

三乙基铝调控的 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂 制备聚丙烯催化合金*

董 诚^{1,2} 牛 慧¹ 董金勇^{1**}

(¹ 中国科学院化学研究所 中国科学院工程塑料重点实验室 北京 100190)

(² 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 基于具有“反应器颗粒技术(RGT)”特征的 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$),以三乙基铝(AlEt_3 , TEA)和烷基铝氧烷(MAO)分别作为 Ti 和 Zr 2 种催化剂组分的助催化剂,利用 TEA 对茂金属 Zr 中心在丙烯均聚反应中的阻聚作用,以及乙烯对“失活”中心的活性复原,实现了复合催化剂中茂金属 Zr 中心在聚丙烯催化合金(丙烯均聚+乙烯/丙烯共聚)过程中的“可逆失活”.基于这种方法,以 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 为催化剂,TEA/MAO 为助催化剂,通过一步法(催化剂和助催化剂一次加入)制备了新型聚丙烯催化合金,聚丙烯基体(PP)选择性地由 Ti 金属中心生成,而乙丙共聚物(EPR)则有相当大的比例由茂金属 Zr 中心生成.与完全由 Ziegler-Natta 催化剂所产生的聚丙烯催化合金相比,新型合金中的 EPR 共聚序列结构更加无规,同时 EPR 保持在 PP 基体中均匀分散.

关键词 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂,聚丙烯催化合金,可逆失活,三乙基铝

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良的热塑性聚合物,应用广泛,消费量巨大^[1,2].然而单一规整的高分子链结构在赋予聚丙烯高强度的同时,却使其韧性大幅下降,尤其是在低温使用环境下.通过弹性体增韧,即在聚丙烯基体中引入一定比例的弹性体物质(如乙丙二元共聚物,EPR),则能够有效改善聚丙烯的韧性^[3~5].目前 Ziegler-Natta 催化剂发展到第四代以后,普遍具有“反应器颗粒技术(RGT)”特征,通过丙烯与其他单体的多相共聚,已经能够实现弹性体在聚合反应器中原位增韧聚丙烯.如首先通过催化剂/聚合物形态复制效应在丙烯均聚阶段制备球形多孔的聚丙烯颗粒反应器,随后原位进行乙烯/丙烯共聚合并使生成 EPR 均匀分散于聚丙烯基体孔道中,从而制备聚丙烯/乙丙二元共聚物原位复合物,即抗冲聚丙烯合金(hiPP)^[6,7].

然而传统的 Ziegler-Natta 催化剂共聚性能并不十分理想,所制备 EPR 中往往含有较多的长序列乙烯链段,增韧效果有限,且由于其多活性中心的特点使得共聚物序列结构不均一,不同的活性中心生成的共聚物分子链具有不同的组成和序列

分布,表现为共聚物结构不确定和组成分布宽,难以实现对共聚物分子结构的精确控制^[8,9].而基于茂金属催化剂更加优良的共聚性能和对烯烃共聚物的分子剪裁能力,将其与传统的 MgCl_2 载体 Ziegler-Natta 催化剂相结合,从而丰富聚丙烯合金组成和组分结构并获得性能范围宽广的合金产品,已成为设计和制备聚丙烯合金催化剂的新思路^[10~13],其中多催化剂反应器颗粒技术(multi-catalysts reactor granule technology, MRGT)就是结合两类催化剂制备高性能聚丙烯催化合金的成功范例^[10].但是 MRGT 的运用需要在聚合反应釜中多次加入催化剂,实现过程较为繁琐.显然更为优化的做法是将茂金属催化剂和 TiCl_4 同时负载于高效 $\delta\text{-MgCl}_2$ 载体以制备得到 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂,结合 Ziegler-Natta 催化剂组分对聚合物形态良好的控制能力并产生性能更为优良的聚丙烯基体,和茂金属催化剂组分优越的共聚性能,通过丙烯/乙烯多相共聚实现一次性加入催化剂制备聚丙烯催化合金^[12,13].

以 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂制备聚丙烯催化合金的关键在于如何控制其催化作用,使复

* 2014-03-21 收稿,2014-04-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 20874104, 51003105 和 51373178)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: jydong@iccas.ac.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.14090

合催化剂中的 Ziegler-Natta 催化剂组分选择性催化丙烯均聚,而茂金属催化剂组分能够有效催化乙烯/丙烯共聚.李伯耿和范宏等采用在不同阶段分别加入各自对应的助催化剂的方法,即在丙烯均聚阶段只在反应釜中加入烷基铝以活化 Ziegler-Natta 催化剂组分,而在均聚结束后将聚合物粒子与甲基铝氧烷(MAO)溶液相混合以活化茂金属催化剂组分并进行乙烯/丙烯共聚^[13].本课题组利用苯乙烯及其衍生物对多种具有 C_2 -对称性的茂金属催化剂催化丙烯聚合时的阻聚作用以及乙烯的解阻聚作用(“可逆失活”),实现了 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂的一步法(催化剂和助催化剂一次加入)制备聚丙烯催化合金^[14].

本文介绍了一种更为简便的“可逆失活”方法,调控 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂制备聚丙烯催化合金.

1 实验部分

1.1 主要原料

丙烯和乙烯(聚合级,北京燕山石化)未经处理直接使用;三乙基铝($AlEt_3$, TEA, Albemarle, 美国)配成 1.8 mol/L 的正庚烷溶液;三异丁基铝(TIBA, 百灵威公司)为 1.1 mol/L 的甲苯溶液;甲基铝氧烷(MAO, Albemarle, 美国)为 1.4 mol/L 的甲苯溶液,按文献除去三甲基铝(TMA)得到白色固体粉末^[15],并重新配成 1.4 mol/L 的甲苯溶液备用; $TiCl_4$ (国药集团化学试剂有限公司,化学纯),直接使用;9,9-二(甲氧基甲基)芴(BMMF, 营口市向阳催化剂有限责任公司,化学纯),直接使用;球形氯化镁醇合物载体($MgCl_2 \cdot EtOH$, 营口市向阳催化剂有限责任公司),直接使用;正己烷、甲苯(北京化学试剂公司,分析纯),金属钠干燥回流并加入二苯甲酮,变蓝后蒸出使用; $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ ($\geq 98.5\%$),中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院兰州中心提供,直接使用;高纯氮气(天津 BOC 气体有限公司,99.99%)未经处理直接使用.

