

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.020

PE-UHMW 聚合用氧基硅烷内给电子体 Ziegler-Natta 催化剂的制备及应用

吕东昊¹, 王大明², 王永年², 李继新¹, 陆震¹, 马子斐¹, 肖波¹

(1. 沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003; 2. 中国石油辽阳石油化纤有限公司研究院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 采用实验室自制的两种复合型氧基硅烷内给电子体: 二甲基二(2-酚基乙氧基)硅烷(IED1)和二甲基二(2-氯乙氧基)硅烷(IED2), 将两种内给电子体配置 Ziegler-Natta 催化剂并进行乙烯的催化聚合以制备超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)。考察了两种内给电子体加入对 Ziegler-Natta 催化剂的载钛量、催化剂活性、催化剂的微观形貌及聚合物分子量等因素的影响, 并考察催化剂加入量、聚合温度、聚合时间、助催化剂加入量对 PE-UHMW 聚合效果的影响。由于 IED1 结构中含有 4 个含氧基团, 电子云密度高于 IED2, 因此 IED1 对催化剂活性以及聚合物分子量影响较大。最终确定 PE-UHMW 聚合工艺条件为: 以 IED1 为内给电子体, 催化剂加入量为 12 mg/L, IED1 与载体氯化镁的物质的量之比为 1:4, 聚合温度为 75 °C, 聚合时间为 2 h, 催化剂中 Al/Ti 物质的量之比为 80。在此工艺条件下催化剂的催化效率为 17.1 kg/(g·h), 催化剂载钛量为 5.8%, PE-UHMW 堆密度为 0.3 g/cm³, PE-UHMW 分子量为 4.0×10⁶。

关键词: 内给电子体; Ziegler-Natta 催化剂; 超高分子量聚乙烯; 催化剂配置工艺; 聚合生产工艺

中图分类号: TQ316.37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0124-05

Preparation and Application of Ziegler-Natta Catalyst with Internal Electron Donors of Oxosilane for PE-UHMW Polymerization

Lyu Donghao¹, Wang Daming², Wang Yongnian², Li Jixin¹, Lu Zhen¹, Ma Zifei¹, Xiao Bo¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China;

2. Research Institute of PetroChina Liaoyang Petrochemical Fiber Co., Ltd., Liaoyang 111003, China)

Abstract: Two types of composite oxosilane internal electron donors were made in the laboratory: dimethyl bis (2-phenol-ethoxy) silane (IED1) and dimethyl bis (2-chloroethoxy) silane (IED2). Two internal electron donors were configured with Ziegler-Natta catalysts and performed catalytic polymerization of ethylene for preparing ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW). The effects of the addition of two internal electron donors on the titanium loading, catalyst activity, and micro morphology of the Ziegler-Natta catalyst and polymer molecular weight were investigated. The effects of catalyst addition, polymerization temperature, polymerization time, and assistant catalyst addition on the polymerization efficiency of PE-UHMW were also investigated. Since the structure of IED1 contains four oxygen-containing groups, the density of electron cloud is higher than that of IED2, so IED1 has a greater impact on catalyst activity and polymer molecular weight. The final determined process conditions are: IED1 is used as the internal electron donor, the catalyst addition is 12 mg/L, the molar ratio of IED1 and MgCl₂ as carrier is 1:4, the polymerization temperature is 75 °C, the aggregation time is 2 h, molar ratio of Al/Ti in catalyst is 80. Under this process condition, the catalytic efficiency of the catalyst is 17.1 kg/(g·h), the titanium loading capacity of the catalyst is 5.8 wt%, the stack density of PE-UHMW is 0.3 g/cm³, the molecular weight of PE-UHMW is 4.0×10⁶.

Keywords: internal electron donor; Ziegler-Natta catalyst; ultra-high molecular weight polyethylene; catalyst configuration process; polymerization production process

通信作者: 李继新, 教授, 主要研究方向为高分子材料合成与加工改性

收稿日期: 2023-03-15

引用格式: 吕东昊, 王大明, 王永年, 等. PE-UHMW 聚合用氧基硅烷内给电子体 Ziegler-Natta 催化剂的制备及应用[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 124-128, 140.

