

多米诺催化乙烯聚合制备 PE-LLD 的研究进展^{*}

曲佳燕 王 曦 杨 敏^{**} 任合刚 刘宾元^{**} 闫卫东

(河北工业大学高分子科学与工程研究所,天津 300130)

摘要 综述了以乙烯为唯一单体制备线性低密度聚乙烯的多米诺催化体系,按照催化方式的不同,分别介绍了齐聚主催化剂/共聚主催化剂/助催化剂体系、主催化剂/齐聚助催化剂/共聚助催化剂体系两大类型,其中按照不同类型主催化剂的组合进行了分类。着重阐述了各类乙烯多米诺催化体系的特点、制备的聚合物的特征及乙烯多米诺催化的优缺点等。

关键词 线性低密度聚乙烯 多米诺催化体系 乙烯 主催化剂 助催化剂

线性低密度聚乙烯(PE-LLD)具有优良的韧性和抗环境应力开裂能力,较高的冲击强度、撕裂强度、拉伸强度,而且具有很好的抗蠕变能力、脱模能力和成膜性,热封性能和强度较好。自20世纪70年代开发成功以来,PE-LLD的需求量不断增长。由于PE-LLD在国民经济中的地位和作用,使其合成一直成为烯烃聚合领域的研究热点之一,备受学术界和企业界的关注。

通常PE-LLD通过乙烯与单一链长的 α -烯烃共聚制备,如乙烯与1-丁烯共聚、乙烯与1-己烯共聚、乙烯与1-辛烯共聚等。尽管这类PE-LLD性能良好,但从乙烯低聚合成的 α -烯烃中分离出单一链长的较长链 α -烯烃的成本较高,使PE-LLD这种高性能通用高分子材料的生产成本较高。因此国内外的研究者开始探索“多米诺催化”方法用于乙烯共聚合成PE-LLD。多米诺催化也被称作“双功能催化”、“原位共聚”。此方法是以乙烯作为唯一原料,在同一个反应体系中,采用多米诺催化体系(包括齐聚催化剂和共聚催化剂),部分乙烯单体首先在齐聚催化剂体系作用下齐聚为 α -烯烃,随即生成的 α -烯烃在共聚催化剂作用下与乙烯原位共聚,从而制备出PE-LLD。其反应过程见图1。与传统的PE-LLD制备方法相比,多米诺催化法不需要加入价格昂贵的线性 α -烯烃,简化了生产流程、降低了生产成本,并且可以通过调节两种催化剂之间的比例来获得不同结构、不同性能的PE-LLD。

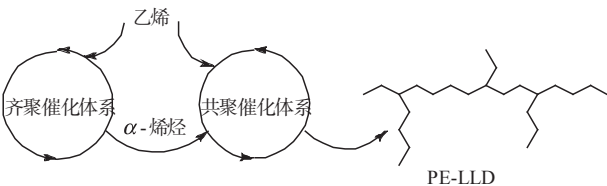


图1 多米诺催化乙烯制备PE-LLD示意图

多米诺催化乙烯制备PE-LLD的方式主要有两大类:齐聚主催化剂/共聚主催化剂/助催化剂;主催化剂/齐聚助催化剂/共聚助催化剂。

其中从主催化剂角度又可以分为以下几类:齐聚催化剂和共聚催化剂都是Ziegler-Natta催化剂;齐聚催化剂是Ziegler-Natta催化剂,共聚催化剂是单活性中心催化剂;齐聚催

化剂是单活性中心催化剂,共聚催化剂是Ziegler-Natta催化剂;齐聚催化剂和共聚催化剂都是单活性中心催化剂。

1 齐聚主催化剂/共聚主催化剂/助催化剂的体系

1.1 齐聚催化剂和共聚催化剂都是Ziegler-Natta催化剂的体系

最初,D. L. Beach和Y. V. Kissin等^[1-2]在对多米诺催化的研究中,选用不同的Ziegler-Natta催化剂分别作为齐聚催化剂和共聚催化剂。 $Ti(OR)_4/MgCl_2/AlEt_3$ 首先催化乙烯二聚为1-丁烯,以 $TiCl_4/MgCl_2$ 或 $TiCl_4/MgCl_2/PE$ 为共聚催化剂、使用同一助催化剂 $AlEt_3$ 催化乙烯与1-丁烯原位共聚制备短链支化聚乙烯(PE),并对这种均相/非均相Ziegler-Natta催化体系的反应动力学进行了深入的研究。由于Ziegler-Natta催化剂的共聚性能差,无法得到结构可控的聚合物,聚合物存在相对分子质量分布宽、支链分布不均匀等缺点。

