
乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯

胡友良

中国科学院化学研究所，工程塑料重点实验室，北京 100080

关键词：原位共聚，线性低密度聚乙烯，双功能催化体系

乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯（LLDPE）采用双功能催化体系（齐聚和共聚催化剂）。在同一反应器中，齐聚催化剂催化乙烯齐聚生成 α -烯烃，共聚催化剂将乙烯与原位产生的 α -烯烃进行共聚得到支化聚乙烯。由于这种方法采用乙烯为唯一单体，避免加入己烯、辛烯等价格高的共聚单体，因此在成本上比直接共聚法制备 LLDPE 有优势。另外，通过控制催化剂的结构和比例还可得到具有不同长度支链的产品，这也是直接共聚法所无法比拟的。但是，原位共聚法对催化体系有很高的要求：首先是两种催化剂的匹配性，即催化剂/助催化剂之间不能相互干扰；其次，齐聚和共聚反应的反应速率要得到控制，任何一步反应的速率都不能超过总体的反应速率。本文介绍我们课题组多年来在乙烯原位共聚双功能催化体系研究开发方面所作的努力和得到的成果。最近，我们发明了一种用后过渡铁系化合物作为齐聚催化剂、茂金属化合物作为共聚催化剂的双功能催化体系，使乙烯原位共聚的研究取得了突破性的进展。

乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯

胡友良

中国科学院化学研究所，工程塑料重点实验室，北京 100080

关键词：原位共聚，线性低密度聚乙烯，双功能催化体系

乙烯原位共聚制备线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 采用双功能催化体系 (齐聚和共聚催化剂)。在同一反应器中，齐聚催化剂催化乙烯齐聚生成 1-烯烃，共聚催化剂将乙烯与原位产生的 1-烯烃进行共聚得到支化聚乙烯。由于这种方法采用乙烯为唯一单体，避免加入己烯、辛烯等价格高的共聚单体，因此在成本上比直接共聚法制备 LLDPE 有优势。另外，通过控制催化剂的结构和比例还可得到具有不同长度支链的产品，这也是直接共聚法所无法比拟的。但是，原位共聚法对催化体系有很高的要求：首先是两种催化剂的匹配性，即采用的催化剂/助催化剂之间不能有相互干扰而造成催化剂失活；其次，齐聚和共聚反应的反应速率要得到控制，任何一步反应的速率都不能超过总体的反应速率，否则容易造成产物性能不均，甚至发生暴聚。本文介绍我们课题组多年来在乙烯原位共聚双功能催化体系研究开发方面所作的努力和得到的成果。最近，我们发明了一种用后过渡铁系化合物作为齐聚催化剂、茂金属化合物作为共聚催化剂的双功能催化体系，使乙烯原位共聚的研究取得了突破性的进展。

我们课题组曾对 Ziegler-Natta 催化剂 $Ti(OBu)_4/SiO_2-AlEt_3$ ， $TiCl_4/MgCl_2-AlEt_3$ 组成的双功能催化体系进行过详细研究。通过将乙烯二聚催化剂负载化，减少了两种催化剂活性中心之间的相互干扰；采用控制乙烯二聚时间和催化剂配比的方法，维持了共聚体系中 1-丁烯浓度的稳定。但是，该催化体系只能生成乙烯和丁烯的共聚物。

自从甲基铝氧烷 (MAO) 被发明以来，茂金属催化剂以其高催化活性和良好的共聚性能而备受青睐，这在原位共聚催化体系中也不例外。我们课题组在这方面也进行了大量的研究工作。早期选取的乙烯齐聚催化剂为比较容易制备的二聚催化剂 $Ti(OBu)_4$ ，如以 $Ti(OBu)_4/TEA$ 为齐聚催化剂、 $rac-Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ 为共聚催化剂组成双功能催化体系进行了乙烯原位共聚研究。为避免催化剂和助催化剂之间的相互干扰，先在反应体系中加入 TEA，然后加入 $Ti(OBu)_4$ ，在充分反应后再加入 MAO 和

rac-Et(Ind)₂ZrCl₂，并开始乙烯原位共聚。¹³C NMR 研究结果表明，聚合物中 1-丁烯组分的摩尔含量达到 6.4%。为避免不同助催化剂带来的相互干扰，我们课题组以 B(C₆F₅)₄ 为唯一助催化剂，将 Ti(OBu)₄ 分别和 4 种桥联茂金属 (*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂，*rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂，(C₄H₈)Si(Ind)₂ZrCl₂，(C₄H₈)Si(2-MeInd)₂ZrCl₂) 匹配，进行原位共聚研究，讨论了催化剂的结构对共聚活性的影响。使用，茂金属化合物作为共聚催化剂之后，聚合物中 1-丁烯的摩尔含量最高达 11.7%。

