

桥联茂金属催化剂用于双功能催化体系制备 LLDPE 的研究*

柳忠阳 杨玲 谭志俊 贺大为 胡友良**

(中科院化学所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

吴春红

(燕山石化公司研究院 分析中心 北京 102500)

摘 要 以四种取代基不同的桥联茂金属作为乙烯共聚催化剂,以 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为二聚催化剂组成双功能原位聚合催化剂体系,在同一反应釜中,乙烯为唯一聚合单体,以阳离子助剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为唯一助催化剂,原位制备 LLDPE. 该聚合体系催化剂活性高、单体插入率高、得到的聚合物为熔点低、分子量可调的超低密聚乙烯.

关键词 LLDPE, 双功能催化体系, 阳离子助剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$

用双功能催化体系制备 LLDPE^[1] 是聚乙烯研究中的一个重要方法,其反应过程是由单一乙烯单体,在同一个反应体系之中引入两种催化剂,一种是乙烯齐聚催化剂,其功能是将乙烯齐聚为 α -烯烃,另一种是乙烯共聚催化剂,是将乙烯与生成的 α -烯烃就地共聚为含支链聚乙烯.

80 年代以来的研究表明,较为成熟的工艺^[2] 是采用 $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{AlR}_3$ 作为乙烯二聚催化剂,以 Z-N 催化剂为共聚催化剂,该体系可以使用同一种助催化剂烷基铝,但催化活性低,共聚性能差. 随着近 20 年的茂金属的迅猛发展,开发了具有优异共聚性能,立体结构可调控的茂金属催化剂体系,其中以茂金属/MAO^[3] 为广泛研究,Exxon, Dow, Hoechst 等公司相继开发了目前产量最大的茂金属聚合物产品 LLDPE,其工艺是将乙烯与 α -烯烃共聚而得^[4-6]. 其中,一些研究^[7] 也将茂金属/MAO 替代 Z-N 催化剂作为双功能体系中的共聚催化剂,可以改善聚合物中的共单体插入率低的缺点,但由于在这种催化体系中,使用了两种助催化剂,其中烷基铝对茂金属是无活性助剂,因此导致了两种主催化剂的相互干扰,进而影响了茂金属的共聚特性. 在该体系中寻找既适宜于茂金属又适宜于二聚催化剂的助催化剂体系,是使用茂金属作为共聚催化剂的研究方向.

阳离子型助催化剂体系^[8-11] 是 80 年代末出现的,其特征^[12] 在于用量少,几乎与茂金属催化剂的摩尔比为 1,危险性很小. 避免了茂金属催化剂助剂 MAO 价格昂贵,危险性大,用量大的问题.

阳离子催化体系作用机理与 MAO 相似,茂金属首先由 AlR_3 进行烷基化反应,然后与 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 形成活性中心^[13]. 因此茂金属通过烷基铝烷基化这一点与二聚催化剂通过烷基铝进行烷基化并形成稳定配位基相似,这种在一定程度上的相似性,避免了两种助剂的相互干扰性,明显改进了催化剂的活性.

本文采用阳离子型助剂 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为助催化剂,在烷基铝的存在下,成功的解决了两种催化剂的相互干扰性,制备了具有密度为 0.89 g/cm^3 的超低密度的聚乙烯,并比较了以下几种桥联茂金属催化剂的结构与就地共聚性能结构式 1.

1 实验部分

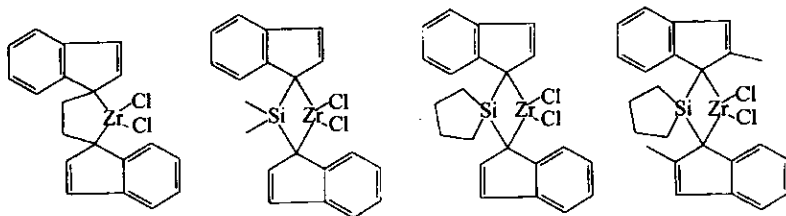
1.1 原料

$\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 购置于 Aldrich 公司; MAO 为 Albemarle 公司产品; $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 购置于 Boulder 公司; $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 购置于北京化工厂; 乙烯, 聚合级, 燕山石化提供; 甲苯, 金属钠脱水处理.