1.2 测试仪器及条件

SEM, JEOL 公司, JSM-6700 型电子扫描显微镜,催化剂和聚丙烯催化合金粒子经喷金在 SEM 下观察;XRD, DMAX-2400 型 X 射线衍射仪, $CuK\alpha$ 辐射($\lambda = 0.15406\text{ nm}$), 2θ 范围 $3^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $2.0 (^\circ)/\text{min}$; 氮气吸附测试, Micromeritics 公司, ASAP2020 型物理吸附仪,待

测催化剂样品于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空脱气后在 77 K 下测试,比表面积(surface area)由 BET 法计算得到,孔容(pore volume)和平均孔径(average pore diameter)通过 BJH 法计算得到;GPC, Waters 公司, Alliance 2000 型凝胶渗透色谱仪测,浓度检测器为示差折射仪;色谱柱为 HT-3、HT-4 和 HT-5 三根串联,溶剂 1,2,4-三氯苯,温度 $150\text{ }^\circ\text{C}$,流速 $0.95\text{ mL}/\text{min}$,标样为窄分布聚苯乙烯;DSC, Perkin-Elmer 公司, DSC-7 型差示扫描量热仪,测试前使用金属铟校准,测试温度范围 $50 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率 $10\text{ K}/\text{min}$,取第二次升温数据; ^{13}C -NMR, Bruker 公司, DMX 300 型核磁共振测试仪,测试时称取约 65 mg 聚合物和 2 mg 乙酰丙酮铬装入 5 mm 耐高温核磁管中,溶剂为氘代邻二氯苯,温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$,脉冲间隔 5 s,采样时间 3 s,脉冲角 90° ,至少扫描 3000 次以上;TEM, JEOL 公司, JEM-2200FS 型投射电子显微镜,聚丙烯催化合金样品在 $-90\text{ }^\circ\text{C}$ 下用玻璃刀切片,厚度为 $80 \sim 120\text{ nm}$,收集在铜网上,室温下用四氧化钨染色 30 min 后在 TEM 下观察.

1.3 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂($MgCl_2/TiCl_4/rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$, ZNM-1)的制备

复合催化剂根据专利报道的方法进行制备^[14].在氮气气氛下,将 150 mL 的 $TiCl_4$ 加入制备瓶中,降温至 $-20\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌下加入 $MgCl_2 \cdot EtOH$ 载体 10.0 g,恒温反应 1 h.随后缓慢升温至 $60\text{ }^\circ\text{C}$,加入 2.5 g 的 BMMF,缓慢升温至 $110\text{ }^\circ\text{C}$,反应 2 h.过滤,再加入 $TiCl_4$ 150 mL,于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应 2 h 后过滤. $6 \times 100\text{ mL}$ 正己烷洗涤,真空干燥,得到 $MgCl_2$ 载体 Ziegler-Natta 催化剂.催化剂中 Ti 含量 3.57 wt%, BMMF 含量 16.2 wt%.

取 0.22 g (0.5 mmol) 的茂金属催化剂 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 于充满氮气的两口瓶中,加入溶有 1.0 g MAO (17 mmol) 的 10 mL 甲苯溶液, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌活化 2 h.在另一氮气气氛的三口瓶中,将 1.0 g Ziegler-Natta 催化剂分散于 10 mL 甲苯中, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下向其中滴入溶有 2.0 g MAO (34 mmol) 的 10 mL 甲苯溶液,滴加完毕后 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 1 h.随后将 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 甲苯溶液滴入到 Ziegler-Natta 催化剂反应体系中, $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 2 h.过滤, $3 \times 50\text{ mL}$ 正己烷和 $3 \times 50\text{ mL}$ 甲苯洗涤,真空干燥后得到 Ziegler-Natta/ $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2$ 复合催化剂(ZNM-1).催化剂中 Ti 含量 1.70 wt%, Zr 含量 0.52 wt%, Al 含量 15.9

wt% ,BMMF 含量 13.1 wt% .

1.4 聚合反应

丙烯均聚合反应按以下步骤进行(表 2 中 Run 2 为例):首先将反应釜于 100 ℃ 抽真空干燥 45 min,随后降温至 55 ℃ 并通入丙烯气体至 0.1 MPa,注射器依次加入 30 mL 正己烷、1.0 mL 助催化剂 TEA 的正庚烷溶液和 0.9 mL 的 MAO 甲苯溶液,搅拌 2 min 后加入含有约 45 mg 复合催化剂 ZNM-1 的 20 mL 正己烷,并将丙烯压力升至设定的聚合压力(0.4 MPa) ,60 ℃ 下开始聚合反应.反应 30 min 后,降温卸压,将聚合产物倒入酸醇溶剂中终止聚合反应并依次用酒精、蒸馏水洗涤,于 60 ℃ 真空干燥 8h,得到聚合物 18.3 g.

聚丙烯催化合金按下列步骤制备(以表 3 中 Run 15 为例):首先将反应釜于 100 ℃ 下抽真空干燥 45 min,然后降温至 55 ℃ 并通入丙烯气体至 0.1 MPa,注射器依次加入 30 mL 己烷、1.0 mL 助催化剂 TEA 的庚烷溶液和 1.8 mL 的 MAO 甲苯溶液,搅拌 2 min 后加入含有约 45 mg 复合催化剂 ZNM-1 的 20 mL 正己烷,并将丙烯压力升至设定的聚合压力(0.4 MPa) ,60 ℃ 下开始聚合反应.反应 90 min 后,放空残留丙烯单体至常压(0.1 MPa) ,随后真空除去正己烷溶剂.通入分压比为 1:1 的乙烯/丙烯混合气至设定聚合压力(0.4 MPa)进行乙烯/丙烯气相共聚合反应并控制聚合温度为 70 ℃.20 min 后反应结束,将产物倒入酸醇溶剂中以终止聚合反应并依次用酒精、蒸馏水洗涤,60 ℃ 真空干燥 8 h,得到聚合物 35.9 g.