吡啶二亚胺类铁（钴）催化剂对乙烯齐聚具有高活性，并对 α -烯烃具有高选择性（高于 95%），这为选择新一代乙烯原位共聚双功能催化体系提供了一个很好的机遇。我们课题组首次用吡啶二亚胺类铁化合物作为齐聚催化剂，与普通茂金属化合物 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 组成双功能催化体系，成功地用于乙烯原位共聚，制备了性能优异的 LLDPE。在该催化体系中，由于 MAO 为唯一助催化剂，两种催化剂之间没有相互干扰，催化活性（以每摩尔催化剂产生的聚合物的质量计）达 10⁷ g/(mol·h)，聚合物的熔点最低达 84.9℃，聚合物的结晶度远低于线性聚乙烯。

我们在研究中发现，原位共聚生成的 LLDPE 中有低聚物残留。为提高聚合物的性能，我们课题组合成了以卤素取代的吡啶二亚胺类铁系齐聚催化剂，与茂金属化合物 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂ 匹配，在 MAO 助催化剂作用下进行乙烯原位共聚制备 LLDPE。研究结果表明，采用新型齐聚催化剂后，得到的齐聚物的碳数分布更窄，解决了聚合物中低聚物残留的问题。

为适应工业生产的需要，均相催化体系的负载化是十分必要的。我们课题组在最近的研究中发现，如果采用蒙托土（MMT）负载后过渡铁系齐聚催化剂、硅胶负载茂金属共聚催化剂，以少量 TEA 为唯一助催化剂进行乙烯原位共聚，聚合反应更平稳易控，得到的聚合物形态为规则的球形，表观密度可达 0.35 g/cm³ 以上，且聚合物的熔点和支化度可调，相对分子质量为 (1.5 - 2.5) × 10⁵。这是原位共聚制备线性低密度聚乙烯方法能走向实际应用的重大突破。

致谢：本工作得到国家“973”项目（G1999064800），国家“863”项目（2002AA333050）和中国科学院知识创新工程方向性项目（KGCX203-2）的支持。

参 考 文 献

-
- [1] Zhang, Z.C., Cui, N.N., Lu, Y.Y., Ke, Y.C., Hu, Y.L., J Polm Sci, Part A: Polym Chem, 2005, 43: 984~993
- [2] Zhang, Z.C., Chen, S.T., Zhang, X.F., Li, H.Y., Ke, Y.C., Lu, Y.Y., Hu, Y.L., J Mol Cat A – Chem, 2005, 230, 1-8.
- [3] Zhang, Z.C., Zou, J.F., Cui, N.N., Ke, Y.C., Hu, Y.L., J Mol Cat A – Chem, 2004, 219, 249-254.
- [4] 柳忠阳, 胡友良, 贺大为, “一种长支链聚乙烯双功能催化体系及其制法”, 中国发明专利: ZL 00105795.2; 张明革, 胡友良, 马志, 郭存悦, “一种载体化双功能催化剂及其制备方法和应用”, 中国发明专利: ZL 02147097.9.

Preparation of Linear Low-Density Polyethylene by *in situ* Copolymerization of Ethylene

Hu, Youliang

Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

Abstract This article summarizes our achievements in research and development in preparation of linear low-density polyethylene (LLDPE) by *in situ* copolymerization of ethylene. There are three kinds of dual-functional catalyst systems used for preparation of LLDPE, namely Ziegler-Natta catalyst system, metallocene catalyst system and non-metallocene catalysts system. Among them, the best one is the non-metallocene catalyst system. Recently, we succeeded in supporting of the homogeneous oligomerization catalysts on MMT. With this new catalyst system the properties and morphology of the produced polymers were significantly improved.

Keywords *in situ* copolymerization; linear low-density polyethylene (LLDPE); dual-functional catalyst system