

茚二亚胺镍 TiCl_4 复合负载催化剂 催化乙烯聚合的研究^{*}

胡扬剑, 王海华

(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 将茚醌和 2-氨基联苯反应, 并在硅胶柱分离 N, N' -二(2-联苯基)茚二亚胺配体 (L), 在 N_2 下, NiCl_2 与 L 反应, 得一种新型茚二亚胺镍配合物 NiLCl_2 , 并将其与 TiCl_4 复合负载在 $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ 的复合载体上。分别研究了二者对乙烯聚合的催化性能, 结果发现以烷基铝为助催化剂单一茚二亚胺镍配合物对乙烯的齐聚具有很高的活性, 当 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ 达到 60 时, 催化活性趋于最大; 而其与 TiCl_4 复合负载体系在通用烷基铝的助催化作用下催化乙烯聚合得到支化聚乙烯, 30 °C 下, $\text{TiCl}_4\text{-NiLCl}_2$ (摩尔量比为 1:1) $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 为复合催化剂时, 合成效果最好。此外, 还得到温度、助催化剂的种类、 $[\text{Al}]/([\text{Ni}] + [\text{Al}])$ 、 $[\text{Ni}]/[\text{Ti}]$ 比例等对聚合反应及产物的结构有较大影响。

关键词: 镍二亚胺配合物; 复合载体; 支化聚乙烯; 一氯二乙基铝

中图分类号: O632.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2004) 04-0054-05

不同结构的 α -二亚胺镍配合物在 MAO 或烷基铝的作用下可以催化乙烯齐聚或聚合得高聚物。Brookhart 等^[1,2] 发现大位阻二亚胺镍配合物在 MAO 的作用下催化乙烯聚合得到了较高相对分子质量的聚乙烯, 并且这类聚乙烯是高支化的, 支化度可达 103 支链数/1 000 碳原子, 从而实现了从单一乙烯配位聚合制得支化聚乙烯。这类催化剂的特点是空间位阻大、连有吸电子基团的配体有利于得到更高相对分子质量的聚乙烯; 而随着聚合反应温度的升高, 所得聚乙烯的相对分子质量降低而支化度上升, 当反应温度超过 60 °C 时, 催化活性急剧下降; 在聚合时当乙烯的分压增大, 更趋向生成线性聚乙烯。这说明可以通过改变催化剂的结构、控制反应条件就能制备不同支化度和密度的聚乙烯。王海华等^[3-5] 将 α -二亚胺镍配合物与 TiCl_4 组成复合催化剂, 以烷基铝代替 MAO 作助催化剂, 在常温低压下催化乙烯聚合得到支化聚乙烯, 当加入适当的第 3 组分, 所得聚乙烯的支化度可高达 27 支链数/1 000 C, 通过对钛镍比的改变, 可以较好的调控聚乙烯的支化度, 而不用改变现有制备工艺、生产条件, 利于推广应用。

本文合成一种未见文献报道的茚二亚胺镍配合物, 研究了它在烷基铝的作用下对乙烯聚合的催化性能, 并将其与 TiCl_4 复合负载在 $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$ 载体

上制成双功能催化剂, 催化单一乙烯聚合制备支化聚乙烯。探讨了聚合条件如助催化剂、聚合温度、 $[\text{Al}]/([\text{Ti}] + [\text{Ni}])$ 比等对催化活性和聚乙烯产物结构性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

乙醇、二氯甲烷及四氢呋喃均为 AR, 经 0.5 nm 分子筛干燥后使用。正庚烷为 AR, 使用前经 0.5 nm 分子筛干燥, 通高纯氮脱氧处理。茚醌, 纯度 98%, Acros 公司产品; 2-氨基联苯, 纯度 98%, Acros 公司产品, 未经纯化, 直接使用; 六水合氯化镍为分析纯。二氧化硅 (955 号), 齐鲁石化公司烯烃厂提供; 氯化镁, 工业级; 乙烯为聚合级; AlEt_3 、三异丁基铝 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 和 AlEt_2Cl 均为工业级, 配成 400 g/L 的庚烷溶液直接使用。

^{13}C NMR 谱采用 Varian INOVA 500NB NMR 型核磁共振仪记录; 元素分析用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪测定; 红外光谱由 Bruker Equinox 55 型红外光谱仪测定; 等离子发射光谱在 IRIS Advantage (HR) 全谱直读等离子体原子发射光谱仪上测定; 乙烯齐聚物在美国 Finnigan 公司 Voyager 气相色谱-质谱联用仪上测定。

