

研究与开发(305 ~ 309)

采用茂金属催化剂制备乙烯-1-辛烯共聚物及其性能研究

张玉良¹, 陈志康², 蒋文军¹, 刘振宇¹, 封水彬¹, 朱红平²

(1. 中国石化茂名石化分公司 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: 采用自制单茂金属催化剂 MXC, 经 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 活化后对乙烯和 1-辛烯进行了催化共聚, 利用核磁共振碳谱 (^{13}C -NMR)、凝胶渗透色谱 (GPC)、差示扫描量热法 (DSC) 考察了聚合条件对催化剂催化性能的影响, 对比了共聚物样品以及进口韩国 SK 公司的聚烯烃弹性体 (POE) 产品。结果表明: 共聚物样品与 SK 公司的 POE 产品在 ^{13}C -NMR 中有相似的吸收峰, 组成及聚集态结构相近; 随催化剂 Al/Ti 比 (摩尔比, 下同) 减小, 催化活性增加, 共聚物的重均相对分子质量 (\bar{M}_w) 先减小后增大; 聚合温度从 90 °C 升高至 130 °C, 催化活性降低, 共聚物的相对分子质量减小, 相对分子质量分布指数 (PDI) 变宽; 当 Al/Ti 比为 300 时, 共聚物 \bar{M}_w 由 24.36×10^4 降至 9.87×10^4 ; 当 Al/Ti 比为 150, 聚合温度为 110 °C 时, 催化活性达到 $11.77 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$, 共聚物 \bar{M}_w , PDI, 熔融温度、结晶度依次为 10.05×10^4 , 3.14, 76.95 °C, 2.27%, 1-辛烯插入率达到 13.2%。

关键词: 单茂金属催化剂; Al/Ti 摩尔比; 乙烯-1-辛烯共聚物; 烯烃聚合; 催化活性; ^{13}C -NMR

中图分类号: TQ 325.1+2 **文献标志码:** B **文章编号:** 1009-0045(2019)05-0305-05

茂金属乙烯-1-辛烯共聚物是以乙烯和 1-辛烯为原料制备的聚乙烯产品, 根据 1-辛烯含量不同可分为聚烯烃塑性体 (POP) 和聚烯烃弹性体 (POE) [1-3]。POE 通常是指 1-辛烯质量分数在 20% 以上的乙烯-1-辛烯共聚物, 其分子链段中既含乙烯均聚的树脂相, 又含乙烯-1-辛烯共聚的橡胶相, 将塑料的易加工性及橡胶的柔韧性有机结合在一起, 因此具有优异的性能 (如优异的物理性能、耐化学腐蚀性、耐候性、透气性和电性能等) 和高附加值, 在医用包装材料、汽车配件、增韧剂、电线电缆等方面具有广泛的应用 [4]。目前国内生产的乙烯共聚产品大多为乙烯和 1-丁烯、1-己烯共聚物, 而乙烯-1-辛烯共聚产品几近空白, 大量依赖进口, 因此具有很大发展空间 [5]。

1-辛烯是一种长链线性 α -烯烃, 具有较大的空间体积, 传统的 Ziegler-Natta 催化剂难以催化乙烯与 1-辛烯共聚, 得到高 1-辛烯含量的共聚产品。茂金属催化剂是一种高效的烯烃聚合催化剂, 具有单活性中心及高单体选择性等优

点, 可以有效调控聚合物的微观结构以及共聚单体分布, 在催化乙烯与长链线性 α -烯烃共聚方面具有突出优势 [6]。本工作采用自制的单茂金属催化剂制备了乙烯-1-辛烯共聚物, 考察了聚合反应条件对催化剂催化性能的影响, 并且与进口韩国 SK 公司的 POE 产品进行性能对比。

1 实验部分

1.1 原材料

单茂钛催化剂 MXC (自制), 1-辛烯 (99%, 由安耐吉公司生产) 和甲苯溶剂 (由国药集团化学试剂有限公司生产) 经干燥除氧处理, 聚合级乙烯 (由林德气体有限公司生产) 经 $4 \times 10^{-10} \text{ m}$ 分子筛和铜柱纯化, $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 按照参考文献 [7] 的方法合成。 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为安耐吉

