

我国茂金属催化剂及其聚烯烃研究开发进程

陈 伟 郭子方 王如恩 景振华

(石油化工科学研究院, 北京, 100083)

提要 本文在简述茂金属催化剂特性和预测国内外茂金属聚烯烃生产能力、需求的基础上, 报道了我国近年来茂金属催化剂及其聚烯烃的开发进程, 包括茂金属催化剂的开发, 茂金属催化烯烃聚合的研究以及茂金属基聚烯烃树脂的结构表征及产品开发。

关键词 茂金属, 聚烯烃, 开发进程, 生产装置

烯烃聚合用茂金属催化剂通常指由茂金属化合物作为主催化剂和一类路易斯酸化合物作为助催化剂组成的催化体系, 其催化聚合机理现已基本认同为茂金属与助催化剂相互作用形成阳离子型催化活性中心。

茂金属化合物一般指由过渡金属元素(如 IVB 族元素钛、锆、铪)或稀土金属元素和至少一个环戊二烯或环戊二烯衍生物作为配体组成的一类有机金属配合物。而助催化剂主要为烷基铝氧烷或有机硼化合物。

目前国际上已将茂金属催化剂的定义纳入单活性中心催化剂的范畴。单活性中心催化剂除茂金属催化剂外, 还包括非环戊二烯型含有氮、磷、氧等元素的配体与过渡金属或后过渡金属(如: 钛、锆、铪、铁、钴等)组成的配合物。

1 客观认识茂金属催化剂的特性

茂金属催化剂与一般传统 Ziegler-Natta 催化剂比较具有如下特点。(1) 茂金属催化剂具有很高的催化活性, 文献报道的实例最高可达 $\sim 10^{10}$ g 聚乙烯/mol · h。但是, 对于茂金属催化剂的活性应该有一个客观的认识, 高达 10^{10} 活性一般是指均相茂金属催化剂, 而且助催化剂用量也相当大(如: $\text{Al/Zr} > 2000$)。这在实际工业生产中意义不大。工业上现有工艺除高压法或溶液法聚乙烯外, 一般要求将均相茂金属催化剂进行负载化, 而且必须是以较低的助催化剂用量才行(如: $\text{Al/Zr} < 500$), 因为工业上考察催化剂活性往往是以每克负载催化剂生产多少克聚合物而定。对聚合物中催化剂残留灰份要求要很低, 否则需增加脱灰工艺。高 Al/Zr 比虽有利于活性发挥, 但也增加灰份, 因此必须调节负载催化剂配方, 寻找既充分发挥茂金属中心催化活性又能保持较低灰份的优化平衡点。另一方面, 现工业上的淤浆聚乙烯工艺特别是气相聚乙烯工艺对具有太高活性特别是初始高活性的催化剂不太容易控制, 除非改进工艺, 如与冷凝态技术相结合, 那么一般而言茂金属催化剂的高活性特性在实际应用中不具备明显优势;(2) 茂金属催化剂属于单一活性中心催化剂, 具有很好的均一性, 主要表现在茂金属催化聚合物的分子量分布相对较窄, 共聚单体在聚合物主链中分布均匀。均匀性无疑使人们可以开发出性能更加优异的聚烯烃产品, 但是, 较窄的分子量分布也给聚烯烃树脂的加工性带来新的问题。目前世界上各大公司除了加工设备和工艺上不断改进以满足茂金属聚合物的加工特性外, 同时也投入大量人力、物力开发所谓分子量呈双峰分布的聚烯烃(主要指聚乙烯)。其主要途径是选择两种结构和催化性能差别较大的茂金属混合使用; 或选择一种茂金属与一种 Ziegler-Natta 催化剂混合使用, 以期合成出一类分子量呈双峰分布的聚烯烃材料。值得注意的是, 这种双峰分布不是简单地将分子量分布变宽, 对聚乙烯而言则是追求两个单一窄分布的聚合物的有机组合, 其中高分子量部分具有较高的支化度, 在材料应用中贡献较好的韧性, 而低分子量部分具有较低的支化度, 形成结晶区, 在材料应用中贡献一定的刚性; 由此两种不同微观结构组合起来的材料, 将兼具优良的产品性能和加工性能。(3) 茂金属催化剂具有优异的催化共聚合能力, 几乎能使大多数共聚单体与乙烯共聚, 可以获得许多新型聚烯烃材料, 除常见的 α -烯烃单体外, 一些空间位阻较大的单体和一些双环或多环烯烃单体也有实例报道, 如苯乙烯和降冰片烯。特别是前面提到的非茂型单活性中心催化剂, 还能催化一些极性单体, 如丙烯酸甲酯与乙烯共聚等。

2 茂金属聚烯烃生产能力及需求预测

估计至 1998 年底,全世界茂金属聚烯烃的生产能力已达到 320 万 t(见表 1)。另据预测,2005 年,全球茂金属聚烯烃生产能力将达到 2000 万 t,其中 *m*PE 占 45%,*m*PP 占 35%。