谢光华等^[3-4]也对乙烯原位共聚聚合反应做了较为深入的研究。他们采用 $Ti(OR)_3/AlR_3$ 与Ziegler-Natta催化剂组成原位共聚催化体系,得到了密度为 0.921 g/cm^3 的PE-LLD,而Ziegler-Natta催化剂共单体插入率比较低,不能获得更低密度的PE-LLD。胡锦涛等^[5]将 $NiCl_2$ 和 $TiCl_4$ 负载于复合载体 $MgCl_2-SiO_2$ 上,以 $Al(i-Bu)_3$ 为助催化剂催化乙烯,也得到了具有支化度为 $3.6 \sim 7.2/1000C$ 的中密度PE。

1.2 齐聚催化剂是Ziegler-Natta催化剂、共聚催化剂是单活性中心催化剂的体系

单活性中心催化剂包括茂金属催化剂和非茂金属催化剂。与Ziegler-Natta催化剂相比,单活性中心催化剂由于活性中心是均一的,所以得到的聚合物分子量分布窄,聚合活性很高,可以精确控制和预设计聚合物的结构、分子量及其分布、支化度、组成分布等,从而达到树脂产品性能的优化组合和特种树脂的合成,这是传统的Ziegler-Natta催化剂达不到的。采用茂金属作为共聚催化剂来替代Ziegler-Natta催化

^{*} 国家自然科学基金(21004017)、高等学校博士学科点专项科研基金(200800800002)、河北工业大学博士科研启动基金资助

^{**} 通讯作者

收稿日期:2010-11-11

剂,在很大程度上解决了传统 Ziegler-Natta 催化剂共聚性能差的缺点,尤其能够制备相对分子质量分布窄的聚合物。

表 1 列出二聚催化剂的多米诺催化体系。由于齐聚催化剂为乙烯的二聚催化剂,故所得 PE-LLD 中支链较短,产物的性能与传统的共聚催化剂催化乙烯-(1-丁烯)的共聚物类似。体系 1 和 2 的齐聚催化剂相同,共聚催化剂不同。以 Et(Ind)₂ZrCl₂/甲基铝氧烷(MAO)作为共聚催化剂,在一定程度上解决了该体系中的烷基铝和 MAO 之间相互干扰的问题。该体系具有活性高、聚合物中支链分布均匀、分子量及其分布可调控、熔点密度可调范围宽等特点。

表 1 二聚催化剂的多米诺催化体系

编号	齐聚催化剂	共聚催化剂
1 ^[6]	Ti(OBu- <i>n</i>) ₄ /AlEt ₃	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO
2 ^[7]	Ti(OBu- <i>n</i>) ₄ /AlEt ₃	(Me ₂ Si ^{<i>n</i>} BuInd)ZrCl ₂ /MAO
3 ^[8]	Ti(OR) ₄ /B(C ₆ F ₅) ₃	Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /B(C ₆ F ₅) ₃
		Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ Me ₂ /B(C ₆ F ₅) ₃
		(CH ₂) ₄ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /B(C ₆ F ₅) ₃
		(CH ₂) ₄ Si(2-Me-Ind) ₂ ZrCl ₂ /B(C ₆ F ₅) ₃
4 ^[9]	Ti(OBu) ₄ /AlR ₃	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂ Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO/SiO ₂

限定几何构型的 [Me₂Si^{*n*}BuInd]ZrCl₂/MAO 共聚催化剂催化制备的 PE-LLD 中,丁烯单元是无规分布的,且支化点均匀,具有熔点低,结晶度低等特点。但由于此催化体系存在 2 种主催化剂和 2 种助催化剂,彼此间存在相互干扰,对反应条件的要求很苛刻。为此,柳忠阳等^[9]将 MAO 与茂金属负载于无机载体 SiO₂ 上,二聚助催化剂与 MAO 之间形成了分隔,从而减少聚合体系中两种催化剂的干扰。为进一步解决催化剂之间的干扰,他们以 B(C₆F₅)₃ 作为唯一助催化剂, Ti(OR)₄ 为齐聚催化剂和几种不同类型的茂金属催化剂复配催化乙烯原位聚合。研究发现,随二聚时间变化,共聚活性存在一最大值;对于桥联结构的茂金属催化剂,桥的柔性越大,共聚活性越高;在茚基上引入甲基造成了活性中心的空间位阻增大,从而降低共聚活性^[9]。虽然二聚催化剂和茂金属催化剂复配催化所得产物的分子量分布与传统 Ziegler-Natta 作为共聚催化剂相比变窄了,但是由于采用二聚催化剂作为乙烯齐聚催化剂,所制备的 PE-LLD 支链较短,加工性能较差使其应用受到限制。

1.3 齐聚催化剂是单活性中心催化剂,共聚催化剂是 Ziegler-Natta 催化剂

C. Denger 等^[10]以 SHOP 型 Ni 系催化剂为乙烯齐聚催化剂,为避免共催化体系中助催化剂的影响,采用一种无烷基铝的非均相 Ziegler 催化剂 MgH₂/α-TiCl₃/Cp₂TiCl₂ 为共聚催化剂组成的原位共聚催化体系,且所产生 α-烯烃的活性和组成分布未受无烷基铝的 Ziegler 催化剂的影响,通过改变齐聚开始和共聚开始之间的时间和两个催化剂的浓度来调节共聚物中 α-烯烃的含量。

