃(THF),分析纯,北京试剂厂,经金属钠加热回流脱水处理.

配合物的 C、H 含量用 EA-1108 型元素分析仪测定,催化剂中 Ti、Mg 含量用等离子发射光谱(ICP)测定.聚乙烯分子量及分子量分布 M_w/M_n 用凝胶渗透色谱法(GPC)测定,仪器是 PL-GPC200 (英国 Polymer Laboratories 生产).聚乙烯的熔点和熔融热用示差扫描量热法(DSC)测定,仪器是 Perkin-Elmer DSC-2C 热分析仪, N_2 气氛,升温速率 10 K/min .

1.1 制备(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛

(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛

* 2003-06-05 收稿,2003-07-03 修稿;** 通讯联系人

(CpTi(dbm)Cl₂)按文献[8,13]方法制备。

1.2 (二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/MgCl₂-SiO₂/MAO 载体型催化剂的制备

(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/MgCl₂-SiO₂/MAO 载体型催化剂的制备按文献[12]方法制备。

1.3 乙烯聚合反应

将1 L 高压釜用氮气置换3次、纯化过的乙烯置换两次后,通入乙烯气体,保持乙烯压力为0.8 MPa,依次加入250 mL 经脱水处理的己烷、一定量的MAO 甲苯溶液($n(\text{Al})/n(\text{Ti})=200$)和催化剂,催化剂用量为 1.0×10^{-5} mol 左右,70℃反应1 h后,停止反应,60℃下真空干燥4 h,称量所得聚合物。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 含量的影响

表1为SiO₂含量对催化活性的影响。从表中的结果可以看出,在 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 基本保持不变的情况下,随着SiO₂/MgCl₂加入量的质量比增加,催化活性明显地增加,其催化活性可以最大提高1.5倍。在SiO₂/MgCl₂质量比达到1以上时,催化活性基本保持恒定。但在SiO₂全部替代MgCl₂负载催化剂时,催化活性则出现了下降。这表明MgCl₂的存在对活性中心有一定化学改性作用。加入SiO₂后提高了载体的比表面积,对活性组分进行充分地分散,从而增加了有效活性Ti中心数目,使得催化活性得到提高。在催化剂制备中加入了适量的SiO₂,制成MgCl₂SiO₂复合载体,既充分发挥了MgCl₂对Ti活性中心的生成所起到的良好化学改性作用,又可以发挥SiO₂比表面积大,高度分散活性中心的作用,促进生成更多活性中心,有利于活性组份充分发挥活性。

Table 1 Effect of SiO ₂ in feed on catalytic activity [*]					
Run no	SiO ₂ /MgCl ₂ (W/W)	Ti (wt%)	Mg (wt%)	$n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ (mol:mol)	Activity (10 ⁶ gPE(molTi·h) ⁻¹)
1	0	2.96	7.59	5.13	1.73
2	0.25	2.67	7.35	5.50	2.08
3	1	1.95	4.98	5.36	2.52
4	2	1.37	3.48	5.08	2.58
5	4	1.10	3.14	5.70	2.47
6	∞	1.56	0	0	1.21

^{*} Polymerization condition: concn of titanium complexes 5.0×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 200; Polymerization temperature 70℃; Polymerization time 1.0 h; Hexane; P(C₂H₄) = 0.7 MPa

2.2 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 的影响

复合载体催化剂中MgCl₂对Ti有化学改性作用,因此 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 的变化对催化活性就会产生影响。

在复合载体催化剂的制备过程中,恒定MgCl₂/SiO₂的比例,通过改变CpTi(dbm)Cl₂的加入量来考察其加入量对复合载体催化剂组成的变化。 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 对催化活性的影响列于表2。由表2可见,随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 的增加,催化活性增大。导致催化活性随着 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 的增加而增加的原因有两个,一个原因可能是由于载体的比表面积的增加,活性组分在载体中的分散度增加,使得各活性中心之间的距离加大,形成聚集的可能性减少,能有效地抑制双分子失活反应的发生,同时也为聚合物链的增长和乙烯单体的插入提供足够的空间^[4];另一个原因是 $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ 的增加,使Mg对Ti更容易产生化学改性作用,所以催化剂的活性增加。从表2的结果还可看出,催化剂中过高的Ti含量导致活性下降;过低的Ti含量,虽然活性高,但催化效率低。为得到性能好的聚合物,Ti含量在2~2.5范围内为宜。