表 1 1998 年世界茂金属聚烯烃生产能力

聚合物	制造商	地点	制造方法	生产能力, 万 t/a	运转时间, 年
<i>m</i> PE	Exxon Chemical	Baton Rouge	高压法	1.5	1991
<i>m</i> PE	Exxon-DSM	Green	溶液法	12.0	1996
<i>m</i> PE	Exxon Chemical	Mont Belvieu	气相法	45	1995
<i>m</i> LLDPE	Exxon Chemical	Nore-Dame-de-Gravenchon	气相法	25	1997
<i>m</i> PE	Exxon Chemical	Paxon 公司	淤浆法	11.4	1998
<i>m</i> PE	Dow Chemical	Freeport	溶液法	11.4	1991
<i>m</i> PE	Dow Chemical	Plaquemine	溶液法	18	
<i>m</i> PE	Dow Chemical	Tarragona	溶液法	6.8~9.1	1996
<i>m</i> LLDPE	Dow Chemical	Plaquemine	溶液法	20	1997
<i>m</i> LLDPE	Dow Chemical	Schkopan	溶液法	21	1998
<i>m</i> LLDPE	三井石化-宇部兴产	千叶	气相法	5	1995
<i>m</i> LLDPE	三井石化	千叶	气相法	20	1998
<i>m</i> LLDPE	三菱化学	水岛	高压法	4.5	1998
<i>m</i> HDPE	旭化成	水岛	淤浆法	4	1998
<i>m</i> PE	东曹	四日市	高压法	3	1998
<i>m</i> PE	日本聚烯烃		气相法	5	1998
<i>m</i> HDPE	三菱化学	鹿岛	气相法	11	1998
<i>m</i> LLDPE	Phillips	休斯敦	淤浆法	1.3*	1997
<i>m</i> LLDPE	BASF	Lubwigshafen	淤浆法	25	1996
<i>m</i> LLDPE	UCC	Seadrift	气相法	5	1995
<i>m</i> PE	Borealis		淤浆法	3	1997
<i>m</i> LLDPE	Mobil	Beaumont	气相法	22	
<i>mi</i> PP	BASF		气相法	1.3	
<i>mi</i> PP	Hoechst		环管本体法	10	
<i>mi</i> PP	Exxon		气相法	10	
<i>ms</i> PP	Finar-三井石化	La-Porte	环管本体法	2	1993
<i>ms</i> PS	出光石化	千叶	本体法	0.5	1997
<i>m</i> EPDM	Du Pont Dow 弹性体	Plaquemine	溶液法	9	1997
<i>m</i> EPDM	三井石化	千叶	溶液法	3	1997
<i>m</i> COC	三井石化	千叶		0.3	

* 产量。

1997 年,全世界茂金属聚烯烃总需求量为 54.7 万 t,其中 mPE 为 53.5 万 t, mPP 为 1.1 万 t, $mEPDM$ 为 1000t。另预计到 2005 年,世界茂金属树脂总需求量将达到 830 万 t,其中 mPE 将达 590 万 t, mPP 将达 150 万 t,对其它产品如 $mEPDM$ 、 SPS 、 COC 、 ESI 、聚酮等的需求量也有较大的增加。

3 茂金属催化剂及茂金属聚烯烃国内开发现状

我国茂金属催化剂及其聚烯烃的研究与开发工作始于 80 年代末,中科院化学所承担了国家“八五”科技攻关项目,率先进行了茂金属催化剂的研究,1993 年,原中石化总公司科技发展部又组织企业研究院介入这一领域,由石油化工科学研究院承担了茂金属聚乙烯(mPE)和茂金属间规聚丙烯(sPP),由北京化工研究院承担了 mPE 和茂金属等规聚丙烯(iPP),上海石油化工科学研究院(与中山大学合作)承担了茂金属间规聚苯乙烯(sPS)的开发任务。

1996 年,国家科委又将茂金属聚烯烃的开发列入了“九·五”攻关项目,分别由北京化工研究院和南开大学合作开发 mPE ,中科院化学所和南开大学合作开发 mPE 和 sPS ,由上海石油化工科学研究院开发 sPS ,由长春应用化学所开发 mPE 。

1997 年,国家基金委与原中石化总公司联合资助,将茂金属催化剂的研究又列为重点基金项目分别与中科院化学所、浙江大学、南开大学、吉林大学和华东理工大学等五家单位签定了科技开发合同。

3.1 茂金属聚乙烯(mPE)的开发

石油化工科学研究院致力于茂金属催化剂及其聚烯烃的研究,已开发出一种茂金属“加合物”技术,并将其有效的应用于催化乙烯聚合。由这些“加合物”的表征结果可推知它由三部分组成,即“茂金属-无机盐-给电子体”的复合物。

与目前通常报道的茂金属催化剂相比,石科院的“加合物”技术有着一些独到之处。首先,虽然采用了通用的制备工艺,但其仍有高于 80% 的转化率(相当于金属转化率)。此外茂金属还表现出较好的稳定性,特别是在含蒽基茂金属的制备中。这种稳定性给茂金属的合成、运输和储存带来了很大的方便。最后,值得强调的是茂金属加合物的负载化,也可以通过在多相溶液中化学吸附等传统的方法得到实现。由此得到的负载型催化剂在催化烯烃聚合制备茂金属聚乙烯等过程中都表现出引人注目的催化效率来。

