

茂金属催化间规聚丙烯聚合工艺研究

王 静^{1,2} 朱博超³ 刘 源¹

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 兰州石化职业技术学院石油化工系, 兰州 730060;

3. 中国石油兰州石化研究院, 兰州 730060)

摘要 研究了茂金属催化剂催化丙烯间规聚合的几个重要的反应条件, 对影响催化剂聚合活性及聚丙烯分子量的三种物料的用量进行了考察。这三种物料分别是甲基铝氧烷、三乙基铝及氢气, 优选出它们的最佳加料量。研究了聚合温度及所用溶剂对聚丙烯间规度的影响; 对聚合反应动力学进行了研究, 得到了最佳聚合工艺条件。

关键词 茂金属催化剂 间规聚丙烯 聚合工艺

间规聚丙烯(sPP)是由 Natta 等人于 1960 年在制备等规聚丙烯(iPP)时发现的, 当时 sPP 是 iPP 附带的杂质。经过 Natta 等人的进一步研究, 发现利用四氯化钒-氯化二烷基铝($\text{VCl}_4 - \text{AlR}_2\text{Cl}$) / 茴香醚催化体系在低温下可以得到间规立构规整度小于 50% 的 sPP。但由于得不到高纯度的 sPP, 并且该反应必须在低温下进行, 因而没有得到广泛的应用^[1]。

1987 年美国 Fina 石油化学公司开发出一种茂金属催化剂, 用其催化丙烯聚合, 首次获得高纯度的 sPP(间规度大于 80%)^[2]。此后, Fina 公司又成功地利用该茂金属催化剂在环管式本体聚合釜中进行了较大规模的中试聚合。这不仅标志着 sPP 的开发进入一个崭新的阶段, 而且是茂金属催化立构 PP 在环管式本体聚合釜中进行的首次工业规模试验。随着 sPP 用其他茂金属催化剂的开发应用成功, 对其反应机理、共聚特性、聚合工艺、加工应用的研究也进一步深入。由于高度立构规整性的 sPP 具有许多独特的性能, 近几年来已成为世界各国石油化工公司、科研机构的研究热点, 备受关注。

笔者系统地研究了茂金属催化剂催化丙烯间规聚合制备 sPP 的各聚合工艺条件对聚合活性、sPP 的分子量、sPP 的间规度等的影响, 优选出在本试验条件下合成 sPP 的最佳工艺条件。

1 实验部分

1.1 主要原材料

芴: 化学纯, 美国 Aldrich 公司;

6,6-二甲基富烯: 自制;

丁基锂-己烷溶液: 1.6M, 深圳迈瑞尔公司;

四氢呋 (THF): 分析纯, 北京试剂一厂;

甲苯: 化学纯, 兰州石化公司合成橡胶厂;

10% 甲基铝氧烷(MAO)-甲苯溶液: 兰州石化

研究院;

三乙基铝(TEA): 97.5%, 辽阳化工三厂。

1.2 测试仪器及测试条件

凝胶渗透液相色谱(GPC)仪: Alliance GPCV2000, 美国 Waters 公司。

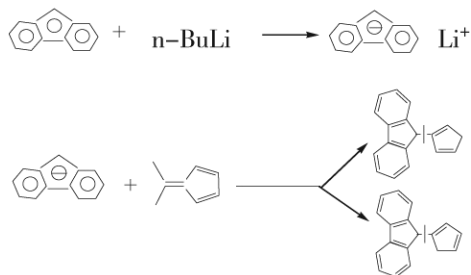
测试条件: 淋洗剂为邻二氯苯加少量抗氧化剂, 流量为 10 mL/min, 温度为 155℃。

1.3 茂金属化合物的制备^[3]

(1) 配体 i-Pr(Cp-Flu) 的制备

采用通用的 Shlenk 技术, 在已用氩气抽排好的带磁子的 250 mL 烧瓶中依次加入芴(28 g, 1.69 mol)、THF(150 mL), 以及等物质的量的丁基锂-己烷溶液(2.79 mol/L)。搅拌至不再放出气体、产生红色溶液为止。加入 17.9 g 6,6-二甲基富烯的 THF 溶液继续搅拌 12 h。用 200 mL 去离子水处理上述溶液, 将水层与油层分离, 用无水硫酸镁干燥化合物溶液, 抽干后得到 41 g(95%)粗产物。用氯仿/甲醇重结晶得到微黄色的针状产物, 液相及核磁共振显示其纯度达 98% 以上。

