

双功能催化剂体系催化乙烯原位聚合制备长链支化聚乙烯研究*

柳忠阳 贾 明 郭存悦 贺大为 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
中国石油天然气集团公司催化重点实验室北京催化研究室 北京 100080)

摘 要 以蒙脱土负载 β -二酮二氯化锆作为乙烯齐聚催化剂与 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 复合组成了原位双功能聚合催化体系,成功地以乙烯为唯一单体唯一反应釜制备长链支化聚乙烯,该催化体系具有乙烯共聚活性高,聚合物物性可调等优点.

关键词 双功能聚合体系,蒙脱土负载 β -二酮二氯化锆

茂金属催化剂在 Kaminsky 发现 MAO^[1] 为助催化剂后获得了迅速的发展.这些茂金属催化剂采用 IV B 族元素与 Cp 配体进行反应形成的,特别是在茂金属催化剂中的配体修饰及桥联基团的引入,为茂金属催化剂带来了不同的催化活性物种,赋予了聚合物优异性能,如立规性高,分子量分布窄,共聚性能等^[2].

在支链聚乙烯的研究中,乙-丁共聚物为代表的短链支化聚乙烯的开发尤为突出,其代表产品为 LLDPE,目前已占聚乙烯市场的 45% 以上;另一研究热点是以 DOW 公司利用茂金属催化剂开发的 INSITE 技术^[3],形成长链支化聚乙烯,如乙-己、乙-辛共聚物.而近来的研究是通过改变催化剂的活性物种或使用两种助催化剂,通过对反应过程中 β -H 转移生成的高级 α -烯烃的聚合而形成长链支化聚乙烯,但该方法对这种共单体的组成含量难以控制而受到局限.

由于我国对乙烯齐聚反应的研究相对较弱,这在一定程度上限制了长链支化聚乙烯的研究,因此采用双功能催化剂体系^[4]制备支链聚乙烯是一个可行的方法.双功能催化剂体系中包含齐聚催化剂和共聚催化剂,其齐聚催化剂体系是将乙烯聚合为乙烯齐聚物,共聚催化剂将乙烯的齐聚物就地与乙烯共聚生成支化聚乙烯,从而达到使用乙烯为唯一单体制备乙烯共聚物的目的,其反应示意图如图 1 所示.为了保证该反应过程的顺利进行,双功能催化剂体系中的齐聚催化剂必须具有较好的齐聚活性和催化选择性,以提供足量的 α -烯烃,同时降低两种催化剂之间的干扰.

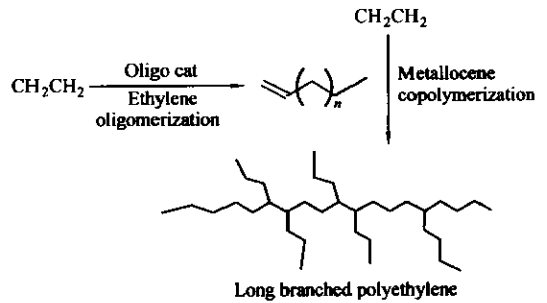


Fig. 1 Schematic diagram of *in situ* polymerization

本文首先采用蒙脱土负载 β -二酮二氯化锆作为乙烯齐聚催化剂^[5],其特征是将乙烯齐聚为 C_6^+ 和 C_8^+ ,在茂金属催化体系 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 的作用下原位将齐聚物就地生成长链支化聚乙烯.该方法不仅是采用乙烯为唯一单体制备乙烯共聚物,而且由于采用了载体化的齐聚催化剂,一定程度上降低了两种催化剂的相互干扰,使聚合保持了良好的聚合特性,所得到的聚合物具有良好的表观形态.该方法能够通过简单地调节反应条件,如齐聚/共聚催化剂的比例,就能得到不同性能的聚合物.

1 实验部分

1.1 原料

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 购置于 Aldrich 公司; MAO, AlEt_2Cl 为 Albemarle 公司产品; H-蒙脱土由 Na-蒙脱土用 0.1 mol/L HCl 淋洗,真空干燥;乙烯,聚合

* 2001-01-10 收稿,2001-02-16 修稿;国家重点自然科学基金(基金号 29734141)和 SINOPEC 联合资助项目; ** 通讯联系人

级;甲苯,金属钠脱水处理.

1.2 β -二酮二氯化锆/蒙脱土催化剂的制备

$(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ 采用文献[6]中的方法合成.在 0°C 于 250 mL 三口瓶中,将 3 g H-蒙脱土加入到 50 mL 甲苯中,搅拌 10 min,称取 0.9 g 的 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ 配成甲苯溶液缓慢地滴加到 H-蒙脱土的悬浮液中,加热回流反应 2 h 后抽滤,用甲苯洗涤 2 次,然后用己烷洗涤 2 次,于 70°C 抽真空干燥得到 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{蒙脱土}$ 载体催化剂.

