

茂金属乙丙弹性体技术进展

焦宁宁

(中国石油兰州石化公司研究院, 兰州 730060)

摘要:论述了茂金属乙丙弹性体的合成、表征、反应机理、工业化进程以及工业化应用,着重介绍了茂金属催化体系和茂金属乙丙弹性体的结构和性能。

关键词:乙丙弹性体; 茂金属催化剂; 结构; 性能; 应用

茂金属催化剂因其催化活性高、生成的聚合物相对分子质量分布窄、聚合物结构可控、聚合物分子可剪裁等优点,因而成为继高效载体型催化剂之后的新一代烯烃聚合催化剂。90年代以前,有关茂金属催化剂催化乙烯和丙烯共聚合的研究报道较少,但近年来明显增多。由于茂金属催化剂在催化效率、工艺适应性和产品性能等方面有明显的优势,因而已较快地进入工业化阶段。美国 DuPont Dow 弹性体公司于 1997 年建成了 9 万 t/a 的茂金属溶液法三元乙丙橡胶(EPDM)工业生产装置,日本三井化学公司也于同年建成了 3 万 t/a 的茂金属溶液法乙丙橡胶(EPR)工业生产装置,前者还计划 2001 年在荷兰建设 9 万 t/a 茂金属 EPDM 装置。

1 茂金属催化体系

Kaminsky 等^[1]在 1983 年报道了 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系(Ind 为茚配体)催化乙烯和丙烯共聚合的初步研究结果,发现共聚速率介于两者均聚速率之间。同年, Kaminsky 等^[2]用同样的配方进行乙烯、丙烯和亚乙基降冰片烯(ENB)的三元共聚合,聚合活性达到 $10^5 \sim 10^6 \text{ g/mol Zr}^{[3]}$ 。竞聚率测定结果表明,乙烯和丙烯共聚合有一定的交替倾向(乙烯和丙烯共聚合的竞聚率 $r_E \cdot r_P$ 为 0.40)。由于 Cp_2ZrCl_2 (Cp 为茂配体)等简单的茂金属对丙烯聚合的活性较低,用其催化乙烯和丙烯共聚合仅得到了相对分子质量低于 5000 的共聚物^[4]。

DSM 公司用双(甲基茚基)二氯化锆 $(\text{IndMe})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系催化乙烯和丙烯共聚合,合成的 EPR 的相对分子质量分布指数为 4.8,长链支化指数为 0.01,改善了 EPR 的物理性能和加工性能^[5]。

三井化学公司的桥连结构茂金属催化剂/MAO-Al(*i*-Bu)₃ 催化体系催化乙烯和丙烯共聚合时具有很高的反应活性,并可制得有规立构橡胶^[6]。该公司还开发了二甲基硅双(2-甲基-4-苯茚基)二氯化锆和二甲基硅双(2-乙基-4-异丙基-7-甲基茚基)二氯化锆催化剂,前者合成的 EPR 硫化胶具有优异的加工性能、抗臭氧性能、耐天候性和力学强度^[7,8],后者合成的 EPR 除具有上述性能外,还兼有良好的低温柔顺性和耐磨性^[9]。

Montell 公司的 $\text{Et}(\text{IndH})_2\text{ZrCl}_2/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ -三(2,4,4-三甲基戊基)铝-H₂O 茂金属催化体系催化乙烯和丙烯溶液共聚合时反应活性高,所得 EPR 的特性粘度(四氢化萘, 135℃)为 $3.75 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$, 乙烯

作者简介:焦宁宁(1963—),男,甘肃正宁县人,高级工程师,主要从事石油化工科技信息研究工作,多次获省、部级科技进步、信息成果奖,并发表论文约 60 篇。

质量分数为 0.573^[10]。Et(IndMe)₂ZrCl₂/MAO-Al(*i*-Bu)₃ 催化体系可用于合成组成分布均匀、灰分质量分数低的 EPR^[11]。

Dow 化学公司的限定几何构型催化剂(CGC)催化乙烯、丙烯和 ENB 三元共聚合时可设计和控制聚合物分子结构、多分散性和长链支化以及单体结合量,从而使其具有特殊的结构形态和性能^[12~14]。表 1 列出 CGC 与其他催化剂的性能比较^[15]。

