

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0037-04

镍-钛复合负载催化剂乙烯气相聚合研究^{*}

1. 含 NiCl_2 组份钛系催化剂制备支化聚乙烯

胡锦涛, 王海华, 吴江丽, 张启兴

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 采用反应法, 将 NiCl_2 与 TiCl_4 负载于复合载体 $\text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2$ 上, 制得新型双过渡金属催化体系 $\text{TiCl}_4 - \text{NiCl}_2 / \text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2 / \text{Al} (i\text{-Bu})_3$. 该催化剂用于乙烯气相聚合, 当 $x (\text{Ni})$ 为 12.5% 时, 催化剂效率最高. 聚合动力学属衰减型. 催化剂因含有镍化合物具有齐聚及原位共聚性能, 得到的聚乙烯具有支化度为 3.6 ~ 7.2 支化数/1 000C 的中密度聚乙烯, 且产物相对分子质量增大.

关键词: 气相聚合; 氯化镍; 催化剂; 活性中心

中图分类号: O631.1 **文献标识码:** A

烯烃气相聚合现在工业上广泛采用钛系高效催化剂. 与前过渡金属化合物比较, 含 Ni、Fe、Pd 和 Co 后过渡金属化合物一般用于烯烃的二聚和齐聚^[1], 这是因为后过渡金属反应中心存在反应速率很快的 β -消除反应, 如 $\text{NiCl}_2 / \text{EtAlCl}_2$ 体系用于烯烃的二聚和齐聚^[2], 一般认为活性中心含 Ni-H 键, 产物分布决定于单体插入和 β -消除的速率比. 最近, 报道了一类新型后过渡金属烯烃聚合催化剂^[3,4], 利用配体的结构限制 β -消除反应, 使烯烃发生齐聚和原位共聚制得各种支化度的聚乙烯. 这些后过渡金属催化剂不仅具有茂金属催化剂的特点, 且可催化烯烃与极性单体共聚, 形成烯烃聚合催化剂研究的一个新热点. 本文用钛化合物和具有齐聚功能的后过渡金属化合物 NiCl_2 复合, 采用浸渍反应法制备了一类以 $\text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2$ 为复合载体催化体系 $\text{TiCl}_4 - \text{NiCl}_2 / \text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2 / \text{Al} (i\text{-Bu})_3$, 用于乙烯气相聚合, 研究其齐聚和原位共聚性能、该催化体系催化乙烯气相聚合动力学及组分对催化剂性能的影响. 用 DSC、FTIR 对聚合产物进行了表征.

1 实验部分

1.1 试剂

己烷、庚烷及四氢呋喃 (THF) 为 AR 试剂, 使用前经 50 nm 分子筛脱水干燥处理. 无水氯化镁、三异丁基铝 ($\text{Al} (i\text{-Bu})_3$) 和三乙基铝 (AlEt_3) 均为工业品, $w \geq 99\%$. 955

^{*} 基金项目: 国家自然科学基金及燕山石化研究院联合资助项目 (29874039); 广东省自然科学基金资助项目 (980319)

收稿日期: 1999-07-05 作者简介: 胡锦涛 (1962~), 男, 副教授, 博士 通讯联系人: 王海华.

型硅胶(美国 Davison 公司),在 N_2 气流中经 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 6 h. 乙烯为聚合级. 其它为 AR 或 CP 试剂.

无水 $NiCl_2$ 按文献 [5] 方法制备.

1.2 催化剂制备

N_2 保护下,加热使无水 $MgCl_2$ 溶解于 THF 中,加入经 $AlEt_3$ 处理的 SiO_2 ,搅拌反应 2 h,加热抽真空除去溶剂;然后加入庚烷溶剂,加入 $TiCl_4$ 和 $NiCl_2$ 乙醇溶液,反应 1.5 h,抽干,用己烷洗涤 2 次,抽干溶剂得固体催化剂.

1.3 乙烯气相聚合及产物表征

乙烯气相聚合见文献 [6] 方法.

聚合物相对分子质量测定采用粘度法^[7],十氢萘作溶剂,测定温度 $135\text{ }^\circ\text{C}$,相对分子质量计算采用公式 $\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.07[\eta]^2$, $[\eta] = 6.67 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$, η_{sp} 为增比粘度, c 为样品浓度(g/dL).

产物熔融结晶行为测定用 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪. 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,测试范围 $30 \sim 160\text{ }^\circ\text{C}$,取 2 次升温结果. 产物的熔点、结晶度、结晶温度由 DSC 测定得到. 结晶度 $= (\Delta H/\Delta H^\circ) \times 100\%$ (式中, ΔH° 为完全结晶聚乙烯的熔融热焓, ΔH 为样品的熔融热焓, $\Delta H^\circ = 288\text{ J/g}$ ^[8]).

根据产物的红外光谱(Nicolet 205 型红外光谱仪)计算产物支化度^[9].