Lyu Donghao, Wang Daming, Wang Yongnian, et al. Preparation and application of Ziegler-Natta catalyst with internal electron donors of oxosilane for PE-UHMW polymerization[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 124-128, 140.

聚烯烃工业的发展程度是衡量一个国家石化行业的重要标志之一^[1]。超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种分子量在 150 万以上的、线性结构的、具有优异综合性能的热塑性工程塑料,其物理和化学性能优于其它烯烃类塑料^[2-6],最早由美国 Allied Chemical 公司于 1957 年实现工业化^[7]。聚烯烃催化剂的不断发展是 PE-UHMW 生产技术的进步关键因素之一^[8-13]。

Ziegler-Natta 催化剂历经了几十年的发展与更迭,目前已发展至第五代。其主要组分有:主催化剂、载体、助催化剂、给电子体等。Ziegler-Natta 催化剂的每一代的创新与发展都离不开给电子体的发展^[14-18]。现如今,Ziegler-Natta 催化剂作为主要生产 PE-UHMW 的催化剂,其使用的内给电子体多为二醚类或二酯类,二酯类内给电子体一般需要复配使用,这增加了催化剂配置过程的复杂性,目前对于 Ziegler-Natta 催化剂的研发集中在寻求更加理想的新型给电子体上,氧基硅烷类内给电子体可单独使用且化学稳定性比二醚类化合物高。因此,笔者利用本实验室自制的氧基硅烷类内给电子体进行 Ziegler-Natta 催化剂的配置,并用该配置催化剂进行 PE-UHMW 的聚合,考察内给电子体的加入量对催化剂的催化效率、微观结构以及 PE-UHMW 产品分子量的影响,同时研究了催化剂加入量及不同聚合工艺下 PE-UHMW 的产品性能,为 PE-UHMW 聚合用催化剂的配制和组分选择提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

二甲基二(2-酚基乙氧基)硅烷(IED1)、二甲基二(2-氯乙氧基)硅烷(IED2):结构如图 1 所示,自制;

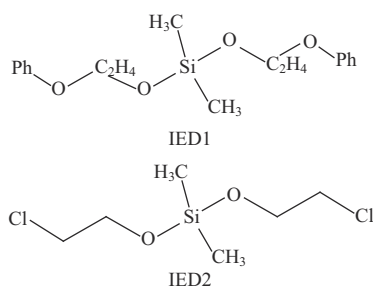


图 1 两种氧基硅烷内给电子体结构

氯化镁:分析纯,潍坊海之源化工有限公司;

四氯化钛:分析纯,阿拉丁试剂有限公司;

季戊四醇:分析纯,上海沃凯化学试剂有限公司;

二醚类给电子体、二酯类给电子体、三乙基铝:实验纯,中石油辽阳石化公司;

己烷:分析纯,中石油辽阳石化公司;

乙烯、氢气、氮气:99.9%,中石油辽阳石化公司。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):QUANTA450 型,美国 FEI 公司;

数字颗粒成像分析仪:CAM-SIZER 型,德国 Retsch 公司;

毛细管黏度计:CT-2000 型,美国 CANNONA 公司;

分光光度计:Lambda 25 型,美国 Perkin Elmer 公司;

比表面积和孔径分布分析仪:AUTOSORB-IQ-MP 型,美国康斯塔公司;

真空干燥箱:DZF-6050 型,宁波扬辉仪器有限公司;

2 L 催化剂制备装置、2 L 不锈钢聚合釜:中石油辽阳石化公司研究院。

1.3 主催化剂体系的制备

将反应器进行氮气置换,置换完毕后加入氯化镁、季戊四醇(醇镁物质的量之比为 4:1,两者反应形成催化剂载体)以及内给电子体(或不加),升温至 100 °C 搅拌,待体系由浑浊变为澄清后降至 -10 °C 滴加主催化剂四氯化钛,升至 100 °C 反应,再次加入内给电子体(或不加),过滤,悬浮液用溶剂洗涤 5 遍,烘干后得到固体粉末,即为主催化剂体系。