张启兴等^[11-13]制备了系列复合催化剂:① Ni(acac)₂/TiCl₄/L [N, N'-二(对甲苯基)丁二亚胺],在没有配体 L 修饰

的情况下得到了支化度较低的 PE,添加修饰剂 L 后发现,产物的支化度不断提高;② [TiCl₄-Co(acac)₂/SiO₂-MgCl₂, TiCl₄-acac/SiO₂-MgCl₂ 和 TiCl₄-acac-Co(acac)₂/SiO₂-MgCl₂] 负载型催化剂,在 AlEt₂Cl 作用下,催化乙烯聚合制得了含己基以上支链为主(含量达 55% 以上)的支化 PE。后两个催化剂实质上是形成了 Ti(acac)₂Cl₂、[Ti(acac)₂Cl₂ 及 Co(acac)₂],然后负载在载体上,它们首先催化乙烯齐聚,然后所得的 α-烯烃再在 TiCl₄ 作用下共聚得到支化 PE。③ 复合催化剂 [C₆H₅NC(CH₃)C(CH₃)NC₆H₅]NiBr₂(其结构如图 2)-TiCl₄/MgCl₂-SiO₂/AlR₃ 催化乙烯聚合得到含乙基、丁基、己基支链的支化 PE。

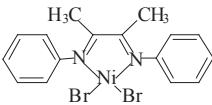


图 2

近来由于 Ziegler-Natta 催化剂存在相容性、共聚性能差的问题,使得大量研究集中在了单活性中心多米诺催化体系上。1998 年, Brookhart 和 Gibson 各自发明了采用 2, 6-双亚胺基吡啶配体制备 N, N, N'-三齿吡啶配位铁(钴)聚合催化剂,对乙烯齐聚有极高的催化活性。通过对催化剂的分子设计,能够生产偶数碳线性 α-烯烃,并对 α-烯烃具有高选择性(高于 95%)^[14-15]。Hu Yongliang 等^[16-17]以这类高活性的双亚胺基吡啶铁系催化剂 { (2-ArN=C[(CH₃)₂C₅H₃N])FeCl₂ (Ar=2-Cl-4-CH₃C₆H₃) 为齐聚催化剂与 TiCl₄/MgCl₂ 复配,MAO 作为唯一助催化剂、或者 MAO 和 AlEt₃ 复合,制备出同时具有长、短支链的 PE-LLD。催化体系中两种催化剂之间几乎没有干扰,可以通过改变反应条件来调控支化度(支化度为 8~29/1000C、10~59/1000C 不等),从而达到分子剪裁的目的,并且产物加工性与力学性能良好,降低了成本,进而增加了多米诺催化的应用性。

1.4 齐聚催化剂和共聚催化剂都是单活性中心催化剂

(1) 齐聚催化剂和共聚催化剂都是茂金属催化剂

Z. J. A. Komon 等^[18-19]在 [(C₆H₅)₂PC₆H₄C(O)O-κ²P, O]Ni(η³-CH₂CMeCH₂) 和 [(η⁵-C₅Me₄)-SiMe₂(η¹-NCMe₃)]TiMe₂ 中分别加入 B(C₆F₅)₃, 生成齐聚催化剂 [(C₆H₅)₂PC₆H₄C(OB-(C₆F₅)₃)O-κ²P, O]Ni(η³-CH₂CMeCH₂) 和共聚催化剂 { [(η⁵-C₅Me₄)-SiMe₂(η¹-NCMe₃)]TiMe} [MeB(C₆F₅)₃] (其结构如图 3), 它们用于乙烯多米诺共聚时不需再加入助催化剂 MAO,且聚合物支化度达 10.9%。为了更好地控制聚合物结构,在催化体系中同时加入两种齐聚催化剂和一种共聚催化剂组成乙烯的三元催化体系(其结构如图 4),可得到含各种支链的 PE-LLD。

以乙烯二聚催化剂作为齐聚催化剂制备的 PE-LLD 支链较短,加工性能较差。Zhu Shiping 等^[20-21]以三聚催化剂 [Cp(Me₂C₆H₃)]TiCl₃ 为齐聚催化剂,茂金属催化剂 [(Me₄Cp)-SiMe₂(^{*i*}BuN)]TiCl₂ 或 {rac-Me₂Si[2-MeBenze(Ind)]₂}

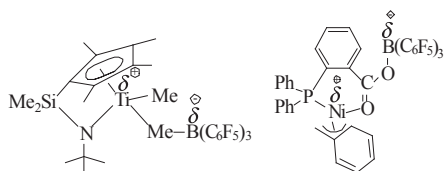


图3

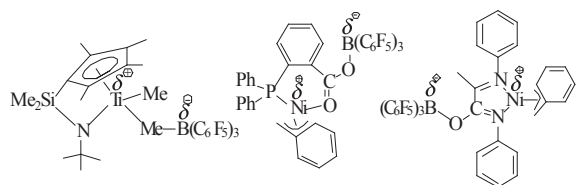


图4

ZrCl_2 (其结构如图5) 为共聚催化剂, 在唯一助催化剂改性 MAO 作用下分别在常压、高压下催化乙烯聚合, 制备了结构类似于以 1-己烯为共聚单体体制得的 PE-LLD, 其丁基支链含量为 0.3% ~14.2%, 占总支链的含量可高达 98%, 聚合物熔点在 60 ~128 $^{\circ}\text{C}$ 。

