

# 负载型茂金属催化剂催化乙烯淤浆聚合

花紫阳<sup>1,2,3</sup>, 郭建双<sup>1,2,3</sup>, 李建龙<sup>1,2,3</sup>,  
赖春波<sup>1,2,3</sup>, 李雪坤<sup>1,2,3</sup>, 王原<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 2. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 3. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062; 4. 广西绿色化工新材料与安全技术重点实验室, 广西 钦州 545322)

**摘要:** 以聚甲基铝氧烷 (MAO)、双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆为金属源, 活化硅胶为载体, 制备了两种不同 Al、Zr 质量分数的硅胶负载茂金属催化剂 cat1 和 cat2。采用 FTIR、激光粒度仪、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 对催化剂的化学组成和粒径分布进行了测试。考察了聚合温度、聚合时间对催化剂催化乙烯淤浆聚合活性和聚乙烯黏均相对分子质量 ( $M_v$ ) 的影响。通过 DSC 和流变分析法对聚乙烯的缠结度进行了表征。结果表明, cat1 的 Al、Zr 质量分数分别为 21.26%、0.70%, cat2 的 Al、Zr 质量分数分别为 7.37%、0.20%。cat1 和 cat2 催化乙烯聚合动力学具有显著差异, 在聚合温度为 70 和 60 °C 时, cat1、cat2 催化乙烯聚合活性分别达到 9200、5140 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>,  $M_v$  分别为  $3.20 \times 10^5$ 、 $3.70 \times 10^5$ 。cat1 催化乙烯活性较为平稳, 催化剂寿命长 (8 h), 整体活性较高; cat2 制备的低  $M_v$  树脂具有明显的解缠结特性。同时, 树脂的缠结度随着  $M_v$  的增加而增大。

**关键词:** 茂金属催化剂; 聚乙烯; 淤浆聚合; 黏均相对分子质量; 缠结度

中图分类号: TQ316.314; TQ325.12 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 03-0603-08

## Supported metallocene catalysts for ethylene slurry polymerization

HUA Ziyang<sup>1,2,3</sup>, GUO Jianshuang<sup>1,2,3</sup>, LI Jianlong<sup>1,2,3</sup>, LAI Chunbo<sup>1,2,3</sup>,  
LI Xuekun<sup>1,2,3</sup>, WANG Yuan<sup>1,2,3,4\*</sup>

(1. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 4. Guangxi Key Laboratory of Green Chemical New Materials and Safety Technology, Qinzhou 545322, Guangxi, China)

**Abstract:** Two types of silica gel supported metallocene catalysts, cat1 and cat2, with different Al and Zr mass fractions, were prepared using polymethylaluminumoxane (MAO) and bis(*n*-butylcyclopentadienyl) zirconium dichloride as metal sources, and activated silica gel as carrier, and characterized by FTIR, laser particle size analyzer, inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP-OES) for analyses on chemical composition and particle size distribution. The effects of polymerization temperature and time on the catalytic performance of cat1 and cat2 for ethylene slurry polymerization and the viscosity-average relative molecular mass ( $M_v$ ) of polyethylene were analyzed, while the entanglement degree of polyethylene was characterized by DSC and rheological analysis. The results showed that cat1 had an Al and Zr mass fraction of 21.26% and 0.70%, while cat2 had 7.37% and 0.20%, respectively. Catalysts cat1 and cat2 exhibited significant differences in the catalytic kinetics for ethylene polymerization. At polymerization temperatures of 70 and 60 °C, the catalytic activity of cat1 and cat2 for ethylene polymerization reached 9200 and 5140 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>, respectively. The  $M_v$  of polyethylene was  $3.20 \times 10^5$  and  $3.70 \times 10^5$ , respectively. Catalyst cat1 showed relatively stable catalytic activity for ethylene, long catalyst life (8 h), and overall

收稿日期: 2024-02-08; 定用日期: 2024-04-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240138

基金项目: 广西科技重大专项项目 (桂科 AA23062020)

作者简介: 花紫阳 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 13207192@qq.com。联系人: 王原 (1986—), 男, 高级工程师, E-mail: wangrecoba@163.com。

high activity. The low  $M_v$  polyethylene prepared by cat2 exhibited significant entanglement removal properties. Meanwhile, the entanglement degree of the polyethylene increased with the increase of  $M_v$ .

**Key words:** metallocene catalysts; polyethylene; slurry polymerization; viscosity-average relative molecular mass; entanglement degree

聚乙烯 (PE) 是通用合成树脂中需求量最大、产量最高的材料, 其力学性能、耐磨性、电绝缘性、韧性和耐寒性较好, 在纤维、包装、管道、储罐、电线电缆等领域有着广泛应用<sup>[1-5]</sup>。目前, 制备 PE 的催化剂主要有 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂、非茂金属催化剂和铬系催化剂<sup>[6-10]</sup>。Ziegler-Natta 催化剂活性中心多样化, 制备的聚合物链结构难以控制, 相对分子质量分布较宽, 树脂制品性能欠佳<sup>[11-13]</sup>; 铬系催化剂具有较高的活性和较长的寿命, 但制备过程复杂, 且对原料和反应条件要求较高<sup>[14-16]</sup>; 非茂金属催化剂与茂金属催化剂均具有单一的活性中心, 能精确控制聚烯烃的链结构, 聚合物相对分子质量分布较窄, 产品均一性较好<sup>[17-20]</sup>, 但非茂金属催化剂技术壁垒高、负载难度大、体系对杂质敏感。郭建双等<sup>[21]</sup>制备了非茂 FI 型过渡金属络合物, 构建出活化载体和络合物负载化技术, 并以此制备了黏均相对分子质量 ( $M_v$ )  $>8 \times 10^6$  的聚乙烯。