聚乙烯的黏度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计在十氢萘中

* 收稿日期: 2004-02-16

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (031598)

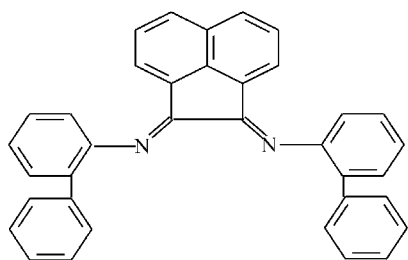
作者简介: 胡扬剑 (1963 年生), 男, 博士生; 通讯联系人: 王海华; E-mail: ceswhh@zsu.edu.cn

于 $(135 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下测定, 其重均相对分子质量按 $[\eta] = 6.77 \times 10^{-4} (M_w)^{0.67}$ 计算; 聚乙烯的熔点 (T_m) 和结晶度用 Perkin Elmer 生产的 DSC7A 型示差扫描量热仪测定, 完全结晶聚乙烯的熔化热文献值为 286 J/g ; 聚合物的密度用密度梯度法测定; 聚合物的支化度用红外光谱测定文献方法^[9], 用支链数 $/1000 \text{ C}$ 表示其大小。

1.2 镍二亚胺配合物的制备^[5]

1.2.1 N, N'-二(2-联苯基) 范二亚胺配体 (L) 的合成

将 1.0 g (5.48 mmol) 范醌和 2.1 g (12.42 mmol) 2-胺基联苯加入到 80 mL 冰醋酸中, 回流反应 3 h , 冷却, 加入 $30 \text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$, 转入到分液漏斗中, 再加 80 mL 水, 摇动, 分出有机相, 再用 $30 \text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取 1 次, 合并有机相, 加无水硫酸镁干燥。脱去溶剂, 得棕色固体。以乙酸乙酯/石油醚混合溶剂为淋洗剂, 用硅胶柱分离, 得橙红色晶体。元素分析 ($w/\%$, 括号内为理论值): N 5.69 (5.78), C 89.06 (89.22), H 5.21 (4.99)。配体的结构如下:



1.2.2 配合物合成 无水氯化镍按文献[7]制备。

在 N_2 保护下, 将 0.5354 g (4.13 mmol) NiCl_2 在无水乙醇中溶解 $2 \sim 3 \text{ h}$, 待溶解完后, 加入到溶有 2.005 g (4.14 mmol) 配体 L 的 CH_2Cl_2 溶液中, 回流反应 12 h , 脱去溶剂, 用 30 mL 无水乙醚洗涤 3 次, 真空干燥, 即得镍配合物 NiLCl_2 。元素分析 ($w/\%$, 括号内为理论值): N 4.39 (4.55), C 69.01 (70.28), H 4.01 (4.07)。

1.3 复合载体催化剂的制备

往 1.0 g 氯化镁中加入 20 mL 四氢呋喃和 1.5 mL 乙醇, 45°C 下搅拌溶解得均相溶液。加入 1.8 g 脱水 SiO_2 , 搅拌 2 h 。真空脱除溶剂。加入 20 mL 正庚烷和一定量的 TiCl_4 , 反应 1 h , 再将计算量的镍二亚胺配合物的二氯甲烷溶液加入, 室温下搅拌 2 h 。用庚烷与二氯甲烷的混合溶剂 (体积比为 $5:1$) 洗涤 3 次, 然后真空脱除溶剂, 得复合载体催化剂。

1.4 常压乙烯齐聚和聚合反应

1.4.1 乙烯齐聚 在 250 mL Schlenk 二颈圆底烧瓶

中进行, 聚合压力控制在 106.7 kPa , 依次加入溶剂、助催化剂和催化剂 NiLCl_2 在一定温度下进行聚合。30 min 后聚合反应用盐酸/乙醇终止, 中和至中性。齐聚催化活性按乙烯的消耗量来计算。

1.4.2 乙烯聚合 反应在与齐聚同样的装置中进行, 聚合压力控制在 106.7 kPa , 依次加入溶剂、助催化剂 AlEt_2Cl 和复合负载催化剂进行反应, 30 min 后加入 AlEt_3 , 再反应 1 h 。聚合反应用盐酸/乙醇终止。催化活性用生成聚乙烯固体的质量来计算。

