

双功能催化剂体系作用下乙烯二聚和共聚合的研究^{*}

谢光华 吕 兵^{**}

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

用乙烯为原料在双功能催化剂体系的作用下通过二聚和共聚合反应, 直接合成线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。所用二聚反应催化剂为钛酸正丁酯 ($\text{Ti}(\text{OBu})_4$), 共聚催化剂为 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ (ZM-1 催化剂)。研究了二聚反应动力学行为及影响双功能催化剂体系动力学过程的一些因素。结果表明利用这两种催化剂组成双功能催化剂体系能够很方便地制得密度范围在 0.90—0.93, $\text{Et}/1000^\circ\text{C}$ 在 10—40 的 LLDPE。

关键词 双功能催化剂体系、乙烯二聚、乙烯共聚合、线性低密度聚乙烯

乙烯与 1-丁烯在催化剂作用下共聚合生成线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 所需的 1-丁烯通常是由乙烯二聚生成。可以设想如果能用乙烯为原料在双功能催化剂体系作用下, 使二聚生成 1-丁烯, 同时就地与乙烯共聚合直接生成 LLDPE, 则将大大简化生产工艺和降低生产成本。

在双功能催化剂体系中, 存在能使乙烯二聚和共聚的两种催化活性中心, 它们应互不干扰, 能在基本上相同的条件下进行反应, 乙烯二聚活性中心应能提供足够量的 1-丁烯以供共聚反应之需。

关于双功能催化剂体系的研究文献报道不多 [1—2]。经过初步试验, 我们选用钛酸正丁酯为乙烯二聚反应催化剂, ZM-1 催化剂 ($\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$) 为共聚反应催化剂, 组成双功能催化体系。研究它们相互配合的条件和影响动力学过程的一些重要因素, 使聚合体系能控制有比较稳定的 1-丁烯浓度, 从而得到组成稳定的 LLDPE。

实 验 部 分

1. 原料

聚合级乙烯经 4A 分子筛和镍催化剂脱水, 脱氧后使用; 正庚烷为化学纯试剂, 4A 分子筛脱水, 含水 $< 10\text{ppm}$; 钛酸正丁酯, 化学纯, 用前经分子筛干燥处理; 三乙基铝为德国产品。

^{*} 1992 年 2 月 29 日收到; ^{**} 现在北京石油科学研究院工作

2. ZM-1 催化剂制备

在氮气保护下, 球磨器中按 MgCl_2 载体的量加入计算量的 TiCl_4 , 研磨 24 小时, 出料, 热庚烷洗涤数次, 抽真空干燥得黄色粉末, N_2 气氛下保存备用.

3. 聚合反应和分析测试

反应是在恒温槽中带有搅拌装置的 0.5 升玻璃反应器中进行. 聚合反应之前反应器先经氮气和乙烯置换, 然后依次加入庚烷、三乙基铝、二聚催化剂 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 如要进行共聚反应, 则继续加入 ZM-1 催化剂, 最后补充必要的三乙基铝. 经电磁阀控制通入乙烯开始反应, 体系内保持在约 0.11MPa 压力, 在 50°C 下反应一定时间, 最后加入 100ml 乙醇终止反应. 由计量瓶中压力降计算聚合反应速度.

用气相色谱法分析不同时间气相中 1-丁烯含量. ^{13}C -NMR (FX100) 和 FTIR (Nicolet 800) 测定共聚物的组成. 密度梯度法测共聚物密度. 以十氢萘为溶剂, 在 $135 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 用 AVS300 自动粘度仪测共聚物特性粘度, 并用下式计算数均分子量 [4]

$$[\eta] = 2.3 \times 10^{-4} \overline{M}_n^{0.82}$$

结果与讨论

1. 乙烯二聚反应及动力学行为

用 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为二聚反应催化剂, 在 50°C 庚烷溶剂中进行乙烯二聚反应. 气相色谱分析反应体系中气相的组分, 得知气相中只含有乙烯与 1-丁烯, 说明催化剂的反应选择性很好.

为要进行动力学分析, 需要知道反应过程中任意时间乙烯和 1-丁烯的浓度. 气相组成可由气相色谱分析获得, 液相组成可由乙烯-1-丁烯-正庚烷体系的气液平衡关系计算 [5]:

$$\text{亨利关系} \quad C_M = K_H \exp(E/RT) P_M \quad (1)$$

式中 C_M 为气体在液相中浓度 (mol/l), P_M 为气体压力 (bar), K_H 为亨利常数 (mol/l · bar), E 为能量因子 (cal/mol), R 为 1.987 cal/k · mol, T 为温度 (k).