收稿日期: 2019-04-29; 修回日期: 2019-07-15

作者简介: 张玉良 (1987-) 男, 山东临沂人, 在读博士后, 工程师。主要从事茂金属聚烯烃的研究工作, 已发表论文 1 篇。

公司产品。POE 牌号为 875 875 L 和 8605 ,均为韩国 SK 公司生产。

1.2 样品制备

在手套箱中 ,于 300 mL 不锈钢反应釜中加入计量的甲苯 (150 mL) 和 1 - 辛烯 ,然后移出手套箱 ,在机械搅拌下加热到一定温度。用计量的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 活化茂金属催化剂 MXC (5 μmol) 2 min ,然后加入到反应釜中 ,随后迅速通入乙烯 ,维持压力 1.4 MPa ,以冷凝水控制反应釜温度。聚合反应 15 min 后用酸化乙醇终止反应 ,过滤收集聚合物 ,用乙醇和水洗涤 ,置于真空干燥箱中于 60 $^\circ\text{C}$ 干燥至恒重 ,制得乙烯 - 1 - 辛烯共聚物样品。

1.3 样品性能测试

1.3.1 核磁共振碳谱 (^{13}C - NMR)

采用美国 Varian 公司制造的 Avance - 400 型 ^{13}C - NMR 仪分析样品的 1 - 辛烯含量 ,测试温度为 120 $^\circ\text{C}$,试剂为氘代邻二氯苯 ,累加次数为 2 000 次 ,延迟时间为 3 s ,脉冲角为 90 $^\circ$,时间域数据点为 32 K。

1.3.2 凝胶渗透色谱 (GPC)

采用美国 Agilent 公司制造的 PL - GPC 220 型高温 GPC 仪测试样品的相对分子质量及分子量分布。色谱柱规格为 3 \times PL MIXED - B

(300 mm \times 7.5 mm) ,溶剂为 1,2,4 - 三氯苯 (加入 0.012 5% 的二丁基羟基甲苯) ,流速为 1.0 mL/min ,测试温度为 150 $^\circ\text{C}$,聚苯乙烯标样校准。

1.3.3 差示扫描量热法 (DSC)

采用美国 Perkin - Elmer 公司制造的 DSC 8000 型 DSC 仪测试样品的热性能 ,用钢标样进行温度和热焓校准。以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 20 $^\circ\text{C}$ 升温至 160 $^\circ\text{C}$,保持 5 min 以消除热历史。然后 ,以相同速度降温至 20 $^\circ\text{C}$,保持 5 min ,再以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 160 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

以 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为除杂剂 , $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 为助催化剂 ,研究单茂钛催化剂 MXC 在不同聚合反应条件下的催化性能。

2.1.1 Al/Ti 比 (摩尔比 ,下同)

由表 1 可知 ,催化剂反应活性最高达到 $11.77 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,表现出良好的催化性能。对于催化剂 $\text{MCX}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 体系 ,随着 Al/Ti 比增大 ,催化活性呈现下降趋势 (见图 1)。在反应中 , $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$

表 1 MXC 催化乙烯 - 1 - 辛烯共聚的活性

样品	$n(\text{Al})/n(\text{Ti})$	$n(\text{B})/n(\text{Ti})$	反应温度/ $^\circ\text{C}$	产物/g	催化活性 $\times 10^{-6} / [\text{g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}]$
1	300	1.46	130	6.88	4.16
2	300	1.46	110	8.96	5.42
3	300	1.46	90	11.91	7.21
4	150	1.46	130	10.15	6.15
5	150	1.46	110	19.44	11.77
6	150	1.46	90	26.91	16.29
7	100	1.46	110	22.29	13.50

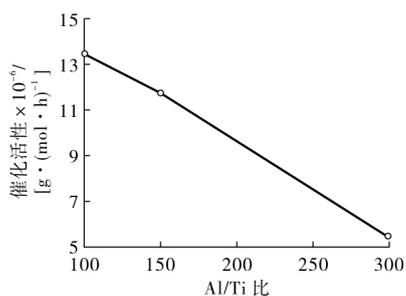


图 1 Al/Ti 比与催化活性的关系

主要用来清除体系杂质和水分 ,并使催化剂烷基化 , $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 则与催化剂中的 Ti 原子配位形成稳定的活性中心。少量的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 有利于反应进行 ,而含量过多时会消耗部分 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$,使催化剂的活化效果变差 ,活性降低^[8]。

2.1.2 反应温度

反应活性亦随着反应温度升高而降低 (见图 2)。

对于茂金属催化体系,其催化剂阳离子与助催化剂阴离子会形成稳定的离子对,在低温时难以分离形成活性中心,随反应温度升高活性中心的数量增加,因此催化剂活性增大;另一方面,随着反应温度升高,单体在溶剂中的溶解度降低,使聚合反应速率降低,导致催化活性下降。催化活性受这2种因素综合结果的影响^[9]。在实验反应温度下,单体在溶剂中的溶解度减小导致的聚合速率降低起主导作用,因此催化活性降低。