茂金属催化剂制备的聚乙烯 (mPE) 相对分子质量分布较窄、共聚单体组成分布均匀, 具有优异的物理性能、力学性能和光学性能。近年来, mPE 作为高附加值的高端聚烯烃产品, 其开发和应用受到学术界和工业界的广泛关注。茂金属催化剂必须负载到载体上才能用于工业化淤浆聚合反应器和气相聚合反应器生产装置, 所以对催化剂负载的研究极其重要。研究人员将无机材料、有机材料及有机-无机杂化材料用于茂金属催化剂的负载, 研究了不同载体对茂金属催化剂催化性能及制备树脂性能的影响。YOO 等<sup>[22]</sup>将硅胶 ( $\text{SiO}_2$ ) 在 100~900 °C 煅烧后作为载体负载茂金属催化剂, 在聚合温度为 80 °C、乙烯压力 2 MPa 时, 较低的  $\text{SiO}_2$  煅烧温度 (100 °C) 制备的催化剂活性最高。ZHU 等<sup>[23]</sup>制备了一种具有羟基的多孔共价有机材料 (COF), 将其用于负载茂金属催化剂。在乙烯压力 1.1 MPa 时, 与硅胶负载茂金属催化剂相比, COF 负载茂金属催化剂在乙烯聚合过程中表现出更高的活性和良好的耐热性, 并成功制备了具有高相对分子质量、高结晶度以及高模量的聚乙烯。WANG 等<sup>[24]</sup>制备了一种多孔有机聚合物/蒙脱石 (POP/MMT) 的有机/无机杂化材料, 将其作为茂金属催化剂的载体。在聚合温度为 80 °C, 乙烯压力 0.6 MPa 时, 该催化剂仍保持较高的活性, 并成功制备出了较高堆积密度的聚乙

烯。目前, 从设计不同活性组分含量角度研究负载型茂金属催化剂的聚合动力学形态以及树脂链缠结性能的工作鲜见报道。

本文拟采用  $\text{SiO}_2$  负载茂金属催化剂, 以淤浆聚合方式制备聚乙烯。通过改变铝氧烷、茂金属化合物用量来调节催化剂中 Al、Zr 质量分数和活性中心含量。在此基础上, 优化淤浆聚合工艺参数, 改善不同活性组分负载含量催化剂的聚合动力学形态及乙烯聚合活性, 加强催化剂活性中心对活性聚合物链的控制, 实现分子链水平上对树脂相对分子质量和链缠结度的有效调控, 提升树脂的加工性能和产品力学性能, 以为高性能聚乙烯树脂设计与开发提供科学参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆 (质量分数 98%)、三异丁基铝 (TIBA)、4A 分子筛、次磷酸钠, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚甲基铝氧烷 (MAO) 甲苯溶液 (质量分数 10%), 安耐吉化学公司; 正庚烷、正己烷、甲苯, AR, 江苏强盛功能化学品股份有限公司; 十氢萘、无水乙醇, AR, 国药集团化学试剂有限公司; Davison 955 硅胶, 工业级, 美国 Grace 公司; 乙烯 (质量分数 99.9%), 聚合级, 上海春雨特种气体有限公司。

Mastersizer 2000 型激光粒度仪, 上海思百吉仪器系统有限公司; GN020 型乌氏黏度计, 上海实验仪器厂有限公司; ALC-150-C 型高温凝胶渗透色谱仪 (GPC), 北京恒瑞欣科技有限公司; Universal V2.3C 型差示扫描量热仪 (DSC), 沃特世中国有限公司; MCR302 型旋转流变仪, 安东帕 (上海) 商贸有限公司; Agilent 5110 型电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES), 美国 Agilent 公司; Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 催化剂的制备

将 Davison 955 硅胶置于马弗炉中, 400 °C 下焙烧 6 h, 得到活化硅胶。将 10 g 活化后的硅胶加入到 150 g MAO 甲苯溶液中, 130 °C 下回流反应 5 h。

冷却至室温后, 过滤, 用甲苯洗涤。然后, 将洗涤后滤饼悬浮于 100 mL 甲苯中, 加入 2 g 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆甲苯溶液(质量分数 20%), 室温搅拌反应 1 h。最后, N<sub>2</sub> 氛围下过滤, 甲苯洗涤 4 次后, 60 °C 真空干燥 2 h 得到硅胶负载茂金属催化剂, 记为 cat1。

按照上述制备方法和步骤, 调整 MAO 甲苯溶液用量为 30 g, 双(正丁基环戊二烯基)二氯化锆的甲苯溶液(质量分数 20%)用量调为 0.4 g, 制备硅胶负载茂金属催化剂, 记为 cat2。

### 1.2.2 聚乙烯的制备

聚合实验均是在无水、无氧条件下进行。乙烯使用前经分子筛进一步脱水除氧净化, 装置如图 1 所示。聚合反应前, 将 2 L 高压反应釜真空干燥 2 h 以上, 期间用 N<sub>2</sub> 置换 3 次以上, 以充分去除釜内水氧类杂质。然后, 关闭真空泵, 调节控温水浴至所需的聚合温度, 依次加入干燥好的 1.2 L 正庚烷和 3 mmol 助催化剂 TIBA, 搅拌 10 min 至聚合体系达到聚合所需温度。再加入 50 mg 催化剂, 打开乙烯气进料阀门至实验预设压力, 聚合反应开始。反应结束后, 关闭乙烯进料阀门, 打开放空阀缓慢释放乙烯至放空管道中。打开反应釜, 将 HCl 的无水乙醇溶液(质量分数 5%)加入至收集到的聚乙烯中, 以淬灭聚合反应。最后, 使用无水乙醇洗涤聚合产物后 50 °C 真空干燥 12 h 以上至恒重, 得到聚乙烯样品。

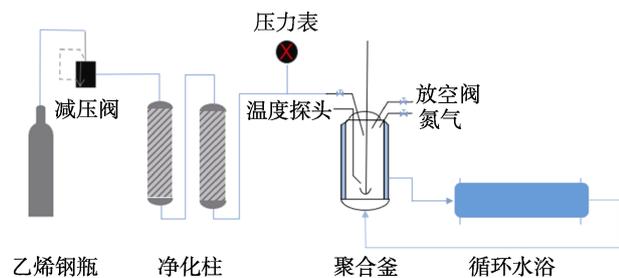


图 1 乙烯淤浆聚合反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ethylene slurry polymerization device