1.4 PE-UHMW 的聚合

将 2 L 不锈钢聚合釜用氮气和乙烯分别置换 3 次,依次加入己烷、助催化剂三乙基铝及主催化剂体系,搅拌升温,通入氢气和乙烯,保持总压为 0.7~1.0 MPa,一定温度下聚合 1~3 h,得到白色的 PE-UHMW 粉末。

1.5 测试与表征

催化剂的微观形态通过 SEM 进行表征;

催化剂粒径分布通过数字颗粒成像分析仪进行分析;

催化剂载钛量(质量分数)通过分光光度计法进行测试;

聚合物分子量参照 GB/T 1632.3-2010 进行测定;

催化剂的孔容、孔径、比表面积通过比表面积和孔径分布分析仪按照BET法进行测试;

催化剂催化效率定义为单位时间内加入一定质量的催化剂所生成的产物质量,单位为 $\text{kg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

2 结果与讨论

2.1 内给电子体对Ziegler-Natta催化剂的影响

(1)不同种类内给电子体对催化剂的影响。

不同种类内给电子体对催化剂催化效率及聚合物分子量的影响见表1。从表1可以看出,IED1的催化效率虽低于二酯类,但催化生成的聚合物分子量高于二酯类,IED1催化生成的聚合物分子量虽低于二醚类,但催化效率高于二醚类,结果表明氧基硅烷类内给电子体可达到二醚类或二酯类内给电子体的要求,可作为Ziegler-Natta催化剂的内给电子体催化PE-UHMW聚合。

表1 内给电子体对Ziegler-Natta催化剂催化性能的影响

内给电子体	催化剂催化效率/ [$\text{kg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]	载钛量/%	聚合物分子量
二酯类	19.4	6.5	3.7×10^6
二醚类	16.7	5.4	4.4×10^6
IED1	17.1	5.8	4.0×10^6
IED2	15.7	5.4	3.7×10^6

(2)内给电子体加入量对催化剂的影响。

探究氧基硅烷类内给电子体加入量对催化剂的影响,结果见表2。从表2可以看出,未加入内给电子体的催化剂的载钛量虽高于加入内给电子体的催化剂,但催化剂催化效率以及催化生成的聚合物分子量均低于加入内给电子体的催化剂。在加入内给电子体的催化剂中,随着氧基硅烷类内给电子体加入量的增大,催化剂的催化效率先升高后降低,载钛量先略有升高而后降低,催化生成聚合物分子量先增加后降低。出现这种情况的原因是,在催化剂配置过程中,内给电子体的增加,能够增加活性中心周围的电子云密度,延长活性中心存活时

表2 内给电子体加入量对Ziegler-Natta催化剂的影响

内给电子体	催化剂编号	$n(\text{IED})/n(\text{MgCl}_2)$	催化剂催化效率/[$\text{kg}\cdot(\text{g}\cdot\text{h})^{-1}$]	载钛量/%	聚合物分子量
IED1	Cat1	1:6	15.6	5.7	3.8×10^6
	Cat2	1:4	17.1	5.8	4.0×10^6
	Cat3	1:2	14.2	4.6	3.5×10^6
	Cat4	1:6	15.0	5.3	3.2×10^6
IED2	Cat5	1:4	15.7	5.4	3.7×10^6
	Cat6	1:2	13.1	4.2	3.4×10^6
无	Cat7		9.2	6.2	1.9×10^6

注: $n(\text{IED})/n(\text{MgCl}_2)$ 为氧基硅烷类内给电子体与氯化镁的物质的量之比,滴钛温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$,Ti/Mg物质的量之比为4:1。

间,因此内给电子体的加入会使催化剂活性上升,但同时内给电子体会与载体进行配位络合,这就会占据活性中心钛的配位空间,导致催化剂载钛量下降,活性中心数目减少,因此过量的内给电子体加入也会导致活性中心位点减少过多,因此催化剂活性也有所降低。由于IED2中含有C—Cl键,因此该电子体与载体的配位性较好,所以占用载体配位空间多,因此其载钛量和催化剂活性低于IED1。由于IED1中含有四个含氧基团,而IED2中含有两个含氧基团,因此在催化剂催化聚合过程中IED1给活性中心提供的电子体多于IED2,这使得IED1配置催化剂的活性中心存活时间长,因此催化生成的聚合物分子量较高。