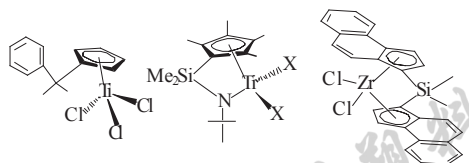


图5

O. Sperber 等^[22] 选用丙基桥联茂锆催化剂 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2]\text{ZrCl}_2$ 为齐聚催化剂, 生成了 C30 以上的长链 α 烯烃, 在共聚催化剂 $[(\text{Me}_4\text{Cp})\text{-SiMe}_2(\text{}^t\text{BuN})]\text{TiCl}_2$ 的作用下, 得到了链长可达 350 个碳的长支链 PE (两种催化剂结构如图 6)。

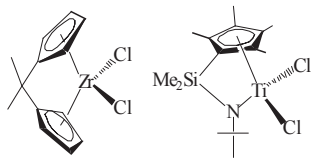


图6

(2) 齐聚催化剂是非茂金属催化剂, 共聚催化剂是茂金属催化剂

非茂金属催化剂是指不含环戊二烯基, 金属中心是过渡金属元素或部分主族金属元素的有机金属配合物。由于其具有与茂金属催化剂不同的性能, 且易于合成, 近年来受到普遍关注, 成为继茂金属催化剂之后的又一研究开发热点。这类催化剂按中心金属原子可分为两类, 即前过渡金属催化剂和后过渡 (VIII 族元素) 金属催化剂。

① 齐聚催化剂是前过渡金属催化剂

R. W. Barnhart^[23] 等设计合成的 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{B-OEt}]_2\text{-ZrCl}_2$ 在 MAO 作用下催化乙烯齐聚, 然后再利用限定几何构型催化剂 $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{SiMe}_2(\text{}^t\text{BuN})\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ 与乙烯共聚得到了 PE-LLD。但是, 采用的乙烯齐聚催化剂不稳定, 而且 α 烯烃选择性差 (40% ~ 90%), 其齐聚产物 1-链烯、2-烷基-1-链烯及 2-链烯中后两者不能与乙烯形成共聚产物。

柳忠阳等^[24] 采用蒙脱土负载 β -二酮二氯化锆作为乙烯齐聚催化剂, 在助催化剂 AlEt_2Cl 作用下催化乙烯齐聚得到己烯和辛烯 (主要是己烯), 在茂金属催化体系 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 的作用下生成长链支化 PE。

D. F. Wass^[25] 将乙烯三聚催化剂引入乙烯多米诺催化体系中, 乙烯在 PNP-Cr/MAO 作用下三聚为 1-己烯, 1-己烯分别在 Ziegler-Natta 和茂金属催化剂作用下与乙烯共聚生成支链主要为丁基的支化 PE。D. D. Wet-Roos 等^[26-27] 采用 $\text{SNS} \cdot \text{CrCl}_3$ 及 $\text{PNP} \cdot \text{CrCl}_3$ (其结构如图 7) 高选择性的乙烯三聚催化剂为齐聚催化剂, 分别与 Cp_2ZrCl_2 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Ind})_2]\text{ZrCl}_2$ 、 $[\text{Me}_2\text{Si}(2,3,4,5\text{-Me-Cp})(\text{}^t\text{Bu-N})]\text{TiCl}_2$ 及 $(\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 形成复配体系催化乙烯聚合。在以 Cp_2ZrCl_2 为共聚催化剂时共聚较差, 选择其它茂金属催化剂时, 通过改变催化剂的配比及加料方式, 得到了主要为丁基支链的 PE-LLD。Jiang Tao 等^[28] 报道了利用 $\text{PNP/Cr}(\text{acac})_3/\text{MAO}$ 制备 PE-LLD 的多米诺催化体系。Zhang Junwei 等^[29] 也选用了类似结构高活性高选择性的乙烯三聚催化剂 (其结构如图 8) 为齐聚催化剂, 在 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 下多米诺催化乙烯共聚, 支化 PE 的熔点可以从均聚物的 132 $^{\circ}\text{C}$ 降到 93 $^{\circ}\text{C}$, 并且通过增加预聚时间来消除 DSC 曲线中的双峰现象。最近 E. D. Schwerdtfeger 等^[30] 采用了铬系的催化剂为齐聚催化剂与复杂结构的限定几何构型催化剂复配 (其结构式如图 9) 制备了具有长、短支链的支化 PE。

