

格氏试剂法制备乙烯聚合高效催化剂的研究*

伍 青 王海华 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 用格氏试剂法制备了三种高效催化剂并进行乙烯聚合的研究. 在稀试剂浓度下 TiCl_4 与格氏试剂反应得到的催化剂, 进行乙烯聚合活性高, 但聚合产物堆比重小, 颗粒形态差. 而在高浓度下反应得到的催化剂, 进行乙烯聚合活性相对较低, 聚合产物堆比重较大, 颗粒形态好. 当格氏试剂先与 SiCl_4 反应产生一定粒度的 MgCl_2 , 然后负载 TiCl_4 而得到的催化剂进行乙烯聚合, 既具有高催化活性, 聚合产物也有高的堆比重和良好的颗粒形态. 用扫描电镜对聚合产物形态进行了观察.

关键词 格氏试剂, 钛系高效催化剂, 乙烯聚合, 颗粒形态

分类号 O 632.12

负载型高效催化剂的出现使聚烯烃工业生产发生巨大的变化^[1]. 高效催化剂所用载体种类很多^[2,3], 但最常用和最有效的是 MgCl_2 , 这是因为 MgCl_2 不但有物理分散作用使活性中心数目增加, 而且能与活性中心化学结合使活性中心电子云密度增大降低聚合反应的活化能, 乙烯聚合速率常数 k_p 值得到提高^[4]. 制备高效负载型催化剂的方法^[5~7]一般都有: 研磨法, 此法工艺简单, 缺点是催化剂颗粒形态难以控制、颗粒尺寸分布宽; 悬浮浸渍法, 此法能使负载的 TiCl_4 充分发挥作用; 化学反应法, 此法的最大优点是可以通过控制反应配比和条件, 得到具有高活性又具有良好颗粒形态的催化剂. 格氏试剂法即属于化学反应法. 本文通过不同的浓度, 温度条件及添加剂, 从格氏试剂出发制备出不同高效催化剂, 并比较它们催化乙烯聚合的活性和产物的形态.

1 实验部分

1.1 试 剂

分析纯庚烷, 卤代烷, 乙醚, 丁醚和四氢呋喃 (THF) 均经分子筛干燥; 聚合级乙烯经锰分子筛除氧和干燥; TiCl_4 和 SiCl_4 均为化学纯试剂.

1.2 催化剂制备

格氏试剂制备: 在 250 mL 玻璃瓶中加入 9.6 g Mg 粉, 1 小颗碘, 70 mL 醚和 50 mL 环己烷, 在回流温度下滴加 0.4 mol 卤代烷. 反应结束后, 吸出上层清液. 经用 HCl - NaOH 滴定分析, 格氏试剂溶液浓度为 1.6 mol/L.

* 国家自然科学基金资助项目

收稿日期: 1995-02-16 伍青, 男, 41 岁, 教授

催化剂制备方法：

(1) 催化剂 A 250 mL 玻璃瓶中加入 50 mL 庚烷, 1 mL 格氏试剂溶液, 0.5 mmol TiCl_4 和卤代烷 (对格氏试剂摩尔比为 1), 在一定温度下搅拌反应 2 h, 经静置沉降后, 吸去清液并用庚烷洗两次。

(2) 催化剂 B 250 mL 玻璃瓶中加入 50 mL 庚烷和 16 mL 格氏试剂溶液, 在 75℃ 搅拌下滴加 8.5 mmol TiCl_4 和 25 mmol $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$, 滴加完毕后继续搅拌 1 h, 然后过滤并用庚烷洗三次。

(3) 催化剂 C 250 mL 玻璃瓶中加入 50 mL 庚烷和 8 mL SiCl_4 , 在室温搅拌下滴加 30 mL 格氏试剂溶液, 滴加完毕后升温到 75℃ 反应 2 h, 过滤得到白色固体颗粒。把得到的载体分散在 30 mL 庚烷中, 加入 5 mL TiCl_4 回流 2 h, 然后过滤并用庚烷洗四次。

