

·研究简报·

聚丙烯接枝马来酸酐/SiO₂ 复合载体型 钛催化剂及其聚乙烯的形态研究*

朱 宁 孙文华** 李子龙 何嘉松 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 聚丙烯接枝马来酸酐, 复合载体催化剂, 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜(SEM)是研究材料形态、形貌的强有力工具,并广泛用于载体催化剂的研究^[1-4].在工业化的烯烃聚合催化剂中,通常需要先进行负载化,由于无机和有机载体各自具有特殊的优点并存在一些不利因素,如何利用不同类型载体进行复配获得性能优良的复合载体,已成为烯烃聚合催化剂载体化研究的一个重要方向.本工作合成了聚丙烯接枝马来酸酐(PMA)/SiO₂ 复合载体,负载了 TiCl₄ 作为烯烃聚合催化剂,既可以避免由纯无机物为载体而引入过多的无机灰分,又能克服仅用聚合物为载体而造成的负载率不高的缺点,同时保持了无机载体固有的刚性和聚合物载体官能团多分布性的特点.该类复合载体制备工艺简单,原料易得,成本较低.为获得复合载体化催化剂形态及其对聚合产物形态影响的信息,我们采用扫描电子显微镜(SEM)跟踪催化剂和聚合物的形态,本文将报道该研究的初步结果.

1 原料和测试仪器

聚丙烯接枝马来酸酐共聚物(PMA)是海尔科化 KHPP-010C,由熔融法制备,酸酐质量份数为1%.分析纯 200~300 目 SiO₂ 购自青岛海洋化工分厂,用前在 500℃马福炉活化处理 6 h.甲基铝氧烷(MAO)是 Ethyl 公司产品,浓度为 1.4 mol/L 的甲苯溶液.甲苯,经 0.4 nm 分子筛浸泡后,在二苯甲酮和金属钠存在下回流蒸出;分析纯 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APS)是营口向阳化工厂产品,未经处理直接使用.分析纯 TiCl₄ 购于北京化学试剂厂,聚合级乙烯单体由燕山石化提供.

仪器分析采用美国 Leeman Labs Plasma-Spectra

等离子体发射光谱仪(ICP)测试载体催化剂中 Al 和 Ti 的含量,Hitachi S-530 型扫描电子显微镜用于研究载体催化剂及其聚乙烯颗粒的形态.分子量及其分布采用美国 Waters Alliance GPCV2000 测试,以邻二氯苯为溶剂.

2 复合载体制备及催化剂负载化

按文献[5]方法制备.

3 乙烯聚合

在常温常压下,将 250 mL 三口瓶抽真空充氮气置换 3 次,乙烯置换 3 次,加入 50 mL 甲苯,搅拌下依次加入计量 MAO 和计量的载体催化剂,反应 30 min,将反应液倒入酸化乙醇中终止,过滤得到聚合物,50℃下真空干燥 24 h.

4 催化剂和聚乙烯的形态观察

图 1 依次是 SiO₂ (图 1a)、复合载体 (图 1b)、MAO 处理后的载体 (图 1c) 以及负载 TiCl₄ 后 (图 1d) 复合载体的扫描电镜照片.从图 (1a) 中可以看出,作为无机物的 SiO₂ 表面光滑平整;当通过偶联剂作用与聚合物形成复合载体后, SiO₂ 被包裹在聚合物链段中 (图 1b),扫描电镜照片说明,通过偶联剂 APS 的作用, SiO₂ 绝大部分已经与聚合物紧密结合在一起,颗粒表面空隙不大,堆积紧密,但仍有少量 SiO₂ 未进入聚合物网络中^[5].经过 MAO 处理后 (图 1c), MAO 和聚合物及 SiO₂ 发生作用,使复合载体表面粗糙.将 TiCl₄ 负载后,形成无机/有机复合载体负载化催化剂,表面形态进一步变化,表明催化剂通过 MAO 负载复合载体上,或负载在 SiO₂ 上^[5,6]或直接负载在接枝聚合物中的—C=O 上^[5,7],表面变的疏松 (图 1d).这和 Munoz-Escalona

* 2001-04-27 收稿, 2001-08-22; 中国科学院重大知识创新基金 KGCX203-2 和“百人计划”专项基金资助项目; ** 通讯联系人

和 Chien 在研究 SiO₂ 负载催化剂时,通过 SEM 研究发现结果是相似的. SiO₂ 经 MAO 处理以后, MAO 并不能均匀地分散在载体粒子的内外,而是主要负载在载体的表面,向载体粒子内层随其深度越来越少. MAO 在载体表面负载后,保留其固有化学特性,当加入催化剂后促使催化剂形成阳离子活性中心^[4]; Chien 则认为催化剂通过 MAO 与 SiO₂ 结合,尽管催化剂负载在载体表面,但保证了催化剂仍如同在溶液中一样,因而此催化体系的聚合行为与均相体系相似^[6]. 研究表明,我们所得复合载体催化剂的基本粒径为 10~30 μm.

