

载体茂金属用于原位聚合反应制备 LLDPE 研究*

柳忠阳 王 军 徐德民 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 北京 100080)

摘 要 以 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为二聚催化剂,以载体茂金属催化剂为共聚合催化剂,以烷基铝为唯一助催化剂,在乙烯为聚合单体的条件下原位聚合制备 LLDPE,成功地解决了两种催化剂之间的相互干扰的问题,该催化剂体系具有聚合活性高,所得聚合物密度低,聚合物形态可调节等优点.

关键词 原位聚合制备, LLDPE, 载体茂金属催化剂

短链支化聚乙烯一般指 LLDPE、ULDPE,是聚乙烯的一个重要分支,它是由乙烯与 α -烯烃共聚制得的一种新型树脂.其主要的产品是由乙烯与 1-丁烯共聚而得的,目前它以优异的材料性能占有聚乙烯市场的 40% 左右.

双功能原位聚合催化体系指在同一反应釜中,同时引入齐聚催化剂和共聚催化剂,在唯一单体乙烯的条件下,完成制备支链聚乙烯,这种方法也是制备 LLDPE、ULDPE 的一个重要的方法.

大量的研究集中于采用 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 作为原位聚合的二聚催化剂.其中,以 Z-N 催化剂为共聚催化剂的双功能催化体系的最大优点^[1,2]为两种催化剂使用同一种助催化剂烷基铝,但由于共聚催化剂的自身缺点,如共聚性能差,无法得到结构可控的聚合物,特别是分子量分布宽,支链的分布不均匀等缺点严重影响了聚合物的性能.

采用近 20 年发展起来的均相茂金属作为共聚催化剂用于双功能原位催化聚合,在原理上能够解决传统的 Z-N 催化剂的共聚性能差的缺点,特别能在制备窄分子量分布的聚合物这一点上有很大进步,但是茂金属的特点之一是只有在 MAO 为助催化剂的条件下才能被活化,活性中心才能被稳定,而当使用烷基铝类助催化剂时,则没有活性,这两种助催化剂对共聚催化剂存在干扰,从而造成两种催化体系各自的性能降低^[3].

本文提出采用载体茂金属为共聚催化剂以减少茂金属的助催化剂 MAO 对二聚助催化剂烷基铝活化的干扰,而使反应体系中使用唯一乙烯单体,唯一烷基铝为助催化剂,成功地原位聚合制

备性能优异的 LLDPE.

1 实验部分

1.1 原料

$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$: Aldrich 公司产品; MAO: Albemarle 公司产品; 乙烯: 聚合级; 甲苯: 金属钠脱水处理; 钛酸正丁酯: 北京金龙化学试剂公司; 三甲基铝(TMA)、三乙基铝(TEA)、三异丁基铝(TIBA)和 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$: Fluka 公司生产; SiO_2 (955^{*}): 大庆石化总厂提供.

1.2 载体催化剂 $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Metallocene}$ 的制备

SiO_2 在 400℃ 下灼烧 6 h, 然后 100℃ 下真空处理 4 h, 自然冷却后在 N_2 气氛下保存.

浸渍槽用高纯 N_2 抽排 3 次后加入定量的热处理过的 SiO_2 , 搅拌下于 120℃ 下缓慢依次加入一定量的 MAO/甲苯溶液, 茂金属配合物的甲苯溶液, 加热回流. 直到反应液中的颜色消失. 停止搅拌, 待固体沉降后倾析出液相部分, 在该温度下用甲苯洗涤 3 次, 每次 50 mL, 然后用己烷洗涤 3 次, 于 50℃ 下真空干燥 4 h, 得到白色粉末状载体 $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{茂金属}(\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2)$, N_2 气氛下保存待用, 载体催化剂的 Zr 含量由原子吸收光谱法测得.