2 结果与讨论

2.1 $NiCl_2$ 含量对催化剂性能的影响

表 1 结果表明,与一般不含镍化合物钛系(TN-0)高效催化剂比较,该催化体系的催化效率下降,这表明在催化反应中,镍和钛共同负载于载体 $MgCl_2/SiO_2$ 上,参与催化活性中心的形成,镍活性中心不如钛活性中心催化活性高,在一定负载量下,使催化效率降低. 镍活性中心被负载后,存在的 β -消除反应受到一定的限制,可以催化乙烯聚合生成高相对分子质量的聚乙烯^[10]. 同时, β -消除反应的存在,可以生成乙烯齐聚物,

表 1 不同镍含量对催化剂乙烯气相聚合的影响

Tab.1 Effect of $NiCl_2$ content on gas phase polymerization of ethylene

催化剂	$x(Ni)^{1)}/\%$	催化效率	堆密度/ $(g \cdot cm^{-3})$	支化度 ²⁾
TN-0	0.0	6 000	0.37	1.5
TN-1	6.6	1 733	0.37	3.6
TN-2	12.5	3 428	0.38	4.3
TN-3	17.5	2 243	0.36	6.0
TN-4	22.2	840	0.37	7.2

1) $n(Ni)/(n(Ni) + n(Ti))$;

2) 支化度单位为支化数/1 000 C;

聚合条件: $m(Al)/m(Ti) = 100$, $\theta = 80\text{ }^\circ\text{C}$,

$t = 1.5\text{ h}$, $p = 106.7\text{ kPa}$

齐聚物参与聚合使得到的聚乙烯具有一定支化度,随着催化剂中 $NiCl_2$ 含量增加而产物的支化度增加.

由表 1 结果看出,催化剂中 $NiCl_2$ 含量对催化剂性能影响很大, $x(Ni)$ 为 12.5% 时,催化效率达到最大值,随镍含量继续增大催化效率下降,这进一步说明镍活性中心参与链增长,与钛活性中心协同催化乙烯聚合,对催化效率有一最佳值. 关于其协同作用及反应机理有待进一步研究.

在催化剂制备过程中加入 AlEt_3 处理 SiO_2 , 可除去 SiO_2 表面的 $-\text{OH}$ 及制备反应过程中加入的乙醇, 乙醇具有较强的极性和配位能力, 如不除去, 则会使活性中心失活。

用不同量的 AlEt_3 处理 SiO_2 对催化剂性能的影响。适量的 AlEt_3 会使催化效率提高, 过量则可能使活性中心过度还原, 催化效率反而下降。如在 $x(\text{Ni}) = 12.5\%$, $\theta = 80^\circ\text{C}$, $t = 1.5$ h, $p = 106.7$ kPa 聚合条件下, TN-6、TN-7、TN-3、TN-8 催化剂的 $m(\text{AlEt}_3)/m(\text{SiO}_2)$ 为 0.0、0.2、0.4、0.6 时, 其催化效率分别为 1 275、1 800、3 428、1 268。

2.2 聚合温度的影响

催化剂 TN-2 在 θ 分别为 70、75、80、85 $^\circ\text{C}$ 时, 其催化效率 2 145、2 768、3 428、1 493。随着温度升高显著增加链增长速率, 催化效率增加, 当升到 85 $^\circ\text{C}$ 时催化效率显著降低, 因为气相聚合传热比较差。温度太高会使催化剂由于分解和被产物包埋等而失活。

2.3 乙烯气相聚合反应动力学

图 1 是不同镍含量催化剂的表观动力学曲线。由结果看出, 气相聚合动力学曲线属衰减型, 不同镍含量催化剂的初始活性较高, 聚合反应速率较快, 但聚合速率衰减快。这是由于气相聚合过程只有少量固体 PE 作分散介质, 传热比较困难, 反应初期聚合速率较快, 产生的热量不能及时传导, 局部过热初始聚合物熔结粘结, 造成部分活性中心包埋, 使聚合反应速率下降, 然后达到一个聚合平稳期, 聚合速率进入慢衰减期, 这时聚合比较平稳进行。

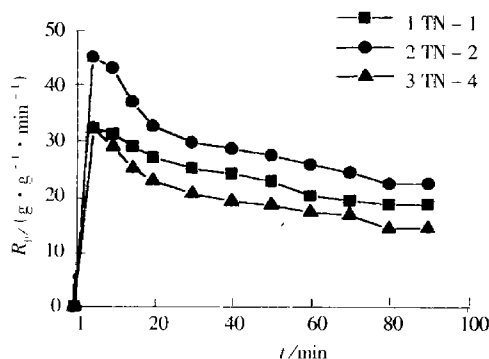


图 1 乙烯聚合动力学曲线

Fig.1 Kinetic curves of ethylene polymerization

从图 1 还可看出, 不同镍含量催化剂的聚合反应速率不同, TN-2 的反应速率从初始到平稳期都是最高的, 催化活性也最高。这表明 $m(\text{Ni})/m(\text{Ti})$ 对催化剂性能影响很大, $m(\text{Ni})/m(\text{Ti})$ 比有一最佳值, 这时催化剂综合性能较好。