2 结果与讨论

2.1 二亚胺镍配合物催化乙烯的齐聚

2.1.1 助催化剂的种类和用量

以通用烷基铝 AlEt_2Cl 、 AlEt_3 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为助催化剂, 研究了 NiLCl_2 催化乙烯齐聚反应的影响, 结果发现 AlEt_2Cl 的助催化效果最好, 而 AlEt_3 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 的助催化活性较低, 这与文献报道的结果一致^[7]。原因是 AlEt_2Cl 与 NiLCl_2 能形成 $[\text{LNi}^+\text{EtCl}]\text{AlEtCl}_2^-$ 镍阳离子活性中心, 使乙烯发生配位插入反应而聚合; 而 AlEt_3 和 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 有可能使 NiLCl_2 过度还原, 不能形成镍阳离子活性中心, 因此它们的助催化性能较差。

以 AlEt_2Cl 为助催化剂, 当 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ 小于 20 时, 催化活性 (R_p) 很差, 只有 $0.22 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (见图 1), 随着 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ 的增加, 催化活性迅速增大, 当二者比值达到 60 时, 催化活性趋于最大, 达到 $2.4 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 继续增大 $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, 活性开始缓慢下降。其原因可能是 AlEt_2Cl 的量太少, 不能形成足够多的 $[\text{LNi}^+\text{EtCl}]\text{AlEtCl}_2^-$ 镍阳离子, 而 AlEt_2Cl 量过多, 会使镍配合物过渡还原而丧失活性。

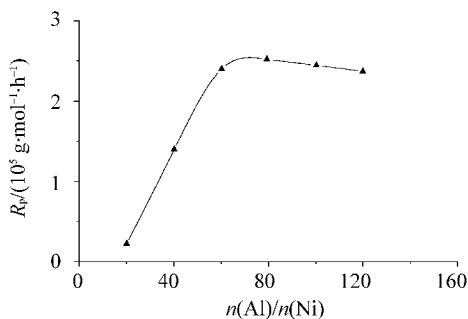


图 1 铝镍摩尔比对催化活性的影响

Fig 1 Effect of molar ratio of $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ on catalytic activity
催化剂为 NiLCl_2 ; $[\text{Ni}] = 0.10 \sim 0.13 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;
温度为 30°C

2.1.2 反应温度 考察了温度对齐聚反应的影响,

采用气—质联用仪测定了不同温度下反应得到的齐聚产物分布, 结果见表 1。

从产物的结果来看, 在 0 ℃时, 反应产物为较低相对分子质量腊状物, 在 30 ℃、50 ℃时产物主要以 C₄—C₁₂ 烯烃为主的, 其中 α 烯烃占 35% 左右, 且随温度的升高 α 烯烃的含量稍有下降。而 50 ℃时的产物所含的长链烯烃比 30 ℃时的要少, 这说明随着反应温度的升高, β H 消除反应加快, 产物的相对分子质量随之降低。当温度超过 60 ℃时, 反应速度显著降低, 催化剂开始失活。这是因为在较高温度下, 助催化剂使镍阳离子过渡还原而引起失活。

表 1 乙 烯 齐 聚 产 物 的 分 布^{b)}

Tab 1 Distributions of oligomers in ethyle oligomerization			
θ ℃	低聚物分布 (w/%)		$w(\alpha\text{-烯烃})$ %
	C ₄ —C ₁₀	> C ₁₀	
0	—	94 *	—
30	62	38	36
50	67	33	35

1) 反应条件: NiLCl₂ 0.05 mmol, AlEt₂Cl 3.2 mmol, 聚合压力为 106.7 kPa, 反应时间 0.5 h, 溶剂为甲苯
* 产物为蜡状物

2.2 钛镍复合负载催化剂

2.2.1 Ti-Ni 复合催化剂的组成及催化乙烯的聚合

采用反应法, 以 TiCl₄、NiLCl₂ 作为主催化剂, SiO₂·MgCl₂ 为载体, 制备了 3 种催化剂, 其基本组成和含量见表 2。其中 A 为 NiLCl₂ 负载在复合载体上, B 为 TiCl₄ 和 NiLCl₂ (摩尔量比为 1:1) 负载在载体上, C 为 TiCl₄ 和 NiLCl₂ (摩尔量比为 2:1) 负载在载体上。表中的金属含量是用 ICP 测定的, 其结果与制备时加入的金属的量接近。

