

·研究简报·

烷基铝对球形 MgCl_2 负载的茂金属催化剂催化乙烯聚合的影响*

关 喆¹ 郑 莹² 焦书科^{1**}

(¹北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029) (²中国石油化工集团公司北京化工研究院 北京 100013)

关键词 负载的茂金属催化剂, 乙烯聚合, 球形 MgCl_2 , 烷基铝

以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂的茂金属催化剂虽然具有催化活性高、分子量分布窄、聚合物化学组成均匀等优点,但其极高的 Al/Zr 比和聚合物颗粒形态差等缺点限制了其工业化应用,因此对茂金属催化剂的负载化成为近年来的研究热点.在众多的载体中,球形 MgCl_2 是研究得很少的一类载体,文献中曾采用先负载主催化剂茂金属配合物,聚合时再加入助催化剂 MAO 的方法^[1],由于加入的 MAO 与主催化剂的络合能力很强,会使部分载上的主催化剂溶解下来,成为均相聚合^[2,3],导致聚合物颗粒形态差,且粘釜现象严重.我们则采用相反的思路,即先将助催化剂 MAO 负载在球形 MgCl_2 上,制得 MgCl_2/MAO ,在聚合前再将 MgCl_2/MAO 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 混合陈化,并立即在少量烷基铝活化下引发乙烯聚合^[4],实验结果表明,该催化剂聚合活性高、聚合物的颗粒形态好、且不粘釜,是一种新型的载体催化剂.由于烷基铝的加入可使催化剂的活性大幅度提高,所以本文将烷基铝也称作助催化剂,来研究其对该载体催化剂催化乙烯聚合的影响.

1 试剂与催化剂制备

甲苯,分析纯,北京东方化工厂产品,经 0.4 nm 分子筛干燥后,再经金属钠在 N_2 保护下回流至二苯甲酮变色后,蒸出待用;己烷,聚合级,抚顺产,经分子筛干燥后使用;甲基铝氧烷(MAO),10%的甲苯溶液,购自美国乙基公司;烷基铝,抚顺产; $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$,北京化工研究院精细所提供;球形 MgCl_2 的醇合物,北京化工研究院球催化剂中试车间提供;乙烯,聚合级,北京燕化二厂.

在 N_2 保护下将球形 MgCl_2 的醇合物加热脱

去乙醇后,悬浮于甲苯中,加入 MAO 的甲苯溶液和丙三醇,于 70℃ 下反应 4 h,抽出上层清液,得到的固体经洗涤、干燥,最终得到负载到 MgCl_2 上的 MAO 载体催化剂(以 MgCl_2/MAO 表示),其中 Al 的质量分数约为 9%.

2 聚合反应及聚合产物的表征

将 2 L 的高压釜经严格除水、除氧后,加入烷基铝的己烷溶液;将 MgCl_2/MAO 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 混合陈化后,立即用 1000 mL 己烷将混合液冲入高压釜中,升温至聚合温度,通入乙烯至预定聚合压力(1.5 MPa),并在该温度下聚合,由电磁阀不断补充乙烯,以保持压力基本恒定.反应结束后,降至室温出料,聚合物经干燥后称重.以十氢化萘作溶剂,于 135℃ 用乌氏粘度计测定相对分子质量.以标准的聚苯乙烯样品作校准剂,1,2,4-三氯苯作溶剂,用 GPC(PL-GPC 220)于 150℃ 测定分子量分布.用差示扫描量热法(DSC)(Perkin-Elmer DSC-7)测定聚合物的熔点和结晶度.

3 MgCl_2/MAO 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的陈化时间对聚合活性的影响

按上述实验步骤和工艺条件,研究了 MgCl_2/MAO 同 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 混合后,室温下的陈化时间对聚合活性的影响(图 1).从图 1 中可见, MgCl_2/MAO 同 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 混合立即入釜聚合的活性最高,随陈化时间的延长,聚合活性逐渐降低.其原因可能是由于 MgCl_2/MAO 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的反应速度极快,二者一经接触立即形成活性中心引发聚合,而陈化时间延长则会导致部分活性中心失活.

* 2000-12-27 收稿,2001-02-10 修稿;通讯联系人

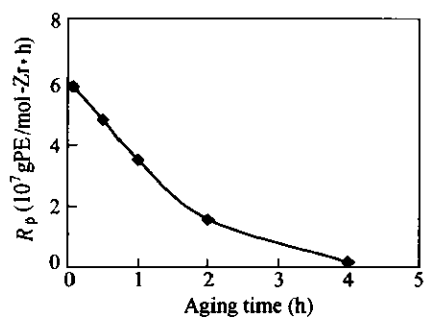


Fig. 1 Effect of aging time of catalyst component on ethylene polymerization
Polymerization condition: 80℃, 1 h, MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 45$ mol ratio

4 烷基铝的助催化作用

表 1 是 MgCl_2/MAO 载体与三种不同的主催化剂组合所得的聚合实验结果,由数据可以看出,不加烷基铝,载体催化剂的活性都非常低(只有 67 ~ 178 gPE/g-Cat·h),而加入 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 后,聚合活性显著提高(17.1 ~ 38.5 倍).聚合活性大幅度提高的原因主要是由于加入烷基铝后,聚合体系中活性中心的数量增加造成的.可见,烷基铝在本催化体系中也起到了助催化剂的作用.