反应原理如下:



(2) 配体阴离子的制备

在 250 mL 的烧瓶中依次加入 4 g(0.015 mol)配体及 100 mL THF 并搅拌。向该体系中加入 2 倍

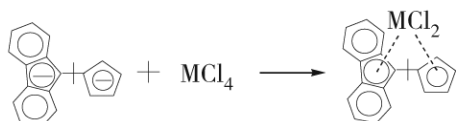
物质的量的丁基锂 - 己烷溶液 (2.79 mol/L), 溶液颜色从无色变为红色, 并搅拌 16 h。

反应原理如下:



(3) 茂金属化合物的制备

配体阴离子与过渡金属卤化物作用得到茂金属化合物。其反应原理如下:



(M = Zr 或 Hf)

在装有氮气进出导气管、电磁搅拌子及恒压滴液漏斗的 500 mL 三口瓶中, 加入 0.015 mol ZrCl_4 , 并加入 150 mL 经过干燥处理的乙醚, 在不断搅拌下通过恒压滴液漏斗向该三口瓶中滴加 (2) 中所制得的红色溶液, 保持反应温度为 10°C , 搅拌 24 h, 所得的固体用乙醚重结晶两次, 即得到茂金属化合物——二甲基甲撑桥茱基环戊二烯基二氯化锆。

1.4 sPP 的制备

通过丙烯专用钢瓶及丙烯减压阀向聚合体系提供丙烯气体, 进入聚合反应瓶的丙烯瞬时流量及累积流量通过连接在丙烯减压阀及聚合反应瓶之间的丙烯质量流量计读得, 聚合反应瓶的温度通过置于聚合反应瓶底部的恒温水浴控制。在已用丙烯气抽排好的、装有搅拌子的 500 mL 烧瓶中, 依次加入 200 mL 干燥甲苯、30 mg 上述制得的茂金属化合物、一定量的 5% TEA - 甲苯溶液, 搅拌 10 min, 再加入一定量 10% 的 MAO - 甲苯溶液, 连续通入丙烯气体, 用少量氢气调节 sPP 的分子量, 在一定温度下聚合 1 h。用盐酸 - 乙醇溶液终止反应, 将产物用乙醇洗涤后, 于真空下干燥, 即得到 sPP。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度对 sPP 间规度的影响

图 1 示出在 $[\text{Zr}] = 5.26 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 、 $[\text{Al}] : [\text{Zr}] = 300:1$ 、 $P = 0.1 \text{ MPa}$ 、溶剂为甲苯的聚合条件下, 聚合温度对 sPP 间规度的影响。由图 1 看出, 间规度(rrrr——五单元组) 随温度的提高而降低。这是因为, 随着温度的提高, 聚合物分子链的运动速度加剧, 聚合的有序性降低, 聚合物分子链微观结构的缺陷增加所致。所以, 要获得较高间规度的 PP, 应在较低温度下聚合, 故确定聚合反应温度为 40°C 。

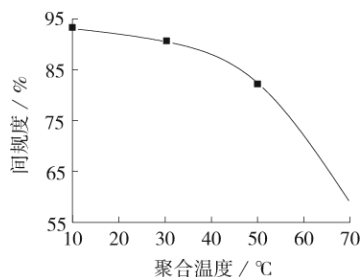


图 1 聚合温度对 sPP 间规度的影响

2.2 MAO 用量对催化聚合活性及 sPP 分子量的影响

为考察助催化剂 MAO 用量对催化聚合活性及 sPP 分子量的影响, 在固定 TEA 用量、氢气用量、聚合温度等的前提下进行试验, 结果见表 1。

表 1 MAO 用量对催化聚合活性及 sPP 重均分子量的影响¹⁾

项 目	10% MAO - 甲苯溶液用量 / mL					
	5	10	15	20	25	30
催化聚合活性 ²⁾ / $10^5 \text{ g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$	0.2	0.8	1.4	3.7	3.9	4.1
重均分子量 ($\times 10^4$)	28.0	27.0	22.0	20.0	6.1	2.6

