

一种复合载体丙烯聚合催化剂的研究

赵海英¹, 王 喆² 李 伟¹ 郑国彤¹ 王 焕¹ 肖士镜³

(1 辽宁向阳科化集团高分子研究所, 营口 115005;

(2 中国石油兰州石化公司 石油化工厂, 兰州 730060;

(3 中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘要: 采用 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 复合载体制备了一种丙烯聚合催化剂, 考察了 SiO_2 活化条件、 SiO_2 和 MgCl_2 质量比和催化剂的不同制备工艺对催化剂性能的影响, 通过对催化剂的氢调和聚合时间的试验, 发现该催化剂用于催化丙烯聚合时, 无需加入外给电子化合物就可以使树脂达到较高的等规指数。

关键词: 复合载体; 聚丙烯; 给电子化合物; 催化剂; 等规指数

前言

目前为止, 工业使用的丙烯聚合催化剂主要以 Ziegler-Natta 催化体系为主, 催化剂大都采用 MgCl_2 为载体。上世纪 60 年代初就发现了镁化合物作为载体使催化剂活性得到很大改善, 研究表明, 以 MgCl_2 为载体的催化剂活性最好^[1]。本文研究的是 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 复合载体催化剂。通过工艺条件的控制, MgCl_2 能够很好地分散于 SiO_2 粒子中, 使 TiCl_4 均匀地载附于 MgCl_2 微晶表面, 保持了 MgCl_2 为载体催化剂的优势。由于 SiO_2 是球状高比表面积微粒, 一方面作为 MgCl_2 的载体, 另一方面起到支持体的作用为催化剂提供良好的形态, 从而有利于得到良好颗粒形态的聚合物。本研究采用复合载体合成催化剂正是为了获得良好颗粒形态的聚合物产品, 实验证明采用复合载体催化剂合成的树脂粉末基本为球形或类球形。采用此催化剂, 催化丙烯聚合时不加外给电子体即可获得全同规立构聚丙烯产品。

1 结果与讨论

1.1 SiO_2 活化条件的选择

由于 SiO_2 具有高的比表面积和空隙度, 未经活化处理的 SiO_2 的表面含有一定量的表面羟基并吸附有一定量的微量水, 对催化剂的合成将产生影响。肖士镜等^[3]详细研究了复合载体的催化体系, 考察了 SiO_2 表面三种类型的羟基随热处理温度的变化, 关联了对催化剂性能的影响。他们认为: SiO_2 的灼烧从 $200\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$, 表面积变化不大, 为 $190\sim 245\text{ m}^2/\text{g}$, 表面羟基随温度升高而下降。温度高至 $600\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 时表面双羟基的含量基本消失, SiO_2 含单羟基时聚合活性高。本实验选择的活化条件是 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 真空处理 4h。

1.2 SiO_2 和 MgCl_2 质量比的影响

SiO_2 和 MgCl_2 在进行复合反应过程中, MgCl_2 大部分是吸附在 SiO_2 的表面或孔穴中, 部分通过 $\text{-Si-OH} + \text{MgCl}_2 \cdot n\text{BuOH} \rightarrow \text{-Si-O-MgCl} \cdot n\text{BuOH}$ 反应固定^[3]。试验中作者选择了 SiO_2 和 MgCl_2 质量比为 2:1 和 1:1 两种配比关系, 实验结果见表 1。

作者简介: 李伟 (1969—), 辽宁向阳科化集团高分子研究所所长。从事聚烯烃催化剂研究及聚烯烃催化剂的工业推广应用工作。

表 1 SiO₂ 和 MgCl₂ 质量比对催化剂性能的影响

Table 1 The effect of SiO₂ /MgCl₂ mass ratio on catalyst properties

SiO ₂ 和 MgCl ₂ 质量比	活性 kgPP/gCat	表观密度 g/cm ³	等规指数%	熔体指数	≤250 μ 细粉
2:1	53	0.45	98.1	5.12	0.3%
1:1	60.3	0.44	97.9	6.3	1.1%

表 1 显示不同的 SiO₂ 和 MgCl₂ 质量比对催化剂制备的影响, 当 SiO₂ 和 MgCl₂ 质量比为 1:1 时, 催化剂活性要高于 SiO₂ 和 MgCl₂ 质量比为 2:1 的催化剂。同时聚合物≤60 目的细粉也比 SiO₂ 和 MgCl₂ 质量比为 2:1 的催化剂催化的聚合物细粉多, 聚合物的规整性也次之。

1.3 不同的固体催化剂制备方法的影响

(a) 按照实验 1.2 固体催化剂组分的合成中载体的制备方法, 依次加入 MgCl₂ 和正丁醇, 待 MgCl₂ 与正丁醇形成均一透明的溶液, 加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 再加入 SiO₂, 制得复合载体。实验结果见表 2。

(b) 催化剂载体制备同(a), 在载体钛化过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯(BIBP), 其它条件同(a)。实验结果见表 2。

(c) 在载体制备过程中不加 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 在载体钛化过程中加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 其它条件同(a)。实验结果见表 2。