1.2 催化剂 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的合成

称取配体 $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{Ind})_2$ 3.16 g (10 mmol), 加入无水乙醚 150 mL , 冰浴下滴加 2.03 mol/L 的 BuLi 溶液 9.85 mL , 缓慢升至室温, 然后, 升温至 35°C , 回流 $3 \sim 4 \text{ h}$, 将溶剂乙醚抽干, 加入 10 mL 己烷洗涤两次, 抽干得到干燥的白色二锂盐沉淀. 向瓶中加入 150 mL 干燥的二氯甲烷, 搅拌成悬浮

* 2000-09-05 收稿, 2000-10-20 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



A: *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ B: Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ C: (CH₃)₄Si(Ind)₂ZrCl₂ D: (CH₃)₄Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂

Scheme 1

液,置于 -78°C 的低温浴中,将 ZrCl_4 2.33 g (10 mmol) 加入反应瓶中,自然升到室温,继续搅拌 5 h,加热回流 2 h,将沉淀除去,清液抽干得到橙黄色固体,在二氯甲烷中多次重结晶得到 *rac*-(C₄H₈)(Ind)₂ZrCl₂ 约 480 mg,颜色为橙黄色,产率 20.2%。¹H-NMR (300 MHz CDCl₃): $\delta = 7.1 \sim 7.8$ (m, 8H, Ar), 6.93 (d, 2H, 3H Ind), 6.14 (d, 2H, 1H Ind), 2.13 (s, 6H, 2-Me), 1.20 (s, 6H, Me-Si), MS (EI) m/z 476(M⁺)。

1.3 催化剂 (C₄H₈)Si[2-Me(Ind)]₂ZrCl₂ 的合成

250 mL 三口瓶抽真空,加入 3.52 g (10 mmol) 配体 (C₄H₈)Si[2-Me(Ind)]₂ 和 100 mL 甲苯,冰浴下滴加 2.03 mol/L 的 BuLi 己烷溶液 10.2 mL,缓慢升至室温,加热回流 2 h。抽去乙醚,得到干燥白色的二锂盐沉淀。加入 150 mL 甲苯,在 -78°C 低温浴下,加入 2.50 g ZrCl_4 (10 mmol),室温下搅拌过夜,去除沉淀,清液抽干溶剂,得到橙黄色固体。加入二氯甲烷重结晶得到纯的外消旋体产物约 120 mg。¹H-NMR (300 MHz CDCl₃): $\delta = 7.32 \sim 7.55$ (m, 8H, Ar), 7.10 (d, 2H, 3-H Ind), 6.75 (d, 2H, 1-H Ind), 2.16 (s, 6H, 2-Me), 1.75 ~ 2.02 (m, 8H, C₄H₈), 质谱 MS(EI) m/z 502(M⁺) ;元素分析:理论值 C 57.37%, H 5.18%, 实测值 C 55.61%, H 5.06%。

1.4 乙烯聚合

将装有搅拌装置的 250 mL 三口瓶置于恒温槽,用 N₂ 置换 2 ~ 3 次,加入甲苯 100 mL,用电磁阀控制反应瓶内乙烯压力为 0.11 MPa,加入助催化剂三乙基铝搅拌 2 min 后,加入均相催化剂,最后加入 B(C₆F₅)₃ 甲苯溶液 (4 $\mu\text{mol/mL}$),计时反应,反应结束后用 0.1 wt% 的酸化乙醇终止反应,聚合物经乙醇洗涤,真空干燥。

1.5 分析

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;聚合物熔点在美国 Perkin Elmer 公司的 DSC-7A 热分析仪上测定;聚合物 ¹³C-NMR 在 Unity 200 MHz 超导核磁共振仪上测试。

2 结果与讨论

2.1 聚合性能

2.1.1 预二聚时间与催化活性关系 在就地双功能聚合体系中,有多种因素会影响聚合性能,如二聚时间、二聚催化剂在反应体系中的含量、助催化剂用量、反应温度等因素。图 1 是采用具有不同结构的四种催化剂,它们分别是 A: *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂、B: *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂、C: *rac*-(CH₃)₄Si(Ind)₂ZrCl₂、D: *rac*-(CH₃)₄Si(2-Me-Ind)₂ZrCl₂。预二聚时间对聚合活性的影响,由图中可以看到四种催化剂的聚合活性曲线都随着二聚时间的增长而活性提高,达到峰值后随之下降,这与文献报道的共聚反应中的共单体效应相似,这是由于在双功能催化聚合体系中,二聚反应时间的增长就意味着反应体系中的共单体丁烯的含量增多,共单体效应增强达到一个峰值。