表 1 CGC 与其他催化剂的性能比较

特 征	CGC	其他商业茂金属催化剂	钒催化剂
工艺适应性	优	优	差
反应器温度	高	中	低
聚合物相对分子质量	高~很高	低~中	高~很高
共聚单体竞聚率	很高	中	中
第三单体(二烯)竞聚率	很高	低	低
长支链的生成	中	低	低

茂金属催化剂催化乙烯和丙烯的共聚速率远高于丙烯均聚速率,共聚物的相对分子质量也高于均聚的丙烯^[16]。这些规律与传统的钒系和钛系催化剂相似。但茂金属体系的催化效率远高于钒体系,也高于高效钛催化剂,有利于简化聚合物后处理工艺。

茂金属催化剂具有很好的结构调控性,其配体种类(Cp,Ind,Flu 等)和取代模式、桥的存在与否及其结构、金属种类等均对催化共聚合的行为特征有显著影响,从而制得各种特殊序列分布的共聚物。表 2 列出一些茂金属催化乙烯和丙烯共聚合的竞聚率值^[16~19]。各体系的 $r_E \cdot r_P$ 为 0.1~2.8,即共聚物序列分布可在接近交替结构至短嵌段之间调整。相比之下,钒体系仅能得到有交替倾向的无规共聚物,钛体系一般制得有嵌段倾向的共聚物^[4]。此外,一些茂金属体系的丙烯共聚活性较高, r_E 可降至 5 以下^[16],对工业生产较有利。

表 2 不同茂金属体系催化乙烯和丙烯共聚合的竞聚率(助催化剂:MAO)

温度/℃	茂金属催化剂	r_E	r_P	$r_E \cdot r_P$
30	Cp ₂ ZrCl ₂	16	0.025	0.40
50	Cp ₂ ZrCl ₂	48	0.015	0.72
50	Cp ₂ [*] ZrCl ₂	250	0.002	0.5
30	Cp ₂ TiCl ₂	15.7	0.009	0.14
30	Cp ₂ HfCl ₂	20.6	0.074	1.50
50	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	2.9	0.280	0.81
50	(<i>rac</i> ⁻ , <i>meso</i> ⁻)Me ₂ Si(FluH ₄) ₂ ZrCl ₂			<0.10
50	<i>rac</i> -Me ₂ C[3- <i>t</i> -BuCp] ₂ ZrCl ₂	25.6	0.110	2.80
1	<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	5.4	0.090	0.49
20	<i>rac</i> -Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	7.1	0.070	0.50
1	{[3,5-(CF ₃) ₂ Ph]Ind} ₂ ZrCl ₂	4.2	0.310	1.30
20	{[3,5-(CF ₃) ₂ Ph]Ind} ₂ ZrCl ₂	6.0	0.330	1.90
1	(2PhInd) ₂ ZrCl ₂	3.8	0.350	0.92
20	(2PhInd) ₂ ZrCl ₂	5.4	0.240	1.30
50	Me ₂ SiCp ₂ ZrCl ₂	24	0.029	0.7
25	Me ₂ C(Cp)(Flu)ZrCl ₂	1.3	0.2	0.26

共聚物中丙烯链节的区域选择性和立构规整性也是影响产物性质的重要因素。茂金属体系对乙丙共聚物链结构的调控能力远大于传统体系,可合成出各种高区域选择性(低丙烯反接)、高立体定向性且组成分布较窄的乙丙共聚物,而传统体系的产物不是规整度低就是组成分布太宽,且序列分布类型也无可调性^[18]。其中高间规立构丙烯链节的乙丙共聚物是首次用茂金属催化剂制得的。

目前尚未得出茂金属结构与共聚物链结构间的系统规律,但茂金属的对称性、配体空间位阻等与共聚物结构间有着规律性的联系。

茂金属催化剂合成的乙丙弹性体,其相对分子质量分布(MWD)和组成分布均较窄。虽然配体空间位阻较大的无桥茂金属会使 MWD 和组成分布增宽,但 Al/Zr 值、溶剂等则基本不影响 MWD^[20]。将茂金属负载于 SiO₂ 等无机载体后,会造成催化剂/聚合物粒子内传质、传热阻力增大,使 MWD 和组成分布增宽^[21],或者使共聚物组成沿粒子的径向产生一定的分布^[22]。