1.3 乙烯聚合

将装有搅拌装置的 250 mL 三口瓶置于恒温槽,用 N_2 置换 2~3 次,用电磁阀控制反应瓶内乙烯压力为 1.03×10^5 Pa,加入助催化剂 AlEt_2Cl ,搅拌 2 min 后,加入齐聚催化剂 $[(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{蒙脱土载体催化剂}]$,进行预齐聚反应,然后依次加入 MAO , $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的甲苯溶液,反应结束后用 10 wt% 的 HCl 乙醇终止反应,聚合物经乙醇洗涤,真空干燥.

1.4 分析

载体催化剂的载锆量用偶氮砷Ⅲ法,通过分光光度计测定,粘均相对分子质量在 AVS300 自动粘度计于 135°C 测定,十氢萘为溶剂,聚合物熔点在 Perkin Elmer 公司的 DSC 7A 热分析仪上测定,乙烯齐聚物由 GC-MS 分析测定.

2 结果与讨论

如图 2 所示,与 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化剂相比,蒙脱土负载的 β -二酮二氯化锆催化剂的乙烯齐聚行为发生很大变化,由 GC-MS 的研究表明该催化剂对 C_6^+ , C_8^+ 的总选择性超过了 80%,大大优于未负载的 β -二酮二氯化锆催化剂^[5],其余为微量的 C_{10}^+ , C_{12}^+ , C_{14}^+ , 其中具有 α -烯烃的化合物为 C_8^+ (3-甲基-1-辛烯, 5-甲基-1-辛烯), C_6^+ (乙烯, 3-甲基戊烯), 而 C_{10}^+ , C_{12}^+ , C_{14}^+ 的产物分别为 β -烯烃、2-烷基-烯烃以及烷烃,这些产物含量很低且对聚合及与乙烯共聚均无活性.这种经蒙脱土负载化处理的 β -二酮二氯化锆催化剂,其选择性的提高非常适用于双功能催化聚合体系.

采用蒙脱土负载 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ 后,其催化反应动力学行为发生很大的变化,由图 3 可以看到, $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂几乎无诱导期,催化反应在 3 min 就达到了最高活性,而负载催化剂的加速时间长,催化反应在 15 min 时才到达最高活性,负载

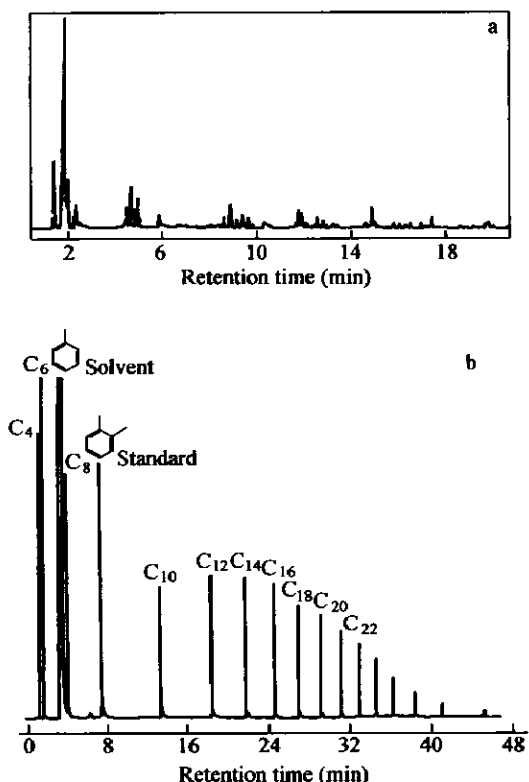


Fig. 2 Selectivities for ethylene oligomerization with $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ and $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$
a) $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$; b) $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$

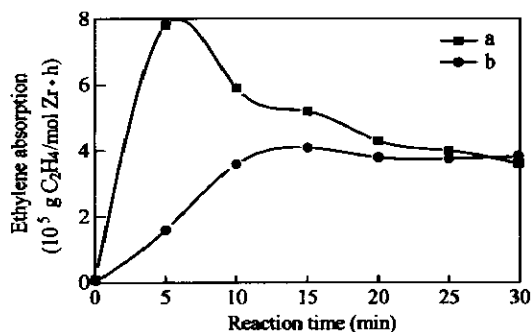


Fig. 3 Relationship of $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$ and $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ with reaction time

Reaction conditions: solvent: toluene 50 mL, amount of the catalysts: 5 μmol , reaction temperature: 50°C , co-catalyst AlEt_2Cl , $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 200:1$

a) $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$; b) $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2/\text{MMT}$

催化剂的活性较低,但其活性衰减慢,在 20 min 后两者活性相当.通过负载过程,虽然改变了 $(\text{acac})_2\text{ZrCl}_2$ 催化剂的动力学行为,但其齐聚活性仍然保持在未负载时的水平.