表 2 催化剂的组成和含量

Tab 2 The compositions and contents of Ti, Ni and Mg of Ti-Ni combined catalysts					
催化剂	组成	w/%			
		Ti	Ni	Mg	
A	NiLCl ₂ /SiO ₂ -MgCl ₂	—	4.56	2.95	
B	TiCl ₄ -NiLCl ₂ /SiO ₂ -MgCl ₂	2.01	2.25	2.72	
C	TiCl ₄ -NiLCl ₂ /SiO ₂ -MgCl ₂	2.64	1.53	2.77	

用这 3 种催化剂催化乙烯聚合, 其结果见表 3。从表中可以看出, 催化剂 A 只能得到较低相对分子质量的烯烃或低分子腊状物, 这说明负载后的二亚胺镍配合物只能催化乙烯齐聚; 催化剂 B、C 得到低密度的聚乙烯, 密度分别为 0.894、0.913,

支化度为 16.3 和 9.1, 熔点为 122.7、123.6, 表明负载催化剂中的二亚胺镍配合物催化乙烯生成了较低相对分子质量的烯烃, 其中的 α 烯烃作为与乙烯的共聚单体在 TiCl₄ 的催化下共聚成支化聚乙烯, 因为单独的 TiCl₄ 是不会产生支化聚乙烯的。催化剂 B 与 C 的不同之处在钛镍比上, 催化剂 B 中镍的相对含量比催化剂 C 要高, 在相同的条件下生成的 α 烯烃多, 作为共聚单体其浓度就比较大, 故所得到的聚乙烯的支化度相应较高。

表 3 3 种 催 化 剂 催 化 乙 烯 聚 合 的 结 果¹⁾

Tab 3 The results of ethylene polymerization with catalysts A, B, and C					
催化剂	活性 (kg·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	T_m^a ℃	ρ (g·cm ⁻³)	M_n 10 ⁵	支化度
A	23.6	—	—	—	—
B	53.5	122.7	0.894	7.4	16.3
C	61.2	123.6	0.913	7.8	9.1

1) 聚合条件: [Ti]—[Ni]=0.041 mmol; 催化剂 AlEt₂Cl/AlEt₃; [Al]/([Ti]+[Ni])=120; 反应温度为 30 ℃; 时间为 1.5 h; 溶剂为甲苯; 2) DSC 测定

复合催化剂中镍配合物以 AlEt₂Cl 为助催化剂活性较好, 而 TiCl₄ 则在 AlEt₃ 的作用下([Al]/[Ti]=50) 活性最高。为了充分发挥这两种催化剂的作用, 以 AlEt₂Cl、AlEt₃ 两种助催化剂分时段加入来制备支化聚乙烯, 两种助催化剂的比例为 1:1。

2.2.2 聚合温度的影响 聚合温度对催化剂活性和聚乙烯产物结构性能有很大的影响, 表 4 是催化剂 C 在不同温度下催化乙烯聚合的结果。

表 4 温 度 对 乙 烯 聚 合 的 影 响¹⁾

Tab 4 Influence of temperature on ethylene polymerization for catalyst C					
θ ℃	活性 (kg·mol ⁻¹ ·h ⁻¹)	T_m^a ℃	ρ (g·cm ⁻³)	X_c %	支化度
30	53.8	122.7	0.894	24.4	16.3
50	78.1	126.0	0.931	48.3	3.7
70	83.6	127.2	0.933	51.2	2.1

1) 聚合条件: [Ti]—[Ni]=0.041 mmol; 催化剂 AlEt₂Cl/AlEt₃; [Al]/([Ti]+[Ni])=120; 反应温度为 30 ℃; 时间为 1.5 h; 溶剂为甲苯; 催化剂为 TiCl₄-NiLCl₂/SiO₂-MgCl₂

从表 4 中可以看出, 随着温度的升高, 复合催化剂的催化效率升高, 聚合产物的支化度则有所下降, 这是由于在较高温度下齐聚催化剂的活性降低, 从而导致相应的 α 烯烃浓度降低, 故支化度下降。此外, 温度升高使复合催化剂中钛的催化活性有所增加, 因此催化效率提高。在聚合温度较低时(30 ℃), 聚合产物熔点 (T_m)、结晶度 (X_c) 较