## 1.3 表征方法与性能测试

### 1.3.1 催化剂粒径、元素质量分数的测定

采用激光粒度仪测定 cat1 和 cat2 的平均粒径和粒径分布。使用 ICP-OES, 采用绝对标准曲线法测定 cat1 和 cat2 的金属元素质量分数。

### 1.3.2 聚乙烯晶体晶型的表征

XRD 测试: 采用 Cu K<sub>α</sub> (λ=0.154 nm) 为辐射光源, 工作电压 40 kV, 工作电流分别 100 mA, 扫描速率 0.8 (°)/min, 扫描范围 5°~50°。

### 1.3.3 催化活性的测试

根据式 (1)、(2) 分别计算负载催化剂和未负载催化剂淤浆聚合催化活性:

$$A=m/m_c \quad (1)$$

$$B=m_1/(n \times p \times t) \quad (2)$$

式中:  $A$  为负载催化剂淤浆聚合催化活性, g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>;  $m$  为聚乙烯样品的质量, g;  $m_c$  为催化剂质量, 0.05 g;  $B$  为未负载催化剂淤浆聚合催化活性, kg<sub>PE</sub>/(mol<sub>Zr</sub>·Pa·h);  $m_1$  为聚乙烯样品的质量, kg;  $n$  为催化剂中 Zr 的物质的量, mol;  $p$  为乙烯压力, Pa;  $t$  为聚合时间, h。

### 1.3.4 $M_v$ 的测定

在 135 °C 恒温条件下, 称取约 5 mg 聚乙烯和 20 mg 抗氧化剂(次磷酸钠), 将聚乙烯溶解在 25 mL 十氢萘中, 计算得到溶液的质量浓度 [  $\rho$  (g/100 mL) ]。使用乌氏黏度计准确测量和记录聚乙烯溶液和空白十氢萘的流出时间, 分别为  $t$  和  $t_0$  (s)。采用一点法测定聚乙烯的特性黏度  $[\eta]$ 。根据式 (3)~(6) 计算聚乙烯的  $M_v$ :

$$\eta_r=t/t_0 \quad (3)$$

$$\eta_{sp}=\eta_r-1 \quad (4)$$

$$[\eta]=[2(\eta_{sp}-\ln\eta_r)]^{1/2}/\rho \quad (5)$$

$$[\eta]=6.67 \times 10^{-4} \times M_v^{0.67} \quad (6)$$

式中:  $\eta_r$  为相对黏度, mPa·s;  $\eta_{sp}$  为增比黏度, mPa·s;  $[\eta]$  为特性黏度, mPa·s。

### 1.3.5 缠结度的测定

分别采用流变分析法和 DSC 热力学退火法测定聚乙烯链缠结程度。流变分析法: 采用旋转流变仪对聚乙烯进行缠结度测定, 小振幅振荡剪切模式。将待测聚乙烯样品模压至直径为 8 mm、厚度为 1 mm 的薄片。测定过程中保持恒定的测试温度 (160 °C) 和应变 (1%), 角频率变化 0~100 rad/s, 对聚乙烯进行动态频率扫描, 记录动态频率扫描后的储能模量, 测定其链缠结度。DSC 热力学退火法: 采用 DSC 对聚乙烯进行测试, 测试过程为升温至 130 °C、缓慢升温至退火温度、退火、冷却结晶、二次升温等阶段。通过分析第二次升温时的熔融行为, 来定性分析聚乙烯的链缠结状态。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 平均粒径与粒径分布分析

表 1 为 cat1 和 cat2 的粒径数据汇总, 图 2 为 cat1 和 cat2 的粒径分布曲线。

从表 1 和图 2 可以看出, cat1 和 cat2 中值粒径 ( $D_{50}$ ) 分别为 32.50 和 34.05 μm, 多分散性指数

(PDI) 分别为 1.70、1.88，表明两种催化剂的粒径分布宽度相对较窄。

表 1 cat1 和 cat2 的粒径数据  
Table 1 Particle size data for cat1 and cat2

催化剂	$D_{10}/\mu\text{m}$	$D_{50}/\mu\text{m}$	$D_{90}/\mu\text{m}$	PDI	$D(4,3)/\mu\text{m}$
cat1	7.93	32.50	63.11	1.70	34.78
cat2	7.40	34.05	71.42	1.88	37.48

注： $D_{50}$ 为催化剂的平均粒径； $D_{90}$ 为催化剂颗粒累计粒度分布数达到 90%时所对应的粒径； $D_{10}$ 为催化剂颗粒累计粒度分布数达到 10%时所对应的粒径； $PDI=(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ ； $D(4,3)$ 为催化剂颗粒按从大到小排序后，使得累积体积达到总体积的 43% 时对应的粒径。

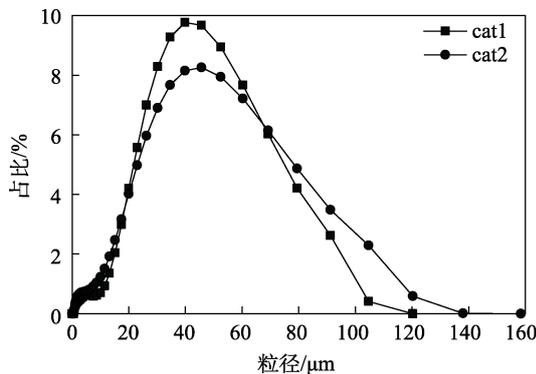


图 2 cat1 与 cat2 粒径分布曲线

Fig. 2 Particle size distribution curves of cat1 and cat2

### 2.1.2 FTIR 分析

图 3 为活化硅胶、cat1 和 cat2 的 FTIR 谱图。

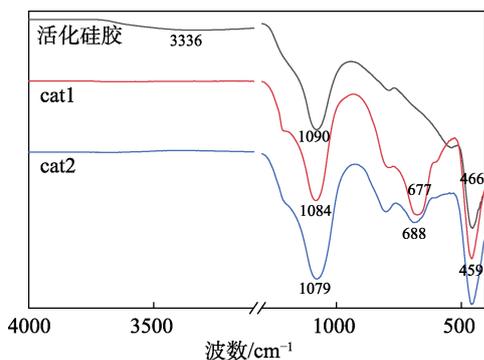


图 3 活化硅胶、cat1 与 cat2 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of activated silicone, cat1 and cat2