Table 2 Effect of $n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ on catalytic activity [*]				
Run no	Ti (wt%)	Mg (wt%)	$n(\text{Mg})/n(\text{Ti})$ (mol:mol)	Activity (10 ⁶ gPE(molTi·h) ⁻¹)
1	0.56	4.60	16.4	3.75
2	1.91	4.13	4.32	2.93
3	2.52	4.05	3.21	2.71
4	3.29	3.84	2.33	2.06
5	3.71	3.72	2.00	1.86

^{*} Polymerization condition: concn of titanium complexes 5.0×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 200; Polymerization temperature 70℃; Polymerization time 1.0 h; Hexane; P(C₂H₄) = 0.7 MPa

2.3 MgCl₂-SiO₂ 复合载体的活化

在制备催化剂的过程中,MgCl₂-SiO₂复合载体先与一定量的MAO反应,得到活化的复合载体,然后再与CpTi(dbm)Cl₂催化剂反应,从而形成复合载体催化剂。复合载体活化时MAO加入量对复合载体催化剂活性的影响见图1。由图可见,随着MAO加入量的增加,活性先快速增加后缓慢减小,存在一个最佳值。MAO量低于此值时,不足以活化复合载体,从而活性低,MAO量过高时,活性反而稍有下降。

2.4 用ZnCl₂-MAO对SiO₂处理对催化性能的影响

添加ZnCl₂在催化剂中可以调节所得的聚合

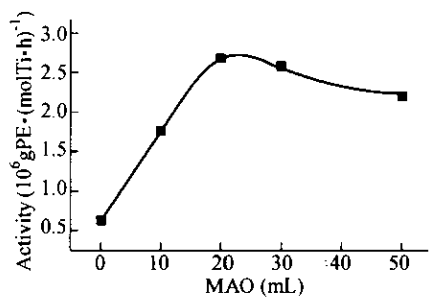


Fig. 1 Effect of MAO in feed on catalytic activity
Polymerization condition: concentration of titanium complexes 5.0×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 200; Polymerization temperature 70°C ; Polymerization time 1.0 h; Hexane; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.7\text{ MPa}$

物分子量的大小,在这里我们也尝试添加 ZnCl_2 在双载体催化剂中以便对聚合物分子量进行调节. $m(\text{ZnCl}_2)/m(\text{SiO}_2)$ 对聚合物相对分子质量及其分布的影响列于表 3. 结果表明,在不氢调下随着锌含量增加,催化活性增加,而聚合物相对分子

质量下降,相对分子质量分布加宽,聚合物熔点基本恒定.“锌调”后聚合物相对分子质量从 138 万可降低到 62 万,因此用锌化合物对载体预处理可以有效地调节聚合物的相对分子质量. 制备催化剂时首先用适量的 ZnCl_2 -MAO 处理 SiO_2 , 然后与 MgCl_2 制成复合载体,并负载 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$, 用这种方法制得的催化剂不仅可以提高催化活性,并且可以调节聚合物相对分子质量. 这是由于 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 离子半径相近,且晶型相近,在形成复合载体时容易形成混晶^[15], 因此锌化合物就可在活性中心钛原子的周围,直接参与链转移反应,有效地调节聚合物的相对分子质量^[16],称之为“锌调”. 由于 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 离子半径和电负性的差异,有可能形成多种活性中心,导致聚合物的相对分子质量分布变宽. 具有单熔点的宽相对分子质量分布的聚合物,对于提高聚合物的加工性和机械性能都是有利的.

Table 3 Effect of $m(\text{ZnCl}_2)/m(\text{SiO}_2)$ on activity and M_w and M_w/M_n of polymer*

$m(\text{ZnCl}_2)/m(\text{SiO}_2)$	Activity($10^6\text{ gPE}\cdot(\text{molTi}\cdot\text{h})^{-1}$)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$M_w(10^4)$	M_w/M_n
0	2.21	134.36	138.6	7.90
0.5	3.48	135.36	69.5	11.0
1	3.59	134.19	61.92	12.69

* Polymerization condition: concentration of titanium complexes 5.0×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 200; Polymerization temperature 70°C ; Polymerization time 1.0 h; Hexane; $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.7\text{ MPa}$