另外,从图 1 中可以看到,不同结构的催化剂其聚合活性不同,催化剂结构的微小变化将带来很大的催化性能的改变。采用的四种催化剂的结构中,A,B,C 三种催化剂中的茂环相同都为茚,而桥联基团不同,它们分别为乙基桥,二甲基硅桥和螺环硅桥,其在催化剂的结构中的作用是使催化剂的结构越来越具刚性,刚性越大催化活性就越小,其催化活性依次为 Cat A > Cat B > Cat C,同样在催化剂 Cat C 和 Cat D 中,它们的桥联基团相同,而茂环分别为茚环和 2-甲基-茚,催化剂随着结构中的空间位阻的增大而活性降低。

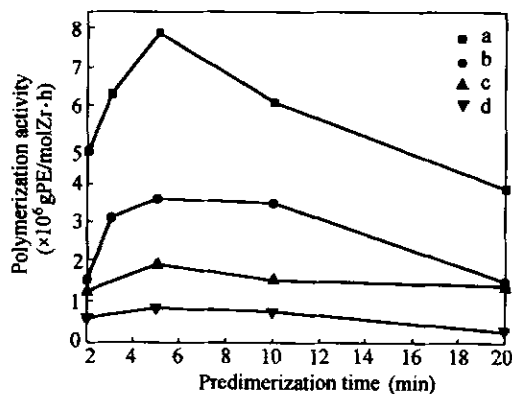


Fig. 1 The relationship between predimerization time and polymerization activity in the dual functional catalytic system

Condition: $Al/Ti = 10$; $B/Zr = 3.3$; toluene: 100 mL; $Al/Zr = 1000$; temperature: $50^\circ C$; reaction time: 30 min

Copolymerization catalysts: a) $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$; b) $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$; c) $rac-(CH_2)_4Si(Ind)_2ZrCl_2$; d) $rac-(CH_2)_4Si(2-Me-Ind)_2ZrCl_2$

Dimerization catalyst: $[Ti(OnBu)_4]$

2.1.2 二聚催化剂/共聚催化剂比例对催化活性的影响 图2是四种桥联茂金属催化剂在原地就地聚合体系中,二聚催化剂与共聚催化剂的摩尔比对聚合活性的影响,图中可以看到,在较宽的二聚催化剂的含量的范围中,就地催化活性较均聚时的活性高出1~2倍,如催化剂B,由均聚的 1.8×10^6 gPE/molZr·h 可达到 4.2×10^6 gPE/molZr·h,表明在该聚合体系中,由于是使用了阳离子助催化剂,消除了传统的就地聚合体系中的两种助催化剂的相互干扰而导致催化活性的急剧降低的因素。从图中也可以看到,随着二聚催化剂在聚合体系中的含量增多,聚合活性也随之增大,达到一个峰值,而后随二聚催化剂的含量增多而降低,这一点与预聚时间对聚合活性的影响结果相似,在聚合过程中存在着共单体效应,但其峰形变宽,说明二聚催化剂的浓度对双功能催化体系的催化性能影响较小,在较宽的二聚催化剂的使用量均有较高的聚合活性。

2.1.3 反应温度对催化活性的影响 图3是反应温度对就地共聚体系的活性的影响。温度对茂金属催化剂而言是一个非常重要的参数,是考证催化剂的热稳定性的依据,确定催化剂的使用温度及使用寿命。由图中可以看到,采用阳离子型的二聚催化体系,其对温度具有的敏感性,其使用温度在 $30^\circ C$ 的条件下才具有较高反应活性,而当温度超过 $50^\circ C$ 时,其活性就开始降低了,这表明

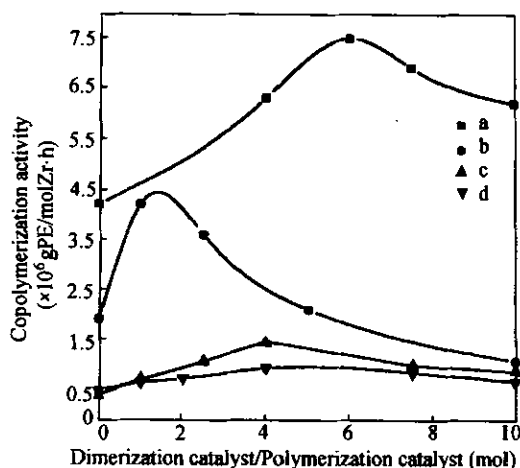


Fig. 2 The influence of dimerization catalyst and polymerization ratio on the copolymerization activity in the dual functional catalytic system