从图 3 可以看出，MAO 的 Al—C 键的振动吸收峰位于  $700\text{ cm}^{-1}$  处<sup>[25]</sup>，由于 MAO 与硅胶表面羟基的反应，这种作用使 cat1 与 cat2 中 Al—C 键的振动吸收峰向低波数方向位移，因此  $677$ 、 $688\text{ cm}^{-1}$  处分别为 cat1 与 cat2 中 Al—C 键的振动吸收峰。此外，硅胶载体的 Si—O—Si 振动吸收峰分别位于  $1090$  和  $466\text{ cm}^{-1}$  处，经过 MAO 处理后的硅胶 Si—O—Si 的振动吸收峰向低波数方向位移，表明 MAO 成功负载到硅胶表面。

### 2.1.3 金属质量分数分析

表 2 为 cat1 和 cat2 的金属元素质量分数测定结果。

表 2 cat1 和 cat2 的金属元素质量分数  
Table 2 Metal elemental mass fraction in cat1 and cat2

催化剂	质量分数/%	
	Al	Zr
cat1	21.26	0.70
cat2	7.37	0.20

从表 2 可以看出，cat1 中 Al、Zr 的质量分数分别为 21.26%、0.70%，计算得  $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})=102 : 1$ ；cat2 中 Al、Zr 的质量分数分别为 7.37%、0.20%， $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})=124 : 1$ 。

### 2.2 聚合工艺对催化活性的影响

#### 2.2.1 聚合温度的影响

表 3 为不同聚合温度下 cat1 和 cat2 催化乙烯聚合的结果。

表 3 不同聚合温度下 cat1 和 cat2 催化乙烯聚合的结果  
Table 3 Results of cat1 and cat2 catalyzing ethylene polymerization at different polymerization temperatures

催化剂	聚合温度/ $^{\circ}\text{C}$	产量/g	活性/ ( $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )	单位时间活性/ [ $\text{g}_{\text{PE}}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h})$ ]	$M_v \times 10^5$
cat1	50	296	5920	740	4.54
cat1	60	342	6840	855	3.64
cat1	70	460	9200	1150	3.20
cat1	80	415	8300	1038	1.97
cat2	50	226	4520	2260	4.72
cat2	60	257	5140	2570	3.70
cat2	70	172	3440	1720	2.70
cat2	80	104	2080	1040	2.41

注：反应条件为 1.2 L 正庚烷、催化剂用量 50 mg、乙烯压力 1.0 MPa、TIBA 3 mmol、cat1 (cat2) 聚合时间为 8 h (2 h)。

从表 3 可见，cat1 的催化活性随着聚合温度的升高呈先增高后减小的趋势；聚合温度  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的表现中等的聚合活性 ( $5920\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ )；聚合温度升至  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，其催化活性升高至  $6840\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ ；继续升温至  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，其催化乙烯聚合活性进一步提高至  $9200\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ 。原因可能是，聚合温度的升高加快了乙烯配位插入活性中心的速率。但当聚合温度升高至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，cat1 的催化活性下降至  $8300\text{ g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ ，这可能因为，聚合温度过高会导致活性中心不稳定，进而发生解离失活。此外，聚合温度从  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  升至  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，由 cat1 催化制备的聚乙烯  $M_v$  从  $4.54 \times 10^5$  降至  $1.97 \times 10^5$ ，表明随着温度的升高，乙烯聚合过程中的链转移、链终止速度加快，因此聚合产物的  $M_v$  逐渐降低。而随着聚合温度的升高，cat2 的催化活性先升高后减小。当聚合温度为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，cat2

的催化活性达到 5140 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>; 而当温度升至 70 °C 时, 其催化活性降至 3440 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>。与 cat1 类似, cat2 催化制备的聚乙烯的  $M_v$  随着聚合温度的升高而降低, 当聚合温度为 50 °C 时, 聚乙烯  $M_v$  为  $4.72 \times 10^5$ , 当聚合温度升至 80 °C 时, 降低至  $2.41 \times 10^5$ 。其中, 在聚合温度为 70 和 60 °C 时, cat1、cat2 催化乙烯聚合活性分别达到 9200、5140 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>,  $M_v$  分别为  $3.20 \times 10^5$ 、 $3.70 \times 10^5$ 。

### 2.2.2 聚合时间的影响

表 4 为不同聚合时间下 cat1 和 cat2 催化乙烯聚合的结果。

从表 4 可见, 在聚合时间 2 h 时, cat1 催化乙烯活性较低, 仅有 1500 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>, 随着聚合时间的延长, cat1 的催化活性逐渐提高, 在反应 8 h 时达到了 6840 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>, 表明催化剂寿命较长。在聚合时间 2 h 时, cat2 表现出较高的活性, 达到了 5140 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>, 聚合时间延长至 4 h 时, 催化剂活性缓慢提高至 6000 g<sub>PE</sub>/g<sub>cat</sub>。

表 4 不同聚合时间下 cat1 和 cat2 催化乙烯聚合结果  
Table 4 Results of cat1 and cat2 catalyzing ethylene polymerization at different polymerization time

催化剂	聚合时间/h	产量/g	活性/(g <sub>PE</sub> /g <sub>cat</sub> )	$M_v/\times 10^5$
cat1	2	75	1500	3.31
cat1	4	173	3460	3.60
cat1	6	268	5360	3.44
cat1	8	342	6840	3.64
cat2	1	180	3600	3.27
cat2	2	257	5140	3.70
cat2	3	282	5640	3.43
cat2	4	300	6000	3.60