目前,茂金属“加合物”公斤级模试制备装置已建成并打通流程,一次投料开车成功并产生出合格的催化剂。催化剂各种指标及收率均令人满意,为扩大生产提供了设计依据,其中几批茂金属催化剂已分别用于聚乙烯中试评价试验。

石科院茂金属专题组的科研人员与中国石化集团公司系统各合作单位团结协作,完成了茂金属催化剂的负载化工艺研究和配方优化工作;完成了气相流化床聚乙烯和淤浆法聚乙烯模试聚合工艺研究。并于 96 年底进行了齐鲁气相流化床聚乙烯(200t/y)中试第一阶段试验。流化床采用铬系催化剂的床层,终止铬系催化剂后,直接向 APE-1G 催化剂切换。中试结果^[1]表明:APE-1G 茂金属催化剂在中试装置上聚合活性高达 1×10^8 gPE/mol Zr,高于目前采用的铬或钛系催化剂;APE-1G 催化剂共聚性能良好,控制丁烯与乙烯摩尔比可作为调节产品密度的手段,该比值还影响产品的熔体指数;聚合产物重均分子量及分子量分布与国外同类产品相近;该催化剂在中试装置上能够稳定进行,其工艺运行参数与铬系催化剂相当,具有工业放大前景。

97 年底又进行了 APE-1S 负载催化剂辽化淤浆法间歇式反应釜(300t/y, $3 \times 2m^3$)聚乙烯中试评价试验并获得了成功,获得数吨茂金属聚乙烯试验料。中试结果^[2]表明,该负载型催化剂用于淤浆聚合,乙烯吸收平稳,活性适中,催化剂寿命长;聚乙烯粉末形态为类球形,堆密度高(达 $0.45g/cm^3$),适于淤浆状态物料转移及粉末状态的气流输送;低聚物(聚乙烯蜡)含量少,有利于淤浆法溶剂回收和连续法工业生产,使得产品干燥时间减少了 25%;聚合物密度在 $0.930g/cm^3 \sim 0.950g/cm^3$ 之间可调,MI 值可在 $0.6 \sim 4.9$ 之间可调(小试 MI 可在 $0.5 \sim 27$ 之间可调)。

APE-1S 与 APE-1G 茂金属催化剂催化乙烯气相法和淤浆法聚合中试评价结果对比如表 2。

另外石科院还与高校、科学院及生产企业等有关协作单位一起,全面进行了茂金属聚乙烯的结构与性能表征工作,初步尝试了茂金属聚乙烯树脂产品牌号的开发。北京化工研究院采用辽化中试产品 LH-114 进行了汽车部件

表 2 APE-1 茂金属催化剂催化乙烯气相法和淤浆法聚合中试评价结果

催化剂	聚合单体	聚合工艺	催化活性 g/mol Zr	堆密度 g/cm ³	密度 g/cm ³	MI(2.16Kg) g/10min	MWD
APE-1G	乙烯/丁烯	气相	1×10 ⁸	0.34~0.45	0.936~0.947	2~30*	2.0
APE-1S	乙烯/己烯	淤浆	5×10 ⁷	0.45	0.930~0.940	0.55~4.9	2~3
APE-1S	乙烯/己烯	环管淤浆	1×10 ⁸	0.45	0.919~0.950	1~26	2~3

*. 21.6Kg HLM1。

应用的研究,拟以 mPE 作为抗冲改性剂,降低汽车部件成本。实验结果如表 3。

表 3 LH-114 用于汽车部件测试结果*

性能	单位	基础树脂 (辽化测)	基础树脂 (北化院测)	改性树脂 (北化院测)	企业要求 指标
MI/2.16kg	g/10min	0.61	0.60		
拉伸强度	Mpa	16	17.4	21.6	≥15
拉伸断裂伸长率	%	≥800	348	294	≥300
Izod 缺口 冲击	J/M/23℃ J/M/-30℃	582	542	554.4	≥300 ≥50
弯曲强度	Mpa		11.1	21.6	≥15
弯曲模量	Mpa/80℃ Mpa/23℃ Mpa/-30℃		486	1000	≥500 ≥800 ≥1400
熔融热	J/g	90.72			
热变形温度	℃			109.9	≥85
硬度					≥30
色牢度	Hr.4.5 级				≥1600

* 该数据由北京化工研究院提供。

99 年 3 月,中国石油化工集团公司和中国石油天然气集团公司在北京联合召开了由石油化工科学研究院承担的“APE-1 茂金属加合物催化剂的放大合成和负载化及其性能评价”项目和由石油化工科学研究院与中国石油天然气集团公司辽阳石油化纤公司共同承担的“APE-1S 茂金属催化剂淤浆法乙烯聚合中试试验”项目的技术鉴定会。专家认为:该课题 APE-1 茂金属加合物的制备及负载化方法简单,易于操作,催化剂制备重现性好且具有较好的稳定性;APE-1S 茂金属催化剂经小试、中试用于乙烯淤浆聚合能以较低的 Al/Zr 比(50~100)得到符合合同指标的茂金属聚乙烯树脂;该课题所制得的几种茂金属聚乙烯树脂具有良好的成模性。另外一种茂金属聚乙烯还具有良好的韧性,初步可作为抗冲改性剂用于制造汽车部件,降低成本。