1.3 乙烯原位聚合制备支化聚乙烯

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 0.103 MPa, 依次加入甲苯、 AlEt_3 、钛酸正丁酯, 反应一定时间后, 迅速加入载体茂金属催化

* 2000-09-26 收稿, 2000-11-11 修稿; 国家重点自然科学基金项目(基金号 29734141)和 SINOPEC 联合资助; ** 通讯联系人

剂,反应结束后用 0.1 wt% 的 HCl 乙醇终止反应,聚合物经乙醇洗涤,真空干燥.

1.4 分析测试

粘均相对分子质量在 AVS300 自动粘度计于 135℃测定,十氢萘为溶剂,聚合物熔点和结晶温度在美国 Perkin Elmer 公司的 DSC7A 热分析仪上测定.

2 结果与讨论

2.1 载体茂金属对助催化剂的依赖性

载体茂金属是采用高温法进行负载^[4],即在甲苯溶液中将 MAO 和茂金属与载体进行回流,直到反应终止.与均相体系不同,载体化茂金属的聚合行为与均相的茂金属发生了很大变化,其结果如表 1 所示,经载体化的茂金属催化剂对助催化剂的适用范围宽,它不仅使用 MAO 为助催化剂时具有活性,而且也能使用烷基铝作为助催化剂.

由于载体化的茂金属催化剂对于助催化剂有较宽的适应性,而在原位聚合反应中,由于 Ti(On-Bu)₄ 二聚的助催化剂也为烷基铝,因此在这个体系中可以只使用一种助催化剂,从而消除了两种体系中催化剂的的干扰性其反应示意图如图 1 所示.

2.2 载体化茂金属的原位聚合体系的反应特性

茂金属载体催化剂作为乙烯共聚催化剂能够成功地应用于双功能原位催化聚合体系,其中所用的载体茂金属催化剂为 Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ 和 Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂,其典型的聚合数据如表 2 所示.这两种载体催化剂与 Ti(On-Bu)₄ 组成的双功能催化体系能够催化乙烯聚合得到乙烯共聚物 LLDPE.

Table 1 The activity of supported metallocene by using different co-catalyst

Run	Cocatalyst	Al/Zr	Metallocene (μmol)	T (°C)	M _n ^c	A ^a	T _m ^b (°C)
F1	MAO	600	5(Supported)	80		10.1	131.91
F2	Al(<i>i</i> -Bu) ₃	300	5(Supported)	80		2.04	132.63
F3	AlMe ₃	150	5(Supported)	80		2.06	131.76
F6	AlEt ₃	150	5(Supported)	80	3.87	7.60	132.94
F7	AlMe ₃	2000	5(Unsupported)	80		0.002	

Reaction condition: toluene: 100 mL, Time: 30 min;
^a Activity 10⁵ gPE/molZr·h(calculated from the reaction time at 0.5 h);
^b Melting point; ^c Molecular weight 10⁴;
Catalyst F = Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂

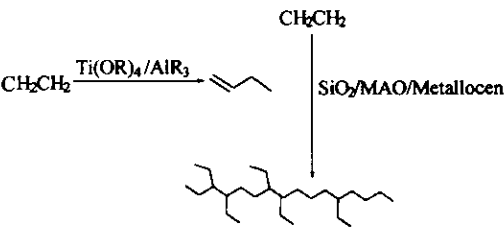


Fig. 1 Scheme of polymerization in situ

由表 2 可以看到,聚合体系中随着二聚催化剂的含量增高,聚合物的熔点和密度随之下降,这是由于在聚合体系中的二聚催化剂的含量增高就等于将增加 1-丁烯的含量,所得到的聚合物的支链含量必然升高,从而影响聚合物链在宏观上的结晶行为.从原位聚合活性不低于载体催化剂的均聚活性数据分析,该体系的相互干扰性较小,并且表现了一定程度的共聚反应中的“共单体效应”.该聚合物的助催化剂可以采用阳离子助催化剂体系(B(C₆F₅)₃),其聚合效果较单纯以烷基铝更佳,这主要表现在聚合反应活性上.