以 MgCl_2 - SiO_2 为复合载体制得(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/ MgCl_2 - SiO_2 /MAO 载体型催化剂. 在该催化剂中, SiO_2 不仅可以改善催化剂的流动性和分散性,还有益于提高催化活性; MgCl_2 对活性中心有一定化学改性作用; MgCl_2 、 SiO_2 和 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$ 的比例的变化对载体型催化剂催化活性有一定影响作用;采用适量的 MAO

对复合载体 $\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$ 活化,能提高催化活性. 用 ZnCl_2 -MAO 对 SiO_2 处理制成的复合载体催化剂(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛/ MgCl_2 - ZnCl_2 - $\text{SiO}_2/\text{ZnCl}_2$, 可以提高催化活性,“锌调”作用明显,随着锌化合物含量的增加,聚合物相对分子质量下降,相对分子质量分布加宽,并且其催化活性也增加.

REFERENCES

1 Brookhart M, DeSimone J M, Grant B E. *Macromolecules*, 1995, 28: 5878 ~ 5380
2 Yi Jianjun(义建军), Zhao Wei(赵伟), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2000, (6): 455 ~ 460
3 Yi Jianjun(义建军), Yu Peng(于鹏), Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 342 ~ 346
4 Yi Jianjun(义建军), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 678 ~ 682
5 Xu Xuexiang(许学翔), Yi Jianjun(义建军), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 683 ~ 686
6 Xu Xuexiang(许学翔), Zhang Dongping(张东平), SunMin(孙敏), Cheng Wei(程薇), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2003, (2): 112 ~ 115
7 Zhang Dongping(张东平), Xu Xuexiang(许学翔), Cheng Wei(程薇), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华), Duan Qiwei(段启伟). *Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展)*, 2002, (12): 915 ~ 918

- 8 Xu Xuexiang(许学翔), Sun Min(孙敏), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 667 ~ 671
- 9 Lu H, Xiao S. Makromol Chem. 1993, 194: 425 ~ 428
- 10 Soga K, Ohnishi R, Sano T. Polym Bull, 1982, 7: 547 ~ 549
- 11 Chang Xiyan(常溪燕), Xu Xuexiang(许学翔), Sun Min(孙敏). CN patent, C08F110/02, 001246674. 4. 2000-09-28
- 12 Xu Xuexiang(许学翔), Sun Min(孙敏), Yu Peng(于鹏), Jing Zhenhua(景振华), Chen Wei(陈伟). CN patent, C08F10/00, 01102236. 1. 2001-01-18
- 13 Xu Xuexiang(许学翔), Duan Xia(段霞), Jing Zhenhua(景振华). CN patent, C08F112/08, 99122228. 8. 1999-11-04
- 14 Repo Timo, Klinga Martti, Pietikainen Pekka. Macromolecules, 1997, 30: 171 ~ 175
- 15 Zhang Qixing(张启兴), Wang Haihua(王海华), Wang Senhui(王森辉). Petrochemical Technology(石油化工), 2000, 29: 187 ~ 189
- 16 Wang Haihua(王海华), Zhang Qixing(张启兴), Lin Shangan(林尚安). Petrochemical Technology(石油化工), 1984, (5): 323 ~ 326

THE EFFECT OF CONSTITUENTS OF CpTi(dbm)Cl₂/MgCl₂-SiO₂/MAO ON ETHYLENE POLYMERIZATION

SUN Min, XU Xuexiang, ZHAO Wei, JI Hongbo, JING Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum and Chemical Corporation, Beijing 100083)

Abstract MgCl₂-SiO₂ supported monocyclopentadienyl titanium complex containing β -diketone ligand catalyst, CpTi(dbm)Cl₂/MgCl₂-SiO₂/MAO, was prepared and the effect of the content of this supported catalyst on catalytic activity was investigated. The activity is greatly influenced by the content of Ti, Mg and SiO₂. The activity of the catalyst can be improved by adding SiO₂ with good flowability and treating MgCl₂-SiO₂ with MAO, and the influence of Mg on the activity of Ti is also important for improving the catalytic activity. Another supported catalyst, CpTi(dbm)Cl₂/MgCl₂-ZnCl₂-SiO₂/MAO, whereas SiO₂ was treated by MAO and ZnCl₂ previously, was prepared and its catalysis for ethylene polymerization was investigated. The activity increases with increasing the ZnCl₂ in feed, while the molecular weight of polymers decreases and the molecular weight distribution broadens.

Key words Non-metallocene, β -Diketone, Titanium complex, Half-metallocene, MgCl₂-SiO₂ supported, ZnCl₂, Ethylene polymerization