2 共聚合机理

茂金属催化剂多数具有 2 个可供单体配位的活性部位,链增长可在两个位置上交替进行(交替机理),或只固定在一个位置上进行(保持机理)^[23],这使得共聚合的微观机理更趋复杂。共聚物结构随聚合机理的敏感变化则为机理研究提供了有效的方法。Kaminsky 等^[23]对 Me₂C(3-RCp)(Flu)ZrCl₂(R 为 H, Me, *i*-Pr, *t*-Bu)催化乙烯和丙烯共聚合的研究表明,配体上取代基过大(R 为 *t*-Bu)可使其中一个活性部位不起作用,聚合按保持机理进行。配体空间位阻小时,则按交替机理进行。对共聚合的研究也为阐明链转移机理提供了实验证据^[17]。

3 聚合工艺

茂金属催化剂催化乙烯和丙烯共聚合的工业试验大多采用溶液法工艺,与传统钒催化体系差别不大,但由于茂金属催化剂活性很高,因而会产生反应器传热、传质强化等问题。DSM 公司开发了一种高温溶液法工艺^[24],用其研制的单茂钛催化剂可在高温下进行乙烯和丙烯溶液共聚合。高温有利于提高反应器生产能力,工业上十分有利。Montell 公司^[25,26]用负载型茂金属催化剂进行乙烯和丙烯气相共聚合,制得等规聚丙烯(*i*-PP)/茂金属 EPR 共混物,其 EPR 质量分数可达 90%以上。通过优化聚合工艺,可制得核为 EPR、壳为 *i*-PP 的聚合物粒子,这种粒子不易产生结块和粘釜问题,为气相法生产茂金属 EPR 开辟了新途径。UCC 公司也开发了用茂金属催化乙烯和丙烯气相共聚合的工艺^[27]。由于省去了溶剂精制、循环装置,气相法工艺在生产成本上有明显优势。

Dow 化学公司开发的 CGC 已于 1997 年用于 DuPont Dow 弹性体公司 9 万 t/a 的溶液法 EPDM 装置。CGC 技术大大改进了 EPDM 的制造工艺,省去了许多工艺步骤,其中包括催化剂残渣的冷却和洗涤,溶剂抽提和产品干燥等工序,这些工序可用已获专利的离析、精制和包装技术代替^[28~30]。生产过程的无水性对于生产含水量极少的产品和简化溶剂回收工序是很重要的。水对传统催化剂和茂金属催化剂都是有害的。在易形成凝胶的情况下,省去聚合物干燥工序是重要的,它可节省对产品的有效热输入。热输入和催化剂残余物的综合作用是 EPDM 生胶变色的主要原因。CGC EPDM 的特征是其为无色透明体,这说明累积热和金属离子残余物含量均很少(见表 3)^[28]。

4 茂金属乙丙弹性体的性能

杉正浩等^[31~33]报道,三井化学公司用溶液工艺制得的茂金属 EPR 的基本性能与钒系 EPR 的

性能基本相当(见表 4)。

表 3 工业 EPDM 中残留金属含量对比(10^{-6})

EPDM	钒	钛	铁	铝	钙	钠	合计
CGC 聚合物	<1	1.0	1.3	1.7	<1	<1	8.0
EPDM 1	<1	<1	4.3	5.8	1.2	8.0	22.3
EPDM 2	8.0	<1	4.3	37.0	1.7	1.8	48.8
EPDM 3	1.9	<1	1.9	49.0	<1	<1	56.8
EPDM 4	2.4	<1	2.0	6.7	64.0	5.7	82.8
EPDM 5	5.1	<1	2.8	9.6	160.0	4.6	184.1
EPDM 6	4.8	1.9	63.0	440.0	64.0	9.4	584.1