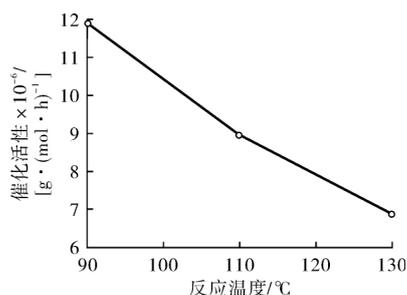


图2 反应温度与催化活性的关系

2.2 样品分析

2.2.1 ¹³C-NMR 分析

由图3可知,所有样品均具有相同的峰型及峰位置,表明具有相似的结构。30.1 × 10⁻⁶处为

乙烯链段吸收峰(EEE),38.5 × 10⁻⁶,32.4 × 10⁻⁶,22.9 × 10⁻⁶,14.1 × 10⁻⁶处为乙烯-1-辛烯-乙烯链段吸收峰(EOE),35.4 × 10⁻⁶处为1-辛烯-乙烯-1-辛烯(OEO)链段吸收峰,34.8 × 10⁻⁶处为1-辛烯-乙烯-乙烯(OEE)吸收峰,30.5 × 10⁻⁶处为1-辛烯-乙烯-乙烯-乙烯(OEEE)吸收峰,27.4 × 10⁻⁶处为乙烯-1-辛烯-乙烯-乙烯(EOEE)吸收峰^[10]。¹³C-NMR结果表明,1-辛烯富集序列(如OEO,OOE,OOO等)很少,1-辛烯分子大多被乙烯链段分隔开,均匀地分散到共聚链段中。

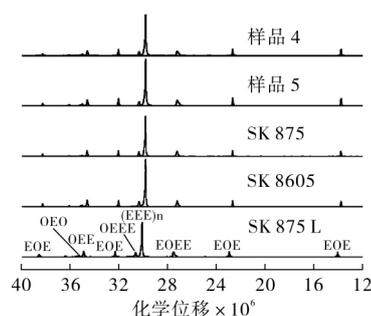


图3 乙烯-1-辛烯共聚物的¹³C-NMR图谱

根据¹³C-NMR图谱计算乙烯-1-辛烯共聚物样品4、样品5中1-辛烯的含量^[11-12],结果如表2所列。

表2 乙烯-1-辛烯共聚物的性能

样品	1-辛烯摩尔分数 /%	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	PDI	$T_m / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
1		9.87	3.41		
2		14.82	3.27	72.46	3.15
3		24.36	3.05	59.33	
4	10.4	7.46	3.38	84.62	
5	13.2	10.05	3.14	76.95	2.27
6	14.1	18.64	3.01	63.84	
7		10.92	4.07	81.61	2.44
875	10.8	15.99	2.70	64.03	
8605	11.8	28.38	2.38	53.64	
875 L	14.6	16.88	2.44	64.55	

注: \bar{M}_w 为重均相对分子质量, PDI 为相对分子质量分布指数, T_m 为熔融温度, X_c 为结晶度。

由表2可知,样品4的1-辛烯摩尔分数与SK的875相近,样品5的1-辛烯含量则高于SK的875和8605,低于875 L,表明MCX/Al(*i*-Bu)₃/[Ph₃C]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻催化体系具有良好的催化乙烯和1-辛烯共聚的能力。

2.2.2 GPC 分析

由图4可知,在Al/Ti比为300时,随反应温度升高,聚合物的 \bar{M}_w 有不同程度的下降,PDI变宽。这是由于高温下 β 氢脱除反应及链转移速率增加,生成更多的低分子链。与SK公司的

产品相比,本实验样品相对分子质量分布稍宽,这可能与小釜实验加热和搅拌散热不均匀有关。

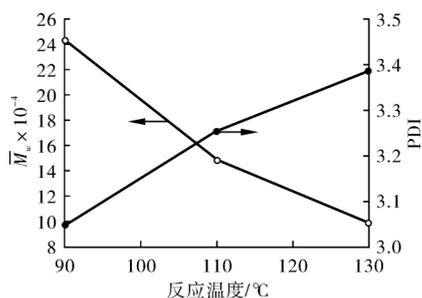
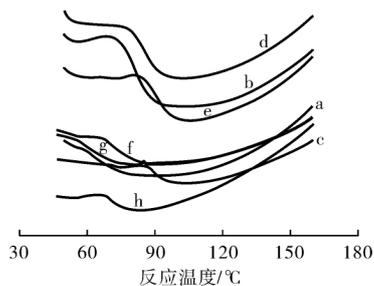