Conditions: dimerization catalyst: $[Ti(OnBu)_4]$; $Al/Ti = 10$; $B/Zr = 3.3$; toluene: 100 mL; $Al/Zr = 1000$; temperature: $50^\circ C$; reaction time: 30 min; predimerization time: 5 min

Copolymerization catalysts: a) $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$; b) $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$; c) $rac-(CH_2)_4Si(Ind)_2ZrCl_2$; d) $rac-(CH_2)_4Si(2-Me(Ind)_2ZrCl_2$

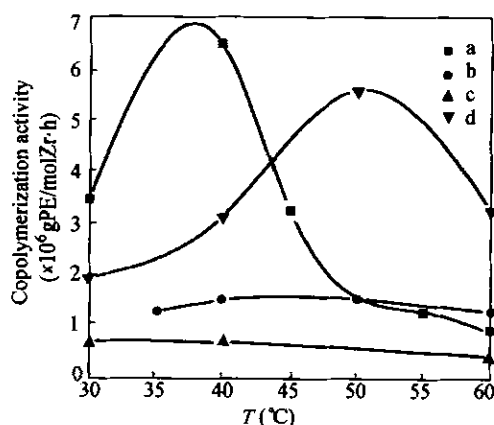


Fig. 3 The relationship between the copolymerization activity and reaction temperature

Conditions: dimerization catalyst: $[Ti(OnBu)_4]$; $Al/Ti = 30$; $B/Zr = 3.3$; toluene: 100 mL; $Al/Zr = 1000$; $Ti/Zr = 5$; reaction time: 30 min; predimerization time: 5 min

Copolymerization catalysts: a) $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$; b) $rac-Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$; c) $rac-(CH_2)_4Si(Ind)_2ZrCl_2$; d) $rac-(CH_2)_4Si(2-Me(Ind)_2ZrCl_2$

阳离子催化剂热稳定性差,与采用MAO为活化剂不同。

2.2 聚合物性能

表1是双功能催化剂就地聚合制备短支链聚

乙烯的反应条件及相关物性数据.从表中可以看到,四种催化剂均具有共聚活性,其中,以催化剂 A 的聚合活性最好.

从 A1 ~ A5 的数据表明,随着聚合体系中的二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,这与乙烯的共聚物研究中的共单体效应影响相似,说明在催化剂体系中,二聚催化剂的含量增大,其在反应体系中生成的丁烯的浓度增大导致聚合物支链增加,所生成的聚合物的支化度增大,规整性降低,对聚合物的结晶行为影响很大,从表中可以看到,随着催化体系中的二聚催化剂

的含量增大,聚合物的熔点及结晶度明显下降,当二聚催化剂与共聚催化剂的摩尔比为 30 时,聚合物几乎完全没有结晶行为,熔点降至 71.5℃.

采用就地共聚的方法不仅可以用乙烯为唯一单体合成乙烯共聚物,而且可以通过改变聚合条件,特别是改变聚合体系中的二聚/共聚催化剂的摩尔含量,完全可以得到全密度范围的聚乙烯材料,在表中可以看到,通过这种方法可以得到密度范围为 0.95 ~ 0.891 g/cm³,其中最低密度已经达了超低密度聚乙烯范围.

通过对图 4 中 A6 聚合物的¹³C-NMR 分析可以看到,聚合物中的共单体为丁烯,没有发现其它

Table 1 Polymerization data using B(C₆F₅)₃ as cocatalyst in the dual functional catalytic system

