

·研究简报·

MgCl₂ 负载双金属复合催化剂制备宽分子量分布聚乙烯*

孙爱武 韩世敏** 胡友良

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 双金属复合催化剂, 宽分子量分布, 聚乙烯

聚乙烯的分子量和分子量分布对其熔体的流变性能和产品的力学性能有显著影响. 分子量分布的变化, 尤其是分子量分布末端部位的变化, 都会对材料的注塑行为产生大的影响^[1]. 为了控制 Ziegler 催化剂制备的聚乙烯分子量分布而改善聚合工艺的报道很多^[2~4], 工业生产中可利用多步聚合工艺来获得宽分子量分布的聚乙烯^[5,6], 但这种方法工艺复杂, 成本高. 美国 UCC 公司利用复合的 Ti-V 和 Zr-V 催化剂在气相法 Unipol 工艺装置上首次成功的合成出了双峰高分子量聚乙烯产品^[7,8], 由于采用 Unipol 生产工艺的聚乙烯装置占全世界聚乙烯生产能力的 25%, 所以 UCC 公司在用气相法 Unipol 反应器生产双峰聚乙烯树脂技术上的突破具有广泛的实际意义.

宽的分子量分布可使聚乙烯熔体在高的剪切速率下具有好的流动性, 这在吹塑和挤出工艺中是非常重要的. 因此, 宽分子量分布或双峰、多峰分子量分布的聚乙烯制备是非常重要的研究课题. 本文通过研究新型的双金属复合催化剂体系来制备宽分子量双峰或多峰分布的聚乙烯. 双金属复合催化体系包括传统的 Z-N 催化剂和新颖的茂金属化合物. 茂金属催化体系可以制备非常窄的分子量分布的聚乙烯而引起了极大的重视. 窄分子量分布的聚烯烃材料具有非常好的二维稳定性、抗张强度、硬度和抗环境应力撕裂等特性, 但其窄的分子量分布造成了难于加工的问题. 用 Z-N 催化剂制备的聚乙烯分子量分布宽, 易加工. 为此, 我们设计在 MgCl₂ 载体上同时负载上传统的 Z-N 催化剂和新颖的茂金属化合物, 这样得到的宽分子量分布聚乙烯在保持原有优良性能的同时, 也解决了难于加工的问题.

1 原料

正庚烷为化学纯试剂, 北京化工二厂产品, 经 4A 分子筛干燥; 乙烯为北京燕山公司聚合级产品, 经 0.4nm 分子筛和镍催化剂净化后使用; MAO 和三乙基铝分别为 Aybema 和 Fluka 产品; Ti(Obu)₄ 为北京长城化学试剂厂产品, Et(Ind)₂ZrCl₂ 及 Cp₂ZrCl₂ 分别购买自 Witco 和 Aldrich 公司.

2 催化剂制备^[9~11]

无水 MgCl₂ 的 Ti(Obu)₄ 溶液, 在酯类给电子体 DIBP 的存在下与氯离子交换试剂 SiCl₄ 反应, 析出的固体催化剂经洗涤, 与 Et(Ind)₂ZrCl₂ 或 Cp₂ZrCl₂ 的甲苯溶液负载反应, 最终得到的固体催化剂经洗涤、干燥, 得到 MgCl₂/Ti(Obu)₃Cl₃/Et(Ind)₂ZrCl₂ (SE) 和 MgCl₂/Ti(Obu)₃Cl₃/Cp₂ZrCl₂ (SD). Ti、Zr 含量分别为 (4.0wt%, 0.5wt%), (4.0wt%, 1.0wt%)

3 聚合反应及聚合物表征

聚合反应所用的 250mL 圆底烧瓶经严格除水、除氧后通入乙烯, 然后依次加入 100mL 庚烷、MAO 甲苯溶液、TEA 庚烷溶液, 最后加入 MgCl₂ 负载型双金属复合催化剂, 在常压下进行聚合反应, 由电磁阀不断自动补充乙烯, 以保持压力基本恒定, 反应结束后加入 50mL 20% 的 HCl 乙醇溶液终止反应, 聚合