从图 2 中可以得到在原位聚合催化体系中,

Table 2 Polymerization data of the dual functional catalytic system combining Ti(OR)₄ and supported metallocene

No	Ti ^a (μmol)	AlEt ₃ /Ti	Zr ^b (μmol)	AlEt ₃ /Zr AlEt ₃ /B ^c	T (°C)	Activity (10 ⁶ gPE/molZr·h)	Melting point (°C)	M _n 10 ⁴	Density (g/cm ³)
F8	30	33	4	150,0	70	0.56	114.41	21.2	0.9320
F10	60	33	5	150,0	70	0.54	108.84	16.4	0.9295
F11	90	33	5	150,0	70	0.62	107.91	11.3	0.9220
E8	15	33	5	100,3.3	70	0.38	116.77	19.8	0.9215
E3	30	33	5	100,3.3	70	0.91	110.29	11.6	0.9165
E4	60	33	5	100,3.3	70	0.72	109.97	9.31	0.8975
G16	15	10	5	50,0	80	0.79	119.4	20.4	0.9285
F0	0	0	4	120	70	0.51	133.8	36.7	0.9721
G0	0	0	4	120	80	0.64	134.6	30.4	0.9630

Reaction condition: toluene: 100 mL, pre-polymerization time: 2 min, reaction time: 30 min(activity was calculated from the reaction time at 0.5 h);
^a Ti(On-Bu)₄; ^b Supported metallocene; ^c B(C₆F₅)₃
E, F = Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂; G = Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂

助催化剂对聚合活性有很大的影响,随着反应体系中的助催化剂的含量升高,聚合活性也随之升高,当 Al/Zr 达到为 100 时,聚合活性开始下降,这与文献报道的共聚规律相似^[5]。此外,尽管在该聚合体系中没有使用助催化剂 MAO,但是载体催化剂是通过 MAO 进行表面处理,其聚合活性中心仍然是由 MAO 活化的,并且在载体催化剂体系中茂金属在一定程度上,可以游离出来,形成均相反应中心。因此,在这个反应系统中,载体的另一个作用是将 MAO 在一定程度上集中在载体 SiO₂ 的表面上,以降低烷基铝对茂金属的干扰,因此,两种助催化剂必然存在一定的最佳比例。

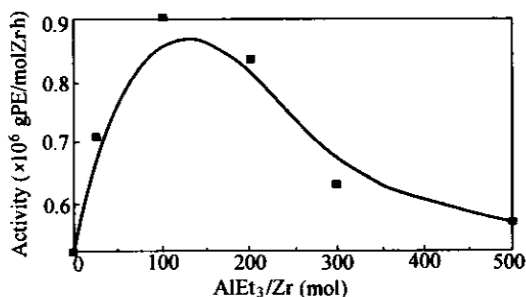


Fig. 2 The relationship between activity and AlEt₃/Zr ratio in dual functional catalytic system

Reaction condition: Cat: G = Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂, toluene: 100 mL, temperature: 80°C, pre-polymerization time: 2 min, time: 30 min, Al/Ti = 10, Ti = 15 μmol, Zr = 5 μmol

从原位聚合反应体系的动力学曲线(图 3)看到,催化体系中引入 Ti(O*n*-Bu)₄,其聚合动力学曲线仍然是衰减型,与均相茂金属的动力学曲线相似^[6]。并且聚合活性较均相高,当在聚合体系中引入 B(C₆F₅)₃ 化合物时,对聚合活性产生很大的提高(曲线 2 和 3)。载体催化剂的引入,使其聚合反应的活性衰减变得缓慢,聚合反应在很长一段时间内,保持着高活性,这是均相催化剂所不能达到的。

2.3 聚合物的形态研究

在聚合过程中由于聚合物能够复制载体的形状,采用的载体 SiO₂ 接近于球形,聚合物理论上应为球形,宏观排列更为规整,有利于提高聚乙烯的堆密度。

载体化原位聚合体系中的二聚催化剂的含量对聚合物的形态产生很大的影响,当二聚催化剂的含量增高时,反应体系中的 1-丁烯含量增高,其聚合形态变差,在二聚催化剂/共聚催化剂为 3 时