式中乙烯: $K_H = 1.15 \times 10^{-3} \text{mol/l} \cdot \text{bar}$,

$$E = 2700 \text{cal/mol}$$

1-丁烯: $K_H = 0.46 \times 10^{-3} \text{mol/l} \cdot \text{bar}$,

$$E = 5060 \text{cal/mol}$$

经计算, 50°C 亨利关系为:

$$\text{乙烯} \quad C_M = 0.077 P_M \quad (2)$$

$$\text{1-丁烯} \quad C_M = 1.216 P_M \quad (3)$$

P_M 可由气相压力和气相组成获得. 50°C 时庚烷的蒸气压为 0.021MPa, 反应体系总压约为 0.11MPa.

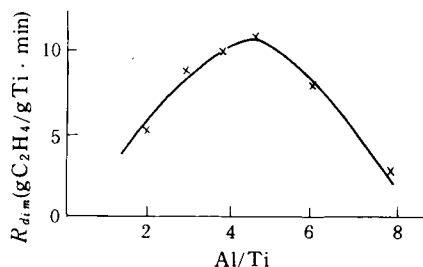


Fig.1 Effect of Al/Ti (mole ratio) on the activity of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ - AlEt_3 system

二聚反应体系中催化剂和助催化剂的摩尔浓度比 (Al/Ti) 对反应速率有很大影响.

从图 1 可见, Al/Ti 应选择在 4—5 之间为宜。

不同二聚催化剂浓度时的二聚反应动力学曲线如图 2 所示。它们与通常乙烯聚合(或共聚合)反应的衰减型动力学曲线颇相类似 [3]。

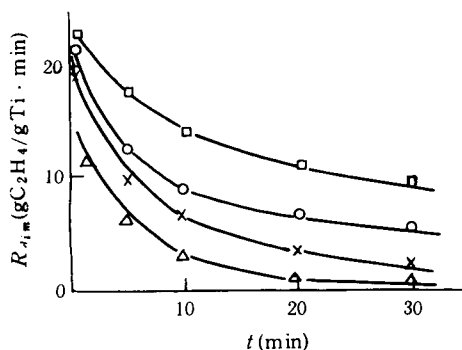


Fig.2 The effect of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ concentration on dimerization rate of ethylene
 50°C , $\text{Al/Ti} = 5$ [$\text{Ti}(\text{OBu})_4$]; $\triangle 11.76 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$
 $\circ 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $\square 1.76 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 $\times 5.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

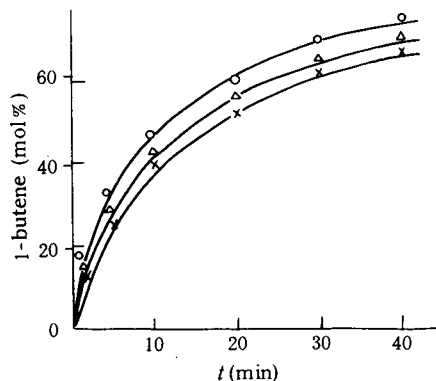


Fig.3 Relation between contents of 1-butene in vapor phase of dimerization and time
 50°C , $\text{Al/Ti} = 5$, $\text{Ti}(\text{OBu})_4: \times 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
 $\triangle 5.88 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$; $\circ 9.80 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

图3 所列不同催化剂浓度下, 乙烯二聚反应气相中 1-丁烯浓度与时间关系。从图中可见催化剂浓度越高, 气相中 1-丁烯浓度越大; 随着反应时间增大, 体系中 1-丁烯浓度增大, 在反应开始的十分钟内 1-丁烯浓度增加最快。二聚与共聚反应动力学行为的相似性是两种催化剂可配合使用的有利条件。

2. 双功能催化剂存在下乙烯就地共聚合

(1) 加料顺序

由于二聚催化剂要求比较严格的 Al/Ti 比, 而共聚催化剂也要求一个 Al/Ti 比范围, 因此加料顺序就十分重要。最初我们采用如下加料顺序: (I) AlEt_3 (按 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 用量计算 $\text{Al/Ti} = 5$), (II) $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, (III) (按共聚催化剂用量计算需补充加入的量 $\text{Al/Ti} = 70 - 90$), (IV) 共聚催化剂。结果由于 III 的加入, 二聚反应活性大大降低甚至失去活性。以后, 我们改用 I + II + IV + III 的顺序加料, 则可得到满意的结果, 在以后所有的实验中均采用后一种加料顺序。