表 1 是在不同温度条件下乙烯聚合的部分结果,可以看出在 60℃, Al/Ti 摩尔比为 150 时活性最高可达 1.07 × 10⁶ g·PE/mol·Ti·h, 聚合反应的适宜温度是 40~60℃之间. 所得聚合物分子量测试结果表明,该类聚乙烯均为双峰分布,证实了催化剂中存在双活性中心的假设^[5],即负载在 SiO₂ 上和直接负载在接枝聚合物上的催化剂活性中心.

图 2 是不同聚合温度下的聚乙烯颗粒的 SEM 照片. 从图中可以看出,在聚合物的表面出现一些

丝状物,形状不规则. 这是由于负载于 SiO₂ 上的催化剂的聚合行为类似于均相催化体系^[6],因此催化剂粒子聚合反应时会分化出许多具有催化活性中心的碎片^[3],而分布在表面的碎片反应初活性高,放出的聚合反应热会使催化剂粒子表面温度超过聚合物熔融温度而相互聚集. 随着聚合反应的进行和乙烯深层扩散,催化剂粒子内部的活性中心也进行聚合使聚烯烃链增长,这样在反应初期凝聚在表面的大部分聚合物会被催化剂内部聚烯烃链的增长及搅拌作用下牵拉使产物颗粒之间出现丝状物. 同时,由于不同部位催化剂活性中心不同,则表现为聚合物表面不规则. 而根据催化

Table 1 The polymerization results of ethylene by supported catalyst^{*}

Samples	Al/Ti (n/n)	T (℃)	Activity (10 ⁶ g PE/mol- Ti·h)	M _w (× 10 ⁻⁴)	M _w /M _n
0151	150	20	0.16	9.5	44.5
0152	150	40	0.57	3.3	6.9
0153	150	60	1.07	0.99	22.8
0154	150	80	0.51	10.0	19.4

^{*} The Ti percentage in catalyst is 7.32% (weight) measured by ICP.

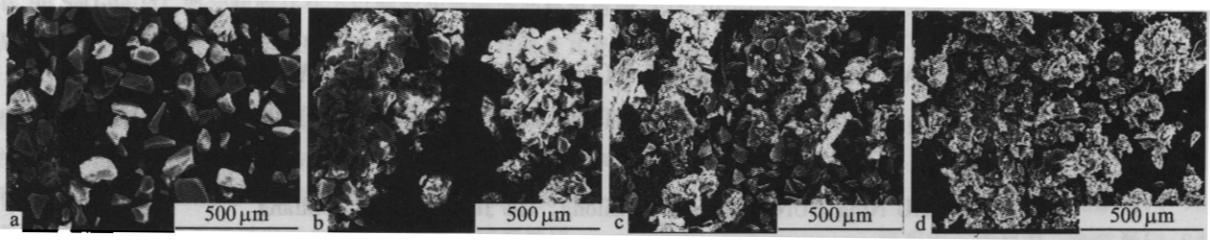


Fig. 1 SEM of SiO₂ (a), PMA/SiO₂ (b), PMA/SiO₂/MAO (c) and PMA/SiO₂/MAO/TiCl₄ (d)