表 4 茂金属 EPR 与钒系 EPR 的性能对比

项目	茂金属 EPR	钒系 EPR
MFR(190)/g·10min ⁻¹	5.6	5.6
密度/g·cm ⁻³	0.868	0.867
Mw/Mn	2.0	2.0
醋酸甲酯萃取量/%	0.3	0.5
DSC(Tm/Tc)/°C	45/29	46/28
断裂强度/MPa	3	3
断裂伸长率/%	1050	1080
表面硬度/JIS A	67	68

Galimberti 等^[34]报道, Montell 公司用气相工艺制得的茂金属 EPDM 的性能与钒系 EPDM 的性能很相似。茂金属 EPDM 的组成分布比传统 EPDM 窄, 硫化程度较高, 因而弯曲强度提高, 压缩永久变形也优于传统产品(见表 5)^[18, 31]。

表 5 茂金属 EPDM 的硫化物性

物性	茂金属 EPDM A-1	茂金属 EPDM B-1	钒系 EPDM-1 (Polysar 345)	茂金属 EPDM A-2	茂金属 EPDM B-2	钒系 EPDM-2 (Polysar 965)
300%模量/MPa	6.9	6.8	7.4	9.6	9.6	9.5
拉伸强度/MPa	14.8	14.5	15.2	15.5	15.6	15.9
断裂伸长率/%	480	490	500	390	385	400
Shore A 硬度(23°C)	64	63	63	66	66	65
压缩永久变形(125°C, 70h)/%	77	72	81	63	60	65

DuPont Dow 弹性体公司采用 CGC 生产的 EPDM, 商品名为 Nordel IP, 目前有 13 个工业品级, 其门尼粘度范围为 20~70, 乙烯质量分数范围 40%~70%, ENB 质量分数范围为 0.5%~9.0%^[29, 30]。表 6 和表 7 列出 CGC EPDM 的组分一致性^[15]。

表 6 低二烯烃含量 CGC EPDM 的组分及其 Mw 级分

级分	Mw ×10 ⁻³	MWD Mw/Mn	ENB 质量分数/%	丙烯 质量分数/%	Tg °C
CGC EPDM	108.0	2.25	3.1	52.7	-49.9
Mw 级分 1	34.4	1.7	3.0	52.2	-51.4
Mw 级分 2	54.8	1.7	3.2	53.3	-48.5
Mw 级分 3	108.0	1.8	2.9	53.7	-48.7
Mw 级分 4	137.0	1.6	3.4	54.0	-47.9

表 7 高二烯烃含量 CGC EPDM 的组分及其 M_w 级分

级分	M_w $\times 10^{-3}$	ENB 质量分数/%	T_g ℃
CGC EPDM	163.4	9.2	-38.6
M_w 级分 1	65	10.0	-40.66
M_w 级分 2	78	9.3	-40.44
M_w 级分 3	99.8	10.0	-39.8
M_w 级分 4	146.0	9.2	-39.8
M_w 级分 5	177.2	9.3	-39.0
M_w 级分 6	191.0	9.4	-39.74

CGC EPDM 的相对分子质量分布较窄,可通过引入长链支化或增宽相对分子质量分布来获得加工性能与熔体强度的最佳平衡。CGC EPDM 可以和目前的工业 EPDM 相媲美,其加工性能、硫化特性和物理性能与传统 EPDM 相似^[15~35]。

5 茂金属乙丙弹性体的应用

茂金属乙丙弹性体的应用领域和传统乙丙弹性体相同,主要为聚合物改性、电线和电缆绝缘材料、汽车部件等。三井化学公司的茂金属 EPR 主要用于聚合物改性,DuPont Dow 弹性体公司 13 个工业品级的茂金属 EPDM 主要用于塑料改性、电线和电缆绝缘材料、塑料贴面、屋面顶板、模制品、挤塑品、海绵制品、通用品等领域。茂金属乙丙弹性体尚处于初期应用阶段,有待进一步开拓市场。

6 结语

茂金属催化剂催化乙烯和丙烯共聚合,其催化效率高,共聚物结构分布均匀,尤其是可通过改变茂金属的结构,在很大范围内调控共聚物的微观结构,合成出具有新型链结构的共聚物。因而,茂金属催化聚合的工艺路线比传统路线有明显的优势。我国也在进行茂金属催化乙烯和丙烯共聚合的研究,取得了一定进展,但与国外先进的工业发展水平相比,还有很大的差距。因此,我们应加大研究开发力度,形成自己的专利技术,并尽早实现工业化生产。