在茂金属聚乙烯研究方面,中科院化学所合成了 A:Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO 和 B:(Ind)₂ZrCl₂/MAO 两种催化体系,并研究了其催化乙烯/丙烯,乙烯/1-丁烯,乙烯/1-己烯以及乙烯/1-辛烯的共聚合性能,考察了乙基桥对乙烯/α烯烃共聚合的作用^[3~4]。结果表明,在相同的条件下,A 体系的催化活性,除乙烯/1-己烯共聚合外,均比 B 体系高。用桥联催化体系 A 催化得到的各种共聚物中共聚单体含量都比非桥联催化体系 B 所得共聚物高,但前者共聚物的相对分子质量、密度和熔点都低于后者。在乙基桥催化剂得到的共聚物中,α烯烃的含量下降次序为丙烯>1-丁烯>1-辛烯>1-己烯。

化学所还合成了含不饱和烷基取代的茂金属($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) $_2\text{ZrCl}_2$, ($\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) $_2\text{HfCl}_2$, 并用其催化乙烯聚合制得了高分子量的聚乙烯^[5], 锆茂催化剂所得的聚乙烯相对分子质量在 60℃ 聚合时可达 40 万, 40℃ 时可达 70 万, 比 Cp_2ZrCl_2 等已知茂金属催化剂高出 1~2 倍, 聚乙烯熔点接近 140℃。这克服了通常茂金属催化剂所得聚合物与 Ziegler-Natta 催化体系相比分子量偏低的缺点, 因此, 这种可得到高相对分子质量、高熔点聚合物的新型茂金属催化剂具有重要意义。并发现在相同聚合条件下, 锆茂的活性比铪茂高约一个数量级。其最大催化活性分别为 7.0×10^6 (茂锆) 和 8.6×10^6 g/molMt · h (茂铪)。但助催化剂用量太大, Al/M (M = Zr, Hf) 高达 2500 左右。

另外, 化学所报道了用两种双功能催化体系 A: Ti(*n*-BuO) $_4$ -AlEt $_3$ /Et(Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ /MAO; B: Ti(*n*-BuO) $_4$ -Al(*i*-Bu) $_3$ /Et(Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ /Al(*i*-Bu) $_3$ -B(C $_6\text{F}_5$) $_3$ 催化乙烯就地共聚合制备 LLDPE 的方法。该双功能体系催化乙烯发生二聚反应的同时进行共聚反应, 以取代通常 LLDPE 制备中昂贵的 α 烯烃。与采用 MAO 的催化体系 A 相比较, 非 MAO 的 B 体系二聚和共聚体系相容性好, 共聚活性达 7.5×10^6 gPE/molZr · h, 聚合物密度范围更宽, 最低密度达 0.892 g/cm ^{3} ^[6]。化学所还与南开大学合作进行了硅氧硅桥链的双核茂钛催化剂的乙烯聚合研究^[7]。此催化体系催化乙烯聚合获得的聚乙烯分子量较高, 是一种很有前途的专利催化剂。

中科院长春应用化学研究所合成了三种取代环戊二烯型 Cp^*ZrCl_2 /MAO/SiO $_2$ 负载型催化剂, 并进行了乙烯/ α 烯烃共聚合研究^[8]。最近, 应化所还制备了以聚合物为载体的茂金属催化剂, 研究表明该催化剂适宜于乙烯淤浆和气相聚合, 且催化剂制备方法简单, 具有较高的活性, 活性中心结构均一, 较大的降低了 Al/Zr 比(约为 500), 由大颗粒催化剂合成聚合物的形态得以很好的控制。而且由负载催化剂获得的聚合物分子量较由均相催化剂得到的聚合物大得多^[9]。此外应化所还合成了六种 C_1 桥联的茂金属化合物 $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{CR}_1\text{R}_2\text{C}_5\text{H}_5\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr) 并进行了乙烯、丙烯聚合的研究^[10], 结果表明: 中心金属为 Ti 的催化剂活性极低, 中心金属为 Zr 的催化剂有一定的活性; 环己烯基桥链茂金属化合物与 MAO 体系催化乙烯聚合具有较高的活性, 而桥上含有苯基的茂金属化合物/MAO 催化体系催化丙烯聚合的活性较高。同时还利用含有烯烃基团的 ($\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$) CpMCl_2 , ($\text{C}_3\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4$) $_2\text{MCl}_2$ (M = Ti, Zr) 与苯乙烯共聚合成了高分子化的茂金属化合物, 并研究了其催化乙烯均聚的性能^[11], 发现该种催化剂活性比未与苯乙烯共聚时要高, 并发现 Ti 化合物比文献报道的 Cp^*TiCl_2 /MAO 的催化活性要高, 这可能是在聚合过程中环戊二烯上烯丙基的双键参与到聚合反应中形成了新的催化剂。但聚合时所需 Al/M (M = Zr, Ti) 比仍很高(约为 1000)。