注: 反应条件为 1.2 L 正庚烷、催化剂用量 50 mg、乙烯压力 1.0 MPa、TIBA 3 mmol、聚合温度 60 °C。

### 2.3 催化剂负载前后性能分析

表 5 为 cat1 和 cat2 负载前后催化乙烯聚合的性能对比。图 4 为不同催化剂制备的聚乙烯的 GPC 谱图。

表 5 催化剂负载前后的催化乙烯聚合的性能对比

Table 5 Performance comparison of catalysts catalyzing ethylene polymerization before and after loading

催化剂	乙烯压力/MPa	聚合时间/min	产量/g	活性/kg <sub>PE</sub> /[(mol <sub>Zr</sub> ·Pa·h)]	$M_v/\times 10^5$	PDI
( <sup>n</sup> BuCp) <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> <sup>①</sup>	0.5	10	20	0.120	6.29	2.1
cat1 <sup>②</sup>	1.0	480	342	0.011	3.64	2.8
cat2 <sup>②</sup>	1.0	120	257	0.117	3.70	2.5

①未负载(<sup>n</sup>BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 催化乙烯均相聚合反应条件为 1.2 L 甲苯、聚合温度 60 °C、催化剂用量 2 μmol、助催化剂 MAO、 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Zr})=5000:1$ ; ②1.2 L 正庚烷、催化剂用量 50 mg、乙烯压力 1.0 MPa、TIBA 3 mmol、cat1 (cat2) 聚合时间为 8 h (2 h)。

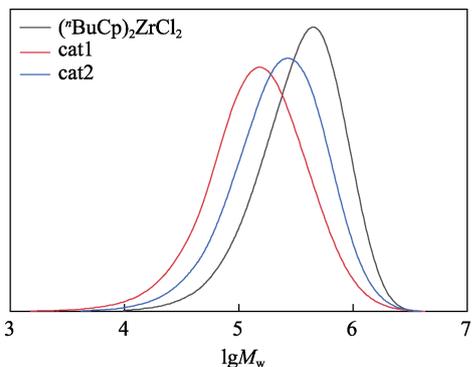


图 4 不同催化剂制备的聚乙烯的 GPC 谱图

Fig. 4 GPC chart of resin prepared by catalytic ethylene polymerization before and after catalyst loading

从表 5 可见, 催化剂在负载前后活性存在明显差异。在 60 °C、乙烯压力 0.5 MPa 的条件下, 铝锆比 [ $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Zr})$ , 下同] 为 5000 时的(<sup>n</sup>BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 在甲苯中催化乙烯聚合活性为 0.120 kg<sub>PE</sub>/(mol<sub>Zr</sub>·Pa·h)。

cat1 的活性为 0.011 kg<sub>PE</sub>/(mol<sub>Zr</sub>·Pa·h), 仅约为(<sup>n</sup>BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 活性的 9%。与之对比, 低负载铝锆质量分数(表 5)的 cat2 催化乙烯聚合活性与

(<sup>n</sup>BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 活性较接近, 达到 0.117 kg<sub>PE</sub>/(mol<sub>Zr</sub>·Pa·h)。从表 5 及图 4 可见, (<sup>n</sup>BuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> 制备的聚乙烯  $M_v$  分布窄 (PDI=2.1), 而 cat1 和 cat2 催化制备的聚乙烯  $M_v$  分布稍变宽, PDI 分别为 2.8 和 2.5, 表明负载后催化剂仍具有单活性中心特性。

### 2.4 催化聚合动力学分析

图 5、6 分别为不同聚合温度下 cat1 和 cat2 催化乙烯聚合的动力学曲线。

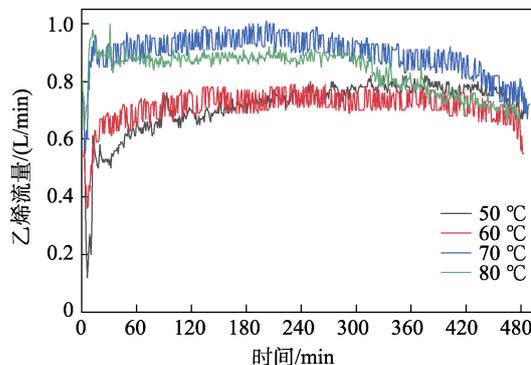


图 5 不同温度下 cat1 催化乙烯聚合的动力学曲线  
Fig. 5 Kinetic curves of cat1 catalyzing ethylene polymerization at different temperature

从图 5 可见, cat1 催化乙烯聚合过程没有引发诱导期,初期活性较快上升,乙烯瞬时流量在 15 min 左右达到最高平衡点,在 5 h 内活性平稳释放,动力学较稳定。此后催化剂活性缓慢衰减,表现出较高的整体活性。在聚合温度为 70 °C 时,聚合达到最高平衡点的乙烯瞬时流量约为 0.95 L/min,5 h 时的乙烯瞬时流量为 0.85 L/min,仅衰减 10%。聚合时间延长至 8 h,乙烯瞬时流量降至 0.70 L/min(衰减 25%)。

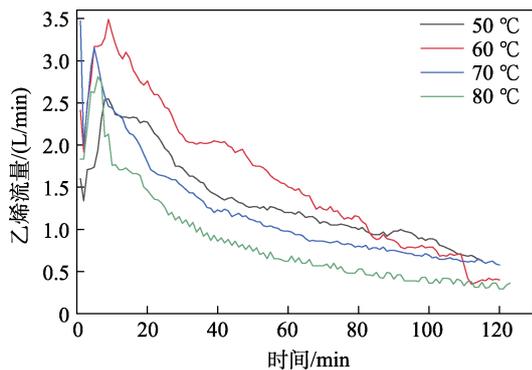


图 6 不同温度下 cat2 催化乙烯聚合的动力学曲线  
Fig. 6 Kinetic curves of cat2 catalyzing ethylene polymerization