(2) 体系中 1-丁烯浓度的控制

在双功能催化剂存在下, 如何控制体系中 1-丁烯的浓度, 是关系到能否得到性能稳定的共聚物的重要因素。根据二聚反应的动力学特征, 我们通过控制 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 浓度和预二聚时间 t_0 控制体系中 1-丁烯的含量, 得到不同组成的共聚物。结果分别列于表 1 和表 2。

Tab.1 The effect of $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ concentration on the copolymerization under dual catalyst system*

$\text{Ti}(\text{OBu})_4 (\times 10^{-4} \text{ M})$	[B] cop (mol %)	$\text{Et}/1000^\circ\text{C}$	Catalytic activity (gPE/gTi · min)
2.94	4.3	23.8	153.8
5.88	6.0	33.4	94.1
8.82	15.6	87.2	144.0

* Polymerization conditions: 50°C , 1h, $t_0 = 2 \text{ min}$

Tab.2 The effect of pre-run time of the dimerization (t_0) on the copolymerization under dual catalyst system*

Pre-run time t_0 (min)	[B] cop (mol %)	Et/1000 C	catalytic activity (gPE/g Ti · min)
2	4.3	23.9	153.8
5	5.3	29.6	160.4
10	6.0	33.8	137.0
30	10.8	60.4	152.5

* Polymerization conditions: 50 ℃, 1h, $[Ti(OBu)_4] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

由表 1, 2 可见, 随 $Ti(OBu)_4$ 浓度上升, 聚合物中 1- 丁烯含量上升, 支链浓度增大. 预二聚时间 t_0 增长, 也可达成同样的效果.

二聚催化剂与共聚催化剂的比值, 对体系中能否保持稳定的 1- 丁烯浓度有着重大的影响.

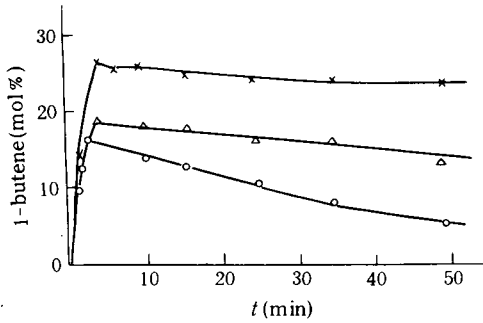


Fig.4 Relation between contents of 1-butene in vapor phase in the copolymerization system and time
50 ℃, ZM-1 × $[Ti(OBu)_4] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $t_0 = 5$, $[TiCl_4] = 3.95 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$,
 $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4] = 7.4$
○ $[Ti(OBu)_4] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $t_0 = 2$,
 $[TiCl_4] = 6.3 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4] = 4.7$
△ $[Ti(OBu)_4] = 2.94 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, $t_0 = 2$,
 $[TiCl_4] = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4] = 5.4$

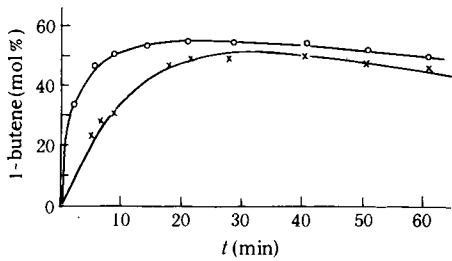


Fig.5 Relation between contents of 1-butene in vapor phase in the copolymerization system and time
50 ℃, ZM-1, ○ $[Ti(OBu)_4] = 11.76 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $t_0 = 5 \text{ min}$; × $[Ti(OBu)_4] = 11.76 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$,
 $t_0 = 2 \text{ min}$; $[TiCl_4] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$
 $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4] = 23.5$

从图 4 和图 5 可见, 当 $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4] \geq 5.4$ 时, 聚合体系中 1- 丁烯浓度在 1 小时内基本上保持恒定. 当体系中两个催化剂的比值太小, 意味着二聚催化剂浓度偏小或共聚催化剂浓度偏高, 这就将造成 1- 丁烯浓度供应不足, 因而体系中 1- 丁烯浓度呈迅速下降趋势.

(3) 共聚物的表征

在改变不同预二聚时间 t_0 和 $[Ti(OBu)_4] / [TiCl_4]$ 的情况下, 乙烯就地共聚所得共聚物及某些性能的表征结果列于表 3.