2 结果与讨论

复合 Ziegler-Natta 催化剂与茂金属催化剂,一步法进行聚丙烯催化合金的聚合反应,主要挑战来自于 2 种催化剂需要不同的助催化剂(烷基铝和烷基铝氧烷,MAO)产生活性中心,2 种不同助催化剂之间不但可能存在一定的烷基交换反应,更重要的是每种助催化剂都可能对另外一种催化剂活性中心产生影响.但是,前人的研究结果表明,这种影响不但可以控制,还可以被利用.一方面,茂金属催化剂需要 MAO 活化,对于 MAO 活化的茂金属催化剂所催化的丙烯聚合反应,Fink 等发现三异丁基铝(TIBA)和三丁基铝(TBA)等中等大小烷基铝化合物可提升催化剂活性,但 TEA 和三甲基铝(TMA)却会因为与活性中心发生双金属络合的平衡反应而使其失活^[16].另

一方面,MgCl₂/TiCl₄ 催化剂需要 TEA 和 TMA 等烷基铝化合物活化,MAO(不含或仅含很少量 TMA)不能活化 MgCl₂/TiCl₄ 催化剂,但也不会对活性中心产生较大影响,因为只要有烷基铝化合物存在,MAO 与 Ti 活性中心就很难络合^[17].我们设想,如果以 TEA 和去除 TMA 的 MAO 组成双助催化剂,与复合的 MgCl₂/TiCl₄ 催化剂和茂金属催化剂配合,TEA 和 MAO 会分别活化两种催化剂,同时 TEA 与茂金属活性中心之间建立络合平衡,而 MAO 与 Ziegler-Natta 活性中心的络合应该可以忽略.将这种复合催化体系用于聚丙烯催化合金化的聚合反应中,在第一步的丙烯聚合过程中,Ziegler-Natta 活性中心将会正常催化丙烯聚合,而茂金属活性中心的聚合反应将会被抑制;而在随后进行乙烯-丙烯共聚反应中,由于乙烯单体的存在,TEA 与茂金属活性中心之间的络合平衡将可能由于乙烯更快的配位与插入速率而向解络合方向发展,茂金属活性中心将因此而重新活化并催化乙烯-丙烯的共聚反应.通过控制催化体系中 TEA 浓度,将可有效抑制茂金属活性中心的丙烯聚合活性,从而实现选择性地由 Ziegler-Natta 催化剂生成聚丙烯基体;而通过控制 2 种活性中心的整体活性,将可调节其在乙烯-丙烯共聚时的相对产率,如使茂金属活性中心的活性接近甚至高于 Ziegler-Natta 活性中心,将可实现乙丙共聚物序列结构的有效调节.如此,结合具有 RGT 特征的 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂的制备^[14],即可通过催化剂和助催化剂的一次加入,实现聚丙烯催化合金的可控聚合,如图 1 所示.

2.1 MgCl₂/TiCl₄/*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 复合催化剂(ZNM-1)的制备

将含 9,9-二(甲氧基甲基)芴(BMMF)给电子体的 MgCl₂/TiCl₄ 催化剂与 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 茂金属催化剂通过 MAO 进行复合,得到具有 RGT 特征的复合催化剂 ZNM-1^[14].通过与单金属 MgCl₂/TiCl₄ 催化剂比较,图 2 表征了 ZNM-1 的表面物理性质.可以看到,与 MgCl₂/TiCl₄ 催化剂一样,ZNM-1 复合催化剂呈现出良好的球形颗粒形态,其内部除含有 Ti 和 BMMF 外,还增加了一定量的 MAO 和少量 Zr 化合物(图 2(a),2(b));催化剂仍呈现典型的 δ-MgCl 晶型(图 2(c)),在 2θ = 13°、32° 和 50° 处出现 XRD 衍射峰^[18].从 N₂ 吸附曲线(图 2(d),2(e)和 2(f))来看,与茂金属催化剂的复合使其平均孔径从 4.27 nm 降低到了

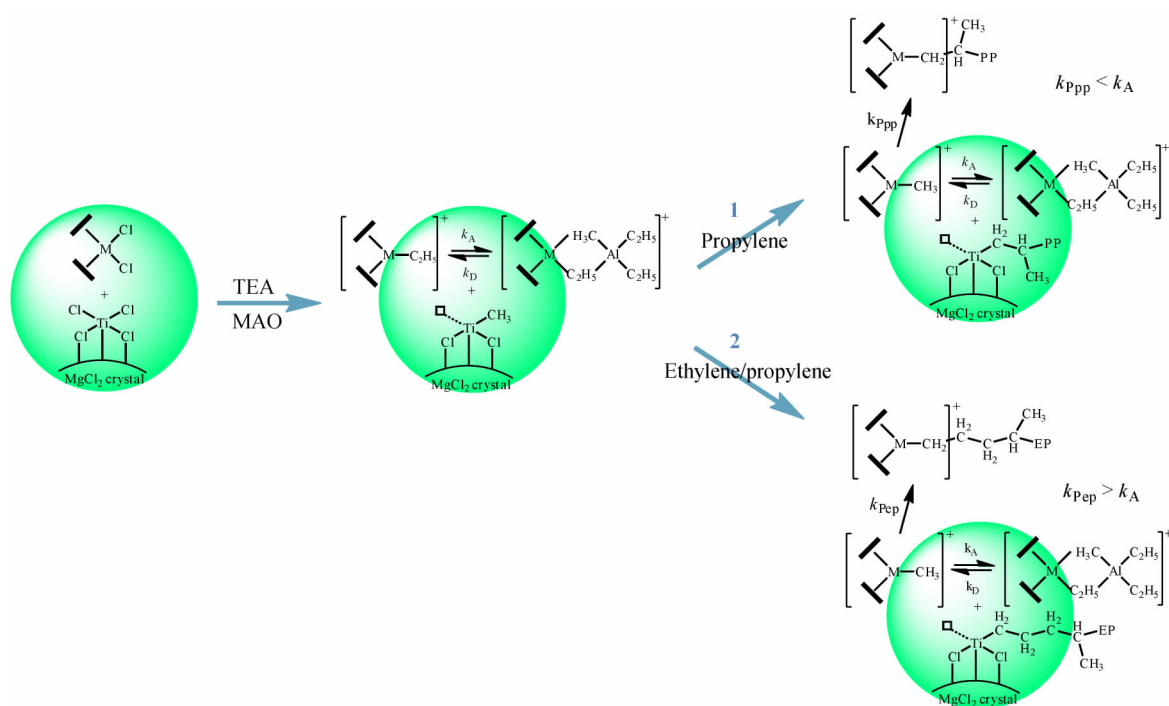


Fig. 1 Schematic of TEA-controlled selective polymerizations in PP/EPR alloy preparation by Ziegler-Natta/metallocene composite catalyst

1. 40 nm, 表明 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 进入到 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂孔道内部, 与此同时催化剂的比表面积从 $5.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 增大到 $56.63 \text{ m}^2/\text{g}$ 而孔容从 $0.012 \text{ cm}^3/\text{g}$ 提升到 $0.039 \text{ cm}^3/\text{g}$. 事实上, Guan 等已经报道 MAO 负载于 $\delta\text{-MgCl}_2$ 时载体平均孔径的减小和比表面积增大的规律, 与我们的结果相一致^[19]. 总之, 我们制备了 Ti 含量为 1.70 wt%、Zr 含量为 0.52 wt% 的 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 复合催化剂, 催化剂具有球形、多孔的形态, 为多相共聚制备聚丙烯催化合金奠定了基础.