从图 6 可见, cat2 在不同聚合温度下催化乙烯聚合动力学曲线与 cat1 差异较大。cat2 聚合初期活性快速上升,催化活性高效释放,乙烯瞬时流量在 10 min 左右达到最高点,单位时间聚合活性显著高于 cat1。随后催化剂活性逐渐衰减,动力学曲线上表现出较长的拖尾现象。在聚合温度为 60 °C 时,聚合 10 min 后乙烯瞬时流量最高点达 3.50 L/min,反应进行至 60 min 时,其乙烯瞬时流量降低至 1.60 L/min(衰减 60%),延长聚合反应至 120 min 时,乙烯瞬时流量衰减至 0.50 L/min。

## 2.5 聚乙烯缠结度分析

### 2.5.1 流变分析法

LITVINOV 等<sup>[26]</sup>采用非茂 FI 催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂制备了不同相对分子质量的聚乙烯,分子链缠结相对分子质量 ( $M_e$ ) 与数均相对分子质量 ( $M_n$ ) 成反比,聚乙烯相对分子质量越大,缠结相对分子质量  $M_e$  越小,分子链缠结程度越高。研究者将聚半倍硅氧烷 (POSS) 阻隔剂引入到  $\text{SiO}_2/\text{MgCl}_2$  复合载体的 Ziegler-Natta 催化剂中,通过 POSS 增大催化剂活性位点间距,离散活性中心,能一定程度上降低分子链缠结<sup>[27-29]</sup>。

图 7 为 cat1、cat2 制备的聚乙烯储能模量随角频率的变化曲线。

从图 7a 可见,在相同的角频率下,随着  $M_n$  的增加,聚乙烯的储能模量逐渐升高,说明高相对分子质量聚乙烯分子链中具有更大的缠结度,形成的缠结网络具有更大的黏弹性,而低  $M_n$  聚乙烯则相反。

从图 7b 可见,聚乙烯储能模量随着其  $M_n$  的增加而增大,说明  $M_n$  的上升加剧了树脂的链缠结程度,这与图 7a 相似。

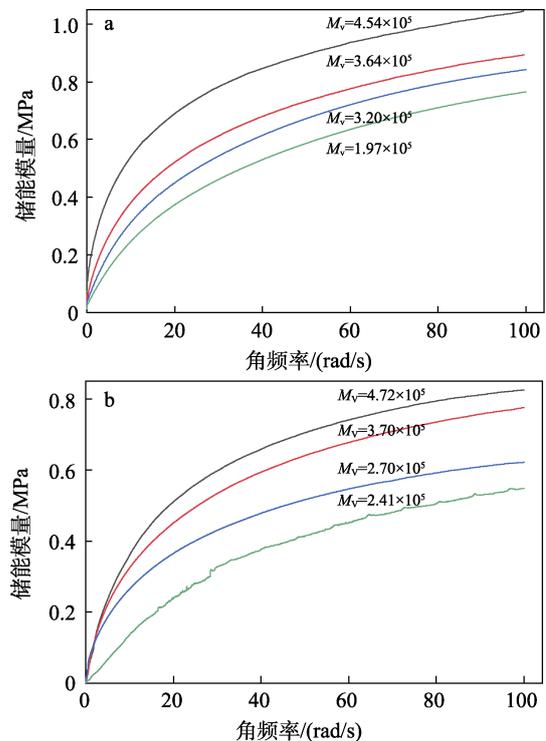


图 7 cat1 (a)、cat2 (b) 制备的聚乙烯储能模量随角频率的变化曲线

Fig. 7 Change curves of storage modulus of polyethylene prepared by cat1 (a) and cat2 (b) with angular frequency

### 2.5.2 DSC 热力学退火法

图 8 为 DSC 热力学退火程序设置。图 9 为 cat1 与 cat2 制备的聚乙烯退火结晶后晶型测定结果。

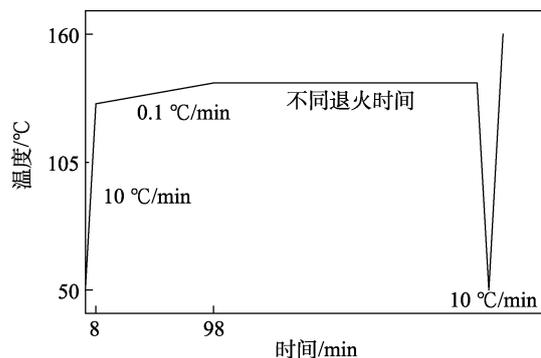


图 8 DSC 退火变温程序图

Fig. 8 DSC annealing variable temperature program diagram

从图 9 可见, cat1 与 cat2 催化制备的聚乙烯均在相同的位置出峰。 $2\theta=19.5^\circ$  为单斜晶的(010)晶面; $2\theta=21.5^\circ$  为正交相的(110)晶面; $2\theta=23.7^\circ$  为正交相的(200)晶面,说明退火结晶后聚乙烯基本晶型仍为正交晶型。

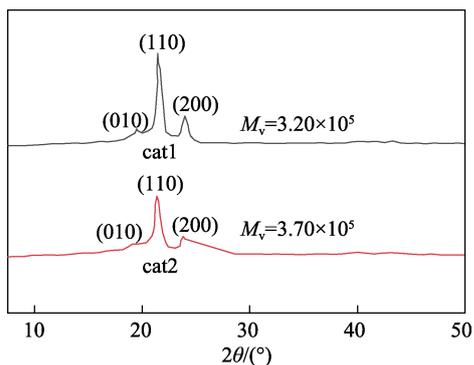


图 9 退火结晶后聚乙烯的 WAXD 衍射图

Fig. 9 WAXD diffraction pattern of polyethylene after annealing and crystallization

在熔点以下退火, 非晶区和缠结区的分子链会从片晶表面脱离熔融, 降温后会出现熔融链段重新排布的晶区, 最终 DSC 曲线中会出现两个熔融峰。非晶区中的缠结度越低, 从片晶表面脱落参与重新熔融的分子链也越多, 在 DSC 曲线上会呈现更大的低温峰面积<sup>[30-32]</sup>。因此, 可以用低温峰面积/(低温峰面积+高温峰面积), 即低温熔融峰面积占比(%)来定性衡量聚乙烯分子链的链缠结程度, 结果见表 6, 不同催化剂制备的聚乙烯样品的 DSC 曲线见图 10。