由图 4 所示, $(\text{acac})_2/\text{ZrCl}_2/\text{蒙脱土}$ 催化剂对

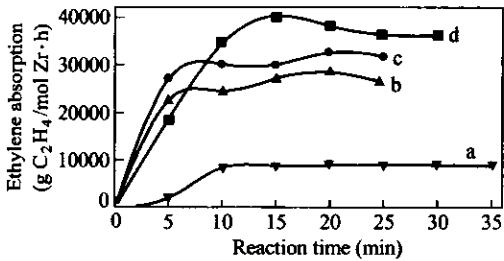


Fig. 4 The relationship of the activity of (acac)₂ZrCl₂/MMT and Al/Zr ratio

Reaction conditions: solvent: toluene 50 mL, amount of the catalysts: 5 μmol, reaction temp: 50℃ co-catalyst: AlEt₂Cl
a) $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 15$; b) $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 30$; c) $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 60$; d) $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 90$

助催化剂 AlEt₂Cl 依赖性较强,其活性随反应体系中的助催化剂的浓度的增加而增加.该催化剂是一种长效催化剂,其活性不随时间的延长而衰减.

表 1 是双功能催化体系的乙烯聚合相关结果,从表中可以看到,采用该方法得到的催化剂体系其活性较乙烯均聚催化体系低,表明在该聚合体系中两种催化剂存在着一定的干扰性,这种催化剂之间的相互干扰性不仅来自两种助催化剂对茂金属活化时形成不同的活性中心而带来的活性降低的因素,同时由于引进了载体蒙脱土,在一定程度上影响了催化聚合活性,这与载体催化剂的研究具有相似的结果^[7].从聚合物的熔点及结晶度降低的结果表明该聚合物为乙烯共聚物.同时由图 5 中的聚合物 A17 的 C-NMR 的谱图分析中可以看到聚合物具有支链结构,其支链结构(在谱图中的化学位移 $\delta = 38.3$ 为叔碳原子 CH 的特征峰, $\delta = 34.6$ 、 30.6 、 27.4 分别是主链中相邻 CH 的碳原子的特征峰, $\delta = 30.2$ 、 34.2 、 29.6 、 23.4 为支链特征峰, $\delta = 14.2$ 为支链末端甲基峰,从谱图中

可以看到聚合物为乙-己共聚物.

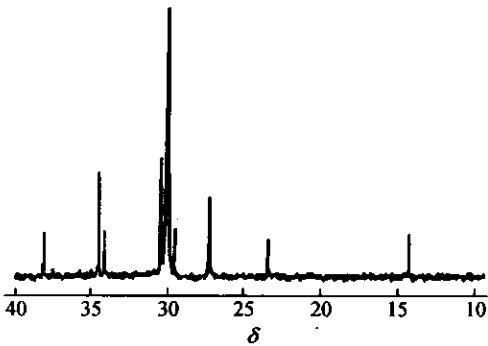


Fig. 5 ¹³C-NMR spectrum of polymer A17

表 1 中的 A11, A16, A17 的数据可以看到齐聚催化剂的浓度和助催化剂的配比对其齐聚聚合活性和聚合物性能有一定影响,这与图 4 中的结果相吻合,催化体系中的齐聚助催化剂含量高,齐聚催化活性增大,体系中的 α -烯烃单体含量越高,共聚物的结晶度,熔点和分子量均有降低趋势.

从表中的 A8, A9, A11, A14, A19 的数据表明,随着聚合体系中的齐聚催化剂的含量增高,其催化活性先上升而后降低,得到的聚合物的熔点和粘均分子量也随之降低,这与乙烯的共聚研究中的共单体效应的结论相似^[7],说明在催化剂体系中,齐聚催化剂的含量增大,其在反应体系中生成的乙烯齐聚物的浓度增大导致聚合物支链含量增大,这是由于随着溶液中 α -烯烃单体含量增大, α -烯烃单体与茂金属的亲合力增加而导致活化了催化剂活性中心.

载体 H-蒙脱土(MMT)是一种 2:1 型层状硅酸盐,每个单位的晶胞有两个硅氧四面体中央夹带一层八面体构成,二者之间靠共同氧原子连接形成四面体与八面体的紧密堆积结构,使其具有高度有序的晶格排列并具有很高的层状刚性,每层

Table 1 Data of ethylene polymerization with dual-function catalyst

Run	Cat 1 (μmol)	Al/Zr ₁	[Cat 1]/ [Cat 2]	Al/Zr ₂ (mol)	A ^b	X ^a (%)	T _m (℃)	M _w (10 ⁵)
A8	51.885	30	20	1500	3.61	30.00	118.48	—
A9	61.695	30	15	1500	3.86	44.20	122.57	0.991
A11	39.465	30	10	1500	4.39	62.63	126.63	0.734
A14	36.045	30	7.2	1500	10.90	63.55	129.31	0.368
A16	56.161	90	10	1500	4.91	48.95	116.40	0.367
A17	43.515	60	10	1500	6.36	56.97	118.88	0.472
A19 ^c	0	0	0	1500	10.01	92.00	133.10	3.612