* 1999-02-20 收稿, 1999-04-23 修稿; 国家自然科学基金会和中石化集团公司联合资助项目 (基金号 29734141);

** 通讯联系人

物经洗涤、真空干燥(50°C)至恒重。

分子量和分子量分布利用凝胶渗透色谱(GPC Waters150cv), 在 145°C 下测定, 利用邻二氯苯作溶剂, 标准的聚苯乙烯样品作校准剂。

DSC(Perkin-Elmer DSC-7)测定聚合物的熔点和结晶度。

利用本文的双金属复合催化剂体系制备的聚乙烯具有高的分子量(M_w 最高达 5.3×10^5)和相当宽的分子量分布。在适当的聚合条件下, 可以得到双峰分布的聚乙烯, 且聚乙烯的分子量分布可以被调整。表 1 给出了 SE 和 SD 两种催化体系进行乙烯均聚的结果。

从表 1 中可以清楚的看到助催化剂显著的影响着聚乙烯的分子量分布。对于 SE 催化剂, 当采用 AlEt_3 作单一助催化剂时(Run no. 2), 聚乙烯具有非常宽的分子量分布, 远远超过单一 Ti 系催化剂催化得到的聚乙烯分子量分布(Run no1)。然而采用 MAO 作为单一助催化剂时得到的聚乙烯分子量分布却比较窄(Run no. 3), 接近于单一茂金属催化剂催化得到的聚乙烯分子量分布。这说明, 前者是 Ti、Zr 活性中心同时起作用, 而后者主要是 Zr 活性中心起作用。 AlEt_3 和 MAO 作为复合助催化剂时得到的聚乙烯具有不同宽度的分子量分布, 这说明 Ti 和 Zr 同时起着活性中心的作用。

载体化后的茂金属催化的乙烯聚合行为与单一的茂金属催化乙烯聚合有较大差异, 得到的聚乙烯具有较宽的分子量分布。可见, MgCl_2 负载对茂金属活性中心的形成产生一定的影响, 不再是茂金属均相体系中的单一活性中心, 而是多个活性中心并存, 由此造成得到的聚乙烯分子量分布加宽。

Table 1 Polymerization of ethylene with the MgCl_2 -supported bimetallic catalysts SE and SD with MAO and TEA as co-catalysts^{a)}

Run no.	Catalyst	Al/Ti ^{b)}	Al/Zr ^{c)}	Activity ^{d)}	$T_m(^{\circ}\text{C})$	Crystallinity ^{e)} (%)	M_w (10^{-5})	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
1	f	50	/	4.18	136.7	61.8	2.39	4.4
2		150	/	4.35	135.6	68.7	1.49	21.7
3	SE	/	2000	6.04	141.5	64.3	5.32	2.9
4		150	500	6.0	135.7	65.9	2.07	6.5
5		150	3000	9.7	135.0	56.4	1.40	15.4
6		/	2000	4.53	139.8	60.2	4.0	5.1
7		50	1000	2.76	136.0	67.8	2.0	4.3
8	SD	50	3000	4.05	135.4	53.5	2.28	4.3
9		150	3000	4.26	135.4	49.3	1.99	5.0
10		150	1500	2.66	135.6	65.0	2.15	7.1
11		150	1000	2.85	134.7	64.4	1.31	27.6

a) Polymerization conditions: catalyst = 20mg, heptane = 100ml, PC_2H_4 = 1atm, at 70°C for 0.5h; b) Al in Al/Ti refers to AlEt_3 ; c) Al in Al/Zr refers to MAO; d) Activity: 10^6g polyethylene per mole Zr per hour; e) Degree of crystallinity calculated from heat of fusion^[12]; f) Run. no. 1 was catalyzed by the MgCl_2 -supported $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})\text{Cl}_3$

从表 1 中也可以看出 Al/Ti 和 Al/Zr(摩尔)比对分子量分布宽度指数的影响规律。在低的 Al/Ti 比(50)时, 分子量分布宽度指数受 Al/Zr 比的影响比较小, 而在高的 Al/Ti 比(150)时, 分子量分布宽度指数受 Al/Zr 比的影响比较大。对于 SD 催化剂, 在一定的 Al/Ti 比(150)下, 相应聚乙烯的分子量分布宽度指数随着 Al/Zr 比的增加而降低。Al/Zr 为 1000 时, 分子量分布宽度指数随着 Al/Ti 比的升高而显著增

加, Al/Zr 为 3000 时, 分子量分布宽度指数随 Al/Ti 比的变化不大.