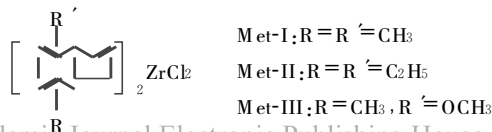
浙江大学合成了 [*n*-Bu(CH $_3$) $_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)$] $_2\text{ZrCl}_2$ 和 [(CH $_3$) $_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_6)$] ZrCl_2 茂金属催化剂并进行了催化乙烯聚合性能的研究^[12]。发现升高反应温度和增加 Al/Zr 聚合活性增加, 且该催化剂可在低 Al/Zr 比下催化乙烯聚合, ^{13}C -NMR 测试结果表明聚合产物中有支链产生。同时浙江大学还首次合成了环己基桥的 [$\text{C}(\text{CH}_2)_5(\text{C}_5\text{H}_4)(\text{C}_5\text{H}_6)$] ZrCl_2 , 并利用该催化剂仅以乙烯为单体制备了支化聚乙烯^[13], 这一研究与常用乙烯和 α 烯烃共聚制备支化聚乙烯相比, 具有明显的理论意义和应用价值。 ^{13}C -NMR 测试结果表明聚合产物具有 C_2 支链。但对 C_2 支链的形成机理目前还没有统一的看法, 有关聚合机理的研究工作仍在进行之中。

浙江大学还对茂金属的负载化进行了研究, 发现把茂金属负载到硼或硅化合物修饰的无机载体上后可大大减少 MAO 的用量, 并能表现出良好的催化性能^[13, 14]。并以茂金属/BF $_3$ /SiO $_2$ 为模型体系研究了无机载体对硼化物的吸附过程, 得出 BF $_3$ 对 SiO $_2$ 的修饰主要通过化学反应和物理吸附来完成, 这些研究都将有助于助催化剂的研究和开发。同时浙江大学还利用聚苯乙烯作载体, 选择新的合成路线制备了高分子负载的茂金属催化剂。

此外, 北京化工研究院与南开大学合作考察了不同取代基团对茂金属的影响因素^[15], 燕山石化研究院对负载型 Et(Ind) $_2\text{ZrCl}_2$ 的研究以及吉林大学对新型限制几何构型茂金属催化剂^[16], 大庆石油学院对负载型 Me $_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯/己烯共聚的研究^[17], 均取得了一定的成果。

3.2 茂金属催化剂及其聚丙烯的研究

3.2.1 茂金属无规聚丙烯(α PP)的研究 浙江大学合成了三种新型非桥联二苈锆茂催化剂并研究了其催化丙烯聚合的规律^[18]。三种催化剂经 ^1H -NMR 及元素分析认为其结构如下:



丙烯聚合采用甲苯为溶剂的常压溶液聚合方式,考察了温度的影响。实验表明,聚合温度对各体系的催化效率及产物结构均有较大影响,Met-I 的活性随温度升高而下降,Met-II 的活性随温度升高而上升,两种体系催化效率随温度的变化正好相反,主要原因是取代基空间位阻不同造成的。Met-II 所得聚丙烯的全同五单元组分含量([mmmm])较高,表明这种茂金属可较多地处于有全同定向性的 C_2 空间构象,刚性较大,其所得聚丙烯的全同链段含量高于 Weymouth 等^[19]用 $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ 所得嵌段聚丙烯中的全同链段含量,更为接近于一种全同-无规多嵌段结构。

中山大学报道了用高对称性茂环上烷基取代的 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 体系合成高分子量无规聚丙烯的方法^[20],该研究通过茂环的取代及适当的配体改善中心金属电子和空间环境,从而抑制丙烯聚合过程中由于 $\beta\text{-H}$ 或 $\beta\text{-CH}_3$ 消去产生的链转移反应,制得了高分子量弹性聚丙烯。并研究了不同溶剂对丙烯聚合的影响。发现该体系在氯苯或甲苯/己烷混合溶剂中聚合具有较高的活性。同时 $^3\text{C-NMR}$ 测试表明在己烷溶剂中,该催化体系主要产生高分子量无规聚丙烯 ($>89(\text{Wt})\%$),同时也产生少量的间规聚丙烯。中山大学还系统的研究了单茂钛化合物 $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 催化体系催化丙烯无规聚合,研究了主催化剂中配体的结构对丙烯聚合的影响^[21]。发现不同钛化合物/MAO 体系催化丙烯无规聚合的活性次序为 $\text{CpTi}(\text{OR})_3 > \text{CpTi}(\text{OPh})_3 > \text{CpTiCl}_3 > \text{Cp}^*\text{TiCl}_2 > \text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{TiCl}_4 > \text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ (R 为烷基)。其中 $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 在 $\text{Al/Zr}=200$ 时催化活性最高,达 $2.2 \times 10^5 \text{ gPP/molTi} \cdot \text{h}$,并能得到中等分子量的无规聚丙烯弹性体。