5 不同烷基铝对聚合活性的影响

如上所述,如果烷基铝起着助催化剂的作用,

Table 1 Activation of alkylaluminium

Metallocene	Alkylaluminium	$\text{Al}_{\text{alkylaluminium}}/\text{Zr}$ (mol)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n	Acitivity (gPE/g-Cat·h)	Improved times of activity
Cp_2ZrCl_2	none	0	n. d.	n. d.	67	17.1
Cp_2ZrCl_2	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	300	23.9	2.8	1144	
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	None	0	n. d.	n. d.	178	29.8
$(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	300	16.2	3.2	5310	
$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	None	0	15.3	6.1	111	38.5
$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	300	21.6	4.3	4270	

n. d. : not determined; Polymerization condition: 80℃, 1 h, MgCl_2/MAO 90 mg, Zr 6.6 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 45$ mol ratio

则不同的烷基铝应具有不同的活化作用,四种烷基铝对聚合活性的影响结果列在表 2 中.由数据可见,烷基铝的活化顺序依次为: $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 >$

$\text{AlEt}_3 > \text{AlMe}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl}$, 其中, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 作活化剂时聚合活性最高,而采用 AlEt_2Cl 时无活性.

Table 2 The effect of different alkylaluminium on the polymerization behavior of supported $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst

Alkylaluminium	Activity ($10^7 \text{ g PE/mol} \cdot \text{Zr} \cdot \text{h}$)	M_w ($\times 10^4$)	M_w/M_n	Bulk density (g/cm^3)	T_m ($^\circ\text{C}$)	Crystallinity (%)
$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$	5.78	21.6	4.3	0.40	130.70	53.5
AlEt_3	2.83	12.5	3.6	0.38	132.67	59.9
AlMe_3	1.14	17.8	4.5	0.33	131.67	60.6
AlEt_2Cl	none	-	-	-	-	-

Polymerization condition: 80℃, 1 h, MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 6.6 μmol , $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 45$, $\text{Al}_{\text{alkylaluminium}}/\text{Zr} = 300$ mol ratio

在 Ziegler-Natta 载体催化剂中, Al/Ti 比对催化剂的性能有很大的影响^[5,6],图 2 的实验数据表明,在球形 MgCl_2 负载的茂金属催化剂也显示类似现象,即当固定 MgCl_2/MAO 和 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的加入量,随着 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ 比的增大,聚合活性增大,当 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr} = 300$ 时,聚合活性达到最高,聚合物的表观密度也最大.但当 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr} > 300$ 后,聚合活性又下降,其原因尚不清楚.

6 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 浓度对聚合活性的影响

固定 MgCl_2/MAO 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ (TIBAL)的加入量,再加入不同浓度的 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$,若以 gPE/g-Cat·h 表示聚合活性,则从表 3 中的数据可以看出,随 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 浓度增大,聚合活性先增后降,当 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 为 6.6 μmol (即 $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr} = 45$) 时,聚合活性达到最高,聚合物的表观密度也最大,表明过量的 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 不能再与 MgCl_2/MAO 反应形成活性中心,当 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 量一定时,

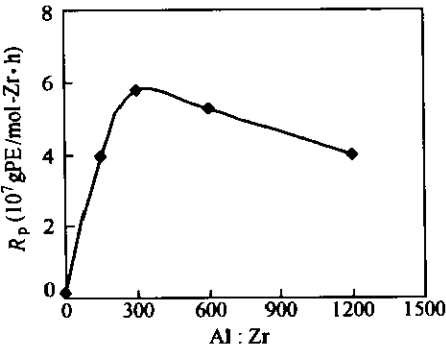


Fig. 2 Effect of TIBAL/Zirconium mole ratio on catalyst activity
Polymerization condition: 80℃, 1h, MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 6.6 μmol , $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 45 mol ratio

MgCl_2/MAO 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的最佳配比为 Al/Zr = 45(摩尔比)左右.