图 4 反应温度与共聚物相对分子质量及其分布的关系

2.2.3 DSC 分析

乙烯共聚物的熔融性能与其分子链段的聚集态结构相关,结晶程度越完善,熔融温度越高。乙烯均聚链段具有很强的结晶能力,而共聚单体的大侧链会破坏聚乙烯分子链段的有序排列,导致结晶度下降。因此共聚单体含量越高、分散均匀性越好,共聚物的 T_m 越低。由图 5 和表 2 可知,所有共聚物的熔融峰均出现在 90 °C 以下,远低于乙烯均聚物的 T_m (约 133 °C),同时具有低结晶度,这表明大量的 1-辛烯单体共聚到链段中且有较好的分散性。由表 2 中样品 4、样品 5、样品 6 可知,在 Al/Ti 比相同时,随聚合温度升高,共聚物中 1-辛烯含量减少,熔融温度呈现上升的趋势。这是因为乙烯与 1-辛烯在活性中心的生长过程是相互竞争的关系,温度升高时更有利于乙烯的插入反应,相对降低了 1-辛烯的插入速率,使得 1-辛烯含量下降^[13]。当聚合温度为 90 °C 时,所得聚合物的熔点最低,与 SK 的 POE 产品熔融性能相当。



a—样品 1; b—样品 2; c—样品 4; d—样品 5;
e—样品 6; f—SK 875; g—SK 8605; h—SK 875 L
图 5 乙烯-1-辛烯共聚物样品的 DSC 图谱

综上可知,当催化剂 Al/Ti 比为 150,聚合温度为 110 °C 时,催化活性达到 $11.77 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,共聚物 \bar{M}_w , PDI, T_m , X_c 依次为 10.05×10^4 , 3.14, 76.95 °C, 2.27%, 1-辛烯插入率达到 13.2%。

3 结论

a. 以茂金属催化体系 $\text{MXC}/\text{Al}(i\text{-Bu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 催化乙烯和 1-辛烯共聚,制备了乙烯-1-辛烯共聚物,并与 SK 公司的 POE 产品进行性能对比,¹³C-NMR 分析结果表明,共聚物样品与 SK 公司的 POE 产品有相近的分子组成和共单体分布。

b. 催化剂 Al/Ti 比、聚合反应温度可有效调节催化活性、共聚物 \bar{M}_w 和 T_m 。随 Al/Ti 比减小,催化活性增大;聚合温度升高,催化活性降低,相对分子质量减小,其分布变宽。

c. 当催化剂 Al/Ti 比为 150,聚合温度为 110 °C 时,催化活性达到 $11.77 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$,共聚物 \bar{M}_w , PDI, T_m , X_c 依次为 10.05×10^4 , 3.14, 76.95 °C, 2.27%, 1-辛烯插入率达到 13.2%。

参考文献:

- [1] 黄葆同,陈伟. 茂金属催化剂及其烯烃聚合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 161.
- [2] 刘霄. LG POE 产品概况及应用领域 [J]. 化工新型材料, 2012, 40 (4): 156-157.
- [3] 李馥梅. 新型抗冲击改性剂茂金属乙烯-1-辛烯共聚物的特性及应用 [J]. 中国塑料, 2003, 12 (2): 15-19.
- [4] 孙文秀, 隋军, 金春玉, 等. 乙烯-辛烯共聚物熔体流动速率的测定 [J]. 弹性体, 2016, 26 (1): 56-58.
- [5] 任鹤, 付义, 赵增辉. 乙烯/1-辛烯共聚物的研发和产业化进展 [J]. 高分子通报, 2012 (4): 91-96.
- [6] 邱桂学, 吴人洁, 王展旭. 茂金属聚乙烯弹性体和三元乙丙橡胶增韧聚丙烯的比较 [J]. 合成橡胶工业, 2001, 24 (6): 354-357.
- [7] Eiji I, Victor G Y, Richard F J. Cationic aluminum alkyl complexes incorporating aminotroponimate ligands [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120 (32): 8277-8278.
- [8] 吕春胜, 张帆, 母瀛, 等. 二甲基二茂锆化合物 (1,2-Ph₂-4-MeCp)₂ZrMe₂ 的合成及催化乙烯聚合反应研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27 (2): 375-379.
- [9] 张越涛, 母瀛, 吕春胜, 等. 四甲基环戊二烯基苯氧基二氯化钛衍生物的合成及催化烯烃聚合研究 [J]. 高等学校化学学报, 2005, 26 (3): 571-574.
- [10] Griselda B G, Raquel S M, Sonia C D M, et al. ¹³C-NMR study of ethylenell-hexene and ethylenell-octene copolymers

obtained using homogeneous catalysts [J]. *Polymer Bulletin*, 1995(34): 599-604.