此外,中山大学还合成了新型单茂钛催化剂 $\text{CpTi}(\text{O-}n\text{-Pr})_3/\text{MAO}$ 和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$,并进行了丙烯无规聚合。研究了不同主催化剂单茂钛化合物的主配体(茂基)和辅助配体(非茂基)的影响效应,并研究了改性助催化剂 $m\text{-MAO}$ 中三甲基铝(TMA)含量对主催化剂中心金属 Ti 的氧化态的影响及其对丙烯均聚合性能^[22]。实验表明,不同主催化剂单茂钛化合物的主配体(茂基)的供电子和空间效应增强时只能提高 αPP 的分子量,聚合活性反而下降;辅助配体的供电子能力和空间效应增强时能促使丙烯聚合的催化活性和无规性提高;TMA 的含量只影响 Ti 价态的变化而不影响活性中心对丙烯的无规立体选择性,但 TMA 能引起链转移,降低聚合物分子量。

3.2.2 茂金属等规聚丙烯(iPP)的研究 北京化工研究院与南开大学合作,合成了新型桥链锆茂催化剂并实现了反应法负载化。用于丙烯本体 50°C 聚合时,iPP 等规度为 90% ,熔点达 156°C ,表观密度 0.33g/cm^3 ,当 Al/Zr 大于 1000 时催化活性达 $1.5 \times 10^7 \text{ gPP/molZr} \cdot \text{h}$ 。

浙江大学对 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化所得等规聚丙烯及丙烯/1-辛烯共聚物的微观结构进行了初步的研究^[23]。采用控温 Kumagawa 萃取法对等规聚丙烯进行了分级,用粘度法测定级分的分子量,并测定典型级分的 $^{13}\text{C-NMR}$,结果表明各级分的等规度十分接近,等规度分布很窄。级分的分子量随萃取温度升高而增大,表明在等规度均一的情况下,萃取实际导致了按分子量的分级。这与传统催化体系所得 PP 有显著的差别。用沉淀法对共聚物进行分级,测定各级分的分子量及组成。结果表明,共聚物组成分布窄,与传统催化体系所得共聚物相比其组成分布较均匀。聚合时采用 $\text{MAO}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 复合助催化剂后,与纯 MAO 相比,聚合活性大幅度提高,产物分子量略有提高,而立构规整度变化不大。

3.2.3 茂金属间规聚丙烯(sPP)的研究 石科院合成了二苯基甲撑桥-环戊二烯基-苄基-二氯化锆茂金属加合物,并催化丙烯聚合得到了合格的间规聚丙烯^[24,25]。该催化剂稳定性好,制备方法大为简化,负载方法简单,负载型催化剂保持了均相茂金属的间规选择性。其在常压和高压聚合条件下,采用溶液和本体聚合均能获得合格的间规聚丙烯。其三单元间规立构规整度(rr)达 $80\% \sim 93\%$ 。在此基础上,石科院与扬子石化公司合作进行了间规聚丙烯茂金属催化剂的聚合工艺研究。初步解决了茂金属催化剂用于丙烯液相本体聚合中的粘釜问题,并提高了聚合物的堆密度和流动性。

此外,中科院长春应用化学研究所对茂金属间规立构聚丙烯结晶动力学和结晶度进行了研究^[26],研究了由熔体结晶的 sPP 的结晶机理,还导出了 sPP 结晶度的计算公式。

3.3 茂金属间规聚苯乙烯的研究开发

上海石油化工研究院与中山大学合作,报道了一类新型茂钛化合物(SC 系列),该化合物配体中具有 OR_1OR_2 结构,催化活性高,稳定性好。采用 $\text{CpTi}(\text{OR})_3/\text{MAO}$ 均相催化体系进行了苯乙烯本体聚合研究^[27]。实验表明 SC 系列催化剂和 MAO/三异丁基铝(TIBA)组成的催化体系用于苯乙烯间规本体聚合具有很高的催化活性。在 Al/Ti

$=400$, 钛浓度为 $0.5 \sim 0.6 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 反应温度 60°C 时能得到粒度较好的粉体 sPS 产品, 该茂金属催化剂具有较好的工业应用前景。

上海石油化工研究院还合成了 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3/\text{MAO}$ 催化体系, 并进行了苯乙烯本体聚合和溶液聚合研究^[28]。以本体聚合为例, 研究了反应温度、反应时间、茂钛催化剂浓度、 Al/Ti 比及 TIBA 用量等因素对聚合反应的影响。实验表明催化活性约 $30 \text{ kgSPS/gTi} \cdot \text{h}$, 聚合转化率 70% 以上, 聚合间规度为 95%, 熔点 255°C 左右。而取代 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ 催化苯乙烯聚合活性达 $100 \text{ kg sPS/gTi} \cdot \text{h}$, sPS 间规度达 98%, 熔点高达 $265^\circ\text{C} \sim 270^\circ\text{C}$ 。分子量也有较大提高。同时研究还表明 TIBA 部分取代 MAO 对催化活性、sPS 的间规度和熔点均无影响。