1.3 聚合

经真空烘烤的 250 mL 聚合瓶用 N_2 置换 3 次, 并用乙烯置换 2 次, 然后依顺序加入 100 mL 120# 汽油, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和催化剂。乙烯压力为 102 kPa, 聚合温度下反应 1.5 h。

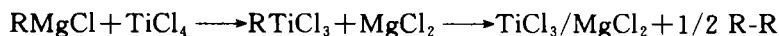
1.4 电镜观察

聚合产物颗粒形态用 Hitachi S-520 扫描电镜在 25 kV 下观察, 样品表面用金喷涂。

2 结果与讨论

2.1 催化剂制备条件的影响

格氏试剂 A 和催化剂 B 是由格氏试剂与 TiCl_4 直接反应得到的



TiCl_4 被还原为 TiCl_3 并与生成的 MgCl_2 一起析出, 形成负载于 MgCl_2 上的催化剂。

制备格氏试剂所用的醚、与 TiCl_4 反应时加入的卤代烷及反应温度对催化剂 A 进行乙烯聚合活性 (A_p) 的影响见表 1。在不同的醚中制备格氏试剂明显影响催化剂的活性。用乙醚和 THF 制备格氏试剂所得催化剂的活性比用丁醚制备格氏试剂所得催化剂的活性低得多。这是因为醚作为 Lewis 碱在催化剂制备中与具有空配位的钛中心络合作用, 这种作用太强会使其失去催化活性。乙醚和 THF 与活性中心的络合作用较强, 丁醚由于位阻效应较大, 与活性中心络合相对较弱。

催化剂制备时加入不同的氯代烷 (与格氏试剂的摩尔比为 1) 可使催化剂的活性明显提高。这是由于氯代烷与格氏试剂偶合反应生成 MgCl_2 , 催化剂中 MgCl_2 的比例增大, 使 TiCl_3 更分散于催化剂中。并且氯代烷存在还可阻止 Ti^{3+} 进一步被还原为催化活性较低或没有催化活性的低价 Ti。氯代烷对催化活性提高能力顺序为: 叔氯代烷 > 仲氯代烷 > 伯氯代烷。这顺序与氯代烷偶合反应的活泼性有关。

催化剂制备温度越低催化剂活性就越高。因为在低温下格氏试剂与 TiCl_4 反应更和缓, 减少 Ti 被过度还原的可能性。

2.2 试剂浓度的影响

用在丁醚中制备的格氏试剂, 在不同浓度下与 TiCl_4 及 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ 反应分别制得催化剂 A 和催化剂 B。它们的 Ti, Mg 含量和粒子大小 (d) 比较见表 2。两者的组成并没有明

显的差别,但粒子尺寸差别很大.在高试剂浓度下得到的催化剂 B 其粒子尺寸达 $30\ \mu\text{m}$, 比在低试剂浓度下得到的催化剂 A 的粒子尺寸 ($<1\ \mu\text{m}$) 大得多.

表 1 催化剂制备条件对乙烯聚合的影响

Tab.1 Effect of the preparation conditions for the catalyst on ethylene polymerization

催化剂制备条件			$A_p/$ $\text{kg}(\text{PE}) \cdot \text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$	堆比重 (kg/L)
醚	卤代烷	$T/(\text{C})$		
乙醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	25	24.1	0.13
THF	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	25	18.1	0.15
丁醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	25	75.3	0.15
丁醚	$i\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	25	82.6	0.14
丁醚	$t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Cl}$	25	87.2	0.16
丁醚	无	25	56.7	0.14
丁醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	0	100.6	0.17
丁醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	50	55.8	0.13
丁醚	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	70	45.2	0.13

聚合条件: $[\text{Ti}] = 2 \times 10^{-3}\ \text{mmol}/\text{L}$; $[\text{Al}(i\text{-Bu})_3]/[\text{Ti}] = 100$; $T = 60\text{C}$

