

微通道反应器中茂金属催化的乙丙共聚合研究

吴世虎¹, 李倩^{2*}, 李磊³, 袁炜³, 罗志², 李化毅², 鄢国平^{1*}

(1. 武汉工程大学, 武汉 430205; 2. 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京 100190;
3. 国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤炭化学工业技术研究院, 银川 750411)

摘要:设计搭建了一套用于烯烃配位聚合的微通道反应系统, 以 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-Ph-ThCp})_2\text{ZrCl}_2$ 茂金属为主催化剂, 甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂, 二甲苯为溶液, 在 1/8 英寸不锈钢管的微通道中, 研究了连续流动微通道中聚合温度、停留时间、微通道管长及投料比等对茂金属催化活性、乙烯/丙烯共聚物分子量及其分布、微观结构等结构性能的影响。结果表明, 乙烯、丙烯成功在微通道反应器中实现连续共聚。

关键词:微通道反应器; 茂金属催化剂; 乙丙共聚

微通道反应器是由狭窄的通道(几十微米到几千微米之间)组成的小型化连续流动管式反应系统, 与常规反应器相比, 其混合、传热、传质效率极高, 可提高反应的选择性和可持续性^[1~3]。将微通道反应器技术应用于连续聚合反应以合成具有特殊设计分子结构的聚合物越来越受到关注^[4, 5]。具有较小横向尺寸的微通道反应器有极大的表面积与体积之比, 因此具有很高的传热和传质速率, 适用于以高体积生产率进行的强放热化学反应^[6~8]。此外, 连续流动反应器技术的特征是从实验室合成到工业生产的反应规模扩大可以通过最小程度地重新优化工艺来实现^[9, 10]。

将微反应器用于烯烃配位聚合可以实现快速混合、撤热, 更安全有效。另外微通道反应器使用高耐压的管路有很高的安全性, 严格的气密性可以很好地避免氧气的影响^[11]。因此, 在微通道反应器中进行烯烃配位聚合的优点是显而易见的。目前, 将微反应器用于烯烃配位聚合的报道还较少, Dow 化学^[12, 13]首次报道了烯烃配位聚合用微反应系统, 他们用 CGC 催化剂在微反应器中进行了乙烯/辛烯的均相共聚, 结果显示微反应器测试催化剂活性效率更高, 所制备聚烯烃分子量更高。

乙丙橡胶结构可控, 耐老化性能优异, 被广泛使用, 可由 Ziegler-Natta、茂金属、非茂金属催化剂等催化制备, 其中, 80% 的乙丙橡胶是由溶液法生产的^[14]。本文设计搭建了一套用于烯烃聚合的微通道反应系统, 使用茂金属催化乙烯/丙烯溶液法共聚, 探究乙烯/丙烯在连续流动微通道内的聚合行为。

1 实验部分

1.1 化学药品

二甲苯(AR), 购于天津市康科德科技有限公司, 经氧化铝/分子筛混合柱干燥处理除水除氧后使用。 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2,5\text{-Me}_2\text{-4-Ph-ThCp})_2\text{ZrCl}_2$ 茂金属催化剂参考文献^[15]制备, 作为乙烯/丙烯共聚的主催化剂。甲基铝氧烷(1.5 mol/L 甲苯溶液), 购于 Innochem 作为助催化剂。无水乙醇从康科德科技有限公司购买, 无需进一步纯化直接使用。

1.2 实验装置

设计并构建了用于乙烯/丙烯共聚的连续流动微通道反应系统, 反应器系统的示意图如图 1 所示。该反应器微通道是由 1/8 英寸(外径 3.175 mm, 内径 2.175 mm)的不锈钢管构成。除预热段外, 微通道

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.06.016

收稿: 2020-12-21; 修回: 2021-02-26; 庆祝胡友良研究员 80 华诞专辑;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(5177030603), 宁夏煤基合成树脂高值化产业技术协同创新中心(2017DC57);

作者简介: 吴世虎(1995-)男, 硕士研究生, 从事烯烃聚合微反应工艺研发;

* 通讯联系人: 李倩, E-mail: liqian2010@iccas.ac.cn; 鄢国平, guopyan2006@163.com.