Table 3 Effect of $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ concentration on catalyst activity				
$\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (μmol)	$\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ (mol)	Activity (gPE/g-Cat·h)	M_n (10^4)	Bulk density (g/cm ³)
1.65	180	2344	21.2	0.35
3.3	90	3133	22.4	0.35
6.6	45	4222	25.2	0.40
13.2	23	3329	25.8	0.36

Polymerization condition: 80℃, 1 h, MgCl_2/MAO 90 mg
 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ = 300(mol ratio)

Table 4 Activation of TIBAL on supported $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ catalyst			
$\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ (mol)	Activity (gPE/g-cat·h)	M_n (10^4)	Bulk density (g/cm ³)
150	3329	25.8	0.36
300	3744	26.1	0.36
600	4267	27.7	0.40
1200	3788	20.0	0.38

Polymerization condition: 80℃, 1 h, MgCl_2/MAO 90 mg
 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 13.2 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 23(mol ratio)

7 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 对 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的活化作用

为考察 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 对 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的活化作用,实验中固定 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的加入量为 13.2 μmol (即表 3 中活性降低点, $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 23),改变 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的加入量,其对聚合活性的影响见表 4,表 4 的数据表明,增加 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的加入量(即 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ 比从 150 增加到 600),可使聚合活性

逐渐增大,这再一次表明 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 可以活化未与 MgCl_2/MAO 反应的剩余的 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$,但继续增加 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的加入量(即 $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ = 1200),聚合活性又转而下降,其原因尚待进一步研究.

8 不同烷基铝活化下的乙烯均聚动力学

考察了不同烷基铝活化的乙烯均聚动力学,发现它们的动力学曲线有所差别(见图 3),其中

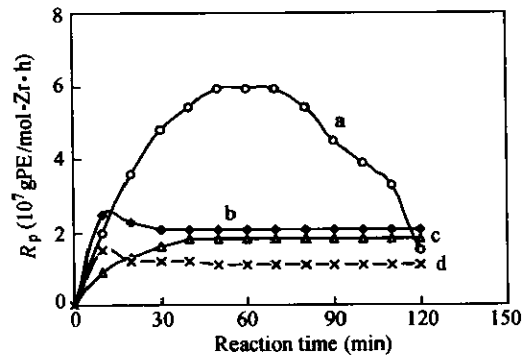


Fig. 3 The effect of aluminium alkyls on kinetic profile for ethylene polymerization
Polymerization condition: 80℃, $\text{Al}_{\text{Al}(i\text{-Bu})_3}/\text{Zr}$ = 300 mol ratio
a) $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 6.6 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 45
b) AlEt_3 , MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 6.6 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 45
c) $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$, MgCl_2/MAO 45 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 3.3 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 45
d) AlMe_3 , MgCl_2/MAO 90 mg, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 6.6 μmol ; $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Zr}$ = 45

曲线 b 和 d 分别是以 AlEt_3 和 AlMe_3 活化时的动力学曲线,二者均表现出聚合速率在短期内达到最大值之后,随后衰减,30 min 后趋于稳定.而曲线 a 和 c 是在 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 活化下的不同催化剂浓度的动力学曲线,其特点是在 60 min 前均属速率增长型,而且聚合速度达到最大值之后没有一段衰减过渡,而其中曲线 a 的衰减是由于在 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 活化下的聚合速度较快,生成的聚合物过多,阻碍了乙烯在乙烷溶剂中的扩散所致,而曲线 c 的催化剂浓度低,聚合速度达到最大值后即保持稳定.图 1 的动力学曲线说明生成的聚合物对单体扩散的影响很大.

REFERENCES

- 1 Sacchetti M, Stefano P, Gabriele G. CN patent, 1130914A. 1996-09-11
- 2 Semikolenova N V, Zakharov V A. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198: 2889 ~ 2897
- 3 Tait P J T, Edati R. In: Kaminaky W eds, *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*. Heidelberg: Springer, 1999. 307 ~ 320
- 4 Guan Zhe, Zheng Ying, Jiao Shuke. CN patent, 00128268. 9. 2000-12-14
- 5 Noristi L, Barbe P C, Buruzzi G. *Macromol Chem*, 1991, 192: 1115 ~ 1127
- 6 Gailli P, Barbe P C, Norist L. *Die Angew Makromol Chem*, 1994, 120: 73 ~ 90

THE EFFECT OF ALKYLALUMINUM ON SPHERICAL MgCl_2 SUPPORTED METALLOCENE CATALYST FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

GUAN Zhe¹, ZHENG Ying², JIAO Shuke¹

(¹ College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petrochemical Corporation, Beijing 100013)

Abstract Spherical MgCl_2 supported metallocene catalyst was prepared by supporting MAO on carrier which was prepared from $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{EtOH}$. Ethylene polymerization was carried out by addition of MAO/ MgCl_2 , different metallocenes and alkylaluminum, in the absence of soluble MAO. It shows high activity for ethylene polymerization at lower Al/Zr (Al/Zr = 45). The effect of concentration of $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ on polymerization activities and activation of $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ were studied. Kinetic behavior of ethylene polymerization on spherical MgCl_2 supported metallocene catalyst was investigated, which indicated the polymers obtained by reaction could affect the diffusion of ethylene in hexane under the experiment condition. Different aluminium alkyls have great impact on the whole polymerization behavior, and the relative reactivity decreases in the following order: $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{AlEt}_3 > \text{AlMe}_3 > \text{AlEt}_2\text{Cl}$, in which $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ shows the highest catalytic activity (5.78×10^7 g PE/mol-Zr·h).

Key words Supported metallocene catalyst, Polymerization of ethylene, Spherical MgCl_2 , Alkylaluminium