Reaction conditions: ^a crystallinity; ^b 10⁵ g PE/mol Zr·h; ^c Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO results of ethylene homo-polym in toluene; [Cat 1]: (acac)₂ZrCl₂/MMT, co-[Cat 1]: AlEt₂Cl; [Cat 2]: Et(Ind)₂ZrCl₂, co-[Cat 2]: MAO; Temperature: 50℃; Toluene: 100 mL; Reaction time: 60 min; Pre-polym time: 10 min

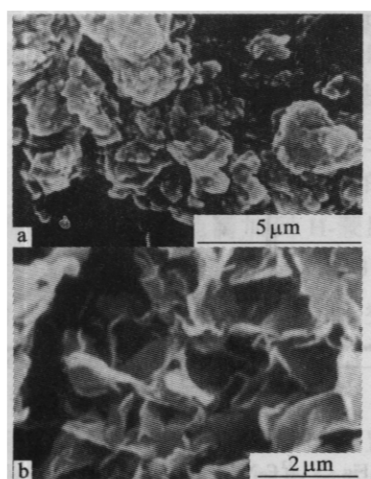


Fig.6 SEM images of the catalyst (a) and polymer (b)

的厚度约为 1 nm.图 6 为催化剂及聚合物的 SEM 照片,从照片中可以看到,催化剂为颗粒结构,而聚合物为粉末片状无规结构,这是由于在聚合过程中,聚合物“复制”了载体形状,这一点与文献报道的相似^[8].

蒙脱土负载 β -二酮二氯化锆作为乙烯齐聚催化剂,具有较好的乙烯齐聚选择性(其 α -烯烃集中于 C_6^+ 和 C_8^+)和较好的聚合活性(其活性可达 10^5 gPE/molZr·h);在 $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 的作用下原位共聚制备长链支化聚乙烯,该方法成功地采用了乙烯为唯一单体制备了乙烯- α -烯烃共聚物.

REFERENCES

- 1 Mehrotra V. *Soild State Communications*, 1991, 77(2): 155 ~ 158
- 2 a) Pellicchia C, Longo P. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1992, 13: 265 ~ 268
b) Grassi A, Pellicchia C. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 1093 ~ 1100
- 3 Shapiro P J, Bunel E. *Organometallics Chem*, 1990, 9: 867 ~ 869
- 4 a) Beach D L, Kissin Y V. *J Polym Chem Ed*, 1984, 22: 3027 ~ 3041
b) Kissin Y V, Beach D L. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 5 Oouchi K. *Macromol Chem Phys*, 1996, 196: 545 ~ 549
- 6 Liu Zhongyang(柳忠阳), Hu Youliang(胡友良). CN patent, 99119651. 1999-11-09
- 7 Quijada R. *Macromol Chem Phys*, 1999, 200: 1306 ~ 1310
- 8 Zhang Lei(张雷), Liu Zhongyang(柳忠阳). *Petrochem Tech(石油化工)*, 1998, 12: 890 ~ 895

PREPARATION OF LONG-BRANCHING POLYETHYLENE USING A DUAL-FUNCTIONAL CATALYTIC SYSTEM

LIU Zhongyang, JIA Ming, GUO Cunyue, HE Dawei, HU Youliang

(State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing Lab of Catalysis, CNPC key Lab of Catalysis, Beijing 100080)

Abstract Long-branching polyethylene was prepared by using a novel dual-functional catalytic system with $(acac)_2ZrCl_2$ /Montmorillonite/ $AlEt_2Cl$ as the ethylene oligomerization catalyst in which $(acac)_2ZrCl_2$ was chemically bonded in between the layers of montmorillonite (MMT) and $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ as the ethylene copolymerization catalyst capable of incorporating ethylene oligomers, of which over 80 percent were hexene and octene, *in situ* to form long-branching polyethylene. Selectivities for ethylene oligomerization with $(acac)_2ZrCl_2$ and $(acac)_2ZrCl_2/MMT$, relationship between $(acac)_2ZrCl_2$ and $(acac)_2ZrCl_2/MMT$ with reaction time, effects of Al/Zr value on activity of $(acac)_2ZrCl_2/MMT$ and structure of the resulting polymer were investigated. Experimental results showed that the two catalysts in the dual-functional catalytic system were well matched and exhibited high copolymerization activity and improved properties of the final long-branching polyethylene.

Key words Dual-functional catalytic system, Long-branched polyethylene, Metallocene