(3)催化剂的BET测试结果。

表3为Cat2,Cat5,Cat7的BET测试结果。从表3可以看出,在不加入内给电子体的情况下催化剂的比表面积为 $199.3\text{ m}^2/\text{g}$;加入内给电子体后,催化剂的比表面积有所降低,可能是因为在内给电子体与载体配位过程中发生了反应,影响了载体的表面形式,导致了催化剂的比表面积降低,但总体看来内给电子体的加入并未对催化剂的比表面积造成过大影响。

表3 不同内给电子体的Ziegler-Natta催化剂的BET测试结果

催化剂编号	孔容/($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	孔径/nm	比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
Cat2	0.46	6.9	189.6
Cat5	0.45	7.6	176.3
Cat7	0.47	6.8	199.3

(4)催化剂的粒径分布和微观形态。

图2为Cat2和Cat5的粒径分布图。从图2可以看出,两种催化剂的粒径分布呈正态分布曲线,两种催化剂的粒径分布较为集中,主要集中在 $8\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 范围内,均匀的粒径分布有助于聚合反应体系内的充分反应,尤其在聚合后期反应体系黏度较大时会出现部分区域反应过快或过慢,这可能导致聚合物分子量分布不均匀进而造成聚合物分子量下降,而催化剂均匀的粒径分布可有效缓解这种现象。

图3为Cat2和Cat5的SEM图。从图3可以看出,两种催化剂均呈现出类球型,微观形貌较好。催化剂颗粒的表面有一定的凸起,这说明两种给电子体对微观形貌有一定的影响。颗粒上凸起增大了催化剂颗粒的表面积,且这些凸起上含有大量活性中心,这使得更多的聚合单体与催化剂的活性中心接触,有助于提高催化剂的催化效率以及聚合

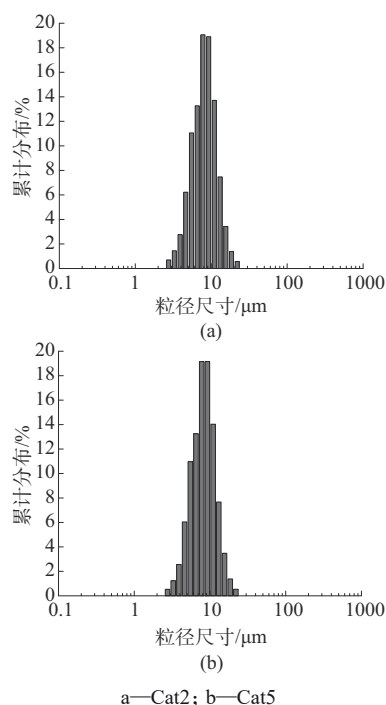


图2 两种催化剂的粒径分布图

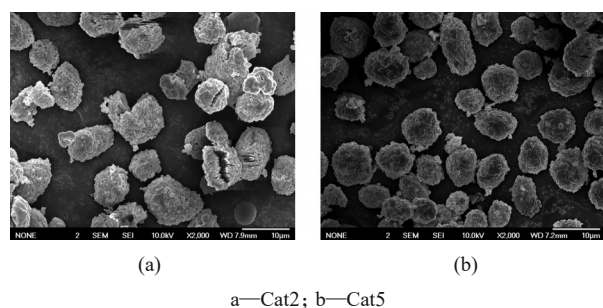


图3 两种催化剂的SEM图

物的分子量。

2.2 催化剂及聚合条件对PE-UHMW的影响

(1) 催化剂加入量对PE-UHMW聚合效果的影响。

表4为不同催化剂加入量对PE-UHMW聚合效果的影响。从表4可以看出,随着催化剂的加入量的增加,催化剂效率逐渐升高,这是因为随着催化剂加入量的增加,反应体系中的活性位点也增加,和聚合单体接触几率大,消耗乙烯气体速率快,因此催化剂活性增加。但当活性中心数量过多,反应

表4 催化剂加入量对PE-UHMW聚合效果的影响

催化剂编号	催化剂加入量/ (mg·L ⁻¹)	催化剂催化效率/ [kg·(g·h) ⁻¹]	聚合物 分子量
Cat2	10	14.6	3.5×10 ⁶
	12	17.1	4.0×10 ⁶
	14	17.8	4.0×10 ⁶
Cat5	10	14.3	3.0×10 ⁶
	12	15.7	3.7×10 ⁶
	14	16.1	3.8×10 ⁶