图 1 给出了双金属催化体系制备的聚乙烯的 GPC 谱图, 从中可以了解到分子量分布的具体变化, 在适当的聚合条件下, 聚乙烯的分子量分布呈现出双峰或多峰分布. 这是由于催化体系中活泼的 Ti、Zr 组分分别生成不同分子量级分的聚乙烯, 最终聚乙烯分子量分布有可能呈现双峰或多峰分布.

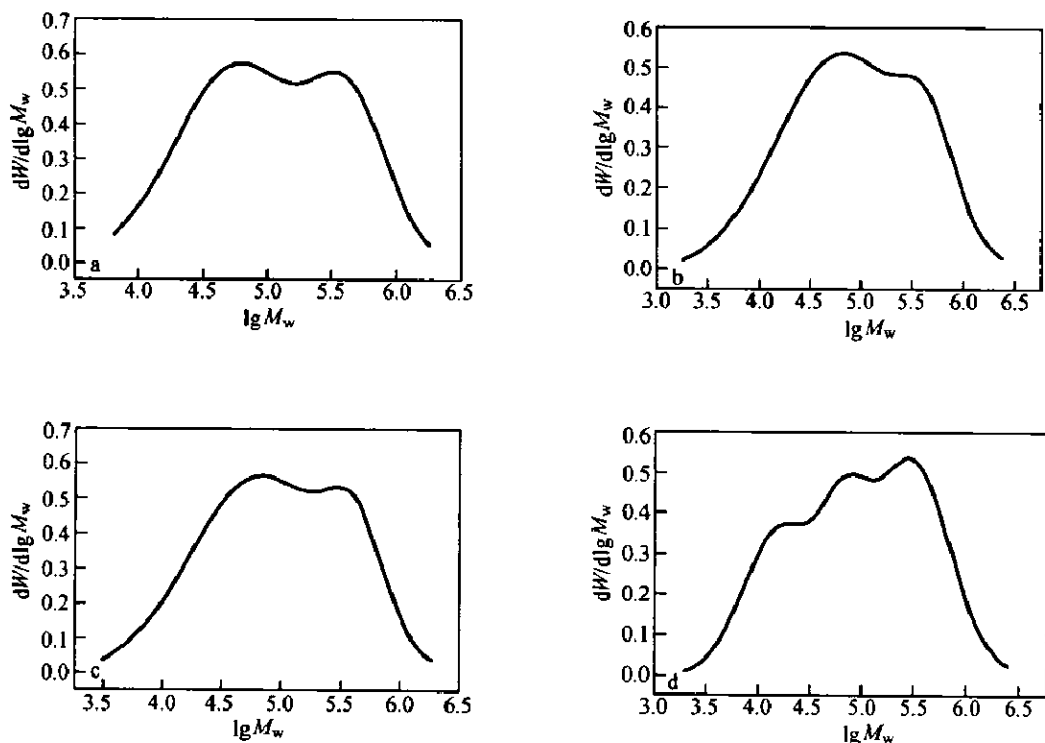


Fig. 1 GPC curves of PE obtained with $MgCl_2$ -supported bimetallic catalyst systems