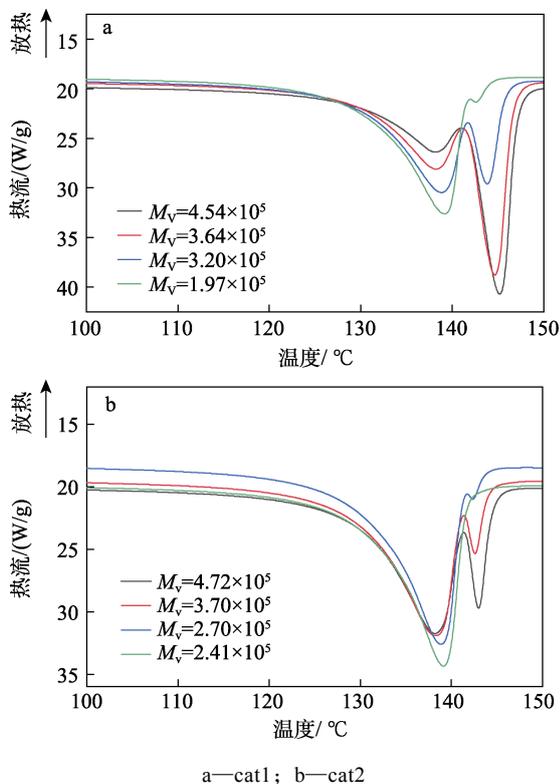


图 10 不同催化剂制备的聚乙烯样品的 DSC 曲线

Fig. 10 DSC curves of polyethylene samples prepared by different catalysts

表 6 cat1、cat2 制备不同  $M_n$  的聚乙烯的 DSC 曲线低温熔融峰面积占比Table 6 Proportion of low-temperature melting peak area in DSC curves of polyethylene with different  $M_n$  prepared by cat1 and cat2

催化剂	$M_n/\times 10^5$	低温熔融峰面积占比/%
cat1	4.54	20.0
cat1	3.64	35.8
cat1	3.20	72.2
cat1	1.97	98.5
cat2	4.72	84.8
cat2	3.70	95.7
cat2	2.70	97.6
cat2	2.41	100.0

从图 10a 和表 6 可以看出, cat1 制备  $M_n$  为  $4.54\times 10^5$  的聚乙烯的低温熔融峰面积占比仅有 20.0%, 表明聚乙烯分子链缠结度较高。随着聚乙烯  $M_n$  的减小, 其低温熔融峰面积占比显著提高, 当聚乙烯  $M_n$  降至  $1.97\times 10^5$  时, 聚乙烯低温熔融峰面积占比提高至 98.5%, 表明聚乙烯  $M_n$  减小有利于降低分子链缠结度。

从图 10b 和表 6 可以看出, cat2 制备的聚乙烯  $M_n$  为  $4.72\times 10^5$  时, 聚乙烯的低温熔融峰面积为 84.8%, 表明高  $M_n$  聚乙烯具有较低的缠结度, 这可能是由于 cat2 中活性组分质量分数低, 不利于活性聚合物链发生近邻缠绕。当 cat2 制备的聚乙烯  $M_n$  为  $2.41\times 10^5$  时, DSC 曲线中未发现明显的高温熔融峰, 低温熔融峰面积占比为 100.0%, 表明聚乙烯具有明显的解缠结特性。

### 3 结论

本文制备了两种不同 Al、Zr 质量分数的负载型茂金属催化剂, 利用淤浆聚合工艺考察了催化剂的催化性能和聚合动力学特征, 表征了聚乙烯的链缠结度。

(1) cat1、cat2 催化乙烯聚合活性分别达到 9200、5140  $\text{g}_{\text{PE}}/\text{g}_{\text{cat}}$ , 制备的聚乙烯的  $M_n$  分别为  $3.20\times 10^5$ 、 $3.70\times 10^5$ 。cat1 和 cat2 催化乙烯活性随着温度的升高先上升后下降, 制备的聚乙烯的  $M_n$  随着聚合温度的升高而降低。

(2) 催化剂动力学研究表明, Al、Zr 质量分数分别为 7.37%、0.20% 的低负载金属含量的 cat2 活性快速释放, 动力学曲线表现出拖尾现象。而 Al、Zr 质量分数分别为 21.26%、0.70% 的高负载金属含量的 cat1 催化乙烯活性较为平稳, 催化剂寿命长(8 h), 整体活性较高。

(3) 结果表明, cat1 与 cat2 制备的聚乙烯在整个扫描角频率内, 储能模量随着  $M_v$  的增大而升高; 高  $M_v$  的聚乙烯低温熔融峰面积占比相对较低, 具有较高的链缠结度。低负载金属含量的 cat2 制备的低  $M_v$  聚乙烯具有明显的解缠结特性。

未来研究将更进一步优化活性组分质量分数, 改善催化动力学形态, 深入研究催化剂活性组分和聚合工艺对树脂结构及后加工性能的影响, 为后续聚合放大和工业生产提供技术支持。

