

聚合条件对乙烯-1-辛烯共聚反应及性能影响

张玉良¹ 陈志康² 蒋文军¹ 吴志军¹ 朱红平²

(1.中国石油化工股份有限公司茂名石化分公司研究院,广东 茂名,525011;

2.厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,福建 厦门,361005)

摘要:以甲苯为溶剂,采用自制茂金属催化剂、助催化剂三异丁基铝 $[Al(iBu)_3]$ 和三苯碳四(五氟苯基硼) $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$ 催化乙烯与1-辛烯共聚,探究了聚合温度和1-辛烯浓度对乙烯-1-辛烯共聚反应以及共聚物结构与性能的影响。结果表明:当聚合温度从100℃升高到150℃时,催化活性下降,共聚物相对分子质量持续降低,其分布则变宽,熔融温度和结晶度均上升;当1-辛烯浓度从0升高到1.2 mol/L时,催化活性显著增大,共聚物相对分子质量分布变宽,熔融温度和结晶度均下降。

关键词: 茂金属催化剂 乙烯-1-辛烯共聚 聚合反应条件 性能

DOI:10.19690/j.issn1004-3055.20190060

Effects of Polymerization Conditions on Copolymerization and Properties of Ethylene-1-Octene

Zhang Yuliang¹ Chen Zhikang² Jiang Wenjun¹ Wu Zhijun¹ Zhu Hongping²

(1.Research Institute of Maoming Petrochemical Branch Company, SINOPEC, Maoming, Guangdong, 525011; 2.State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian, 361005)

Abstract: Using toluene as solvent, the ethylene-1-octene copolymerization was carried out, and catalyzed by self-made metallocene catalyst, and the co-catalyst $Al(iBu)_3$ and $[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-$. The effects of polymerization temperature and 1-octene concentration on ethylene-1-octene copolymerization, the structure and properties of copolymers were studied. It was found that the catalytic activity and relative molecular mass decreased as the polymerization temperature increased from 100 °C to 150 °C, while the relative molecular mass distribution became wider, and the melting temperature and crystallinity increased. When the 1-octene concentration increased from 0 to 1.2 mol/L, the catalytic activity increased remarkably and the relative molecular mass distribution became wider. The melting temperature and crystallinity both decreased.

Key words: metallocene catalyst; ethylene-1-octene copolymerization; polymerization condition; properties

茂金属线性低密度聚乙烯(mLLDPE)是以茂金属催化剂催化乙烯与线性 α 烯烃共聚而成的一种PE产品。与传统LLDPE产品相比,mLLDPE的相对分子质量分布窄,侧链在主链中的分布均匀,具有更好的拉伸强度、耐冲击性、耐撕裂性和透明度,成为开发热点。近年来,mLLDPE的国内市场需求量日益增加,而国内能自主生产mLLDPE的厂家很少,依然以进口为主,且价格昂贵,因此自主研发和生产mLLDPE具有可观的市

场前景^[1]。

对于结晶聚合物,当熔体中分子的末端距等于或大于相邻片晶间的无定形区的距离时,可以形成“Tie”分子,而“Tie”分子数目对其抗冲

收稿日期:2019-04-12;修改稿收到日期:2019-07-10。

作者简介:张玉良,男,在站博士后,主要从事茂金属聚乙烯及聚烯烃弹性体的研发。E-mail:zyliang1987@126.com。

性能、抗撕裂性能等较大的影响。王立娟等^[2]探讨了共聚单体的种类与“Tie”分子形成的关系,与1-己烯或1-丁烯相比,1-辛烯的分子链更长,难以进入晶区,更易形成“Tie”分子。因此,1-辛烯作为共聚单体制备的PE具有更优的性能和更高的附加值。下面以自制的茂金属催化剂催化乙烯与1-辛烯共聚,探究了聚合反应条件对乙烯-1-辛烯共聚反应以及共聚物结构与性能的影响。

1 试验部分

1.1 主要原料及仪器设备

茂金属催化剂,自制;1-辛烯,纯度99%,安耐吉公司;甲苯,国药集团化学试剂有限公司;乙烯,林德气体有限公司;1-辛烯和甲苯溶剂经干燥除氧处理,聚合级乙烯经4Å分子筛和铜柱纯化,硼助剂三苯碳四(五氟苯基硼)用参考文献^[3]方法实验室合成;三异丁基铝,安耐吉公司。