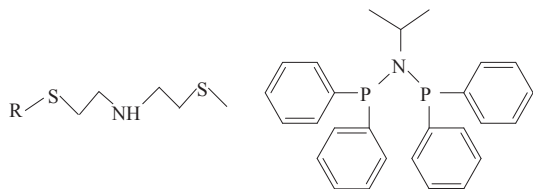


图7

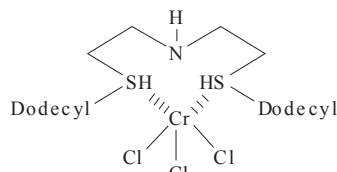


图8

② 齐聚催化剂是后过渡金属催化剂

在非茂金属配合物催化剂中, 近些年对以 $\text{Ni}(\text{II})$ 、 $\text{Pd}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Co}(\text{II})$ 等后过渡金属原子为活性中心的金属有机配合物的研究和应用尤为活跃。后过渡金属催化剂的催化性能在许多方面可与茂金属相当甚至更高, 并保持了茂金属类催化剂生成的聚合物分子量分布窄、聚合物结构可控、可对聚合物进行分子剪裁等特点。除此之外, 此类催化剂比较稳定, 助催化剂 MAO 用量少甚至可以不用 (导致成本低廉), 亲氧性弱, 能用于极性单体与烯烃的共聚, 这些都是以前任何催化剂都很难达到的。

2001 年, R. Quijada、胡友良等分别报道了利用过渡铁

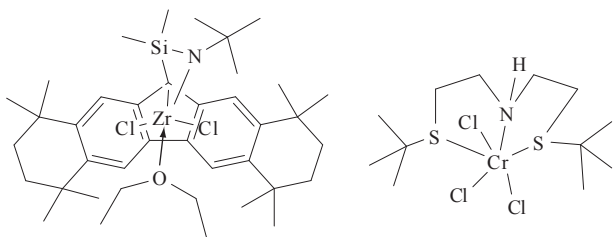


图 9

催化剂与茂金属催化剂的复配来制备 PE-LLD。R. Quijada 等^[31] 选用了齐聚催化剂 $[(2-2-C_6H_4EtN=C(Me)_2-C_5H_3N)FeCl_2]$ 与 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 和 $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ 分别复配催化乙烯原位共聚,发现其分子量分布呈双峰,产物中含有未完全反应的 α -烯烃,认为这是由于复配体系中齐聚催化剂过量过高,产生的齐聚物过剩造成的。

柳忠阳等^[32] 将 $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 负载在蒙脱土上,与均相低聚催化剂后过渡金属催化剂 $[(2-ArN-C(Me)_2C_5H_3N)FeCl_2]$ $[Ar=2,4-C_6H_4(Me)_2]$ 组成复配催化体系制备 PE-LLD,蒙脱土负载的共聚催化剂催化乙烯聚合时反应平稳易控制。虽然增加齐聚催化剂的含量可提高 PE-LLD 的支化度,但是过多的低聚物会残留在聚合物中难以除去。他们还采用 $[(2-2-C_6H_4MeN=C(Me)_2-C_5H_3N)FeCl_2]$ 或 $[(2-ArN=C(Me)_2C_5H_3N)FeCl_2]$ $[Ar=2,6-C_6H_3(F)_2]$ 分别作为齐聚催化剂, $Et(Ind)_2ZrCl_2$ 为共聚催化剂,以 MAO 为唯一助催化剂催化乙烯聚合制备长支链 PE-LLD^[33-34]。这类齐聚催化剂的 α -烯烃选择性大于 95%,碳数分布更窄,且更接近低碳数部分,齐聚产物的组成和齐聚催化活性适于制备长链支化 PE,解决了聚合物中低聚物残留的问题。可通过调整反应条件对聚合物的物理性能进行调整,具有共单体插入率高、熔点低、结晶度低等特性。

由于齐聚物是不同碳数 α -烯烃的混合物,可使产物的分子链中同时含有长支链和短支链,分别对产物的物理力学及加工性能产生重要的影响,因而能够对聚合物的结构和性能进行有效地调控。

黄英娟等^[35-36] 采用不同结构的双亚胺基吡 α 铁、钴催化剂与茂金属催化剂相互复配,发现不同的复配催化体系中,齐聚与共聚催化剂的配比对于产物的活性和性能影响显著,并且在适当的配比条件下,观察到了“共单体效应”的存在。B. Claudio^[37]、M. Frediani 等^[38] 分别以 Co^{II} 的亚胺吡啶配合物 (a)、(b) (其结构如图 10) 为齐聚催化剂, $[(\eta^5-C_5Me_4)SiMe_2(^iBuN)]TiCl_2$ 作为共聚催化剂,得到了密度为 0.86 g/cm^3 的 PE-LLD。催化剂上取代基的不同,得到的聚合物性质差别很大,并且只需改变齐聚催化剂的含量就可以得到从半结晶态到无定形、橡胶态的聚合物。