#### 参考文献:

- [1] TAN K (谭克), CAO F (曹放), JI H J (吉豪杰), *et al.* Development and performance evaluation of HDPE FHP5050 for bottle cap[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料)*, 2022, 39(5): 21-23.
- [2] WANG Y (王原), ZHENG H (郑浩), YE X F (叶晓峰), *et al.* Synthesis of bis(phenoxy-imine) zirconium complex and its application in ethylene polymerization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(10): 1678-1682.
- [3] AMJADI M, FATEMI A. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE)[J]. *Polymer Testing*, 2020, 94: 107131.
- [4] LAI H S, FAN D S, LIU K L. The effect of welding defects on the long-term performance of HDPE pipes[J]. *Polymers*, 2022, 14(19): 3936.
- [5] ABEYSINGHE S, GUNASEKARA C, BANDARA C, *et al.* Engineering performance of concrete incorporated with recycled high-density polyethylene (HDPE)-A systematic review[J]. *Polymers*, 2021, 13(11): 1885.
- [6] GAO J L (高金龙), ZHANG J G (张建纲), WANG Y (王勇), *et al.* Application of ethylene polymerization Ziegler-Natta catalyst in polyethylene tube special material[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2023, 52(5): 74-76.
- [7] GAO K J (高克京), WANG J J (王晶晶), FU Y X (付玉祥), *et al.* HDPE FHM8255A for large hollow blow prepared by Ti-based catalyst PLE-01[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料)*, 2023, 40(4): 6-10.
- [8] LAN T Y (兰天宇), CONG S S (丛珊珊), WANG J (王俊), *et al.* Research progress of dendritic transition metal catalysts for ethylene polymerization[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2387-2397.
- [9] HUANG F L (黄付玲), GAO Y X (高宇新), LI W P (李文鹏), *et al.* Research progress in catalytic mechanism for silica gel supported chromium catalyst for ethylene polymerization[J]. *China Synthetic Resin and Plastics (合成树脂及塑料)*, 2023, 40(2): 72-77, 81.
- [10] ZHAI C X (翟昌休), GAO Y X (高宇新), ZHAO X L (赵兴龙). Research progress on catalyst development and production of polyethylene by Phillips loop tube slurry technology[J]. *Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展)*, 2021, 22(4): 44-49.
- [11] SCHWARZ J, LIEDTKE C, PAULIK C, *et al.* Modified magnesium alkyls for Ziegler-Natta catalysts[J]. *Catalysts*, 2022, 12(9): 973.
- [12] TRIVEDI P, GUPTA V. Progress in  $MgCl_2$  supported Ziegler-Natta catalyzed polyolefin products and applications[J]. *Journal of Polymer Research*, 2021, 28: 45.
- [13] BIAAKMEER E, WENSINK F, VAN E, *et al.* Preactive site in Ziegler-Natta catalysts[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(23): 14490-14500.
- [14] YANG Q, MCDANIEL M. Comparison of support effects on Phillips and metallocene catalysts[J]. *Catalysts*, 2021, 11(7): 842.
- [15] MOHAMADNIA Z, AZIMNAVAHSI L, SOHEILI M. Synthesis and characterization of chromium-based catalysts for ethylene-1-hexene copolymers preparation via *in-situ* polymerization of ethylene[J]. *Polymer Science, Series B: Polymer Chemistry*, 2018, 60: 172-181.
- [16] RANA T, SWAIN A, RAJARAMAN G, *et al.* The role of agostic interaction in the mechanism of ethylene polymerisation using Cr(III) half-sandwich complexes: What dictates the reactivity?[J]. *Dalton Trans*, 2023, 52: 11826-11834.
- [17] NIFANTEV E, KOMAROV D, KOSTOMAROVA D, *et al.* MAO and borate-free activating supports for group 4 metallocene and post-metallocene catalysts of  $\alpha$ -olefin polymerization and oligomerization[J]. *Polymers*, 2023, 15(14): 3095.
- [18] MEHDIABADI S, LHOST O, VANTOMME A, *et al.* Ethylene polymerization kinetics and microstructure of polyethylenes made with supported metallocene catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(27): 9739-9754.
- [19] KANG W Q, CHEN S, WANG X, *et al.* Ionic liquid-modified porous organic polymers as efficient metallocene catalyst supports[J]. *Catalysts*, 2022, 12(3): 270.
- [20] BERNARDES A, ZARTH C, GOSSLER F, *et al.* Octadecyl-modified silica supports for metallocene catalyst applied in ethylene polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 10.
- [21] GUO J S (郭建双), HUA Z Y (花紫阳), WANG Y (王原). Synthesis of supported FI catalyst and its application in slurry polymerization[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(7): 2098-2101.
- [22] YOO H, KO Y. Effect of the physicochemical properties of  $SiO_2$  on performance of supported metallocene catalyst[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2022, 39: 1762-1767.
- [23] ZHU B B, LIU K, LUO L Q, *et al.* Covalent organic framework-supported metallocene for ethylene polymerization[J]. *Chemistry A European Journal*, 2023, 29: 54.
- [24] WANG X, KANG W Q, LI G Q, *et al.* Porous organic polymer/MMT hybrid supports for efficient metallocene catalysts[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56: 19253-19266.
- [25] KÖPPL A, ALT H G, PHILLIPS M D. Partially hydrolyzed trimethylaluminum (PHT) as heterogeneous cocatalyst for the polymerization of olefins with metallocene complexes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80(3): 454-466.
- [26] LITVINOV V, RIES M, BAUGHMAN T, *et al.* Chain entanglements in polyethylene melts. Why is it studied again?[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 541-547.
- [27] CHEN Y M, LIANG P, YUE Z, *et al.* Entanglement formation mechanism in the POSS modified heterogeneous Ziegler-Natta catalysts[J]. *Macromolecules*, 2019, 52(20): 7593-7602.
- [28] LI W, HUI L, XUE B, *et al.* Facile high-temperature synthesis of weakly entangled polyethylene using a highly activated Ziegler-Natta catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 360: 145-151.
- [29] YUE Z, WANG N, CAO Y, *et al.* Reduced entanglement density of ultra-high molecular weight polyethylene favored by the isolated immobilization on  $MgCl_2(110)$  plane[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(8): 3351-3358.
- [30] ROMANO D, TOPS N, RASTOGI S, *et al.* Influence of polymerization conditions on melting kinetics of low entangled UHMWPE and its implications on mechanical properties[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(14): 4750-4760.
- [31] LIPPITS D, RASTOGI S, HÖHNE G. Melting kinetics in polymers[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(21): 218303.
- [32] RASTOGI S, LIPPITS D, HÖHNE G, *et al.* The role of the amorphous phase in melting of linear UHMWPE; Implications for chain dynamics[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19(20): 205122.