表 2 不同试剂浓度下制备的催化剂比较

Tab.2 Comparison of the catalysts prepared in different concentrations of the reactants

催化剂	$[\text{n-BuMgCl}]$ $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$[\text{TiCl}_4]$ $/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	催化剂组成		$d/\mu\text{m}$
			$w(\text{Ti})/\%$	$w(\text{Mg})/\%$	
A	0.03	0.01	8.9	15.1	<1
B	0.4	纯 TiCl_4	9.2	14.7	30

表 3 列出了用这两个催化剂在不同温度下进行乙烯聚合的结果.对于催化剂 A, 乙烯聚合活性较高, 并随聚合温度变化而在 60C 达到最大值, 高于或低于此温度活性都有所下降.而对于催化剂 B, 乙烯聚合活性相对较低, 聚合温度由 45C 升高到 82C , 活性随之一直增大.由催化剂 B 得到的聚合产物其堆比重达到 $0.27 \sim 0.31\ \text{kg}/\text{L}$ 范围, 明显比由催化剂 A 得到的聚合产物堆比重高.

表 3 催化剂 A 和催化剂 B 进行乙烯聚合的比较

Tab.3 Ethylene polymerizations with catalyst A and catalyst B

催化剂	聚合温度 $T/(\text{C})$	$A_p/\text{kg}(\text{PE}) \cdot$ $\text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$	堆比重 kg/L^{-1}	催化剂	聚合温度 $T/(\text{C})$	$A_p/\text{kg}(\text{PE}) \cdot$ $\text{g}^{-1}(\text{Ti}) \cdot \text{h}^{-1}$	堆比重 kg/L
A	45	64.3	0.14	B	45	6.4	0.29
	60	75.3	0.15		60	9.0	0.31
	70	57.0	0.13		70	10.3	0.28
			82		14.3	0.27	

图 1 是由催化剂 A 和催化剂 B 在不同温度下进行乙烯聚合的速率 (R_p)—时间 (t) 关系. 用催化剂 A, 乙烯 R_p 随 t 呈快速衰减, 温度越高衰减越快, 聚合初速度很高. 而用催化剂 B, 乙烯 R_p 较平稳, 在 45℃ 时呈渐升型, 较高温度时聚合开始有一段渐升期, 然后变为平稳或缓慢下降. 这样的差别是由于催化剂颗粒大小和活性中心负载状况的不同. 催化剂 A 颗粒小、活性中心较充分暴露, 聚合中能充分发挥活性, 但容易被烷基铝过度还原而失去活性, 所以聚合活性衰减快. 而催化剂 B 颗粒大、部分活性中心被包埋, 聚合开始时受扩散效应影响^[8,9], 聚合速率逐渐增加, 因此有一段渐升期.