O. L. Casagrande Jr 等^[39-40] 报道了 α -二亚胺二氯化镍、 Tp^MsTiCl_3 (其结构式如图 11) 复配, Tp^MsNiCl 和 Cp_2ZrCl_2 复配催化乙烯原位共聚。聚合催化乙烯聚合时产生了共单体效应,随着 $Ni(\alpha$ -二亚胺二氯化镍) 含量的增加所得产物的熔

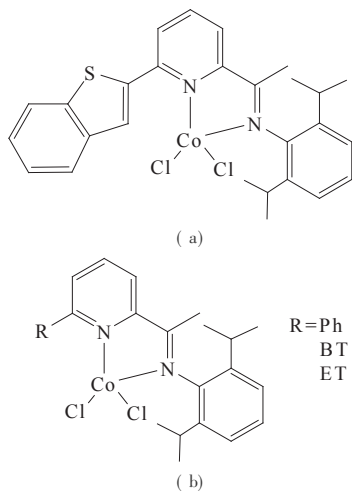


图 10

点下降、支化度增加,并且聚合反应速率也依赖于此齐聚催化剂的量。Cui Yong 等^[41] 采用 2-(2-吡啶) 喹啉二溴化镍为齐聚催化剂,与 Cp_2ZrCl_2 复配催化乙烯聚合,并讨论了催化剂的加料方式对聚合活性及聚合物性能的影响。Zhu Ning 等^[42] 将 8-氨基喹啉氯化镍和 Cp_2ZrCl_2 负载于 SiO_2 上,以 MAO 为助催化剂催化乙烯聚合,负载后催化剂在聚合温度高于 80°C 时仍保持较高活性,但所得 PE-LLD 的支化度较低。

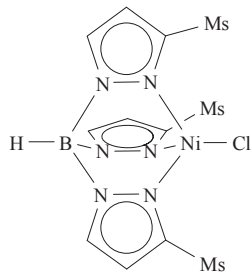


图 11

(3) 齐聚催化剂、共聚催化剂都是非茂金属催化剂

以非茂金属催化剂作为多米诺催化体系的研究很少,可能是由于非茂金属催化剂的共聚能力较茂金属差一些。李贺新等^[43] 采用两种取代基不同的铁系亚胺基吡啶催化剂复配也得到了支化 PE。但是在产物中还残存一定量的 α -烯烃,通过热分离后的聚合物仍呈现宽的上峰分布特征,分离后的产物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图显示支链中含有乙基、丁基和更长的支链,这表明铁系亚胺基吡 α 催化剂对于乙烯共聚的催化能力较弱。

2 主催化剂/齐聚助催化剂/共聚助催化剂体系

通过以上综述可知,多米诺催化乙烯共聚制备 PE-LLD 的实质,是在反应体系中生成两种不同功能的活性中心,使它们能够有效协同。既然在共聚反应体系中存在两种不同功能的活性中心,那么一种主催化剂与两种助催化剂是否也能形成具有不同功能的活性中心? 根据在乙烯多米诺反应

体系中两种不同功能活性中心的存在是制备支化 PE 的关键这一设想, 本课题组设计了一种新型乙烯多米诺催化体系, 即单一主催化剂与两种助催化剂组成的催化体系来催化乙烯共聚制备支化 PE^[44]。对于非茂 β -二酮锆/ AlEt_2Cl /MAO [$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 、 AlEt_3] 多米诺催化体系, 可以催化乙烯共聚制备含有一定支链长度分布的支化 PE, 活性达到 $6 \times 10^4 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$, 但其支化度不高。两种助催化剂比例、铝锆比、催化剂浓度、聚合温度对催化活性、产物性质都有一定的影响。 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{AlEt}_2\text{Cl}/\text{MAO}$ 多米诺体系的催化活性高于 $7 \times 10^5 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$, 得到的 PE 支化度可达到 20/1000C 以上。聚合反应条件对聚合结果都有很明显的影 响。研究表明, 从商品化的茂金属到合成简便的非茂金属都适用于这种方法, 此体系具有普遍的应用性。同时, 采用工业正在应用的各种烷基铝助催化剂, 来减少较为昂贵的 MAO 用量甚至不用 MAO, 以进一步降低 PE-LLD 的生产成本提供了一种可能。

3 结语

乙烯多米诺共聚法制备 PE-LLD 采用的是一种单体乙烯, 通过调节两种催化体系的配比和聚合条件, 可简便而有效地控制 PE 的结构和性能, 从工业应用的角度看, 这是一种具有应用前景的、低成本制备高性能 PE-LLD 的方法。多米诺催化乙烯共聚制备 PE-LLD 的实质, 是在反应体系中生成两种不同功能的活性中心(齐聚活性中心和共聚活性中心), 使它们能够有效协同。其中, 齐聚催化体系和共聚催化体系的选择和匹配是技术的关键, 其发展方向是通过催化体系的调配达到对聚合物结构的调控。