低, 支化度较高, 为 16.3 支链数/1 000 C, 密度也较低, 为 0.894 g/cm^3 , 表明在较低的温度下乙烯低聚有利于生成更多的 α 烯烃, 所得聚乙烯的支化度相应较高。

2.2.3 聚乙烯的结构表征 图 2 是由催化剂 B 在 30°C 催化得到的聚乙烯, 红外光谱在 $1\,378 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰是支化聚乙烯支链甲基对称变形振动的特征吸收峰, 它与聚乙烯链 $-\text{CH}_2-$ 面外摇摆振动谱带 $1\,368 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,353 \text{ cm}^{-1}$ 产生重叠, 因此需用差减法来测定支链甲基的吸收强度。为此选用无支链的超高相对分子质量聚乙烯作参比, 作红外差减谱图, 结果表明, 差减后聚乙烯链 $-\text{CH}_2-$ $1\,368 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,353 \text{ cm}^{-1}$ 面外摇摆振动吸收峰完全消失, 出现了支链甲基特征吸收 $1\,378.1 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收强度, 这时可依公式^[9] 计算支化度。各催化剂制得的聚合物及各种聚合条件下制得的聚合物的支化度分别列于表 3、表 4。

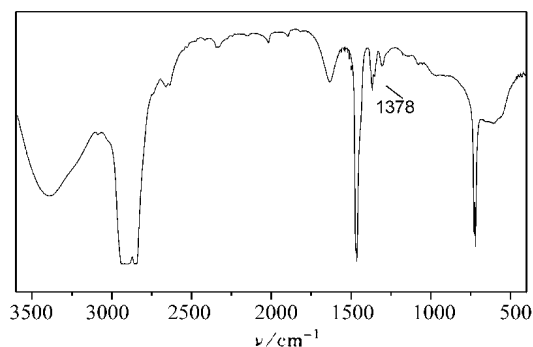


图 2 聚乙烯的红外光谱图

Fig 2 The IR spectrum of polyethylene with catalyst C

对于支链的类型可以用 ^{13}C NMR 谱来确定。图 3 为催化剂 C 得到的支化聚乙烯的 ^{13}C NMR 谱。采用 Usami^[18] 支化聚乙烯的命名法对该支化聚乙烯的 ^{13}C NMR 吸收峰进行归属, 结果表明, 聚合物中有乙基支链吸收峰的化学位移 $11.34 (1\text{B}_2)$, $39.68 (\text{brB}_2)$, $27.56 (\beta\text{B}_2)$ 等, 丁基支链峰峰的化学位移 $14.21 (1\text{B}_4)$, $34.06 (4\text{B}_4)$, $34.55 (\alpha\text{B}_4)$, 这表明聚合物中主要有乙基、丁基支链见吸收, 同时还存在 $22.94 (2\text{B}_n)$, $32.26 (3\text{B}_n)$ 以及 $38.16 (\text{brB}_n)$ 等长支链特征峰的化学位移。

3 结 论

合成了一种未见文献报道的范二亚胺镍的配合物, 以 AlEt_2Cl 为助催化剂催化乙烯得到主要为烯

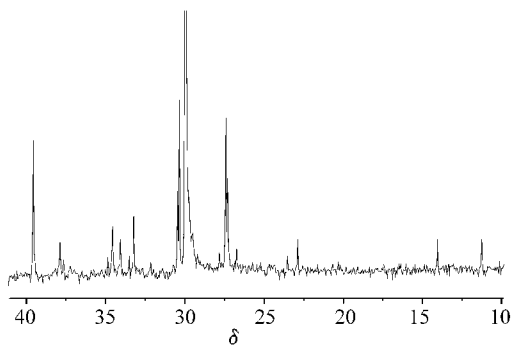


图 3 支化聚乙烯的 ^{13}C NMR 谱图

Fig 3 ^{13}C NMR spectrum of polyethylene with catalyst C

烃的齐聚物, 其中 α 烯烃占 35% 左右。

将制备的范二亚胺镍配合物与 TiCl_4 复合负载在 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 载体上, 制得了双功能催化剂, 在助催化剂烷基铝的作用下, 催化乙烯聚合得到低密度支化聚乙烯。助催化剂的种类、 $[\text{Al}] / ([\text{Ni}] + [\text{Ti}])$ 和 $[\text{Ni}] / [\text{Ti}]$ 比例对催化活性和产物结构有较大的影响。