a) Run No. 8, b) Run No. 4, c) Run No. 9, d) Run No. 10

双金属复合催化体系可以制备宽分子量双峰或多峰分布聚乙烯, 原因在于复合催化体系中双活性组分 Ti、Zr 具有不同的链增长、链转移、链终止速率常数, 聚合中得到不同分子量级分的聚乙烯, 使分子量分布加宽. 改变 Ti/Zr 比, 或一定 Ti/Zr 比下, 通过改变复合助催化剂的类型、配比、浓度, 调节双活性组分于聚合中所起的作用, 达到调节分子量分布的目的. 复合助催化剂的使用对活性组分的链增长、链转移、链终止速率常数有一定的影响, 尤其是链转移常数. 烷基铝化合物可以作为链增长的终止剂, 在适宜的条件下, 它们起着真正链转移剂的作用. Natta 和 Pasquon^[13] 首先证实, 用 $AlEt_3-\alpha-TiCl_3$ 催化剂催化丙烯聚合时, 在 $AlEt_3$ 浓度较高的情况下, 聚丙烯的分子量降低. 分子量随浓度变化是由于 $AlEt_3$ 中乙基参与链转移. 本文研究中, 固定 Al/Zr 比(1000 或 3000), 随着 $AlEt_3$ 浓度的增大, 重均分子量均有一定程度的降代, 但分子量分布宽度变化幅度不大.

目前国际上对于负载型双金属复合催化剂催化机理尚没有明确的解释, 有待于进一步研究.

REFERENCES

- 1 Mays J W, Puckett A D. Molecular Weight and Molecular weight Distribution of Polyolefins, in: Handbook of Polyolefins, Vasile C, Seymour R B. Eds, New York: Dekker, 1993. 133~140
- 2 Spit R, Patin M, Robert P, Masson P, Dupuy J. Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins, Soga K, Terano M. Eds, Tokyo: Kodansha, 1994. 109~121

- 3 Zuccinni U, Cecchin G. *Adv Polym Sci*, 1983, 51: 101~120
- 4 Bohm L L, Berthold J, Franke R, Strobel W, Wolfmeier U. *Catalytic Polymerization of Olefins*, Keii T, Soga K. eds, Tokyo: Kodansha, 1986. 29~40
- 5 Bohm L L, Enderle H-F, Fleissner M. *Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins*, Soga K, Terano M. eds, Tokyo: Kodansha, 1994. 351~370
- 6 Choi K Y. *J Appl Polym Sci*, 1985, 30: 2707~2710
- 7 Samuels S B, Frederich J K, Belle M. USP 4918038. 1987-10-29
- 8 Jans W N. CN88101 779A. 1988-03-29
- 9 Sun Aiwu(孙爱武), Han Shimin(韩世敏), Hu Youliang(胡友良). CN Pat, Appl 98101239. 6. 1998-04-01
- 10 Sacchetti M, Pasquah S., Govoni G., WO 95 26369
- 11 Zandona Nicola. Eur Pat Appl, 92/01, 105 92-12-17
- 12 Mathot V B F. *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*, Munchen: Hanser Verlag, 1994
- 13 Natta G, Pasqon I, Pajaro G. *Adv Catal*, 1959, 11: 1~65

STUDY ON THE PREPARATION OF BROAD MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION POLYETHYLENE WITH MgCl_2 -SUPPORTED BIMETALLIC COMPLEX CATALYSTS $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ AND $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

SUN Aiwu, HAN Shimin, HU Youliang

(State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institut of
Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The ethylene homopolymerization with new MgCl_2 -supported bimetallic complex catalysts $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ and $\text{Ti}(\text{OBu})\text{Cl}_3/\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ was studied. The catalyst systems show high activity and the polyethylene with broad molecular weight distribution (MWD) was produced. The MgCl_2 -supported bimetallic complex catalysts contain traditional Z-N catalyst and novel metallocenes. Two active sites of Ti and Zr have different chain propagation, transfer, termination rate constant of olefin polymerization and bimodal and trimodal MWD polyethylene was produced. Molecular weight distribution can be regulated easily by varying polymerization conditions for improved processability and mechanical properties. Molecular weight, molecular weight distribution, T_m and crystallinity were measured by GPC and DSC.

Key words Bimetallic catalyst, Broad molecular weight distribution, Polyethylene