的长度约为 1200cm。将微通道反应段卷成的螺旋形线圈，浸入油浴中以保持恒定的反应温度。不锈钢管对溶剂和催化剂成分呈惰性，并且在较宽温度范围和压力范围内都能很好地工作。它具有合适的刚度和柔韧性，因此可以轻松盘绕。使用柱塞泵将反应物泵入微通道反应器。

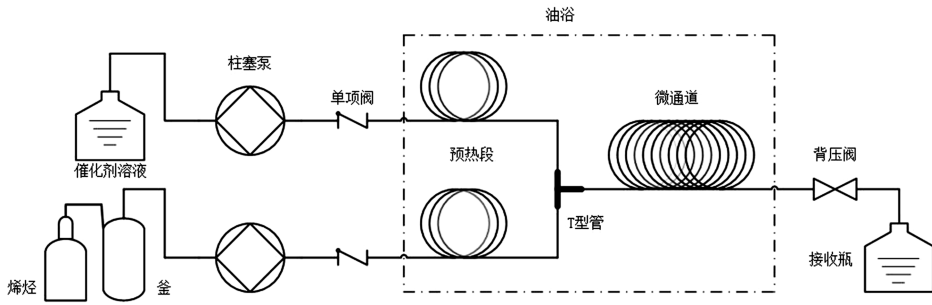


图 1 用于乙丙共聚的微通道反应器示意图

Figure 1 Schematic diagram of a microtubular reactor for ethylene-propylene copolymerization

1.3 微通道反应器中聚合

首先将茂金属催化剂与 MAO 助催化剂按 Al/Zr 比为 2000/1 配置成 0.3 μ mol/mL 的二甲苯溶液；烯烃单体乙烯/丙烯气体按一定比例共混，改变气体压力溶解于二甲苯中，并在该压力下形成气液平衡态。准备好的催化剂溶液和烯烃单体溶液分别经柱塞泵、单向阀进入预热管后经 T 型微混合器进入到反应管道内进行配位聚合，聚合完成后由背压控制阀设置系统压力并完成放料，预热段及微通道均置于油浴控温系统并保持在恒定温度，温度误差小于 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。通过设置柱塞泵在 0.5~2.5 mL/min 之间变化的流速泵送液体，可以实现停留时间(即聚合时间)在 16~27.8min 间调控。从第二停留时间开始收集反应管道中产生的聚合物样品，并用乙醇沉淀，洗涤，真空干燥，最终得到在微反应器中制备的乙丙共聚物。

1.4 测试与表征

聚合分子量及其分布使用美国安捷伦公司的 PL-GPC-220 高温凝胶渗透色谱仪进行测试，在 150 $^{\circ}\text{C}$ 、1.0 mL/min 的流速下于 1,2,4-三氯苯中测定聚合物样品的分子量和分子量分布(PDI)。以窄分子量分布的聚苯乙烯作为校准标准。

聚合物样品的 ^{13}C NMR 是用 Bruker 公司的 DMX-300 液体核磁共振波谱仪在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下测定的。使用氘代邻二氯苯- d_4 作为溶剂，TMS 为基准，聚合物溶液的浓度为 10% (wt)。

差示扫描量热法(DSC)实验是在美国 TA 公司 DSC Q200 量热仪上进行的。将聚合物样品(3~5mg)装入铝制坩埚中。在氮气保护下，将样品以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ 保持 3min 以消除热历史。然后将样品以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却至 -100 $^{\circ}\text{C}$ ，并记录非等温结晶 DSC 曲线。最后将样品以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率再次加热到 150 $^{\circ}\text{C}$ ，以记录融熔曲线。

2 结果与讨论

2.1 流动聚合测试

使用茂金属催化剂在微通道反应器中进行乙烯/丙烯共聚实验需要特别关注两个方面的问题：(1)催化剂和聚合产物在微通道中不会发生堵塞行为；(2)有足够长的反应时间或停留时间以产生聚合物。MAO 对氧气和其它杂质有很高的敏感性，极易产生凝胶堵塞柱塞泵和微通道，而三异丁基铝的敏感性较低，不易产生凝胶，我们在烯烃聚合反应开始前，先用含有一定量的三异丁基铝的二甲苯溶液对微反应体系进行除水除氧处理，可以有效降低凝胶的产生使微通道反应系统可以连续运行。停留时间(即反应时间)可以根据浸入恒温油浴中微通道的体积和反应物的总体积流量计算出，通过改变反应物的体积流