参考文献:

- [1] JOHNSON L K, KILLIAN C M, BROOKHART M, New Pd (II) - and Ni (II) -base catalysts for polymerization of ethylene and α -olefin[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414.
- [2] SMAIL B, BROOKHART M, et al Highly activity iron and cobalt catalysts for the polymerization of ethylene[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120: 4049.
- [3] 萧翼之, 杨海滨, 张启兴, 等. 新型 $\text{TiCl}_4/\text{Ni}(\text{acac})_2$ 复合催化剂乙烯聚合反应[J]. 应用化学, 2001, 18(7): 528—531.
- [4] 柳忠阳, 贾明, 郭存跃, 等. 双功能催化剂体系催化乙烯原位聚合制备长链支化聚乙烯研究[J]. 高分子学报, 2001(6): 751—755.
- [5] 林少全. 新型 Ni、Co/Ti 复合催化剂的制备及催化烯烃聚合合成支化聚乙烯的研究[D]. 广州: 中山大学, 2002.
- [6] USAMI T, TAKAYAMA S. Identification of branches in low-density polyethylenes by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Polymer J, 1984, 16(10): 731—738.
- [7] 薛行华. α -二亚胺镍配合物/烷基铝催化乙烯及丙烯酸甲酯聚合的研究[D]. 广州: 中山大学, 2003.
- [8] JURKIEICZ A, EILERTS N W, HSIEH E T. ^{13}C NMR Characterization of short chain branches of nickel catalyzed polyethylene[J]. Macromolecules, 1999, 32: 5471—5476.

(下转第 65 页)

Landscape Ecology, 2001, 16: 557—567.

[10] 曾辉, 张磊, 孔宁宁, 等. 卧龙自然保护区景观多样性时空分异特征研究[J] . 北京大学学报(自然科学版), 2003, 39(4): 455—461.

[11] LI H, REYNOLDS J F. A new contagion index to quantify spatial pattern[J] . Landscape Ecology, 1993, 8: 155—162.

[12] 李哈滨, 武业刚. 景观生态学数量方法 //刘建国. 当代生态学博论[M] . 北京: 中国科学技术出版社, 1992: 209—233.

[13] O`NEILL R V, KRUMMEL J R, GARDNER R V, et al. Indices of landscape pattern[J] . Landscape Ecology, 1998, 1(3): 153—162.

Landscape Pattern of Taishan Mountain and Its Spatio-Temporal Variation

GUO Luo, YU Shi xiao

(School of Life Sciences, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Based on landsat TM images in the years 1986 and 2001, the spatial and temporal variation of landscape pattern were studied with the aids of 3S techniques in Taishan Mountain, Shandong province. The result indicated that the anthropogenic disturbances was the basic factor that led to the significant change of landscape pattern during the past fifteen years. The plantation of conifer forest in the late 1980's and human disturbances increased the landscape diversity in the whole region and enhanced the fragmentation of the landscape in the parts of the area. The result also indicated that landscape pattern has apparent spatial and temporal variation. The landscape diversity changed obviously with the altitude increases.

Key words: landscape pattern; diversity; spatial and temporal variation; 3S techniques

(上接第 57 页)

Ethylene Polymerization with A Nickel(II) Acenaphthenequinonediimine Complex and Its Combination with TiCl₄

HU Yang jian, WANG Hai hua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: A new nickel (II) bis (2-biphenyl) acenaphthenequinonediimine complex was synthesized. It was examined for ethylene polymerization in combination with different alkylaluminium co catalysts. In the presence of AlEt₂Cl, this complex exhibited high catalytic activity for ethylene oligomerization. Three catystic systems were obtained by combining it with TiCl₄ by different ratios and supporting on SiO₂ /MgCl₂. Results showed that these combined catalysts could catalyze ethylene polymerization to produce branching polyethylene. The influences of various polymerization conditions, including the temperature, [Al] / ([Ni] + [Ti]) molar ratio on the catalytic activity, degree of branching and branch length of PE were investigated.

Key words: nickel diimine complex; complex support; branched polyethylene; diethylaluminum chloride