Tab.3 Characterization of the copolymers*

$\frac{\text{Ti}(\text{OBu})_4}{\text{TiCl}_4}$	t_0 (min)	[B] cop (%)	Et/1000 C	d^{25}	T_M ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity (%)	$\overline{M}_n \times 10^{-5}$
0	—	—	—	0.9645	139.9	68.3	—
5.4	2	4.3	23.8	0.9103	126.7	28.8	3.11
5.8	2	4.6	25.6	0.9101	—	—	4.21
6.7	5	5.3	29.6	0.9077	—	—	2.75
6.7	10	6.0	33.8	0.9036	125.4	14.2	2.96
6.7	30	10.8	60.4	0.9038	125.5	7.8	2.24

* Polymerization conditions: 50 $^{\circ}\text{C}$, 1h, $[\text{Ti}(\text{OBu})_4] = 2.94 \times 10^3$

乙烯就地共聚所得共聚物密度一般在 0.90—0.93, 支链浓度一般在 10—40/1000C, 符合 LLDPE 要求; 预二聚时间增长和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 浓度增大都会导致聚合物中支链浓度上升, 聚合物中丁烯含量增加, 并伴随着聚合物的密度、熔点和结晶度均降低. 分子量随预二聚时间增长而下降, 这是由于共聚单体链转移的结果.

用 ^{13}C -NMR 谱研究共聚物的链段分布 [6, 7] 结果列于表 4, 表中 N 为每 100 个结构单元的链节数, n_E 和 n_B 分别为乙烯单元和丁烯单元的平均链段长度. 从表中可见共聚物中丁烯链段的平均长度 $100[\text{B}]/N$ 略大于 1, 说明 1-丁烯在共聚物中呈无规共聚分布, 但带有一定的嵌段性.

Tab.4 Triad distribution, Average sequence lengths, Run number and comonomer mole fractions for copolymers*

$\frac{\text{Ti}(\text{OBu})_4}{\text{TiCl}_4}$	t_0	[BBB]	[BBE]	[EBE]	[EEE]	[EEB]	[BEB]	100[B]	N	n_B	n_E
5.4	2	0.0386	0.015	0.035	0.843	0.047	0.021	8.9	4.3	2.1	22.4
6.7	5	0.024	0.004	0.039	0.857	0.062	0.014	6.8	4.1	1.7	22.7
5.5	10	0.017	0.011	0.047	0.832	0.074	0.019	7.5	5.3	1.4	17.6
7.1	30	0.019	0.022	0.082	0.724	0.119	0.035	12.2	9.2	1.3	9.5

* Polymerization conditions: 50 $^{\circ}\text{C}$, 1h, $[\text{Ti}(\text{OBu})_4] = 2.94 \times 10^3 \text{ mol/l}$

参 考 文 献

- [1] Beach, D. L., Kissin, Y. V., *J. polym. Sci, polym. Chem. Ed.*, **1984**, 22, 3027
- [2] Kissin, Y. V., Beach, D. L., *J. polym. Sci, polym. Chem. Ed.*, **1986**, 24, 1069
- [3] 谢光华、王 圣、于 岗, 高分子学报, **1991**, (6), 743
- [4] Boucher, D. G., *Makromol. Chem.*, **1974**, 175, 3461
- [5] Kissin, Y. V., "Isospecific polymerization of olefins with heterogeneous Ziegler-Natta catalysts", **1985**, P3
- [6] Hsieh, E. T., Randall, J. C., *Macromolecules*, **1982**, 15, 353
- [7] 谢光华、陆兆斌, 高分子学报, **1990**, (5), 637

A STUDY OF DUAL CATALYST SYSTEM FOR ETHYLENE DIMERIZATION AND COPOLYMERIZATION

XIE Guanghua, LÜ Bing

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

A process for ethylene dimerization to butene-1 and copolymerization of the in situ-formed olefin with ethylene using the dual catalyst systems, which consist of a dimerization catalyst $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ and a copolymerization catalyst $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$, has been developed. Such catalytic systems allowed the synthesis of the linear low density polyethylene (LLDPE) from a single monomer source. The kinetic behaviours of ethylene dimerization were studied. Variations in the molar ratio of two catalysts and the pre-run time of the dimerization provide flexibility for changing the degree of branching of polyethylene and, as a consequence, its physical properties such as crystallinity, density and melting point. The results show that the dual catalyst system used could easily produce LLDPE ($D=0.91-0.93$) with levels of 10-40 branches per 1000 carbon atoms.

Key words Dual catalyst system, Ethylene dimerization, Ethylene copolymerization, Linear low density polyethylene