2.2 TEA 对茂金属催化剂 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 丙烯聚合反应的调控作用

首先设计了一组由 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化的聚合实验, 通过与 TIBA 进行比较, 研究了 TEA 对茂金属催化剂的调控作用(表 1). 在 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化的丙烯均相聚合体系中, TEA 的引入明显降低了催化剂活性. 由于 ZNM-1 复合催化剂中 Ti 含量较高, 而 Zr 含量较低, 在保证正常的 TEA/Ti 比时, TEA/Zr 摩尔比将很高, 因此我们持续增加 TEA 浓度. 当 TEA/Zr 比达 3960 时, 催化剂活性只保持了原来的 1/10 左右. 相应地, TIBA 则没有表现出对催化剂活性的抑制作用, 相反提高了催化剂活性. 这些结果与

文献分析吻合^[16,20~22], TEA 可以与茂金属活性中心生成相对稳定的双金属络合物, 这样的络合作用不能够被丙烯打破, 从而表现为催化剂的失活; 而 TIBA 由于位阻的影响, 不能与活性中心稳定络合, 在聚合反应中可能只起到除杂的作用, 从而使催化剂活性反而升高. 如表 1 中 Run 5 所示, 在维持 TEA 与催化剂 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 摩尔比为 3960:1 的条件下, 经过 15 min 丙烯聚合后改通入乙烯进行聚合, 可以看到此时催化剂活性显著提升, 从 $1.20 \times 10^5 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$ 提高到 $4.44 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$, 提高了近 40 倍, 说明被 TEA 阻聚的茂金属催化剂能够被乙烯重新活化而进行聚合反应, 也表明小位阻的乙烯单体能够破坏 TEA 与催化剂金属中心之间的络合作用.

2.3 TEA 对复合催化剂 ZNM-1 丙烯聚合反应的调控作用

通过以上讨论可知, TEA 和乙烯的协同作用, 能够实现茂金属催化剂 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的“可逆失活”. 因此, 在聚丙烯催化合金过程中, 复合催化剂 ZNM-1 的催化性能可通过 TEA 进行调控, 即通过 TEA 在丙烯聚合阶段有效阻聚茂金属催化剂组分, 从而选择性地以 Ziegler-Natta 催化剂组分催化丙烯聚合生成聚丙烯基体, 同时被 TEA 阻聚的茂金属催化剂组分在乙烯-丙烯共聚

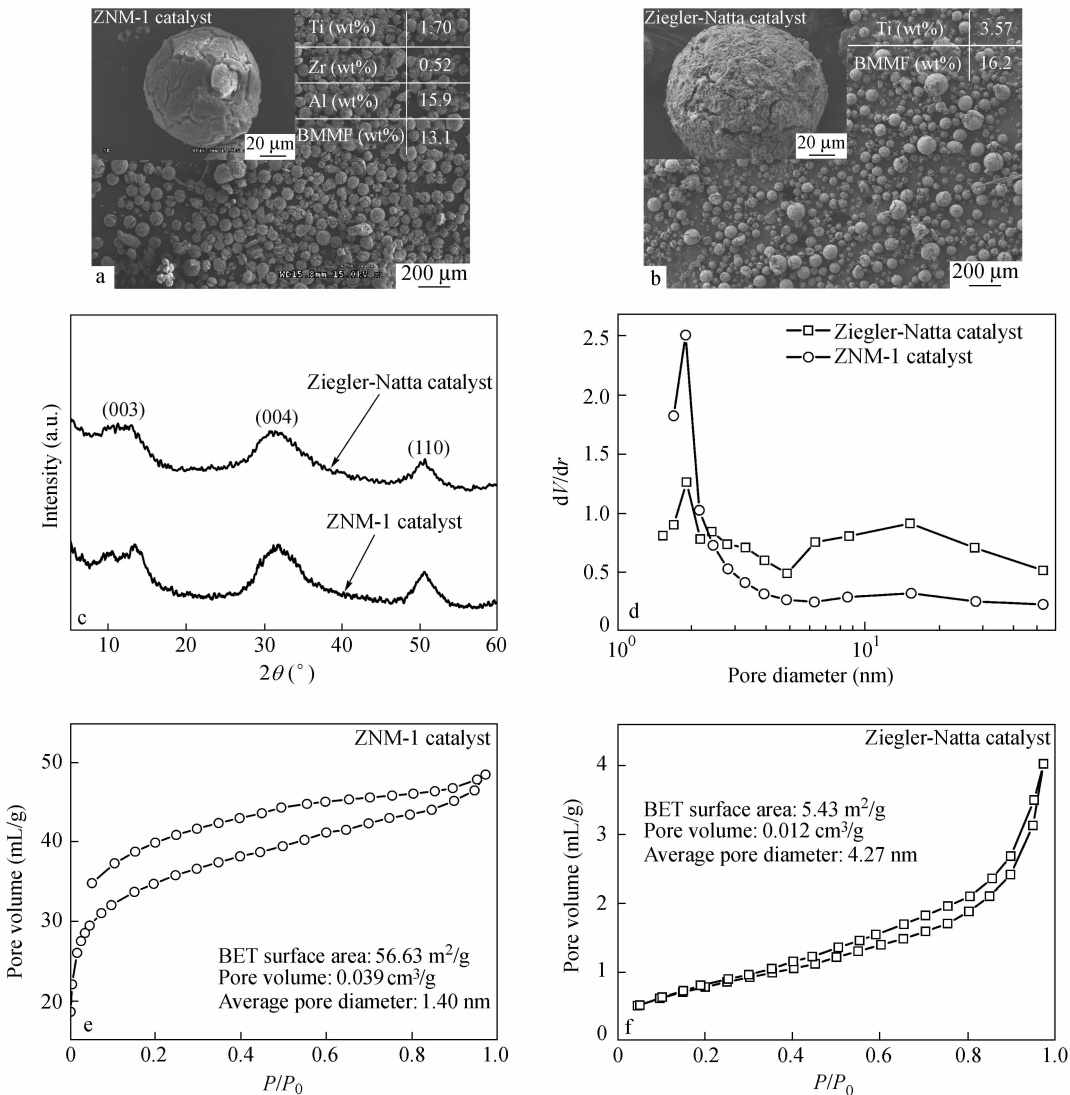


Fig. 2 Comparison of surface characteristics of the $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ composite catalyst, ZNM-1, with those of $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{BMMP}$ catalyst: (a, b) SEM images, (c) XRD patterns, (d) pore size distributions and (e, f) N_2 absorption/desorption isotherms