上海石油化工研究院还与浙江大学合作, 以带有反应性功能基团的聚苯乙烯为载体, 负载 CpTiCl_3 进行了苯乙烯间规聚合^[28]。在低 Al/Ti 时均相催化剂基本无活性, 但负载化后催化剂仍有一定的催化活性, 在高 Al/Ti 比时, 二者活性相近, 但以负载型催化剂得到的聚合物的间规度较高。催化剂负载化后对聚合物的熔点基本无影响。

中山大学报道了 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_2\text{SiMe})_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化体系催化苯乙烯间规聚合反应^[29], 该体系具有较高的催化活性和间规立构选择性, 催化活性高达 $1.37 \times 10^7 \text{ g/mol Ti} \cdot \text{h}$, 聚合物间规度大于 95%, 本体系以 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 为助催化剂, 主催化剂与助催化剂等摩尔定量作用就能形成活性中心, 这不仅大大减少了助催化剂的用量, 而且也有助于研究催化剂的结构与作用机理。

中山大学同时研究了六种改性 MAO 中 TMA 含量以及外加烷基铝对茂基三正丙氧基钛 ($\text{CpTi}(\text{O}-n\text{-Pr})_3$) 催化苯乙烯均相聚合的影响。通过分析体系中钛的三种氧化数的分配百分数, 发现活性中心钛的氧化数以 Ti(III) 为主时有利于苯乙烯间规聚合^[30]。

此外, 中山大学和上海石化院合作制备了新型高活性五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛催化剂, 与 MAO 助催化剂组成催化体系, 研究了 MAO 用量及三异丁基铝对催化活性的影响, 并进行了温度、催化剂浓度、 Al/Ti 比等因素苯乙烯本体聚合工艺的研究^[22]。

值得一提的是, 上海石化院与浙江大学合作, 进行了茂金属催化苯乙烯间规聚合反应工程的研究, 通过对聚合反应工艺和反应装置的改进, 现已成功地获得了粒径分布较好的类球型间规聚苯乙烯产物, 基本解决了以前聚合物结块的难题。目前中石化集团公司科技开发中心已组织上海石化院、中山大学和浙江大学联合攻关, 正着手进行间规聚苯乙烯的放大制备, 以加快 sPS 的市场开发应用。

3.4 茂金属催化剂及其苯乙烯与 α 烯烃共聚物

中山大学报道了用单茂钛催化剂进行苯乙烯与 α 烯烃的共聚并合成出了结构独特、性能优良的一系列高分子共聚物和塑料合金。用茂钛催化剂催化苯乙烯与乙烯、丙烯、1-丁烯共聚, 不同的共聚方式可以得到无规、交替和嵌段共聚物^[31]。共聚反应产物经溶剂抽提分离可得到 10(wt)% $\sim$ 40(wt)% 的目标共聚物。目标共聚物中苯乙烯含量可在 20(wt)% $\sim$ 95(wt)% 范围内调节。

中科院化学所以苯乙烯为活性基团利用硅胶负载的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化乙烯(E)-苯乙烯(S)共聚, 然后在 ES 共聚物中进行阴离子聚合, 得到了功能化聚烯烃^[32]。

3.5 茂金属催化剂及其乙烯/降冰片烯共聚物

中科院化学所用均相茂催化体系进行了乙烯(E)/降冰片烯(N)共聚的研究^[33]。发现 $\text{rac-Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 体系催化活性明显高于 Cp_2ZrCl_2 体系, 随着体系中降冰片烯比例增大, 共聚活性明显下降, 在 N/E 大于 3.96 时, 得到无定型共聚物, T_g 随 N/E 增大而提高, 但在 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 体系中, 当 N/E = 7.92 时 T_g 反而下降。共聚物中降冰片烯插入率也呈现相同趋势。

浙江大学研究了 $\text{Me}_2\text{SiCp}^*\text{TiCl}_2$, $\text{Me}_2\text{SiCp}^*\text{ZrCl}_2$ 催化乙烯与降冰片烯的共聚。降冰片烯浓度对两种催化体系聚合活性影响较大^[34], 单体浓度比在 0.0 $\sim$ 3.0 范围内, 催化活性随降冰片烯加入而急剧下降。在 3.0 $\sim$ 13.0 范围内不再下降, 在降低冰片烯浓度下, Zr 系催化体系较 Ti 系有较高的活性, 而在高降冰片烯浓度下则相反。从乙烯的聚合动力学曲线可知在降低冰片烯浓度下, Ti 体系有明显的诱导期, 而 Zr 体系没有, Ti 体系较 Zr 体系有较高的活性, 说明在相同条件下 Zr 较 Ti 有利于降冰片烯共聚。