Run	Ti(OR) ₄ (μmol)	Al(<i>i</i> Bu) ₃ (mmol)	Zr (μmol)	B(C ₆ F ₅) ₃ (μmol)	T _p (°C)	t ₀ (min)	A (× 10 ⁶)	M _v (× 10 ⁴)	X (%)	T _m (°C)	d ₂₅ (g/cm ³)
A1	0	0	3	10	50	0	4.1	33.2	71.8	132.5	0.956
A2	30	1	3	10	50	5	4.6	19.2	—	—	0.923
A3	30	1	3	10	50	5	5.9	14.6	48.3	110.3	0.918
A4	30	1	3	10	50	5	7.4	9.23	37.2	103.9	0.910
A5	60	2	3	10	50	5	3.1	8.64	35.4	104.2	0.906
A6	90	3	3	10	50	5	1.8	5.91	5.3	71.5	0.891
B1	30	1	3	10	50	5	1.6	8.23	50.1	113.6	0.911
B2	30	1	3	10	55	5	1.8	14.3	69.7	124.0	0.917
C1	30	1	3	10	40	5	1.5	10.5	57.9	125.6	0.926
D1	30	1	3	10	30	5	0.6	12.2	66.5	128.1	0.933

t₀: predimerization time; A: activity(gPE/mol Zr·h)(calculated from the reaction time at 0.5 h); M_v: molecule weight; X: crystallinity;

T_m: melting point; d₂₅: density; T_p: temperature

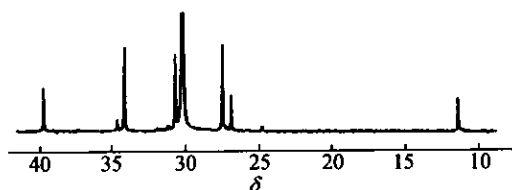


Fig. 4 ¹³C-NMR spectra of copolymer A6 obtained from dual functional catalytic system

的烯烃,聚合单体的摩尔含量为 11.7%,1-丁烯的数均链长约为 1,没有丁烯的嵌段结构,它是单个分散地分布在高分子链中.

阳离子型茂金属双功能催化体系无论在共聚活性,共聚物的密度,熔点,结晶度,共单体插入率等各方面都具有优异的特性,所得共聚物的最低密度为 0.891 g/cm³,低于 LLDPE,达到超低密度聚乙烯(ULDPE)的水平,这是至今采用双功能催化体系合成的 LLDPE 所报道的最高活性及最低密度.

REFERENCES

- 1 Denger C, Haase U, Fink G. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1991, 12: 697 ~ 701
- 2 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, Part A: Polym Chem*, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 3 a) Pellecchia C, Longo P. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1992, 13: 265 ~ 268
b) Grassi A, Pellecchia C. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 1093 ~ 1100
- 4 Hosoda S. *Polym J*, 1998, 20: 383 ~ 387
- 5 Haich E T, Tso C C, Beyers J D. *J Macromol Sci Phys*, 1997, B36: 615 ~ 619
- 6 Kakugo M, Miyatake T, Miyatake K. *Macromolecules*, 1991, 24: 1469 ~ 1472
- 7 Wang Jinmei(王金梅), Li Bing(吕兵). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 1995, 26: 26 ~ 31
- 8 Jordan R F. *J Am Chem Soc*, 1986, 108: 1718 ~ 1719
- 9 Massey A G. *J Organomet Chem*, 1966, 5: 218 ~ 225
- 10 Yang X, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 1015 ~ 10031
- 11 Chien J C W. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1986, 66: 141 ~ 152
- 12 Collins S. *Macromol*, 1992, 25: 1780 ~ 1785
- 13 Chien J C W. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 8570 ~ 8571

**PREPARATION OF LLDPE USING A DUAL FUNCTIONAL CATALYTIC
SYSTEM OF $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ -METALLOCENE/ $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ - AlEt_3**

LIU Zhongyang, YANG Ling, TAN Zhijun, HE Dawei, HU Youliang

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

WU Chunhong

(Research Institute of Yanshan Petrochemical Co. Ltd., Beijing 102500)

Abstract Polymerization of linear low density polyethylene (LLDPE) using a dual functional catalytic system containing different kinds of Metallocene/ AlEt_3 / $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ as copolymerization catalysts and $\text{Ti}(\text{O}n\text{-Bu})_4/\text{AlEt}_3$ as the ethylene dimerization catalyst was studied. Using the single cocatalyst AlEt_3 in the catalytic system, it is easy to overcome the shortcoming of interference between two catalytic metals in a single reactor. Among the four zirconocene systems used, the most active dual functional catalytic system is $[\text{Ti}(\text{O}n\text{-Bu})_4/\text{AlEt}_3/\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, its activity reaches 7.5×10^6 gPE/molZr·h. The density of obtained LLDPE is 0.89 g/cm³ and 1-butene insertion rate 11.7 mol %.

Key words LLDPE, Dual functional catalytic system, Zirconocene