

研究简报

新型聚合物载体茂金属催化剂

于广谦* 张德泽 孙 福 乔立军 唐 涛 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室;

中国科学院, 中国石油化学工业总公司高分子化学联合开放实验室 长春 130022)

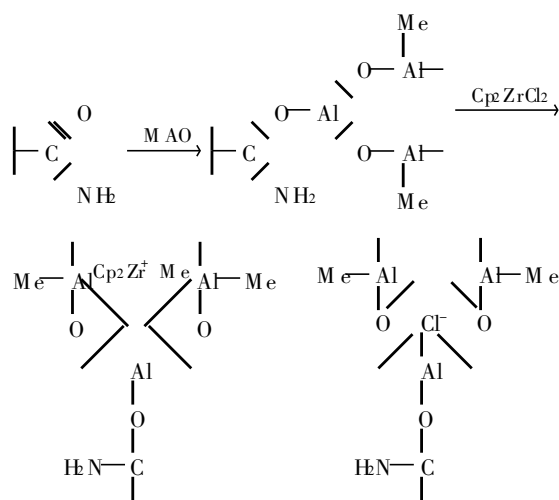
关键词 聚合物载体, 茂金属催化剂, 乙烯聚合

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)04-0309-03

均相茂金属催化剂虽然有许多优点和特点,但也存在着某些不足之处,例如,不适于现在通用的气相和淤浆聚合工艺;要想达到足够的聚合活性需大量价格昂贵的 MAO;相当多的均相茂金属催化剂不适于高温聚合(活性降低,分子量极低),不能很好地控制聚合物的形态。为了在工业上得到实际应用,必须将它们载体(非均相)化。通常采用的载体都是无机物,如 SiO_2 、 MgCl_2 、 Al_2O_3 等^[1-6]。由于无机载体表面具有酸性,负载茂金属后,得到的催化剂活性有所降低。用聚合物作茂金属催化剂的载体很少有报道^[7,8]。我们研制了一种新型的聚合物载体茂金属催化剂,既可保持均相茂金属催化剂特点和优点,又能克服其缺点。其合成路线如下:



聚合物载体茂金属化合物的合成及聚合实验与以前报道相同^[9]。

交联聚(苯乙烯-丙烯酰胺)(SAA)的制备: 将安瓿加热, 抽空, 充氮, 冷却后加入一定量的丙烯

酰胺、苯乙烯和冰醋酸, 用注射器准确加入计量的二乙烯基苯, 最后加入引发剂偶氮二异丁腈(AIBN), 于 80°C 水浴中反应 6 h。所得产物经汽油、蒸馏水洗涤后, 真空干燥, 用 $94\mu\text{m}$ 筛筛取。

聚合物载体茂金属催化剂聚(苯乙烯-丙烯酰胺)载体钪($\text{PSAm}^\circ\text{Zr}$)的制备: 在自制的催化剂反应瓶中加入 50 mL 甲苯和 2 g 聚合物载体, 搅拌均匀后, 缓慢加入一定量的 MAO 甲苯溶液, 于 50°C 油浴中反应 2 h 后, 过滤, 洗去未反应的 MAO, 再加入计量的 Cp_2ZrCl_2 的甲苯溶液, 50°C 反应 5 h, 过滤, 洗涤数次, 即得到固体颗粒催化剂。

乙烯聚合: 在 2 L 不锈钢反应釜和 $\text{O}100\text{ mm}$ 气相反应釜中进行乙烯聚合, 聚合一定时间后, 用含少量盐酸的乙醇溶液终止聚合反应。将聚合物用乙醇洗数次, 在 40°C 下真空干燥 24 h。

结果与讨论

针对高分子载体催化剂的特性和聚合规律, 研制出适合于高分子载体茂金属催化剂的聚合工艺, 使聚合无诱导期, 2~3 min 就可以得到最高活性, 而后稍有降低, 在 1 h 之内基本保持平稳聚合(图 1), 大大提高了催化剂的催化活性 ($3.62 \times 10^7\text{ g}/(\text{mol}^\circ\text{h})$), 所得的聚合物表观密度较高 ($0.35\sim 0.43\text{ g}/\text{cm}^3$), 而且不粘釜。在聚合条件基本相同的实验条件下, 聚合物载体催化剂的活性和动力学行为都优于 EXXON 公司催化剂^[10], 具有很大的工业化意义。

聚合物载体茂金属催化剂具有以下特点:

a. 保持均相茂金属的特性, 如单一的活性中心、窄的分子量分布, 但分子量较高(表 1), 比均相 Cp_2ZrCl_2 制得的聚乙烯的分子量高 2~4 倍。

然而,分子量和分子量分布是可调的,分子量可调范围为 10 000~ 350 000,分子量分布范围为 2.5~ 8.0.