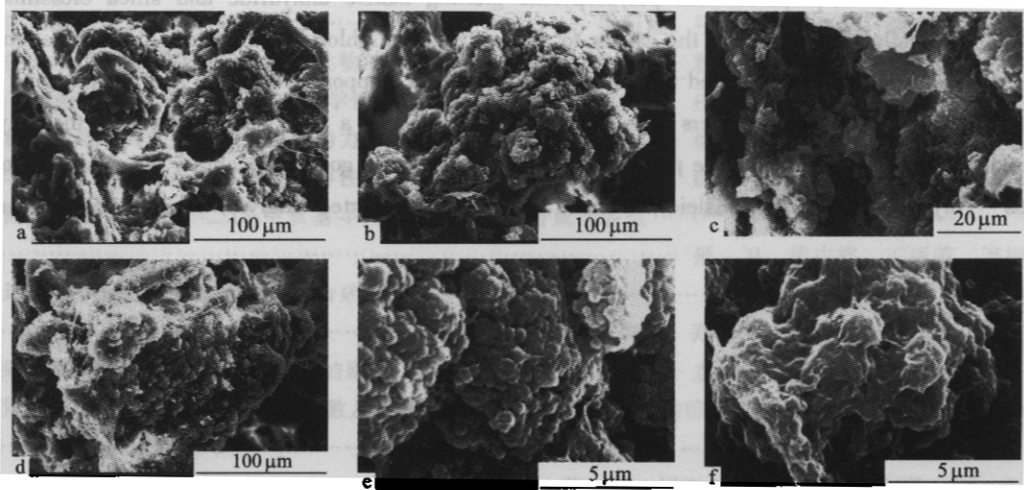


Fig. 2 SEM photographs of polyethylene by the supported-catalyst a (0151), b (0152), c (0153), d (0154), e (0152) and f (0153)

剂的负载机理,部分聚合反应主要发生在含催化剂活性组分较高的载体颗粒外层,且越靠近粒子中心的催化活性组分越低,乙烯首先在催化剂的表面进行快速聚合,反应较快,表面较为疏松,随着乙烯向催化剂颗粒深层扩散,聚合反应随之在催化剂颗粒的内部进行,反应生成的聚合物向外层堆积,使表层破裂,即快速增长的聚合物链段破坏了早期聚合的聚合物粒子而形成聚合物颗粒的碎片^[4].这两种解释加深了对 Kakugo 负载催化剂的聚合模型的认识^[8].催化剂颗粒处于中心,生成

的聚合物在外层,新生成的聚合物颗粒具有三层结构,中心的是催化剂颗粒,外层的聚合物碎片以及中间的聚合物包裹层.另外,聚合物的内部颗粒形状在反应温度在 40℃ 和 60℃ (图 2b 和图 2c) 时与催化剂的形状基本相似,即聚乙烯颗粒对催化剂有较好的复制效应,在放大的图 2e (图 2b 放大至 10000 倍) 和图 2f (图 2c 放大至 10000 倍) 中可以更清楚地看到两反应温度时聚乙烯的颗粒形态.

REFERENCES

- 1 Li Yue (李悦), Ling Shang'an (林尚安). Chemical Journal of Chinese University (高等院校化学学报), 1996, 17: 1154 ~ 1156
- 2 Zhang Qixing (张启兴), Wu Qing (伍青), Ouyang Wei (欧阳巍), Lu Zejian (卢泽俭), Wang Haihua (王海华), Chemical Journal of Chinese University (高等学校化学学报), 1995, 16: 481 ~ 485
- 3 Boor J Jr. Ziegler-Natta Catalyst and Polymerization. New York: Academic, 1979. 372 ~ 410
- 4 Kaminsky Walter. Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization. Berlin: Springer, 1999. 77 ~ 101
- 5 Zhu Ning (朱宁), Sun Wenhua (孙文华), Li Zhilong (李子龙), Shao Changxing (邵长星), Hu Youliang (胡友良), Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (6): 814 ~ 817
- 6 Chien J C W, He Dawei. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1991, 29: 1603 ~ 1607
- 7 Yu Guangqian, Chen Hui, Zhang Xuequan, Jiang Zijiang, Huang Baotong. J Polym Sci, Part A, Polym Chem, 1996, 34: 2237 ~ 2241
- 8 Kakugo M, Sadatoshi H, Sakai J, Yokoyama M, Macromolecules, 1989, 22: 3172 ~ 3177

RESEARCH IN MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE GRAFTING MALEIC ANHYDRIDE /SiO₂ SUPPORTED TITANIUM CATALYSTS AND POLYETHYLENE

ZHU Ning, SUN Wenhua, LI Zilong, HE Jiasong, HU Youliang

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

Abstract The composite, prepared with polypropylene grafting maleic anhydride and silica crosslinked by 3-aminopropyltriethoxysilane, was used as the carrier to support titanium chloride for forming polymerization catalyst. Scanning electron microscope investigated the morphology of support, supported-catalysts and polyethylene particles. The results indicated; silica and polymers have been combined closely, a little silica outside of the polymer net, however; under the proper conditions, the particles of polyethylene had a good replicability for catalysts morphology.

Key words Polypropylene grafting maleic anhydride, Composite supported catalyst, Scanning electron microscope