(d) 在载体制备过程中不加 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 在载体钛化过程中加入邻苯二甲酸二异丁酯(DIBP), 其它条件同(a)。实验结果见表 2。

(e) 在载体制备过程中加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 在载体钛化过程中也加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴, 其它条件同(a)。实验结果见表 2。

表 2 制备方法对催化剂性能的影响

Table 2 The effect of manufacture method on catalyst properties

固体催化剂制备方法	活性 kgPP/gCat	表观密度 g/cm ³	等规指数%	熔体指数 g/10min
a	53.0	0.45	98.1	5.1
b	21.0	0.45	97.4	6.2
c	36.4	0.45	98.0	4.3
d	18.4	0.44	97.9	6.8
e	46.5	0.45	97.8	5.3

表 2 显示了不同方法制备的固体催化剂组分对催化剂催化活性有较大的影响, 其中(a) 方法制备的催化剂催化活性最高。

1.4 氢调的影响

按照实验 1.2 制备的固体催化剂组分, 催化丙烯聚合时考察了氢调性能对催化剂的影响。实验结果见表 3。

表 3 氢调对催化剂性能的影响

Table 3 The effect of hydrogen adjusting on catalyst properties

H ₂ 加入量 MPa	活性 kgPP/gCat	表观密度 g/cm ³	等规指数%	熔体指数 g/10min
0.1	50.6	0.45	98.4	1.3
0.2	53.3	0.45	98.1	6.2
0.3	63.3	0.44	97.6	10.1
0.4	66.0	0.44	96.9	15.3

表 3 反映出固体催化剂组分氢调敏感。随着氢气加入量的增多,催化活性逐渐增高,产品的等规指数有变小的趋势,熔融指数变大。

1.5 聚合时间的影响

固体催化剂组分制备同实验 2 2, 催化丙烯聚合过程中,只改变催化聚合时间, 其它条件相同。实验结果见表 4。

表 4 聚合时间对催化剂性能的影响
Table 4 The effect of polymerization time on catalyst properties

聚合时间 h	活性 kgPP/gCat	表观密度 g/cm ³	等规指数%	熔体指数 g/10min
1	38 9	0 45	97 9	4 3
2	53 3	0 45	98 1	6 2
3	70 3	0 43	98 7	4 7
4	83 0	0 43	98 0	5 8

由表 4 可以看出,固体催化剂组分随着聚合时间的延长催化活性逐渐递增,表明催化剂“寿命”比较长。

1.6 外给电子化合物加入量的影响

一般负载型钛催化剂进行丙烯聚合时,要加入外给电子化合物,来进一步提高产品的立构规整度。由于钛催化剂中存在的多种活性中心与给电子化合物络合能力的不同,外给电子化合物总是与双空位且 Lewis 酸性较强的的无规活性中心配位使之失活。当然也能与等规活性中心配合。Chien 等^[4]研究表明外给电子化合物的加入使无规和等规活性中心的浓度都有所下降,但无规活性中心下降的幅度更大。因此,外给电子化合物虽然使活性中心总数下降,却提高了等规活性中心的比例,使催化效率下降的同时,提高了聚合物的等规指数。

本文研究的复合载体催化剂是在载体制备过程中加入 9,9-双(甲氧基甲基)芴的给电子化合物,在催化丙烯聚合时无需另加入外给电子化合物,树脂就可以达到较高的等规指数。

只改变合成载体中给电子化合物的加入量,其它条件同制备方法(a),实验结果见表 5。

表 5 给电子体量对催化剂性能的影响
Table 5 The effect of donor quantity on catalyst properties

给电子体化合物加入量 g	活性 kgPP/gCat	表观密度 g/cm ³	等规指数%	熔体指数 g/10min
0.668	53 3	0 45	98 6	5 12
0.445	53 0	0 45	98 1	6 20
0.334	50 2	0 43	92 7	2 58
0.267	40 0	—	87 6	7 60

表 5 说明了给电子化合物的加入量对催化剂性能的影响,随着给电子化合物的加入量的增加,催化剂活性逐渐增高,产品的等规指数也同时增大。当给电子化合物的加入量为 0.267g 时,聚合物的等规指数只有 87.6%,出现了粘料。

1.7 内给电子化合物对等规指数影响的分析

一般认为,内给电子化合物必须同外给电子化合物相互配合,树脂才能达到较高的等规指数。Sacchi 等^[5]研究表明,催化丙烯聚合时内给电子化合物被烷基铝移走,外给电子化合物能够最大限度地吸附在催化剂表面从而提高树脂的等规指数。

本实验中的复合载体催化剂,只在催化剂合成的过程种添加内给电子化合物,催化丙烯聚合时无需加入外给电子化合物就能保持树脂有较高的等规指数,主要是由于 9,9-双(甲氧基甲基)芴这种类型的内

给电子化合物,能更有效地与 MgCl_2 配位,不会进一步与 TiCl_4 , $\text{Ti}-\text{C}$, $\text{Al}-\text{C}$ 和 $\text{Ti}-\text{H}$ 键反应,因此催化丙烯聚合时不容易被烷基铝移走, Iiskola 等^[6] 的研究证明了这一点。