表 1 所得聚乙烯的分子量及其分布
Tab. 1 Molecular weight and molecular weight distribution of polyethylene produced by PSAm° Zr/MAO

Polyethylene	$10^{-5}M_w$	$10^{-5}M_n$	M_w/M_n
PE-2A	3.24	1.19	2.7
PE-2B	3.11	1.12	2.8
PE-2C	3.38	1.24	2.7
PE-2D	3.38	1.29	2.6

Polymerization conditions $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 500$, ethylene pressure 0.7 MPa, 50 °C, 1 h.

b. 催化剂粒子基本为球形或类球形,能很好的控制聚合物形态,催化剂的颗粒在聚合物中能进行复制(图 2).

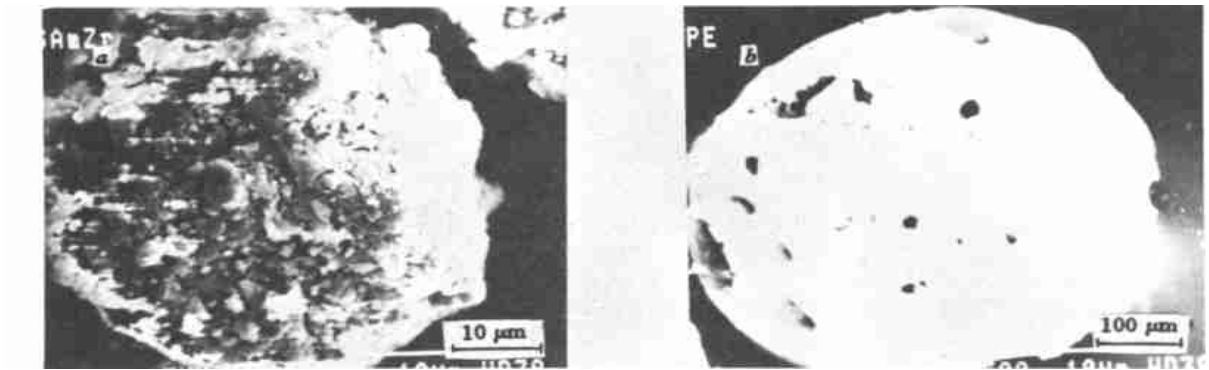


图 2 聚合物载体茂金属 (a)和聚乙烯颗粒 (b)的显微照片
Fig. 2 Micrograph of (a) polymer-supported metallocene particle and (b) granule of polyethylene

c. 制备方法简单,成本低,以已经工业化的产品作聚合物载体的原料. 茂锆金属为典型的 Cp_2ZrCl_2 ,比其它取代和桥联茂金属便宜得多,其成本接近于第 3 4代 Z-N 催化剂,故制得的聚合物载体茂金属催化剂成本较低^[11].

d. 用本催化剂制备的聚乙烯灰分为 40~ 80 μg/g,比已经工业化的 Ziegler-Natta 催化剂低得多(表 2).

e. 适合于气相和淤浆聚合. 实验表明,该催

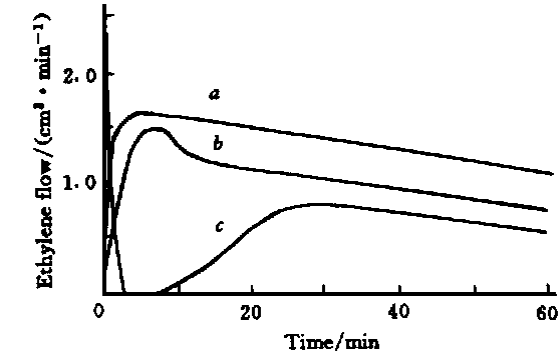


图 1 茂金属催化聚合时乙烯耗量与聚合时间的关系
Fig. 1 Ethylene consumption vs polymerization time over metallocene catalyst
a. aged polymer-supported metallocene(20 °C, 0.5 h);
b. not aged polymer-supported metallocene;
c. reference^[10]