Table 1 Effect of TEA in comparison with TIBA on propylene polymerization with <i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO in solution ^a									
Run No.	AlR ₃	AlR ₃ /Zr (molar ratio)	MAO/AlR ₃ (molar ratio)	Yield (g)	Activity × 10 ⁻⁶ (g/mol·h)	M _w × 10 ⁻⁴	PDI	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
1	—	—	—	0.55	1.10	1.85	1.79	125.89	53.41
2	TEA	990	1.5:1	0.22	0.44	1.32	1.56	124.53	52.17
3	TEA	1980	0.76:1	0.12	0.24	0.96	1.60	123.56	51.83
4	TEA	3960	0.37:1	0.06	0.12	—	—	—	—
5 ^b	TEA	3960	0.37:1	2.22	4.44	1.56	2.14	128.46	77.88
6	TIBA	275	5.4:1	1.96	3.92	1.76	1.85	125.32	51.37
7	TIBA	550	2.7:1	1.33	2.66	1.83	2.09	126.45	52.85
8	TIBA	1600	1.1:1	1.13	2.26	1.88	1.93	124.97	50.11

^a Polymerization conditions: catalyst, 2 μmol; toluene, 50 mL; temperature, 60 °C; pressure, 0.1 MPa; MAO: Zr = 1500 (molar ratio); polymerization time, 15 min; ^b Propylene polymerization under conditions of Run 4 and then degas of propylene and introduction of ethylene for another 15 min.

阶段被乙烯重新活化,催化乙丙共聚. 将 TEA 与 MAO 组成双助催化剂,与 ZNM-1 复合催化剂配合,研究了其丙烯聚合行为,进一步验证 TEA 的

调控作用. 为清楚地展示出 TEA 的作用,ZNM-1 复合催化剂也和 TIBA/MAO 双助催化剂配合,作为比较,结果如表 2 所示.

Table 2 Propylene polymerization catalyzed by ZNM-1 catalyst with different co-catalyst pairs^a

Run No.	Co-catalyst	Activity (g/g·h)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
9	TEA	775.1	64.88	7.1	160.8	81.0
10	TEA/MAO	811.4	65.35	7.6	159.3	73.5
11	TIBA	768.9	69.14	7.2	160.2	85.1
12	TIBA/MAO	1278.0	26.32	12.0	126.4/160.5	54.0

^a Polymerization conditions; catalyst, (45 ± 1) mg; hexane, 50 mL; temperature, 60 °C; pressure, 0.4 MPa; AlR₃:Ti = 50:1 (molar ratio); MAO:Zr = 500 (molar ratio); polymerization time, 30 min

首先,对于 TIBA/MAO 双助催化剂体系,相比于单独使用 TIBA,TIBA/MAO 双助催化剂的使用提高了复合催化剂的活性(从表 2 中 Run 11 的 768.9 g/g·h 上升到 Run 12 的 1278.0 g/g·h),而这样的活性提升应来自于茂金属催化剂组分的贡献,说明此时复合催化剂 2 种催化剂组分都得以活化并表现出聚合活性. 但是,当使用 TEA/MAO 双助催化剂时,相比于单独使用 TEA,催化剂活性基本保持不变(表 2 中 Run 9 的 775.1 g/g·h 和 Run 10 的 811.4 g/g·h),说明茂金属催化剂组分的催化活性被抑制.

对相应聚合反应所得到的聚合物样品进行 GPC 和 DSC 表征,如图 3 和图 4 所示. 由于 TIBA/MAO 双助催化剂使得复合催化剂上 2 种催化剂组分都得到活化,聚合物样品的 GPC 曲线呈现出明显的双峰分布,PDI 达到 12.05,同时 DSC 曲线也分别在 126.4 °C 处和 160.5 °C 处出现 2 个熔融峰. 对比单独使用 TIBA 所得聚丙烯的 GPC 和 DSC 曲线可知(图 3(c) 和图 4(c)),茂金属催化

剂组分催化丙烯聚合所得聚合物的分子量和熔点都较低. 但是,当使用 TEA/MAO 双助催化剂体系时,所得聚合物的 GPC 曲线与单独使用 TEA 时所制备聚丙烯的 GPC 曲线基本重合(图 3(a) 和 3(b)),DSC 曲线也表现出单一的熔融峰(图 4(b)),熔点为 159.3 °C,亦十分接近于单独使用 TEA 所得聚丙烯的熔点 160.8 °C(图 4(a)),表明此时茂金属催化剂组分基本不具有丙烯聚合活性.

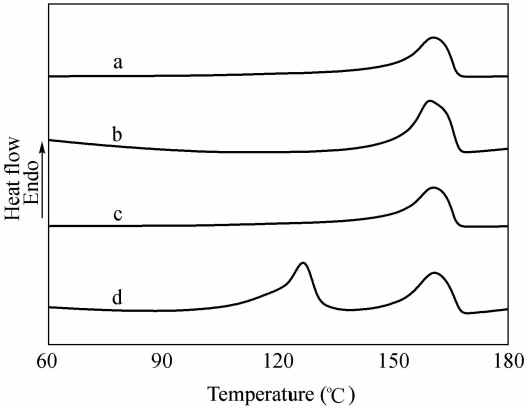


Fig. 4 DSC thermograms of polymer samples from Table 2: (a) Run 9, (b) Run 10, (c) Run 11 and (d) Run 12

2.4 复合催化剂 ZNM-1 制备聚丙烯催化合金

基于 TEA 对 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 丙烯聚合反应的“可逆失活”作用,以复合催化剂 ZNM-1 与 TEA/MAO 双助催化剂配合,组成催化剂体系进行多相共聚(丙烯均聚 + 乙烯-丙烯共聚),制备聚丙烯催化合金,结果如表 3 所示.