速率过快的情况下可能导致链转移提前发生,聚合物链不再增长,因此聚合物分子量变化不明显。从催化效率以及资源节约方面考虑选择催化剂加入量为12 mg/L较优。

(2) 聚合温度对PE-UHMW聚合效果的影响。

在烯烃聚合工艺参数中,温度的影响尤为重要。图4为不同聚合温度下催化剂Cat2和Cat5的催化效率及PE-UHMW分子量。

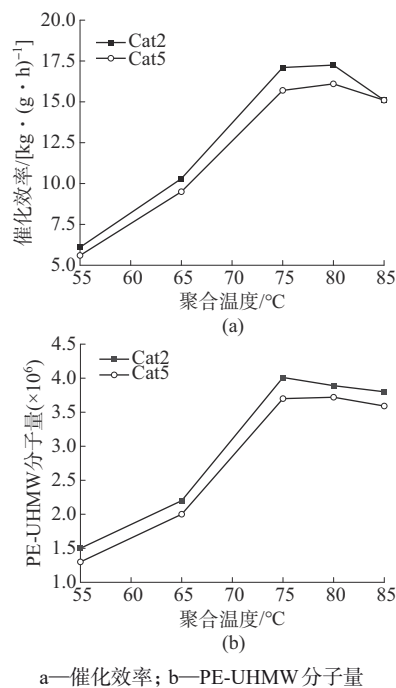


图4 不同聚合温度下催化剂的催化效率及PE-UHMW分子量

图4a为温度对催化剂活性的影响,从图4a可看出,随着温度的提高催化剂催化效率先增加后下降。出现上述情况的原因是:随着温度的升高被激发的活性中心数目逐渐增加,催化剂在聚合釜内扩散的速率也加快,因此催化剂的催化效率增加,但温度到达75℃后,过高的温度可能导致部分活性中心出现失活,活性中心数目减少,因此催化效率有所降低。

图4b为温度对聚合物分子量的影响,从图4b可以看出,随着温度的升高聚合物分子量先增加,随后趋于平稳。这是因为随着温度的升高催化剂的活性以及活性中心数目增加,链增长反应速度增加,因此聚合物分子量增加,但温度进一步升高至75℃时反应已达到饱和,超过该温度后,活性中心出现失活,催化剂活性下降,因此聚合物分子量不再上升。

(3) 聚合时间对PE-UHMW聚合效果的影响。

不同聚合时间对 PE-UHMW 的分子量的影响如图 5 所示。图 5 中在 1~2 h 时间内,聚合时间与聚合物分子量呈正比趋势,但时间超过 2 h 后曲线平缓。出现该情况的原因是,在反应初期,由于反应釜内体系主要为液态和气态,黏度较小,因此催化剂与聚合单体的接触较为充分,但随着反应的进行,大量的 PE-UHMW 生成,反应釜内体系黏度较大,因此催化剂和聚合单体的接触几率降低,可能导致局部反应不充分,且随着反应进行,部分催化剂的活性中心出现失活现象,活性中心数目减少,因此聚合物分子量未增加。

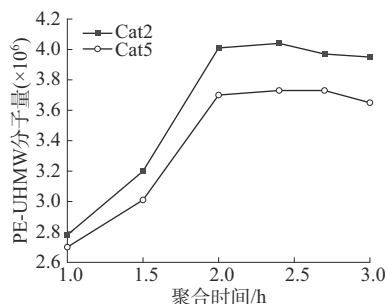


图5 不同聚合时间下两种催化剂催化生成PE-UHMW的分子量

(4)助催化剂加入量对 PE-UHMW 聚合效果的影响。

表 5 为助催化剂加入量对 PE-UHMW 堆密度及分子量的影响。从表 5 看出,助催化剂加入量对 PE-UHMW 堆密度无影响,在其它聚合条件不变的情况下,助催化剂加入量的增加有助于聚合物分子量的提高,但助催化剂加入量过高时聚合物的分子量下降。这是因为,助催化剂在聚合过程中起着辅助催化剂的作用,能够有效改善聚合分子量以及聚合物分布,因此助催化剂的增加有助于聚合反应的进行,但助催化剂同时也是一种还原剂,过量的助催化剂会使活性中心中的 Ti^{4+} 还原为 Ti^{2+} ,这就导致部分活性中心无法继续进行链增长反应,因此过量的助催化剂会导致聚合物的分子量降低。