表 2 不同催化剂所得聚乙烯的灰份
Tab. 2 The ash in polyethylene by different catalysts

Catalyst	Ash in polyolefin/(μg·g ⁻¹)
Ziegler-Natta	300~ 1000
Metallocene	300 (ash limit)
PSAm° Zr	40~ 80

化剂在气相和淤浆聚合中,以较低的铝锆比,均表现出较高的活性,并且聚乙烯的表观密度较高(0.35~ 0.43 g/cm³)(表 3,表 4).

表 3 PSAm° Zr/MAO的气相催化聚合乙烯结果
Tab. 3 Ethylene polymerization with PSAm° Zr/MAO in gas phase process

Zr μmol	$n(\text{Al})/n(\text{Zr})$	$t/^\circ\text{C}$	Butene-1 %	10^{-7} Activity/(g°mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	Bulk density/(g°cm ⁻³)
17	300	60	12.5	0.11	0.43
15	500	80	0	0.83	0.41
17	500	90	0	0.84	0.40
14	600	90	0	1.15	0.41

Polym. condition 1.5 L agitated bed, 1 h.

表 4 PSAm° Zr/MAO对 乙烯的淤浆聚合结果

Tab. 4 Ethylene polymerization with PSAm° Zr/MAO in slurry process

Zr ^μ mol	n(Al) h(Zr)	t/°C	Pressure /MPa	Activity /(g° mol ⁻¹ h ⁻¹)
5	300	50	0. 10	0. 10
5	500	50	0. 10	0. 15
15	600	70	0. 14	0. 30
13	600	70	0. 70	3. 51
11	300	80	1. 00	3. 62

Polym. condition 2 L polym. Pot, 1 L hexane solvent, 1 h.

参 考 文 献

1

Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1991, **12** 367

2

Kaminaka M, Soga K. *Polymer*, 1992, **33**(5): 1105

3

Chien J C W, He D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, **29** 2603

4

Collins S, Kelley W M, Holden D A. *Macromolecules*, 1992, **25** 1780

5

Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem*, 1993, **194** 1745

6

Kaminsky W, Renner F. *Macromol Chem, Rapid Commun*, 1993, **14** 239

7

Nishid M, Arai T, Uozumi T, *et al.* *Macromol Chem Rapid Commun*, 1995, **16** 821

8

Philips Petroleum Co. USP 5 473 020

9

LIU Sheng-Sheng (刘 胜 生), YU Guang-Qian (于广谦), HU ANG Bao-Tong (黄葆同). CN 1 186 812A, 1996

10

Roscoe S B, Frechet J M J, Walzer J F, *et al.* *Science*, 1988, **280** 270

11

Grater Gert-Jam M, SRI International Metall-ocenes Catalysts for the New Polyolefin Genera-tion, 1993, **1** 35

A Novel Type of Polymer-Supported Metallocene Catalyst for Ethylene Polymerization

YU Guang-Qian^{*}, ZHANG De-Ze, SUN Fu, QIAO Li-Jun, TANG Tao, HU ANG Bao-Tong
(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences; Union Laboratory of Polymer Chemistry Chinese Academy of Sciences and China Petro-Chemical Corporation, Changchun 130022)

Abstract A novel polymer-supported metallocene catalyst has been prepared. The polymer-support-ed metallocene displayed considerably high activity in ethylene polymerization, the highest being 3. 62 × 10⁷ g/(mol° h), the molecular weight of the polyethylene produced was $M_n=1.29\times10^5$, about 3~4 times those prepared by corresponding homogeneous zirconocenes.

The polymer-supported metallocene [poly(styrene-acrylamide)supported zirconocene] keeps the characteristics of homogeneous metallocene catalysts, and offers some features, such as adaptable to gas phase and slurry processes; easy to prepare in low cost; relatively high activity and lower MAO/Zr ratio; lower inorganic residues in the polyolefins as compared to those using SiO₂, Al₂O₃ or MgCl₂; unitary active structure, no complex surface as with SiO₂; good control of morphology of the resulting polymer.

Keywords polymer-support, metallocene catalyst, ethylene polymerization