3.6 茂金属催化剂及其丙烯酸类弹性体

浙江大学在研究稀土络合催化剂催化极性单体聚合的基础上, 合成了多种稀土茂金属化合物, 并初步研究了其共催

化极性单体甲基丙烯酸甲酯、己内酯、丙交酯、苯乙烯的聚合^[35],考察了不同溶剂以及 MeCpSmCl₂/MeCpTiCl₃ 比对 MMA 聚合的影响。

浙江大学还报道了一种新型 Fe-Yb 异核茂金属,并研究了其催化 MMA 聚合的规律^[36],考察了时间、单体、活性中心摩尔比、温度等工艺条件对聚合的影响。GPC 谱图测得典型聚合物的分子量分布为 1.95。浙江大学还合成了 Sn-Y 异核茂金属化合物,并研究了其催化 MMA 的聚合反应,发现其单组分催化时活性很低,仅能得到少量齐聚物,但当与 TIBA 构成新型 Ziegler-Natta 催化剂时,可显著提高催化活性,并得到高分子量的 PMMA^[37],分子量可高达 100 万,且本体聚合明显优于溶液聚合。

中科院上海有机化学研究所合成了手性 1,1'-3-氧化五亚甲基桥链双茚基稀土配合物。初步研究表明烷基配合物在低温下(-30℃)能催化极性单体 MMA 聚合^[38]。

此外,中科院化学所,浙江大学,石科院(与兰州化学公司研究院合作)等单位还对茂金属用助催化剂进行了许多基础性研究或进行了公斤级放大制备。

不容置疑,茂金属催化剂及其应用技术已成为聚烯烃工业迈向 21 世纪进程中的主导发展课题,茂金属聚烯烃正在成为通用树脂市场中的重要成员。我们在此领域能否迎头赶上,开发出自己的茂金属催化剂及其聚烯烃技术,对我国下世纪聚烯烃工业的发展意义重大。因此,必须进一步加快在该领域的研究,特别是市场的应用开发。

4 参考文献

- 1 王洪涛,杨宝柱,井向华,陈伟,邓毅.石油化工,1998,27(3):200
- 2 陈伟,郑刚,孙春燕等.石油化工,1999,(7)
- 3 姚晖,肖士镜.高分子学报,1996,(2):253
- 4 姚晖,肖士镜.合成树脂及塑料,1998,15(1):6
- 5 贺大为,肖士镜,苏立明.合成树脂及塑料,1997,14(4):6
- 6 谭志俊,贺大为.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 7 贺大为,周秀中.高分子学报,1998,(3):360
- 8 于广谦,黄葆同.应用化学,1995,12(5):1
- 9 于广谦,张德泽,黄葆同.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 10 周光远,金国新,黄葆同.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 11 王幽香,王立,袁幼菱.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 12 葛从辛,王立,封麟先.分子催化,1998,杭州
- 13 葛从辛,王立,王幽香.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 14 梁波,姚晖,周秀中.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 15 王建辉,毋瀛.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 16 邹丰楼,陈金辉,李杨.石油化工,1998,27(10):716
- 17 唐纪信.石油化工,1998,27(2):103
- 18 范志强,Tariq Yasin,王齐.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 19 Coates G W, Waymouth R M. Science, 1995, 267, 217
- 20 伍青,谢本恒,林尚安.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 21 祝方明,林尚安.高分子学报,1998,(1):83
- 22 祝方明,王群芳,方玉堂.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 23 范志强,张永辉,王齐.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 24 陈伟,景振华.合成树脂及塑料,1998,15(2):6
- 25 陈伟,景振华.高分子通报,1997,(3):54
- 26 于英宁,张宏放,莫志深.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 27 沈志刚,周文乐,叶蒙.茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会,1998,杭州
- 28 陈德铨.合成树脂及塑料,1998,15(3):1

(下转第 27 页)

Achievements and Current Situation both in Studies and Developments of Emulsion Polymerization Technology and in its Industry Since Foundation of Our State for 50 Decades

Cao Tongyu

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Summary In the present paper the development cause in our country growing out of nothing, from little to a few and from weaker to stronger for the synthetic rubbers, resins and polymer emulsions produced by emulsion polymerization since establishing the state for 50 years is reviewed. The great achievements and the current situation of the theoretical study, the developments of both novel products and new techniques, and applications of emulsion polymer and polymer emulsions are introduced.

Key words Emulsion polymerization, Polymer emulsion, Emulsion polymer, Latex

(上接第 21 页)

29 许光学, 刘水平 · 催化学报, 1998, 19(3): 251

30 祝方明, 林尚安 · 高分子学报, 1998, (4): 424

31 林尚安, 祝方明 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

32 阎卫东, 胡友良 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

33 谢光华, 王金梅 · 高分子学报, 1994, (4): 495

34 王齐, 封麟先 · 高分子学报, 1998, (2): 154

35 孙俊全, 潘志达 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

36 潘志达, 孙俊全, 杨士林 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

37 孙俊全, 潘志达 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

38 钱长涛 · 茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会, 1998, 杭州

Progress in Metallocene-based Catalysts and Polyolefines in China

Chen Wei, Guo Zifang, Wang Ruen, Jing Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Summary This paper presents an overview of the progress in Metallocene-based catalysts and polyolefines in China, including the research and development of Metallocene catalysts; the preparation of Metallocene-based polyolefines both in laboratory and in pilot plant scale; polymer characterization; grade-development and application of target products etc.

Key words Metallocene, Polyolefines, Development progress, Production facility