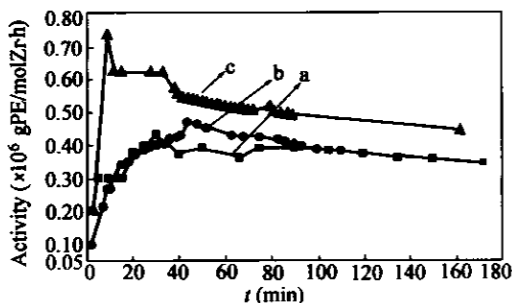


Fig. 3 Kinetics of ethylene polymerization *in situ* with dual functional catalytic system

Reaction condition: toluene: 100 mL, temperature: 70°C, prepolymerization time: 2 min, Al/Ti = 10, Ti = 15 μmol, Zr = 5 μmol, Al/Zr = 100, Al/B = 3.3

a) Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ // AlEt₃; b) Ti(O*n*Bu)₄-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ // AlEt₃; c) Ti(O*n*Bu)₄-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ // AlEt₃-B(C₆F₅)₃

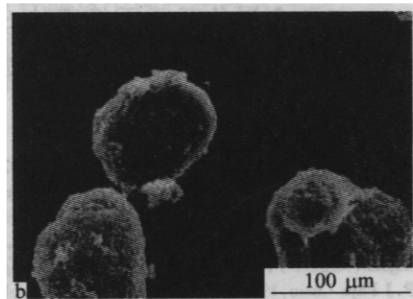
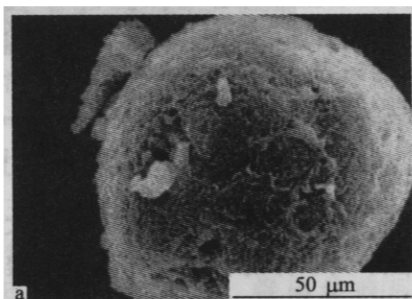


Fig. 4 The SEM images of polymer morphology with Ti(O*n*Bu)₄-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/SiO₂ // AlEt₃

Zr = 5 μmol, Ti/Zr = 3, AlEt₃/Zr = 100, AlEt₃/Ti = 8

(如图 4 所示),聚合物的形态为粉末,其宏观结构仍保持球形;当二聚催化剂/共聚催化剂为 6 时(如图 5 所示),聚合物形状变得不规则,聚合物粒子之间已经开始粘连,但仍保持颗粒状态,这种颗粒是几个或多个小球的集合体。当聚合体系中的二聚催化剂的含量继续增加,聚合物粘连在一起(如图 6 所示),聚合物为很多小颗粒堆积在一起,其放大的照片可以明显看到颗粒之间有很多细丝

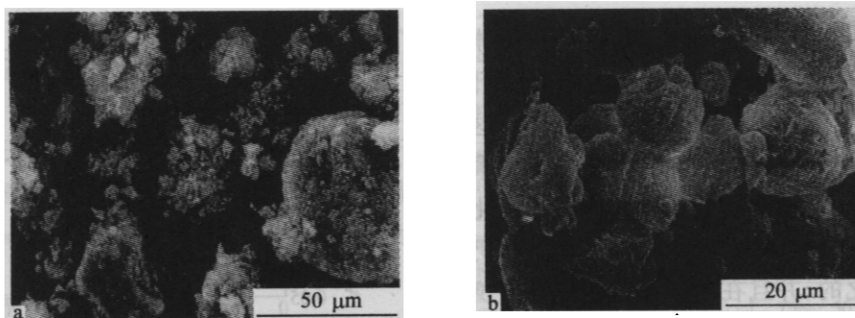


Fig. 5 The SEM images of polymer morphology with $\text{Ti}(\text{OnBu})_4\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2//\text{AlEt}_3$
 $\text{Zr} = 5 \mu\text{mol}$, $\text{Ti}/\text{Zr} = 6$, $\text{AlEt}_3/\text{Zr} = 100$, $\text{AlEt}_3/\text{Ti} = 8$