注: 1) 聚合温度为 40°C , 聚合压力为常压, 聚合时间为 60 min, 5% TEA - 甲苯溶液用量为 5 mL, 氢气与丙烯的摩尔比为 1:3000, 聚合所用溶剂为甲苯, 茂金属化合物的中心原子为 Zr。

2) 指每小时内每摩尔的催化剂能得到 sPP 的量。

从表 1 可以看出, 随着助催化剂 MAO 用量的增加, 催化聚合活性起初增加很快, 当加入量为 20 mL 以上时, 催化聚合活性上升趋势减缓; 而 sPP 的重均分子量起初随 MAO 用量的增加略有减小, 但当 MAO 加入量增至 20 mL 以上时, sPP 的重均分子量迅速降低。这充分说明了作为助催化剂的 MAO 对催化体系的形成起着十分重要的作用, MAO 的用量只有达到一定数量时才能与茂金属化合物结合而形成有效的催化剂, 当催化剂形成后再增加 MAO 用量时对聚合活性的影响就不太大了。另外, 众所周知, 作为助催化剂的 MAO 也能起到链转移剂的作用, 所以当 MAO 的用量完全满足形成有效的催化剂后, 再增加其用量, 则聚合过程中的链转移加剧, 故 sPP 的重均分子量迅速降低。因此, 在该试验条件下 MAO 的最佳用量为 20 mL。

2.3 TEA 用量对催化聚合活性及 sPP 分子量的影响

为降低助催化剂 MAO 的用量, 笔者设计聚合试验中在加入 MAO 之前, 先加入一定量的 TEA 并搅拌 10 min 的工艺方法。加入 TEA 的目的是消除聚合体系中的杂质。在固定 MAO 用量、氢气用量、

聚合温度等的前提下进行了试验,结果见表2。

表2 TEA用量对催化聚合活性及sPP重均分子量的影响

项 目	5% TEA-甲苯溶液用量/mL						
	1	3	5	7	9	11	13
催化聚合活性/ $10^5\text{ g}\cdot(\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$	0.05	0.90	3.70	2.90	2.20	1.40	0.30
重均分子量($\times 10^4$)	32.0	25.0	20.0	3.6	1.2	0.7	0.1

注:除了加入20 mL 10% MAO-甲苯溶液替代5 mL 5% TEA-甲苯溶液外,其它条件同表1。

从表2可以看出,TEA的用量太小或太大时,催化聚合活性均很低,只有当TEA的用量为5 mL时,催化聚合活性出现最大值。这是因为TEA的用量太小时,不足以消除体系中的杂质;而TEA的用量

表3 氢气用量对催化聚合活性及sPP重均分子量的影响

项 目	氢气与丙烯的摩尔比						
	1:1000	1:2000	1:3000	1:4000	1:5000	1:6000	1:7000
催化聚合活性/ $10^5\text{ g}\cdot(\text{mol}\cdot\text{h})^{-1}$	0.02	0.90	3.70	3.90	4.00	4.10	4.30
重均分子量($\times 10^4$)	0.3	1.4	20.0	36.0	58.0	72.0	95.0

注:除了加入5% TEA-甲苯溶液5 mL外,其它条件同表2。

从表3可以看出,氢气用量对sPP的重均分子量有十分明显的影响,随着氢气用量的增加,sPP的重均分子量显著降低,这是氢气参与链终止的结果。当氢气与丙烯的摩尔比超过1:3000后,催化聚合活性显著降低,这是由两方面的原因造成的:其一是大量氢气对聚合反应的终止;其二是大量氢气可使茂金属催化剂已形成的具有活性的Zr-CH₃键或Zr-R键变成Zr-H键。因此,在该试验条件下,氢气与丙烯的最佳摩尔比为1:3000。

2.5 聚合时间与聚合反应速率的关系

图2示出在[Al]:[Zr]=300:1、P=0.1 MPa、聚合温度为30℃的条件下,聚合时间与聚合反应速率的关系。由图2看出,催化聚合反应速率在反应开始后10 min之内达到最高,而后有所下降,并且在1 h内(大于50 min的曲线未画出)保持匀速。由此可判断,如果在工业应用阶段均相反应必须有两个步骤,其中预聚合步骤可以避免反应的不均匀