表5 助催化剂加入量对 PE-UHMW 堆密度及分子量的影响

催化剂编号	$n(Al)/n(Ti)$	堆密度/($g \cdot cm^{-3}$)	分子量
Cat2	70	0.3	3.5×10^6
	80	0.3	4.0×10^6
	90	0.3	3.6×10^6
Cat5	70	0.3	3.4×10^6
	80	0.3	3.7×10^6
	90	0.3	2.9×10^6

注: $n(Al)/n(Ti)$ 为催化剂中 Al/Ti 物质的量之比,聚合条件为聚合温度 75 °C、聚合压力 0.7~1.0 MPa、聚合时间 2 h。

3 结论

(1)添加内给电子体后,催化剂的载钛量及比表面积有所降低,但催化活性以及聚合物分子量明显提升,其中在以 IED1 为内给电子体且其与载体氯化镁的物质的量之比为 1:4 的条件下配置的催化剂催化效果较好。催化剂的催化效率为 17.1 kg/(g·h)、载钛量为 5.8%、比表面积为 189.6 m²/g。

(2)采用上述配置工艺配置催化剂后,进行乙烯聚合,确定聚合工艺如下:催化剂加入量为 12 mg/L、聚合温度为 75 °C、聚合时间为 2 h、催化剂中 Al/Ti 物质的量之比为 80。该聚合条件下生成的 PE-UHMW 堆密度为 0.3 g/cm³、分子量为 4.0×10^6 。

参考文献

- [1] 任合刚,张瑞,白鹏,等. $MgCl_2-SiO_2$ 复合载体型 Ziegler-Natta 乙烯聚合催化剂[J]. 石油化工, 2011, 40(7):732-736.
Ren Hegang, Zhang Rui, Bai Peng, et al. $MgCl_2-SiO_2$ supported Ziegler-Natta catalyst for ethylene polymerization[J]. Petrochemical Technology, 2011, 40(7):732-736.
- [2] Cao T, Chen X W, Lin Y F, et al. Structural evolution of UHMWPE fibers during prestretching far and near melting temperature: An in situ synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering study[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2018, 303(2). DOI:10.1002/mame.201700493.
- [3] Wang F, Liu L C, Xue P, et al. Crystal structure evolution of UHMWPE/HDPE blend fibers prepared by melt spinning[J]. Polymers, 2017, 9(3). DOI:10.3390/polym9030096.
- [4] Xu H J, An M F, Lv Y, et al. Structural development of gel-spinning UHMWPE fibers through industrial hot-drawing process analyzed by small/wide-angle X-ray scattering[J]. Polymer Bulletin, 2017, 74(3):721-736.
- [5] Candadai A A, Weibel J A, Marconnet A M. Thermal conductivity of ultrahigh molecular weight polyethylene: from fibers to fabrics [J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(2):437-447.
- [6] Chhetri S, Bougherara H. A comprehensive review on surface modification of UHMWPE fiber and interfacial properties[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 140. DOI: 10.1016/j.compositesa.2020.106146.
- [7] Kwideok P, Gladus L, Joon P, et al. UHMWPE[J]. Encyclopedia of Biomaterials and Biomedical Engineering, 2012(4):2 925-2 934.
- [8] Bohm L L. The ethylene polymerization with ziegler catalysts: Fifty years after the discovery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2003, 42(41):5 010-5 030.
- [9] 任合刚,杨敏,李化毅,等. 氨基硅烷外给电子体用于 1-丁烯聚合的研究[J]. 高分子学报, 2011(12):1 412-1 418.
Ren Hegang, Yang Min, Li Huayi, et al. Studies on aminosilane compounds as external electron donore in 1-butene polymerization [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011(12):1 412-1 418.

(下转第 140 页)