速来改变停留时间。在高温流动聚合过程中,聚合产物会溶解在二甲苯中流出反应管道,不会出现堵塞现象,在原料充足的情况下可以连续运行。

2.2 温度的影响

不同聚合温度所制备共聚物的分子量及其分布测试结果如表 1 所示。可以看出,随着聚合温度的升高,共聚物的分子量逐渐降低,分子量分布变宽,聚合活性变化不大,该规律与釜式反应相一致。反应温度的提高增加了反应速率,但链转移速率的增加明显大于链增长速率的增加,使得聚合物的分子量降低,分布变宽。

表 1 聚合温度对乙烯/丙烯共聚合的影响

Table 1 Effect of temperature on ethylene/propylene copolymerization

样品	T ($^{\circ}\text{C}$)	M_n (10^4 g/mol)	M_w (10^4 g/mol)	PDI	Activity ($10^6 \text{ g}_{\text{polym}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
EPR-1	40	2.63	7.93	3.42	1.22
EPR-2	50	1.63	6.24	4.45	1.50
EPR-3	60	1.39	5.26	3.77	1.15
EPR-4	70	1.35	6.02	5.33	1.62

2.3 停留时间的影响

通过改变柱塞泵泵送催化剂溶液和/或烯烃单体二甲苯溶液的流速来改变停留时间,表 2 所示为不同停留时间下聚合产物的分子量和分子量分布数据。可以看到,聚合活性受停留时间影响较小,而聚合物的分子量随着停留时间的减少逐渐增加,当停留时间从 27.8 降低到 16.0min 时,聚合物的数均分子量从 $1.25 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 增加到 $2.00 \times 10^4 \text{ g/mol}$,并且其相对分子量分布也明显变窄。减少停留时间可以降低链转移发生,因此聚合物分子量增大,分子量分布变窄。

表 2 停留时间对乙烯/丙烯共聚合的影响

Table 2 Effect of residence time on ethylene/propylene copolymerization

样品	停留时间 (min)	M_n (10^4 g/mol)	M_w (10^4 g/mol)	PDI	Activity ($10^6 \text{ g}_{\text{polym}} \cdot \text{mol}_{\text{Zr}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)
EPR-5	27.8	1.25	5.20	4.88	1.16
EPR-6	22.2	1.63	6.24	4.45	1.50
EPR-7	18.6	1.86	6.66	3.57	0.70
EPR-8	16.0	2.00	6.92	3.45	1.08

2.4 单体溶解压力对聚合的影响

乙烯、丙烯气体在进入微通道反应器之前先在釜中溶解于二甲苯形成气液平衡,然后通过柱塞泵送入微通道中共聚。单体溶解压力不同表示乙丙单体在二甲苯的浓度不同,溶解压力越大则二甲苯中烯烃单体浓度越大,在不同单体溶解压力下共聚物的 GPC 测试结果如表 3 所示。随着单体浓度的增加,聚合产物的分子量逐渐增大,分子量分布变窄。这是因为乙烯/丙烯在微通道内共聚合时,二甲苯中单体浓度沿管长逐渐降低,单体溶解压力越高,表示在二甲苯中溶解的乙烯/丙烯气体越多,单体浓度沿管长降低的速率变慢,使得聚合物分子量增加,分布变窄。

2.5 投料比对乙烯/丙烯共聚合的影响

表 4 列出了不同乙丙投料比下共聚产物的分子量和分子量分布数据。从表中可以看出,随着乙烯/丙烯投料比增大,共聚产物的分子量逐渐提升,分子量分布逐渐变宽。在乙丙共聚反应中,乙烯单体的竞

表 3 单体溶解压力对乙烯/丙烯共聚合的影响

Table 3 Effect of Monomer dissolution pressure on ethylene/propylene copolymerization