我们设计了 3 个多相共聚实验. 首先,双助催化剂组合中只有 TEA,没有 MAO,这时 ZNM-1 复合催化剂中只有 Ti 活性中心具有催化活性,其丙烯均聚的催化活性为 361.6 g/g·h,乙丙共聚活性为 472.1 g/g·h,催化合金树脂中含 22.5 wt% 的 EPR. 以此实验为基准,在助催化剂组合中逐渐增

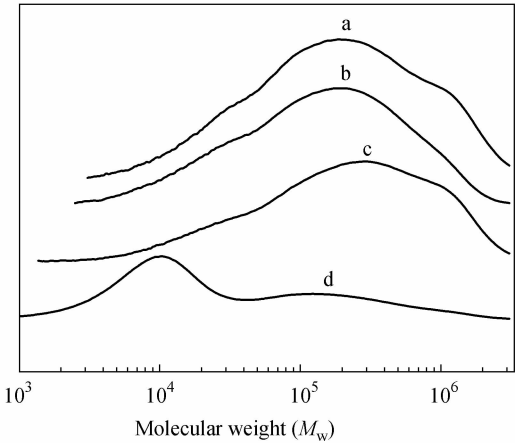


Fig. 3 GPC profiles of polymer samples from Table 2: (a) Run 9, (b) Run 10, (c) Run 11 and (d) Run 12

Table 3 Preparation of PP catalyzed alloys by ZNM-1 catalyst with two-staged copolymerization^a

Run No.	ZNM-1 (mg)	TEA (mmol)	TEA/Ti (molar ratio)	MAO (mmol)	MAO/Zr (molar ratio)	<i>t</i> ₁ ^b (min)	<i>t</i> ₂ ^c (min)	Yield (g)	EPR ^d (wt%)	<i>A</i> ₁ ^e (g/g·h)	<i>A</i> ₂ ^f (g/g·h)	<i>T</i> _m (°C)	Δ <i>H</i> _f (J/g)
13	45 ± 1	0.8	50	0	0	90	20	31.5	22.5	361.6	472.1	160.5	58.5
14	45 ± 1	0.8	50	1.3	500	90	20	33.1	25.6	364.2	563.9	163.2	56.2
15	45 ± 1	0.8	50	2.6	1000	90	20	35.9	33.9	353.2	812.7	163.0	44.8

^a Propylene polymerization conditions: hexane, 50 mL; temperature, 60 °C; pressure, 0.4 MPa; ethylene-propylene copolymerization conditions: temperature, 70 °C; pressure, 0.4 MPa ([E]:[P] = 1:1); ^b Propylene homopolymerization duration; ^c Ethylene-propylene copolymerization duration; ^d Calculated as hexane extractable fraction; ^e Catalyst activity for propylene polymerization calculated by the weight of insoluble fractions in boiling hexane; ^f Catalyst activity for ethylene-propylene copolymerization calculated by the weight of soluble fraction in boiling hexane

加 MAO 的量,从 MAO/Zr 摩尔比为 500 增大到 1000,考察催化剂活性、合金组成和组分聚合物性质.从表 3 可以看到,在聚合条件基本相同的前提下,随 MAO/Zr 摩尔比的增加,合金树脂产率、乙丙共聚催化剂活性以及 EPR 在合金中的含量不断提高,而丙烯均聚的催化剂活性基本维持在 350 ~ 360 g/g·h 左右,说明茂金属活性中心在丙烯均聚时仍然被抑制,而在乙丙共聚时被重新活化,而且其活性随 MAO 浓度增加而增大,当 MAO/Zr 摩尔比为 1000 时,复合催化剂乙丙共聚总活性达 812.7 g/g·h,比单一 Ti 活性中心的活性高近一倍,大量的 EPR 组分由茂金属活性中心产生.

图 5 为所得聚丙烯合金树脂的 GPC 流出曲线.可以看到,随着 MAO 在双助催化剂中的加入和用量的增加,流出曲线上出现明显的低分子量肩峰,且随 MAO/Zr 摩尔比增加,主峰与肩峰的相对面积比下降,肩峰出现在更长的流出时间,代表更低的分子量.图 6 为相应树脂的 DSC 曲线.结合表 3 中所列的熔点和熔融焓值数据可知,合金只在 160 °C 附近处出现熔融峰,对应于由 Ziegler-Natta 催化剂组分所得的聚丙烯基体,但是由于合金中 EPR 的含量随着茂金属催化剂组分乙丙共聚活性的不断提高而增加,因此合金的熔融焓值随着 MAO 的使用和用量的增加呈现下降的趋势.

图 7 为典型的聚丙烯催化合金及其正己烷可溶物(EPR)的¹³C-NMR 谱图,根据文献[23]计算其序列结构分布,结果如表 4 所示.从合金样品的¹³C-NMR 结果来看,合金中乙烯单体的平均序列长度(*n*_E)随着 MAO 的引入和用量的提升,即茂金属催化剂组分乙丙共聚活性的不断提高而降低,从 3.20 降低到 2.63,二元组序列 PE 的含量也随之上升,从 0.169 提高到 0.200.而对正己烷可溶物的分析更加能够反映这样的规律,可以看

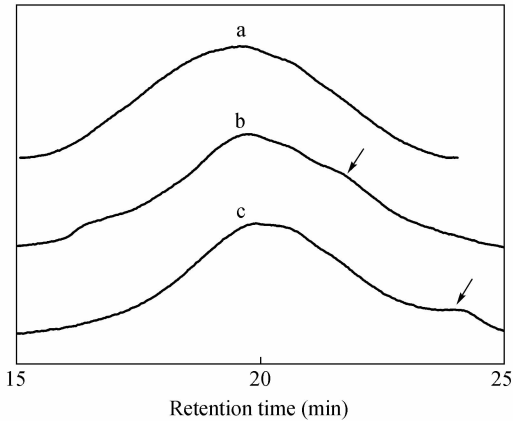


Fig. 5 GPC elution profiles of PP catalyzed alloy samples in Table 3: (a) Run 13, (b) Run 14 and (c) Run 15

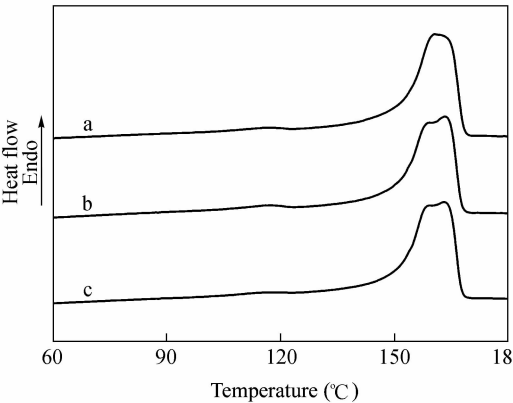


Fig. 6 DSC thermograms of PP catalyzed alloy samples in Table 3: (a) Run 13, (b) Run 14 and (c) Run 15

到茂金属催化剂组分乙丙共聚活性的体现改善了复合催化剂所制备 EPR 的分子链结构,乙烯和丙烯单体在聚合物中的平均序列长度有所下降,*n*_E从 2.74 降低到 2.49 而 *n*_P从 2.27 降低到 2.11,二元组序列 PE 的含量不断增高,从 0.399 提高到 0.434,说明 EPR 随着茂金属催化剂组分聚合活性的不断体现其分子链结构更加无规.