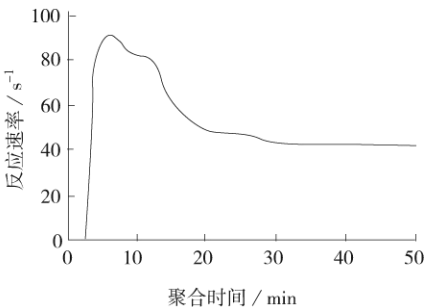


图2 聚合时间与聚合反应速率的关系

太大时,多余的TEA可以充当链终止剂,使sPP的链增长难以进行,故催化聚合活性降低,这也说明了为何当TEA的用量超过5 mL后sPP的重均分子量迅速降低。因此,在该试验条件下5% TEA-甲苯溶液的最佳加入量为5 mL。

2.4 氢气用量对催化聚合活性及sPP分子量的影响

众所周知,在烯烃聚合中,氢气是最有效的链终止剂,可用它来有效地调节聚合物的分子量。为了考察氢气用量对催化聚合活性及sPP重均分子量的影响,在固定TEA用量、MAO用量、聚合温度等的前提下进行了试验,结果列于表3。

性,防止出现暴聚。

2.6 不同聚合温度下聚合速率与聚合时间的关系

图3示出在[Al]:[Zr]=300:1、P=0.1 MPa、溶剂为甲苯的条件下,不同聚合温度时聚合反应速率与聚合时间的关系。由图3看出,随着聚合温度升高,反应前10 min的反应速率变化趋于明显。在实际的工业应用中应选择适合的聚合温度,使得反应平稳进行。综合2.1中聚合温度对sPP间规度的影响,为了使聚合反应较易控制,并保证获得高间规度的sPP,在满足催化聚合活性的前提下应在较低的温度下进行聚合。

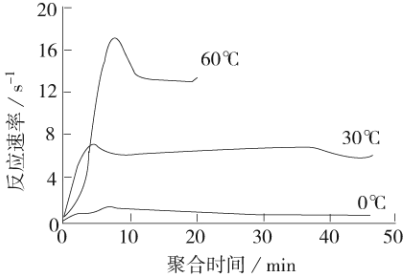


图3 不同聚合温度时聚合速率与聚合时间的关系

2.7 溶剂对sPP间规度及熔点的影响

为了考察不同溶剂对sPP间规度及熔点的影响,笔者用甲苯、CH₂Cl₂及其不同比例的混合溶剂进行了试验。图4示出在[Zr]=3.25×10⁻⁵ mol/L、[Al]:[Zr]=300:1、聚合温度为25℃的条件下,于甲苯、CH₂Cl₂及其不同比例的混合溶剂中制备的sPP的间规度及熔点变化。

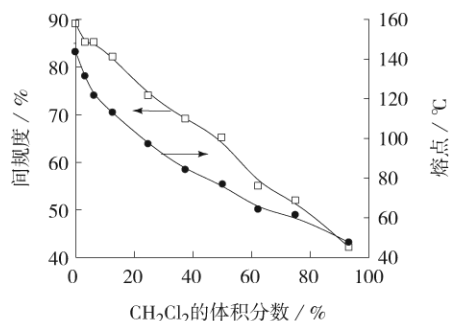


图 4 在甲苯、CH₂Cl₂ 及其不同比例的混合溶剂中制备的 sPP 的间规度及熔点的变化

由图 4 看出, sPP 的间规度由纯甲苯中 89% 的 rrrr 五单元组减少到几乎纯 CH₂Cl₂ 中的约 42%。与此同时, sPP 的熔点也大幅度下降。由此表明, 溶剂的极性对 sPP 的性能有较大影响, 为获得高间规度的 sPP, 应选用极性小的甲苯为溶剂。