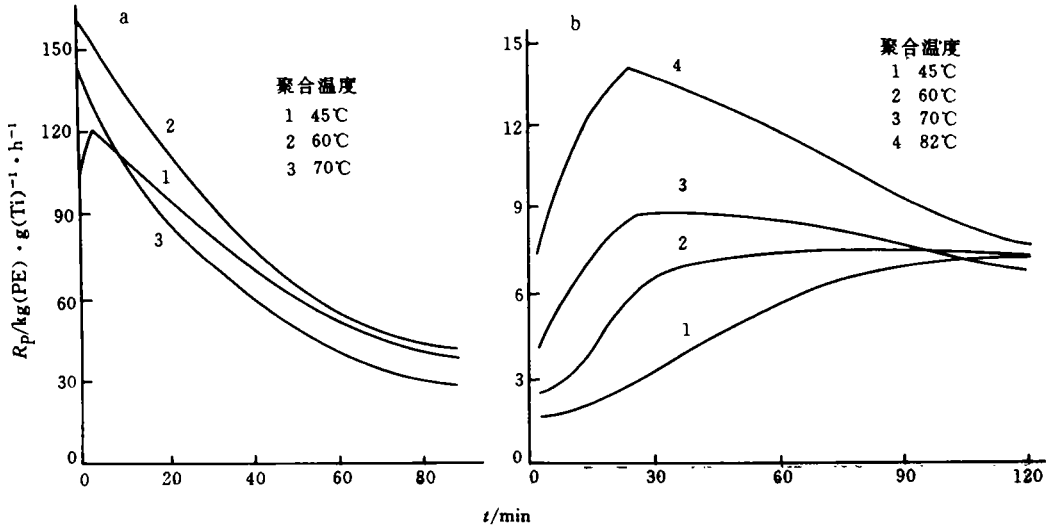


图 1 用催化剂 A (a) 和催化剂 B (b) 进行乙烯聚合的速率变化

Fig. 1 Rate-time profiles of ethylene polymerization with catalyst A (a) and B (b)

2.3 负载方式的影响

由格氏试剂在不同试剂浓度下与 $TiCl_4$ 直接反应得到的催化剂进行乙烯聚合, 存在聚合活性与颗粒形态的矛盾. 为了达到既有高活性、平稳的聚合行为, 又有较大聚合产物粒子和堆比重的目的, 改变催化活性中心的负载方式. 先由格氏试剂与 $SiCl_4$ 交换反应生成具有一定粒度的 $MgCl_2$, 然后将 $TiCl_4$ 负载其上, 得到催化剂 C, 其粒子尺寸为 20 μm , 载 Ti 量为 2.1 wt%. 表 4 结果表明催化剂 C 的活性高, 可达 90 $kg(PE) \cdot g^{-1}(Ti) \cdot h^{-1}$ 以上, 聚合产物的堆比重也达 0.33~0.35

kg/L 范围. 图 2 所显示的乙烯聚合速率随着时间的变化亦较为平稳. 说明催化剂 C 是一种性能较佳的催化剂.

2.4 催化剂及聚合产物形态

催化剂 A 粒子极细小且形状不规则, 在制备所得悬浮液中呈絮状, 极难沉降下来. 催化剂 B 有较大的粒子尺寸, 制备所

表 4 用催化剂 C 进行乙烯聚合的结果

Tab. 4 Ethylene polymerization with catalyst C

$T/(^{\circ}C)$	$A_p/kg(PE) \cdot g^{-1}(Ti) \cdot h^{-1}$	堆比重/ $kg \cdot L^{-1}$
45	51.3	0.33
60	77.6	0.34
70	89.0	0.33
80	91.2	0.35

得产物容易沉析过滤, 从显微镜可观察到其颗粒形态较好. 催化剂 C 也有较好的形态. 从图 3 可见由催化剂 A 制备的聚乙烯产物颗粒形状不规则, 颗粒里次级粒子细小, 堆积松散 (图 3A). 这样的形态与催化剂活性高, 聚合产物堆比重小的结果是一致的. 由催化剂 B 制备的聚乙烯产物颗粒形状较为规整, 颗粒中次级粒子粗, 互相紧密堆积 (图 3B), 说明催化剂中 $TiCl_3$ 堆积在一起, 不能充分分散. 催化剂 C 制备的聚乙烯颗粒中次级粒子间也是紧密堆积, 因此有高的堆比重. 但次级粒子尺寸较小, 表明催化剂颗粒中活性中心分散且分布均匀, 结果呈现高活性.