样品	单体溶解压力 (MPa)	M_n (10^4 g/mol)	M_w (10^4 g/mol)	PDI	Activity (10^6 g _{polym} ·mol _{Zr} ⁻¹ ·h ⁻¹)
EPR-6	0.2	1.63	6.24	4.45	1.50
EPR-9	0.3	2.26	6.73	3.45	1.51
EPR-10	0.4	2.63	7.31	3.19	1.58

表 4 乙烯/丙烯投料比对共聚物分子量和热性能的影响

Table 4 Effect of ethylene/propylene feed ratios on the molecular weight and thermal property of copolymers

样品	E/P	M_n (10^4 g/mol)	M_w (10^4 g/mol)	PDI	Activity (10^6 g _{polym} ·mol _{Zr} ⁻¹ ·h ⁻¹)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
EPR-11	3 : 7	1.79	5.16	3.28	1.65	-49.5	121.0	2.00
EPR-12	4 : 6	1.68	5.16	3.53	1.41	-47.9	117.2	1.17
EPR-6	5 : 5	1.63	6.24	4.45	1.50	-52.1	115.1	0.57
EPR-13	6 : 4	1.73	7.53	5.13	1.08	-54.5	107.0	0.48
EPR-14	7 : 3	2.42	11.89	4.91	1.06	-54.3	113.6	0.70

聚率大于丙烯单体,当乙丙投料比较大时,乙烯插入量大,溶液中单体浓度沿微通道下降得较快,导致分子量分布变宽。

乙烯/丙烯进料比对共聚物的热性能影响也列于表 4。随着乙丙进料比例不断增加,聚合物的玻璃化转变温度不断减低,结晶度略微减小,熔融峰几乎消失。所有聚合物的结晶度都很低,说明乙丙共聚的效果很好。进一步通过¹³C NMR 图谱研究了不同乙丙投料比下聚合产物的微观结构,如图 2 所示。根据 Carman 和 Wilkes^[16]的方法用¹³C NMR 对乙丙共聚物微观结构进行定量分析,其结果列于表 5 中。可以发现,共聚物中乙烯的百分含量与反应投料中乙烯百分含量接近,并且随着乙丙投料比增加,共聚物中乙烯、丙烯长链段减少。

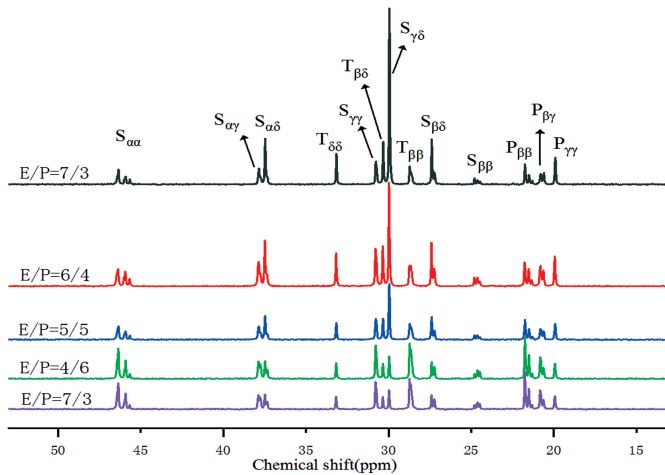


图 2 不同乙丙投料比的聚合物核磁共振碳谱

Figure 2 ¹³C NMR spectra of copolymers with different ethylene/propylene feed ratios

表 5 乙烯/丙烯共聚合物¹³C NMR 分析
Table 5 ¹³C NMR analysis of ethylene/propylene copolymer

样品组成	E	P	EE	PE	PP	EEE	EEP	EPE	PEP	PPE	PPP
E/P=3/7	36.0	64.0	16.9	37.8	45.0	24.8	15.8	6.7	11.0	25.8	31.5
E/P=4/6	36.5	63.5	16.9	39.7	43.6	23.9	17.4	7.0	11.1	25.2	31.3
E/P=5/5	52.7	47.3	33.2	38.9	27.8	17.7	21.4	10.0	8.8	17.1	20.2
E/P=6/4	55.6	44.4	34.8	41.3	23.7	15.7	23.3	11.8	9.0	14.6	17.9
E/P=7/3	66.2	33.8	49.3	33.8	16.9	12.8	22.6	10.7	5.6	10.4	12.7