- [11] Zhao W Z, Nomura K. Design of efficient molecular catalysts for synthesis of cyclic olefin copolymers (COC) by copolymerization of ethylene and α -olefins with norbornene or tetracyclododecene [J]. *Catalysts*, 2016, 6(11): 175.
- [12] Wu C J, Nayab S, Woo H Y, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_2\text{H}_2)(\text{tBuN})]\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) bearing a 3- β -dimethylcyclopentadienyl ring: Investigation of the substitution effect on the cyclopentadienyl (Cp) ring for catalytic performance in ethylene/1-octene (co) polymerization [J]. *Polyhedron*, 2014(67): 199-204.
- [13] Marques M D F V, Conte A, Resende F C, et al. Copolymerization of ethylene and 1-octene by homogeneous and different supported metallocenic catalysts [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2001(82): 724-730.

相关文献链接:

- [1] 罗云杰, 陈奇伟, 陈珏. 一种乙烯-辛烯共聚物的催化聚合方

法: 中国 201310082357.4 [P]. 2013-03-15.

- [2] 吕秀凤. 茂金属乙烯-辛烯共聚物的研究现状和展望 [J]. *橡胶工业* 2010(11): 692-696.
- [3] 阎修维. 负载茂金属催化剂催化乙烯-辛烯共聚 [D]. 上海: 华东理工大学, 2010.
- [4] 杨凯. 茂金属催化的乙烯-辛烯共聚物及其共混物的流变学研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
- [5] Cardenas M A, Villarreal N, Gobernado M I, et al. Characterization of electron beam irradiation blends based on metallocene ethylene-1-octene copolymer [J]. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* 2007 45(17): 2432-2440.
- [6] 丁雪佳, 余鼎声, 徐日炜, 等. 茂金属聚烯烃弹性体乙烯-辛烯共聚物的性能与应用 [J]. *特种橡胶制品*, 2002, 23(4): 18-21.
- [7] 于广谦, 刘胜生. 茂锆载体催化剂下的乙烯/辛烯共聚及聚合物的 ^{13}C NMR研究 [J]. *应用化学*, 1996, 13(4): 110-112.

Study on preparation and properties of ethylene-1-octene copolymer catalyzed by metallocene catalyst

ZHANG Yu-liang¹, CHEN Zhi-kang², JIANG Wen-jun¹, LIU Zhen-yu¹,
FENG Shui-bin¹, ZHU Hong-ping²

(1. *Research Institute of Maoming Petrochemical Branch Company, SINOPEC, Maoming 525011, China*; 2. *State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

Abstract: The self-made half-metallocene catalyst MXC was used to catalyze the copolymerization of ethylene and 1-octene after activation by $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ and $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, and the effect of polymerization conditions on the catalytic performance of the catalyst was investigated by nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR), gel permeation chromatography (GPC) and differential scanning calorimetry (DSC). The properties of the samples were compared to that of POE products from SK company. Results showed that the obtained samples had similar absorption peaks with the POE products of SK Company in ^{13}C -NMR, and the composition and aggregation structure of the copolymer were similar. As the Al/Ti ratio (mole ratio) decreased, the catalytic activity increased, and the molecular

weight (\bar{M}_w) of the copolymer decreased first and then increased. When the polymerization temperature increased from 90 °C to 130 °C, the catalytic activity and \bar{M}_w both decreased, while the molecular weight distribution (PDI) became wider. When the Al/Ti ratio was 300, the \bar{M}_w of the copolymer decreased from 24.36×10^4 to 9.87×10^4 . When the Al/Ti ratio was 150 and temperature was 110 °C, the catalytic activity reached $11.77 \times 10^6 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$. \bar{M}_w , PDI, T_m and X_c were sequentially 10.05×10^4 , 3.14, 76.95 °C and 2.27%, and the 1-octene content was 13.2%.

Key words: half-metallocene catalyst; Al/Ti mol ratio; ethylene-1-octene copolymer; olefin polymerization; catalytic activity; ^{13}C -NMR