高温凝胶渗透色谱仪(GPC),PL-GPC 220,美国Agilent公司;差示扫描量热仪(DSC),DSC 8000,美国Perkin-Elmer公司。

1.2 催化乙烯和1-辛烯共聚

试验中,对氧气、水蒸气敏感的试剂及试验操作均使用Schlenk技术和手套箱技术,在经过除水、除氧后的氩气保护下进行。在300 mL不锈钢釜中加入甲苯和1-辛烯,然后移出手套箱,在机械搅拌下加热到一定温度。使用三异丁基铝和三苯碳四(五氟苯基硼)活化茂金属催化剂2 min,然后加入到反应釜中,迅速通入乙烯,维持一定乙烯压力,以循环水控制反应釜温度。聚合反应20 min后用酸化乙醇(VHCl:VC₂H₅OH体积比为1:29)终止反应,过滤收集聚合物,用乙醇和水洗涤,置于真空干燥箱中于60℃干燥至恒重。

1.3 GPC分析

对样品的相对分子质量及其分布进行测试。色谱柱为3×PL MIXED-B(300.0 mm×7.5 mm),溶剂为1,2,4-三氯苯,流速1.0 mL/min,测试温度150℃,用聚苯乙烯标样校准。

1.4 DSC分析

以10℃/min从40℃升到160℃,保持5 min以消除热历史;然后以相同速率降到40℃,保持5 min,再以10℃/min升到160℃。

2 结果与讨论

2.1 聚合温度的影响

由图1可见,随着聚合温度升高,催化活性先逐渐降低,当温度高于140℃后再急剧下降。在聚合反应中,聚合速率常数与温度之间关系遵循阿伦尼乌斯方程,即随着温度的增加,链增长速率增大,催化活性升高。而另一方面,随温度升高,乙烯单体在甲苯溶剂中的溶解度逐渐减小,导致溶液中的乙烯浓度降低,引起催化活性下降。同时温度升高还会导致催化剂的稳定性下降,其失活速率也会随着温度的升高而加快,活性位点减少,从而引起催化活性大幅下降。三方面的综合作用使得催化活性在高于140℃后大幅度下降,不利于反应的进行。

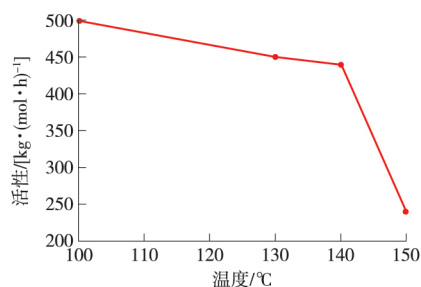


图1 催化活性与聚合温度的关系

表1为聚合温度对共聚物结构与性能的影响。

表1 聚合温度对共聚物结构与性能的影响

温度/°C	M_w	PDI	$T_m/°C$	$T_c/°C$	$X_c/\%$
100	13.79×10^4	2.78	113.82	98.61	9.39
130	9.38×10^4	2.65	105.04/117.56	101.78	18.88
140	9.03×10^4	3.26	106.18/116.86/120.05	102.28	20.40
150	7.16×10^4	3.42	106.23/117.55/120.56	102.04	22.45

注:反应条件为,甲苯150 mL;催化剂33 μmol;1-辛烯浓度0.4 mol/L;乙烯压力3.0 MPa; $n(Al)/n(Hf)$ 为300[其中, $n(Al)$ 为铝元素的摩尔数, $n(Hf)$ 为茂金属催化剂中金属铪的摩尔数]; $n(B)/n(Hf)$ 为1.46[其中, $n(B)$ 为硼元素的摩尔数];反应时间20 min。 M_w 为重均相对分子质量; PDI 为相对分子质量分布; T_m 为熔融温度; T_c 为结晶温度; X_c 为结晶度。

从表 1 可以看出,随着聚合温度的升高,聚合物的相对分子质量下降,相对分子质量分布变宽,表明链增长速率增加要低于链转移反应速率。从整体来看,相对分子质量分布都很窄,表现出典型的茂金属催化的特性。另外,随着聚合温度升高, T_m 与 T_c 均逐渐增大,而 X_c 变化更大,从 9.39% 增加到 22.45%,晶区的比例及完善程度增加。聚合物的 T_m 有较强的温度敏感性,随温度升高,熔融峰由单峰变为双峰,最后变为三峰,这可能是由于生成了不同的活性中心。一方面,使用的 2 种助催化剂会产生不同的阳离子活性物种^[4];另一方面,催化剂的稳定性随温度升高而降低,生成了不同的活性中心,使 1-辛烯在链段中的分布均匀性变差,形成了完善程度不同的晶区。总体来说,聚合温度过高不利于 1-辛烯的插入。