2.4 聚合产物的结构与性能

表 2 列出不同镍含量催化剂催化乙烯气相均聚产物的各项性能测定结果。从结果看出, 镍含量影响到聚合产物的性质, 即随着催化剂中镍含量提高, 与镍含量为 0 的催化剂比较, 产物聚乙烯的密度及熔点下降、支化度升高、产物相对分子质量明显增加, 这说明镍化合物在催化剂中起着多种作用。

表 2 不同镍含量催化剂产物聚乙烯性质

Tab.2 Summary of the characteristics of polyethylene

样品	$x(\text{Ni})/\%$	$d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	支化度	$\theta/^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-4}$
TN-0-1	0.0	0.958	1.5	134.5	41.0
TN-1-1	6.6	0.948	3.6	133.5	60.5
TN-2-3	12.5	0.950	4.3	133.0	52.3
TN-3-1	17.5	0.940	6.0	133.0	58.5
TN-4-1	22.2	0.942	7.2	131.8	62.9

聚合条件: $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 100$, $\theta = 80^\circ\text{C}$, $t = 1.5$ h,

$p = 106.7$ kPa

首先, 采用复合载体 $\text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2$, 加入 NiCl_2 组分与 TiCl_4 共同负载, 使催化剂具有齐聚和原位共聚性能, 可以制得有一定支化度的中密度聚乙烯, 其支化度为 3.6~7.2, 产品的密度下降为 $0.940 \sim 0.948$ g/cm^3 , 熔点为 $131.8 \sim 133.5^\circ\text{C}$, 不同于一般 Z-N 催化剂

均聚制得支化度很小的高密度聚乙烯。其次,由于催化剂颗粒较疏松,孔容较大,在聚合过程可容纳较多的增长链,生成的聚合物排列紧密,产物堆密度高(见表1)。另外,在反应过程可能存在主催化剂之间、主催化剂与载体之间的相互作用,存在 $\text{Mg}-\text{Cl}-\text{Ni}$ 和 $\text{Ti}-\text{Cl}-\text{Ni}$ 等形式的桥键,形成复合活性中心,催化聚合反应。由于镍化合物负载后,可能限制了 β -消除反应,相对分子质量不会由于向镍活性中心链转移而下降,加入镍化合物催化乙烯聚合相对分子质量提高(见表2)。这与前文^[10]报道在载体中加入烷基铝处理的 ZnCl_2 结果不同,实验结果表明,复合载体中锌化合物有调节相对分子质量作用,使相对分子质量下降。

参考文献:

- [1] HIROSE K, KEIM W. Olefin oligomerization with nickel PO chelate complex[J]. J Mol Catal, 1992, 73: 271.
- [2] BOGDANOVIC B. Selectivity control in nickel-catalyzed olefin oligomerization[J]. Adv Organometal Chem, 1979, 17: 105.
- [3] JOHNSON L K, KILLIAN C M, BROOKHART M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414.
- [4] New catalysts to polymerize olefins[J]. Chemical & Engineering News, 1998, 13: 11.
- [5] 日本化学会. 无机化合物合成手册[M]. 第二卷. 北京: 化学工业出版社, 1986: 488.
- [6] 王海华, 李乃新, 卢泽俭, 等. 新型高活性催化剂乙烯气相聚合的研究(I)[J]. 高等学校化学学报, 1994, 15(3): 453.
- [7] FRANCIS P S, COOKE R C, ELLIOFF J H. Fractionation of polyethylene[J]. J Polym Sci, 1958, 31: 453.
- [8] FLORY P J, VRIJ A. Melting points of linear-chain homologs. The normal paraffin hydrocarbons[J]. J Am Chem Soc, 1963, 85: 3548.
- [9] USAMI T, TAKAYAMA S. Identification of branches in low-density polyethylenes by fourier transform infrared spectroscopy[J]. Polym J, 1984, 16: 731.
- [10] 王志明, 萧维, 张启兴, 等. 新型高活性催化剂乙烯气相聚合的研究(VI)[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(2): 295.

Gas Phase Polymerization of Ethylene with Catalysts Containing Nickel and Titanium Compounds (I) Effect of NiCl_2 on the Characteristics of Catalysts

HU Jin-min^{*}, WANG Hai-hua, WU Jiang-li, ZHANG Qi-xing

Abstract: A new binary transition-metal catalyst system $\text{TiCl}_4 - \text{NiCl}_2/\text{MgCl}_2 - \text{SiO}_2/\text{AlR}_3$ was prepared by precipitating reactions and was used for the gas phase homopolymerization of ethylene. The kinetics curves of gas phase polymerization showed a decline mode. It was found that both the catalytic efficiency and polymerization reaction rate have an optimum values when Ni content is 12.5%. The structures and properties of polymerization products were characterized by FTIR and DSC. The branching degree of the polymerization products is between 3.6 to 7.2 branches/1 000 C and the density is in the range of 0.940 to 0.948 g/cm³.

Keywords: gas phase polymerization; NiCl_2 ; catalyst; active centre

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China