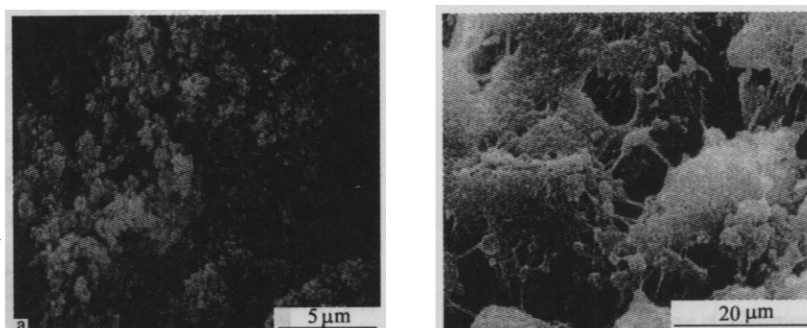


Fig. 6 The SEM images of polymer morphology with $\text{Ti}(\text{OnBu})_4\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2//\text{AlEt}_3$
 $\text{Zr} = 5 \mu\text{mol}$, $\text{Ti}/\text{Zr} = 24$, $\text{AlEt}_3/\text{Zr} = 100$, $\text{AlEt}_3/\text{Ti} = 8$

将聚合物裹在一起,并在聚合物中含有大量的隙缝.这种由于共单体的含量较高而影响聚合物形态的结果与文献报道的相一致^[4].

将 MAO 与茂金属负载于无机载体 SiO_2 上,使二聚助催化剂烷基铝与 MAO 形成了物理方式

的分隔,用以减少聚合体系中两种催化剂的干扰.采用该方法能够以 AlR_3 或 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}/\text{AlR}_3$ 为助催化剂制备线型低密聚乙烯,聚合物密度为 $0.91 \sim 0.98 \text{ g/cm}^3$.该体系聚合活性高,聚合物形态好,不粘釜,具有广泛的工业应用前景.

REFERENCES

- 1 Beach D L, Kissin Y V. J Polym Chem Ed, 1984, 22: 3027 ~ 3041
- 2 Kissin Y V, Beach D L. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, 24: 1069 ~ 1984
- 3 Wang Jinmei (王金梅), Li Bing (吕兵). Petrochem Tech (石油化工), 1995, 26: 26 ~ 31
- 4 a) Liu Shengben (刘胜本), Yu Guangqian (于广谦), Huang Baotong (黄葆同). Applied Chemistry (应用化学), 1995, 12(5): 1 ~ 4; b) Liu Shengben (刘胜本), Yu Guangqian (于广谦), Huang Baotong (黄葆同); Applied Chemistry (应用化学), 1996, 13(4): 110 ~ 112; c) McDaniel M P. J Phys Chem, 1981, 85: 532 ~ 537; d) McDaniel M P. J Catal, 1982, 76: 17 ~ 28
- 5 Raul Quijada, Ana Narvaez. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 1306 ~ 1310
- 6 Chien J C W, He D. J Polym Sci A, 1991, (29): 1595 ~ 1601

STUDY ON POLYMERIZATION FOR LLDPE BY COMBINING SUPPORTED METALLOCENE AND $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4$ AS CATALYSTS

LIU Zhongyang, WANG Jun, XU Demin, HE Dawei, HU Youliang

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

Abstract An alternative route was investigated to prepare linear lower density polyethylene with a single monomer, ethylene, and a dual functional catalytic system for ethylene polymerization *in situ* using $\text{Ti}(\text{On-Bu})_4/\text{AlEt}_3$ as dimerization catalyst and supported metallocene as its copolymerization catalyst. The two catalysts were well matched in a single reactor and the short-branched polyethylene made from this catalytic system had the characteristics of low melting point, low density, high activity and proper-granule morphology of polyethylene.

Key words LLDPE, Supported metallocene, Ethylene polymerization *in situ*