2.2 1-辛烯浓度的影响

从图 2 可以看出,催化活性随 1-辛烯浓度增加而显著增大。催化活性的增加主要归因于共聚单体效应。一方面,1-辛烯浓度增加,聚合反应速率增大。同时,1-辛烯的加入降低了链段结晶的能力,使得高分子链段更加膨松,有利于乙烯单体向活性位点扩散和插入;另一方面,1-辛烯的加入激活了更多的催化活性位点,增加了总体活性位点的数量,从而增强了反应活性。

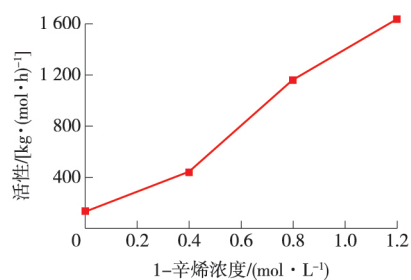


图 2 催化活性与 1-辛烯浓度的关系

从表 2 可以看出,与乙烯均聚相比,加入 0.4 mol/L 的 1-辛烯共聚后聚合物的相对分子质量增加,而当 1-辛烯含量再进一步增加时,聚合物的相对分子质量却下降;相对分子质量分布则均变宽。说明加入少量共聚单体有助于促进链增长反应,而当含量过大时发生 β 氢消除和向共聚单体的链转移反应概率增加,减弱了链增长能力并生成更多的支链。另一方面,大量 1-辛烯的插入使得 T_m 呈现下降的趋势并且生成多峰,这与晶区尺寸的多样性及晶区的完善程度有关。在聚合温度 130 °C 下,催化体系呈现了多活性中心的特征,而 1-辛烯的浓度增大极大增加了不同活性中心周围 1-辛烯单体的数量,生成了不同 1-辛烯含量及分布的链段,从而减弱了聚合链段的结晶性,形成了不同的晶区,使得 T_c 及 X_c 显著下降。

表 2 1-辛烯浓度对共聚物结构与性能的影响

1-辛烯浓度/(mol·L ⁻¹)	M_w	PDI	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
0	7.07×10^4	2.15	132.88	116.12	75.18
0.4	9.38×10^4	2.65	105.04/117.56	101.78	18.88
0.8	5.65×10^4	3.14	101.37/117.88/120.97	103.63	6.98
1.2	5.88×10^4	4.18	94.91/119.15/123.67	105.31	4.29

注:反应条件为,甲苯 150 mL;催化剂 33 μmol ;乙烯压力 3.0 MPa;聚合温度 130 °C; $n(\text{Al})/n(\text{Hf})$ 为 300; $n(\text{B})/n(\text{Hf})$ 为 1.46;反应时间 20 min。

3 结论

a) 三异丁基铝和三苯碳四(五氟苯基硼)催化体系可有效催化乙烯和 1-辛烯共聚,共聚物的相对分子质量及其分布、熔融性能可调。

b) 随着温度升高,催化活性降低,共聚物的相对分子质量下降且其分布变宽,结晶度增大。较低温度反应更有利于共聚反应的进行。

c) 随着 1-辛烯浓度增加,催化活性大幅提高,共聚物的相对分子质量有一定程度的下降,相对分子质量分布变宽。1-辛烯插入率增加,结晶能

力减弱,熔融温度呈现下降趋势。

参 考 文 献

- [1] 国海峰,葛腾杰,李艳,等.茂金属薄膜专用树脂结构及其性能研究[J].精细石油化工,2016,33(2):20-23.
- [2] 王立娟,邹恩广,王焱鹏,等.耐热聚乙烯管材专用树脂的研究进展[J].塑料工业,2012,40(10):1-4.
- [3] EIJI I, VICTOR G Y, RICHARD F J. Cationic aluminum alkyl complexes incorporating aminotroponimate ligands [J]. Journal of the American Chemical Society, 1998, 120(32): 8277-8278.
- [4] 王金强,田洲,程瑞华,等. CGC/*i*-Bu₃Al/Ph₃C⁺B(C₆F₅)₄⁻ 催化乙烯均聚及乙烯与 1-辛烯共聚行为[J].合成树脂及塑料,2018,35(6):15-26.