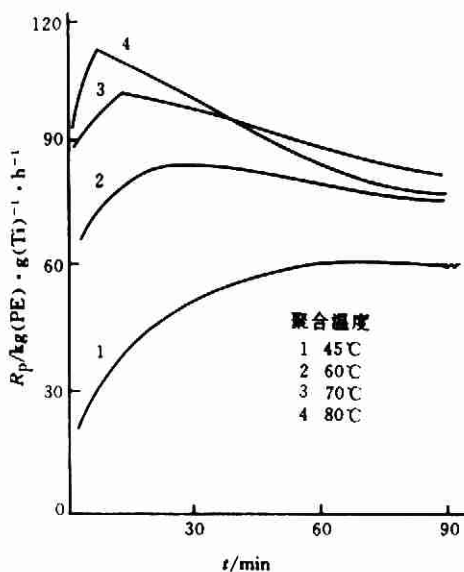


图 2 用催化剂 C 进行乙烯聚合的速率变化

Fig. 2 Rate-time profiles of ethylene polymerization with catalyst C

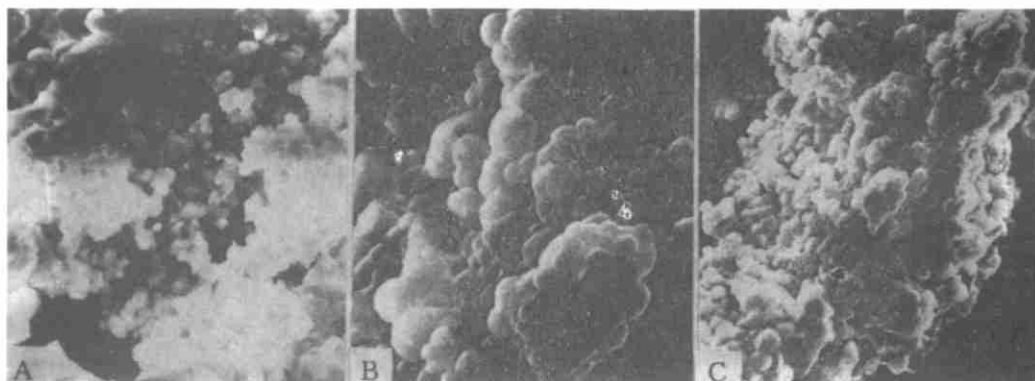


图 3 聚合产物 SEM 照片 ($\times 1000$)

Fig. 3 SEM micrographs of the polymer particles

参 考 文 献

- 1 林尚安, 于同隐, 杨士林, 等. 配位聚合. 上海: 上海科技出版社, 1988. 12
- 2 Jr Boor J. Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations. New York: Academic Press, 1979. 160
- 3 Karol F J, Jacobson F I. Catalytic Polymerization of Olefins. Tokyo: Kodansha, 1986. 71
- 4 Galli P, Barbe P C, Noristi L. High yield catalysts in olefin polymerization. *Angew Makromol*

- Chem, 1984, 120: 73
- 5 Dusseault J J A, Hsu C. $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta catalysis for olefin polymerization. *J Macromol Sci, Rev Macromol Chem*, 1993, C33: 103
 - 6 Zakharov V A, Makhtarulin S I, Perkovets D V, et al. *Catalytic Polymerization of Olefins*. Tokyo: Kodansha, 1986. 71
 - 7 杨君豪. 国外聚烯烃催化剂的进展. *合成树脂及塑料*, 1991, 8: 69
 - 8 Floyd S, Heiskanen T, Taylor T W, et al. Polymerization of olefins through heterogeneous catalysis. *J Appl Polym Sci*, 1987, 33: 1021
 - 9 Wu Q, Wang H, Lin S. Homo- and copolymerization of ethylene with prepolymerized Ti-Mg supported catalyst. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1992, 13: 357

Studies on the Highly Active Catalysts Synthesized Using Grignard Reagent for Ethylene Polymerization

Wu Qing Wang Haihua Lin Shangan*

Abstract Ethylene polymerization with highly active catalysts prepared using Grignard reagent has been systematically studied. With the catalyst from the reaction of $TiCl_4$ with Grignard compound in dilute solution, ethylene polymerization exhibited high activities and decay kinetics, and very fine PE particles with irregular shape were produced, whereas with the catalyst prepared in concentrated solution, relatively low activities and steady kinetics were observed and larger PE particles were obtained. When the Grignard reagent reacted first with $SiCl_4$ to produce the $MgCl_2$ granules and then $TiCl_4$ was supported, the catalyst gave the highest activity and PE particles with better morphology were obtained.

Keywords Grignard reagent, titanium catalyst, ethylene polymerization, particle morphology

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275