图 8 比较了由 TEA 作为单一助催化剂(表 3

中样品 13) 和以 TEA/MAO 为双助催化剂 (表 3 中样品 15) 所制备的聚丙烯催化合金的聚合物粒子本身和经正己烷抽提后的 SEM 照片. 2 个样品并未显示出大的差别, 粒子本身都呈现出较好的颗粒形态, 表明光滑, 表明含有 EPR 组分; 正己烷

抽提后, EPR 溶出, 聚丙烯粒子的多孔结构均清晰可见. 图 9 为 2 个样品断面切片的 TEM 照片, 可以看到, 与完全由 Ziegler-Natta 催化剂生成的聚丙烯催化合金相似, 茂金属 Zr 中心催化聚合生成的 EPR 亦均匀分散于聚丙烯基体中.

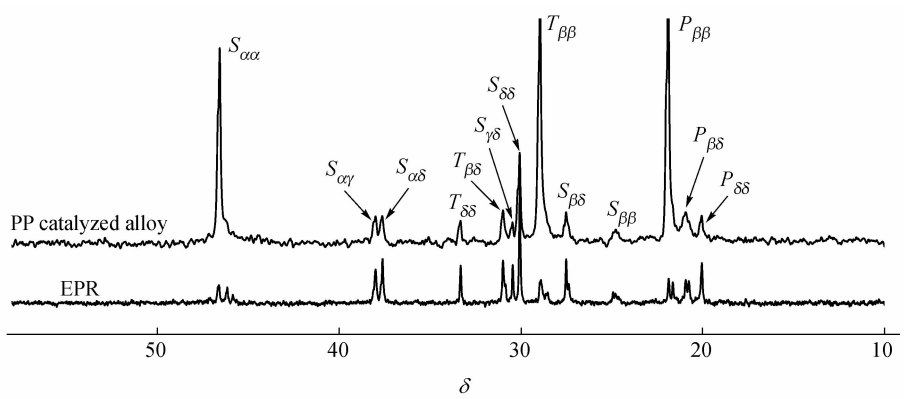


Fig. 7 Typical ¹³C-NMR spectra of PP catalyzed alloy and its hexane soluble fraction (Run 15 in Table 3)

Table 4 Comonomer contents, dyad distributions and average sequence lengths of PP catalyzed alloy samples and their hexane soluble fractions

	Run No.	[E] ^a	[P] ^a	[PP] ^b	[PE] ^b	[EE] ^b	n _E ^c	n _P ^c
PP catalyzed alloys	14	0.271	0.729	0.645	0.169	0.185	3.20	7.63
	15	0.281	0.719	0.627	0.200	0.173	2.73	7.27
	16	0.289	0.711	0.601	0.220	0.179	2.63	5.46
Hexane-soluble fractions	14	0.547	0.453	0.253	0.399	0.347	2.74	2.27
	15	0.540	0.460	0.250	0.420	0.329	2.57	2.19
	16	0.528	0.472	0.241	0.434	0.325	2.49	2.11

^a The incorporations of ethylene and propylene; ^b Dyad distributions; ^c Average sequence lengths of ethylene and propylene

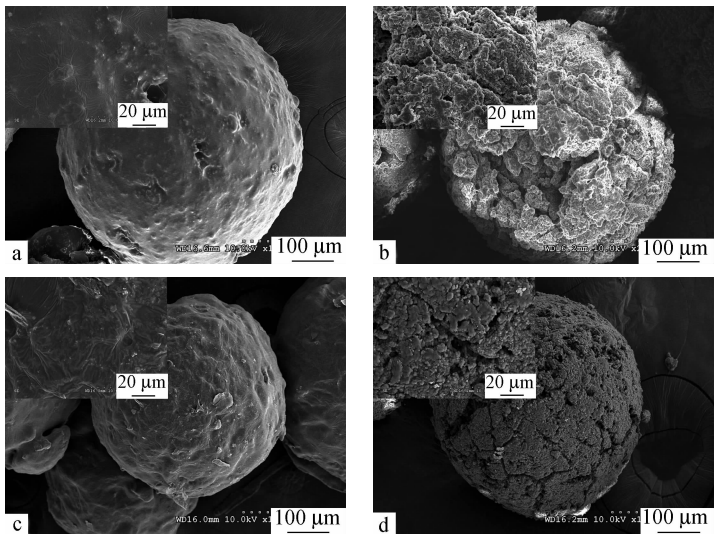


Fig. 8 SEM images of PP catalyzed alloy samples in Table 3 before and after hexane extraction: (a) Run 13 before hexane extraction, (b) Run 13 after hexane extraction, (c) Run 15 before hexane extraction and (d) Run 15 after hexane extraction

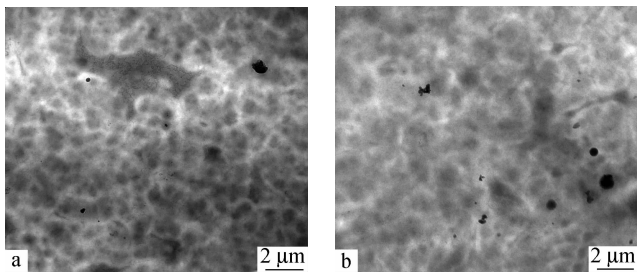


Fig. 9 TEM images of inner morphology of PP catalyzed alloy samples in Table 3: (a) Run 13 and (b) Run 15