3 结论

为了获得间规度大于 89% 的 sPP, 并综合考虑对 sPP 的重均分子量和催化聚合活性的要求优选出的最佳工艺条件为: 10% MAO - 甲苯溶液的用量为 20 mL; 5% TEA - 甲苯溶液的用量为 5 mL; 氢气与丙烯的摩尔比为 1 : 3 000; 用甲苯作为聚合溶剂。另外, 较低的聚合温度有利于高间规度 sPP 的聚合, 因此, 聚合温度应不超过 40 °C 为宜。

参考文献

- 1 Ewen J A, Jones R L, Razavi A, et al. Preparation and crystal structures of the complexes and their role in the catalytic formation of syndiotactic polypropylene. J Am Chem Soc, 1988, 110: 6 255
- 2 Ewen J A, Razavi A, Seabrook. Process and catalyst for producing syndiotactic polyolefins. USP 4892851. 1990-01-09
- 3 孙春燕, 陈伟, 刘伟, 等. 间规聚丙烯(sPP)的研究开发进展. 高分子通报, 2001 (3): 51

STUDY ON POLYMERIZATION OF METALLOCENE SYNDIOTACTIC POLYPROPYLENE

Wang Jing^{1,2}, Zhu Bochao³, Liu Yuan¹

(1. Chemical Engineering College of Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Chemical Engineering Department of Lanzhou Petrochemical College of Technology, Lanzhou 730060, China;

3. Lanzhou Petrochemical Institute of Petrochina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT Several important reaction conditions which was used in polymerization of syndiotactic polypropylene(sPP) were studied. The consumption of three reagents which affected polymerizing activity and molecular weight were observed. The three reagents were methylaluminoxane(MAO), triethylaluminum(TEA) and hydrogen. The consumption of the three reagents was optimized. The effects of polymerizing temperature and solvents on syndiotactic grade of sPP were studied. The kinetics of the polymerizing reaction was explored. The optimum conditions for polymerization of sPP were obtained.

KEYWORDS metallocene catalyst, syndiotactic, polypropylene, polymerization process

2005 《中国塑料》论坛暨塑料注塑新技术国际研讨会通知

各有关单位:

近年来, 交通、运输、包装、储运、邮电、通讯、建筑、家电、汽车、计算机、航空航天等产业对注塑制品的需求日益增长, 预计 2005 年我国农用注塑制品产量将达 4.7 万 t、包装储运物流注塑产品将达 11 万 t、建筑等用注塑制品将达 40 万 t、工业配套注塑件将达 225 万 t、日用注塑制品将达 227 万 t, 我国已经成为注塑制品的生产大国。

我国注塑行业整体技术和装备水平经过数十年的发展有了很大进步, 中小机型基本上能够满足国内需求, 但与发达国家相比, 大型、超大型、精密、微型机和全电动、水辅、气辅、超临界气体微孔注塑等注塑技术及设备的开发和应用方面还需要加大研发力度, 以促进我国塑料注塑技术和设备赶超世界先进水平, 使我国早日成为塑料注塑制品的强国。

为探讨近年来塑料注塑行业中出现的新技术、新产品, 尽快将国内外先进的注塑技术和设备用于塑料注塑制品的生产, 研究行业中存在的问题, 为行业的发展献计献策, 经研究决定, 轻工业塑料加工应用研究所《中国塑料》杂志社暨北京化工大学、郑州大学橡塑模具国家工程研究中心、北京工商大学材料科学与工程系、全国橡胶塑料机械标准化委员会拟于第八届亚太国际橡塑工业展览会(AP Plas2005, 2005 年 7 月 13 日 - 16 日, 上海新国际博览中心) 前夕 7 月 12 日 - 14 日, 召开 2005 《中国塑料》论坛暨塑料注塑新技术国际研讨会。会议有关事宜如下:

会议地点: 上海浦东双拥大厦

会 务 费: 1500 元(含资料费、会议费、展会参观费等)。

会议时间: 2005 年 7 月 11 - 14 日。

组委会联系方式:

地 址: 北京阜成路 11 号《中国塑料》杂志社 邮编: 100037

联系人: 陈士宏 李红艳 电 话: 010 - 68983954, 68988051

传 真: 010 - 68987902, 010 - 68983106

E-mail: shihong02@126.com; lihy5@126.com

Website: www.plaschina.com.cn; www.applas.com

《中国塑料》杂志社