参考文献

- [1] Beach D L, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1984, 22 (11): 3027 - 3042.
- [2] Kissin Y V, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1986, 24 (6): 1069 - 1084.
- [3] 谢光华, 等. 石油化工, 1994, 23 (8): 191 - 197.
- [4] 王金梅, 等. 石油炼制与化工, 1995, 26 (12): 26 - 29.
- [5] 胡锦涛, 等. 中山大学学报: 自然科学版, 2000, 39 (2): 37 - 40.
- [6] Sinn H, et al. Angew Chem, Int Ed Eng, 1980, 19 (5): 390 - 392.
- [7] 柳忠阳, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22 (7): 1271 - 1273.
- [8] 柳忠阳, 等. 科学通报, 2001, 46 (15): 1261 - 1264.
- [9] 柳忠阳, 等. 高分子学报, 2001 (4): 471 - 475.
- [10] Denger C, et al. Makromol Chem, Rapid Commun, 1991, 12 (12): 697 - 701.
- [11] 萧翼之, 等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (5): 113 - 116, 120.
- [12] 张启兴, 等. 应用化学, 2003, 20 (9): 888 - 892.
- [13] 张启兴, 等. 高等学校化学学报, 2004, 25 (11): 2166 - 2170.
- [14] Small B L, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120 (16): 4049 - 4050.
- [15] Britovsek G J P, et al. Chem Commun, 1998 (7): 849 - 850.
- [16] Zhang Zhicheng, et al. J Mol Catal A: Chem, 2005, 236 (1 - 2): 87 - 93.
- [17] Lu Zhanxia, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 99 (6): 2898 - 2903.
- [18] Komon Z J A, et al. J Am Chem Soc, 2000, 122 (8): 1830 - 1831.
- [19] Komon Z J A, et al. J Am Chem Soc, 2002, 124 (51): 15280 - 15285.
- [20] Lobaidi F, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42 (17): 4327 - 4336.
- [21] Ye Zhibing, et al. Macromol Rapid Commun, 2004, 25 (5): 647 - 652.
- [22] Sperber O, et al. Macromolecules, 2003, 36 (24): 9014 - 9019.
- [23] Barnhart R W, et al. J Am Chem Soc, 1998, 120 (5): 1082 - 1083.
- [24] 柳忠阳, 等. 高分子学报, 2001, 1 (6): 751 - 754.
- [25] Wass D F. Olefin trimerisation using a catalyst comprising a source of chromium molybdenum or tungsten and a ligand containing at least one phosphorous, arsenic or antimony atom bound to at least one hetero-hydrocarbyl group: WO, 0204119 [P]. 2002-01-17.
- [26] Wet-Roos D D, et al. Macromolecules, 2004, 37 (25): 9314 - 9320.
- [27] Wet-Roos D D, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44 (23): 6847 - 6856.
- [28] Jiang Tao, et al. J Appl Polym Sci, 2008, 107 (5): 3071 - 3075.
- [29] Zhang Junwei, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45 (16): 3562 - 3569.
- [30] Schwerdtfeger E D, et al. Macromolecules, 2010, 43 (11): 4838 - 4842.
- [31] Quijada R, et al. Macromolecules, 2001, 34 (8): 2411 - 2417.
- [32] 柳忠阳, 等. 高分子学报, 2001, 1 (4): 509 - 512.
- [33] 柳忠阳, 等. 科学通报, 2001, 46 (15): 1264 - 1267.
- [34] Zhang Zhicheng, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43 (5): 984 - 993.
- [35] 黄英娟, 等. 高分子学报, 2004 (1): 125 - 128.
- [36] 黄英娟, 等. 石油化工, 2003, 32 (11): 953 - 956.
- [37] Claudio B, et al. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 (15): 1218 - 1223.
- [38] Frediani M, et al. Macromol Symp, 2006, 236 (1): 124 - 133.
- [39] Furlan L G, et al. J Mol Catal A: Chem, 2004, 214 (2): 207 - 211.
- [40] Desouza R F, et al. Macromol Rapid Commun, 2001, 22 (16): 1293 - 1301.
- [41] Cui Yong, et al. Cent Eur Sci J, 2003, 8 (4): 325 - 338.
- [42] Zhu Ning, et al. Chin J Polym Sci, 2003, 21 (4): 453 - 457.
- [43] 李贺新, 等. 高分子学报, 2004 (6): 935 - 938.
- [44] Yang Min, et al. Macromolecules, 2009, 42 (2): 905 - 907.

PROGRESS IN PREPARATION OF LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE BY TANDEM CATALYSIS OF ETHYLENE

Qu Jiayan, Wang Xi, Yang Min, Ren Hegang, Liu Binyuan, Yan Weidong

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

ABSTRACT The progress in preparation of linear low density polyethylene by tandem catalysis of ethylene was reviewed. According to the type of catalyse, the catalytic systems of oligomerization catalyst/copolymerization catalyst/cocatalyst and catalyst/oligomerization cocatalyst/copolymerization cocatalyst were introduced respectively. According to the difference in catalyst, the catalyst combination were classified. Properties of these catalytic systems and polymer obtained were stated emphatically.