参考文献:

[1] Herwing J, Kaminsky W. Polym Bull, 1983, 9, 464.
[2] Dutschke J, Kaminsky W, Lucker H. Polym React Eng; Influence React Eng Polym Pro, 1983; 208.
[3] Kaminsky W, Miri M. J Polym Sci, Chem Ed, 1985, 23, 2151.
[4] Koivumaki J, Seppala J V. Eur Polym J, 1994, 30(10), 1111.
[5] Renkema J, Muskens B J. WO, 9 530 698, 1995.
[6] Imuta J, Saito J S J, Ueda T. EP, 629 631, 1994.
[7] Sagane T, Tsutsui T, Kawasaki M. EP, 718 325, 1996.
[8] Galimberti M. WO, 9 700 897, 1997.
[9] Resconi L, Nifantev I E. WO, 9 638 458, 1996.
[10] Galimberti M, Resconi L, Martini E. WO, 9 319 107, 1993.
[11] Galimberti M, Resconi L, Albizzati E. EP, 632 066, 1995.
[12] 焦定宁.合成橡胶工业, 1998, 21(3), 181.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

- [13] Schiffrino R S, Crowther D J. US, 5 625 016, 1997.
- [14] Jones F K, Laird J L, Smith B W. Rubber World, 1996, 215(1): 42.
- [15] Rice A L, Parikh D R, Gathers J J. MetCon '99. Houston, USA; 1999.
- [16] Kravchenko R, Waymouth R M. Macromolecules, 1998, 31(1): 1.
- [17] Chien J C W. J Polym Sci. Chem Ed, 1991, 29: 29.
- [18] Galimberti M, Dall'Occo T, Piemontesi F. MetCon '96. Houston, USA; 1996.
- [19] Galimberti M, Piemontesi F, Fusco O. Macromolecules, 1998, 31(11): 3409.
- [20] Pietikäinen P, Seppälä J V. Macromolecules, 1994, 27(6): 1325.
- [21] Jaber I A, Fink G. Macromol Chem Phys, 1994, 195: 2491.
- [22] Hamielec A E, Soares J B P. Prog Polym Sci, 1996, 221: 651.
- [23] Arndt M, Kaminsky W, Schauwienold A M. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1135.
- [24] Gruter G J M. Met Con '97. Houston, USA; 1997.
- [25] Galimberti M, Ferraro A, Barruzzi G. MetCon '97. Houston, USA; 1997.
- [26] Galli P, Collina G, Sgarzi P. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1831.
- [27] Hasegawa K. 化学工业(日), 1998, 49(2): 29.
- [28] Pillow J G. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1998, 51(12): 855.
- [29] Maier R D. Kunststoffe Plast Europe, 1999, 89(3): 120.
- [30] Sylvest R T, Riedel J A, Pillow J R. Gummi Fasern Kunststoffe, 1997, 50(6): 478.
- [31] 杉正浩, 川崎雅昭. 日本橡胶协会志(日), 1997, 70(2): 100.
- [32] 宫田宽, 山口政之, 秋元明. 日本橡胶协会志(日), 1997, 70(2): 83.
- [33] 梶谷信三. 日本橡胶协会志(日), 1997, 70(2): 62.
- [34] Ferraro A, Galimberti M, Barruzzi G, et al. MetCon '97. Houston, USA; 1997.
- [35] Parikh D R, Laughner M K, Edmondson M S. British Plastics & Rubber, 1999, (5): 14.

Technical Advance in Ethylene/propylene Elastomer Made Using Metallocene Catalysts

JIAO Ning-ning

(Chemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Corporation, CNPC, Lanzhou 730060, China)

Abstract: The synthesis, characterization, reaction mechanism, progress in industry and application of ethylene/propylene elastomer with metallocene catalysts were discussed. The metallocene catalytic systems and the structure and properties of the elastomer were introduced emphatically.

Key words: Ethylene/propylene elastomer; Metallocene catalyst; Structure; Property; Application