2 实验

2.1 固体催化剂组分的合成

在高纯氮气充分置换的三口瓶中,依次加入 4.77g MgCl_2 和 48mL 正丁醇。启动搅拌后开始升温,在 120°C 下维持 1h,待 MgCl_2 与正丁醇形成均一透明的溶液,加入 2.1g 9,9-双(甲氧基甲基)芴^[2],在此温度下反应 1h 后开始降温,当温度降至 60°C 时,加入 9.54g SiO_2 。然后将温度升至 120°C ,反应 1h,最后在真空中脱醇,得到白色催化剂载体,其中醇镁摩尔比为 2.46,镁含量为 4.97%。

将上述方法制备的 5g 催化剂载体,加入到 -20°C 盛有 100mL TiCl_4 的玻璃反应器中,在此温度下保持 0.5h,逐渐开始升温,2.5h 后升温到 60°C ,向反应器中加入 0.75mL 的苯甲酸乙酯(EB),继续升温到 110°C 反应 2h,抽滤,重新加入 100mL TiCl_4 升温到 110°C ,反应 1.5h,滤去液体,用干燥己烷洗涤至滤液中无游离的氯离子为止。余下固体产物经真空干燥得到固体催化剂组份,其中 Ti% 为 3.69, Mg% 为 6.53, Cl% 为 30.3, EB% 为 0.72, 9,9-双(甲氧基甲基)芴% 为 3.05。

2.2 丙烯聚合试验及测试

在经过丙烯充分置换容积为 2L 升的不锈钢反应釜中,注入 0.5L 的液体丙烯,加入 0.7mL 助催化剂三乙基铝,启动搅拌,再注入 0.5L 液体丙烯;加入 5mg 按上述方法制备的固体催化剂组分,最后注入 0.5L 的液体丙烯,将催化剂组分全部冲洗进反应釜内,关闭加料阀门。加入 0.2MPa 的分子量调节剂氢气,在 15~20 min 内将高压聚合反应釜升温到 70°C 后计时,反应 2h;排放掉残余气体,出料,得到 265g 聚合物。催化剂活性采用合成出的聚合物质量与聚合加入催化剂质量的比值,即活性为 53kgPP/gCat。等规指数采用沸腾庚烷抽提法测试。

3 结束语

对于丙聚合催化剂内给电子体的研究一直是催化剂研究的热点之一,9,9-双(甲氧基甲基)芴等二醚类化合物是第五代 Z-N 丙烯聚合催化剂的主要给电子体, BASSELL 公司拥有此类给电子体类化合物的专利权。我们利用复合载体制备催化剂并添加 9,9-双(甲氧基甲基)芴为内给电子体,合成的催化剂同已有专利^[7] 比较同样具备很好的催化性能。同时,我们也要加快研究步伐开发出拥有自主知识产权的给电子体化合物。

参考文献:

- [1] 肖士镜,余赋生. 烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃. 北京: 北京工业大学出版社, 2002, 18
- [2] 高占先等, 中国专利 01132630.1, 2001.
- [3] Lu H, Xiao S, Makromol. Chem, 1993, 194:425.
- [4] Chien J C W, et al. J Polym Sci, 1998 A, 26: 2973.
- [5] Sacchi M C, Tritto I, Locatelli P. Prog Polym Sci, 1991, 16: 331.
- [6] Iiskela E, Pelkonen A, Kakkonen J, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1988, 14:133.
- [7] G°莫里尼; G°巴尔邦廷; G°维塔勒, CN99800695.5, 1999.

**The Research of a Sort of Propene Polymerization
Catalyst Made by Composite Carrier**

ZHAO Hai-ying¹, WANG ZHe², LI Wei¹, ZHENG Guo-tong¹, WANG Huan¹, XIAO Shi-jing³

(1 *Liaoning Xiangyang Chemicals Group, The institute of polymer science, yingkou 115005, China;*

2 *Petrochemical Plant of Lanzhou Petrochemical Company, PetroChina, Lanzhou 730060, China;*

3 *ICCAS, Beijing 100080, China)*

Abstract: A catalyst was synthesized for propene polymerization using SiO₂ MgCl₂ composite as carrier. The effect of activation condition of SiO₂, SiO₂ MgCl₂ mass ratio and different manufacture process of this catalyst was tested. It was found that the isotactic index of resin could be achieved without addition of ex donor in propene polymerization using this catalyst through a test of hydrogen adjusting and polymerization time.

Key words: Composite carrier; Polypropylene; Donor compound; Catalyst; Isotactic index

(上接 65 页)

**Research Progress in Synthesis of Block Copolymer by Transformation of
Living Cationic Polymerization into other Kinds of Polymerization**

HE Jin tai, CHENG Bin

(*The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of*

Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Research progress in synthesis of block copolymer by transformation polymerization of living cationic polymerization into other kinds of polymerizations was summarized.

Key words: Living cationic polymerization; Block copolymer; Transformation polymerization