3 结论

实验室搭建了烯烃聚合微反应系统,研究了乙烯、丙烯在微通道反应器中溶液法共聚行为。随着聚合温度的升高,共聚物的分子量逐渐降低,分子量分布变宽;通过增加单体压力,减少停留时间等方法增加单体在微通道中的含量,可很好地改善聚合物的分子量分布。实验结果表明,通过优化反应器和反应条件,微通道反应器适用于乙烯/丙烯共聚。

参考文献:

- [1] Janasek D, Franzke J, Manz A. *Nature*, 2006, 442(7101): 374~380.
- [2] Nagaki A, Nakahara Y, Furusawa M, Sawaki T, Yamamoto T, Toukairin H, Tadokoro S, Shimazaki T, Ito T, Otake M. *Org Process Res Dev*, 2016, 20(7): 1377~1382.
- [3] Liu Z, Cheng Y, Jin Y. *Chem Eng J*, 2009, 150 (2/3): 536~543.
- [4] Iwasaki T, Yoshida J I. *Macromolecules*, 2005, 38(4):1159~1163.
- [5] Rubens M, Latsrisaeng P, Junkers T. *Polym Chem*, 2017, 8: 6496~6505.
- [6] Okafor O C, Tadepalli S, Tampy G, Lawal A. *Int J Chem React Eng*, 2010, 8(1): 1~25.
- [7] Tadepalli S, Qian D, Lawal A. *Catal Today*, 2007, 125(1/2): 64~73.
- [8] Wang K, Lu Y, Shao H, Luo G. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(23): 9754~9758.
- [9] 袁炜, 刘卫卫, 李倩, 李化毅, 胡友良. *高分子通报*, 2019(1): 94~101.
- [10] Jähnisch K, Hessel V, Löwe H, Baerns M. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(4): 406~446.
- [11] Rathi N, Gaikar V G. *Chem Eng Technol*, 2017, 40(3): 506~513.
- [12] Nielsen C A, Chrisman R W, Lapointe R E, Miller T E. *Anal Chem*, 2002, 74(13): 3112~3117.
- [13] Beigzadeh D, Nielsen C A. *Chem Eng Technol*, 2007, 30(8): 1088~1093.
- [14] 徐宏彬, 马达锋, 梅利, 肖智贤, 杨柳, 姚臻, 笄文忠, 曹堃. *化工学报*, 2018, 69(11): 126~136.
- [15] Izmer V V, Lebedev A Y, Nikulin M V, Ryabov A N, Asachenko A F, Lygin A V, Sorokin D A, Voskoboinikov A Z. *Organometallics*, 2006, 25: 1217~1229.
- [16] Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. *Macromolecules*, 1977, 10(3): 536~544.

Study on Copolymerization of Ethylene-Propylene Catalyzed by Metallocene in a Microchannel Reactor

WU Shi-hu¹, LI Qian^{2*}, LI Lei³, YUAN Wei³, LUO Zhi², LI Hua-yi², YAN Guo-ping^{1*}

(1. *Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China*; 2. *Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 3. *Institute of Coal Chemical and Industry Technology, Ningxia Coal Co. Ltd., China Energy, Yinchuan 750411, China*)

Abstract: A microchannel reaction system for olefin coordination polymerization was designed and built, using *rac*-Me₂Si(2,5-Me₂-4-Ph-ThCp)₂ZrCl₂ metallocene as the catalyst, methylaluminoxane (MAO) as the cocatalyst, and xylene as the solution, the copolymerizations of ethylene and propylene were performed within a microchannel of 1/8 inch stainless steel tube. The influence of polymerization temperature, residence time, microchannel tube length and feed ratio on its catalytic activity of metallocene, molecular weight and its distribution of ethylene/propylene copolymerization, microstructure and thermal properties are studied. The results show that copolymers of ethylene and propylene are successfully continuous synthesized in the microchannel reactor.

Key words: Microchannel reactor; Metallocene catalyst; Ethylene-propylene copolymer