3 结论

本文提出并实践了调控 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂制备聚丙烯催化合金的新方法. 以 TEA 和去除 TMA 的 MAO 组成双助催化剂, TEA 和 MAO 分别活化 2 种催化剂组分, 同时 TEA 与茂金属活性中心之间建立络合平衡. 将这种复合催化体系用于聚丙烯催化合金化的聚合反应中, 在第一步的丙烯聚合过程中, Ziegler-Natta 活性中心正常催化丙烯聚合, 而茂金属活性中心的聚合反应会被抑制; 而在随后进行乙烯-丙烯共聚反应中, 由于乙烯单体的存在, TEA 与茂金属活性中心之间的络合平衡由于乙烯更快的配位与插入速

率而向解络合方向发展, 茂金属活性中心将因此而重新活化并催化乙烯-丙烯的共聚反应. 通过控制催化体系中 TEA 浓度, 有效抑制茂金属活性中心的丙烯聚合活性, 从而实现了选择性地由 Ziegler-Natta 催化剂生成聚丙烯基体; 而通过控制两种活性中心的整体活性, 调节其在乙烯-丙烯共聚时的相对产率, 使茂金属活性中心的活性接近甚至高于 Ziegler-Natta 活性中心, 实现乙丙共聚物序列结构的有效调节. 如此, 结合具有 RGT 特征的 Ziegler-Natta/茂金属复合催化剂的制备, 通过催化剂和助催化剂的一次加入, 实现了聚丙烯催化合金的可控聚合.

REFERENCES

1 Hong Dingyi(洪定一). Polypropylene: Principle, Process and Technology (聚丙烯-原理、工艺与技术). Beijing (北京): Chinese Petrochemical Press(中国石化出版社), 2002. 1 ~ 20

2 Pasquini N. Polypropylene Handbook. 2nd ed. Cincinnati: Hanser/Gardner Pub, 2005. 3 ~ 13

3 Yokoyama Y, Ricco T. Polymer, 1998, 39(16): 3657 ~ 3681

4 Tiwari R R, Paul D R. Polymer, 2011, 52(24): 5595 ~ 5605

5 Grein C, Bernreither K, Hauer A, Gahleitner M. J Appl Polym Sci, 2003, 87(10): 1702 ~ 1712

6 Galli P. Macromol Symp, 1994, 78(1): 269 ~ 284

7 Galli P, Vecellio G. Prog Polym Sci, 2001, 26(8): 1287 ~ 1336

8 Hu Xuteng(胡徐腾), Li Zhenyu(李振宇), Niu Hui(牛慧), Dong Jinyong(董金勇). Petrochemical Technology(石油化工). 2006, 35(5): 405 ~ 410

9 Niu Hui(牛慧), Lu Li(逯丽), Dong Jinyong(董金勇). Chinese Science Bulletin(科学通报). 2008, 53(16): 1993 ~ 1998

10 Galli P, Collina G, Sgarzi P, Baruzzi G, Marchetti E. J Appl Polym Sci, 1997, 66(9): 1831 ~ 1837

11 Liu J, Dong J Y, Cui N, Hu Y. Macromolecules, 2004, 37(17): 6275 ~ 6282

12 Du J, Niu H, Dong J Y, Dong X, Wang D, He A, Han C C. Macromolecules, 2008, 41(4): 1421 ~ 1429

13 Lu L, Fan H, Li B G, Zhu S. Ind Eng Chem Res, 2009, 48(18): 8349 ~ 8355

14 Dong Jinyong, Niu Hui. China Patent, ZL 200610067475. 8. 2010-12-01

15 Ponchenko V N, Zakharov V A, Danilova I G, Paukshtis E A, Zakharov I I, Goncharov V G, Suknev A P. J Mol Catal A: Chem, 2001, 316(2): 107 ~ 117

16 Kleinschmidt R, Leek Y, Reffke M, Fink G. J Mol Catal A: Chem, 1999, 148(1): 29 ~ 41

17 Zhong C, Gao M, Mao B. Catal Commun, 2005, 6: 173 ~ 176

18 Vittadello M, Stallworth P E, Alamgir F M, Suarez S, Abbrent S, Drain C M, Noto V D, Greenbaum S G. Inorg Chim Acta, 2006, 359(8): 2512 ~ 518

19 Guan Z, Zheng Y, Jiao S. J Mol Catal A: Chem, 2002, 188(1): 123 ~ 131

- 20 Bryliakov K P, Semikolenova N V, Panchenko V N, Zakharov V A, Brintzinger H H, Talsi E P. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207 (3): 327 ~ 335
- 21 Seraidaris T, Lofgren B, Makela-Vaarne N, Lehmus P, Stehling U. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205 (8): 1064 ~ 1069
- 22 Tynys A, Eilertsen J L, Rytter E. *Macromol Chem Phys*, 2006, 207 (3): 295 ~ 303
- 23 Kakugo M, Naito Y, Mizunuma K, Miyatake T. *Macromolecules*, 1982, 15 (4): 1150 ~ 1152

Triethylaluminum-regulated Preparation of Catalyzed Polypropylene Alloys by Ziegler-Natta/Metallocene Composite Catalyst

Cheng Dong^{1,2}, Hui Niu¹, Jin-yong Dong^{1*}

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract A Ziegler-Natta/metallocene composite catalyst ($\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$) of “reactor granule technology” characteristics is combined with a co-catalyst pair of triethylaluminum (AlEt_3 , TEA) and methylaluminoxane (MAO) to activate its Ti and Zr catalytic species respectively. TEA exhibits a deactivating effect on the Zr species amid propylene homopolymerization, whereas ethylene restores the deactivated species during ethylene-propylene copolymerization. By this way, a reversible deactivation of the metallocene Zr species has been realized in the preparation of catalyzed polypropylene alloys (propylene homopolymerization + ethylene-propylene copolymerization) with Ziegler-Natta/metallocene composite catalyst. New catalyzed polypropylene alloys have been prepared with $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ composite catalyst and TEA/MAO bi-component co-catalyst, with the catalyst and co-catalyst added in one-pot. The polypropylene (PP) matrix is selectively produced by the Ziegler-Natta Ti species, while the ethylene-propylene copolymer (EPR) is accounted for in large portion by the metallocene Zr species. Compared to conventional Ziegler-Natta catalysts, the Ziegler-Natta/metallocene composite catalyst renders PP alloys with a more random sequence distribution and equally well domain distribution of EPR. This research provides a new route to the controlled preparation of catalyzed PP alloys.

Keywords Ziegler-Natta/metallocene composite catalyst, Catalyzed polypropylene alloy, Reversible deactivation, Triethylaluminum

* Corresponding author: Jin-yong Dong, E-mail: jydong@iccas.ac.cn