KEYWORDS linear low density polyethylene, tandem catalytic system, ethylene, catalyst, cocatalyst

我国成为亚洲最大色母粒生产国

近日中国染料工业协会色母粒专业委员会透露,经过一个 5 年规划的发展,我国成为亚洲色母粒第一产量大国。随着近几年我国塑料制品的大发展,色母粒产量从 2006 年开始一路猛进。2006 年产量 30 万 t,2008 年产量已近 50 万 t,2009 年产量高达 60 万 t,产值超过 100 亿元。‘十一五’期间,色母粒产量年增长率保持在 20% 以上,大大高于全球平均水平。

据色母粒专委会统计,全国约有色母粒企业 4 500 家。年产量超过万吨的有 14 家,总产量超过 27 万 t,占总产量将近 50%;产量在 3 000 ~ 8 000 t 的色母粒厂有 43 家,产量共计 20 万 t,占总产量的 30% 左右;产量在 1 000 ~ 2 800 t 的生产厂家有 66 家,产量共计 10 万 t,占 13%;产量低于 1 000 t 的厂家共有 106 个,产量只有 4 万 t,在总产量中所占份额不到 7%。

但目前国产色母粒与国外产品还存在一定差距,主要表现在品种单一,开发新产品的技术力量相对薄弱,大多数产品只能在低档次上无序竞争,在应对国际环保法规上比较被动。色母粒专业委员会秘书长认为,“十二五”期间,色母粒行业一方面要从技术环节上增强竞争力,另一方面要和上游原料行业加强沟通,共同应对国际环保指令和生态安全标准等要求,以摆脱大而不强的局面,适应未来的市场需要。

因为看好我国市场色母粒产品的潜在市场,近几年生产色母粒的世界跨国公司纷纷在上海、广东等地以独资或合资的形式建厂。而且,外资企业由于占据高端市场,所以尽管其产量所占比例不高,但仍掌控着中国市场。(工塑网)

食品接触类塑料新法获欧盟部长理事会通过

欧盟针对食品接触类塑料包装的生产与使用所提出的一项详细的新法规将给塑料行业带来新的挑战。

这项提议已被欧盟部长理事会批准通过。该提议由欧委会拟定,只要欧洲议会不反对,新法将在 2013 年 1 月正式实施。

这意味着生产企业将需要检测与食品直接接触的塑料材质所用的材料是否达到了安全标准。从 2013 年起,各企业可能将根据新法中的规定进行此类“迁移检测”——并将从 2016 年 1 月起强制实施。

随着塑料包装的日趋复杂,有必要实施严格的检测制度。近年来,塑料食品接触材料从原先的单一塑料材质发展为最多含有 15 种不同的塑料层,以提升包装功能并为食品提供最佳保护,同时减少包装垃圾。

因此拟定该法规是为了控制此种趋势,规定只能从授权物质清单中挑选一种物质来生产食品包装类塑料材料及物品所用的塑料层。授权物质清单涉及广泛,包括:单体或其它起始物质、除着色剂以外的添加剂、除溶剂以外的聚合物生产助剂以及微生物发酵中产生的大分子。

此外,对于最终可残留在食品中的此类物质的数量也做出了明确的规定。对于其中的某些物质,该法规规定了“特定迁移限定值”,而对其它一些物质则未规定特别限值,而统一采用 60 mg/kg 的最大限值。

此外该法规还规定,塑料材料及物品转移至食物仿制品的成分数量不得超过从每 dm^2 食品接触表面(mg/dm^2)释放出的总成分的 10 mg。

致突变、致癌和致生殖毒性的物质事先未经授权,不得用在食品接触类材料中。

对于生产商用来保护食品所使用的特殊食品接触阻隔层,允许采用未经授权的包装材料,前提是此类包装物质渗入食品的数量不超过食品质量的 0.01 mg/kg。

此类包装中用到的着色剂和溶剂不属于新法规的管辖范围,其在欧盟 27 国的国家法规中的规定仍适用,不过新法规提出今后应对此类情况做重新评估。(慧聪网)

美国色母料生产巨头安姆西特欲全球扩张

色母料生产巨头美国安姆西特公司近日公布了其全球扩张计划:明年初在巴西和印度建成色母粒生产厂并于明年上半年在北美新增五条生产线,明年中期该公司还将在意大利新增一条生产线。

据了解,巴西工厂建成后可年产约 5 000 t 黑色母粒,用于吹膜、吹塑和注塑应用;在印度的工厂将年产约 1.2 万 t 白色母粒和添加剂母粒;北美新增生产线将生产黑色母粒、彩色母粒和添加剂母粒;意大利工厂将生产彩色母粒。该公司现还在欧洲寻找适合的建厂地点生产其白色母粒和添加剂母粒。该公司在今年的销售额有望超过 8 亿美元。

(中聚网)