

90 年代国内外乙丙橡胶催化剂的研究进展

朱景芬

(中国石油天然气集团公司 合成橡胶技术开发中心, 甘肃 兰州 730060)

摘要: 详细论述了 90 年代国内外乙丙橡胶(EPR) 钒系、钛系、茂金属、Lovacat 催化剂的研究进展, 对各种催化剂 EPR 的产品性能进行了比较, 并预测催化剂体系的发展趋势; 同时对我国 EPR 用催化剂的研究和生产提出了希望和建议。

关键词: 乙丙橡胶; 聚合; 催化剂

中图分类号: T Q333. 4 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2000)04-0206-08

当今谁能在催化剂的研制应用领域走在世界前列, 谁就能统领化学工业, 这在国内外的化学工业界已达成共识。

乙丙橡胶(EPR)催化剂的不断演变正是推动 EPR 蓬勃发展的原动力之一。EPR 催化剂从最初的钒(V)系、钛(Ti)系, 发展到目前的茂金属系列、Lovacat 系列, 使得 EPR 的物理性能和加工性能均得到了改善。

在本文中, 详细论述了 90 年代国内外 EPR 催化剂的研究进展情况, 对各种催化剂 EPR 产品的性能进行了比较, 预测了催化剂体系的发展趋势, 并对我国 EPR 催化剂的研究和生产提出了希望和建议。

1 V 系催化剂

目前, EPR 工业化生产主要采用 V-Al 催化体系。虽然催化剂体系经历了 V-Al、V-Al-活化剂和 V-Al-载体三代催化体系的演变过程, 技术比较成熟, 但仍存在催化效率较低、工艺过程需脱除残留催化剂等不足之处, 为此各大公司竞相开发新型的 V 系催化剂。

1.1 V-Al 活化剂体系

单纯 V-Al 催化体系的活性较低, 添加第 3 组分活化剂, 可使在聚合过程中失去活性的

V^{2+} 络合物重新形成具有聚合活性的 V^{3+} 配位中心, 再发生链引发、链增长等反应, 其效果相当于增加活性中心数目, 提高主催化剂的反应活性, 减小主催化剂的用量, 降低聚合物的相对分子质量, 还可降低聚合物中 V 系催化剂的质量分数, 提高了产品品质。

DSM 公司以二氯乙基铝($AlEtCl_2$)与氨化物反应生成的氨基二乙基铝[$AlEt_2(NHPh)$]氨基络合物作为活化剂, 加入三氯氧钒($VOCl_3$)- $AlEtCl_2$ 体系中, 可使 EPR 的相对分子质量分布较宽^[1]; 将苯胺与三乙基铝($AlEt_3$)于 170 °C 下反应 3 h 所生成的亚氨基络合物加入到 $VOCl_3-AlEtCl_2$ 体系中, 在 30 °C 下反应 15 min, 所得 EPR 的相对分子质量分布较宽 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 4.0$)^[2]。

日本住友公司向聚合体系(乙烯/丙烯摩尔比为 40/60)中依次加入 $VOCl_3$ 、倍半乙基氯化铝($1/2Al_2Et_3Cl_3$)、三氯苯和乙酸辛酯进行共聚, 催化剂效率高达 194 g^[3] (每毫摩尔 V 系催化剂所能催化合成的聚合物的量)。如果先加入 $VOCl_3$ 和丁醇($BuOH$), 反应时间为 10~600 s (一般为 180 s), 然后再加入 $1/2Al_2Et_3Cl_3$ 继续聚合, 不但提高了催化剂效率, 而且防止了挂胶的生成^[4]。

Huls 公司采用以 $VOCl_3$ 作为主催化剂, $1/2Al_2Et_3Cl_3$ 为助催化剂, 二乙基氯苯丙二酸酯为活化剂($VOCl_3$ 与活化剂摩尔比为 1/0.5~1/100), 所得 EPR 的乙烯质量分数为

作者简介: 朱景芬(1967-) 女, 山东烟台人, 中国石油天然气集团公司合成橡胶技术开发中心工程师, 学士, 主要从事合成橡胶技术开发工作。

0.498, 丙烯的质量分数为 0.420, 亚乙基降冰片烯 (ENB) 的质量分数为 0.082, 氯的质量分数只有 $3.85 \times 10^{-41[5]}$ 。

日本合成橡胶公司采用将 VOCl_3 与 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚反应, 再与 $1/2\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 混合而成的催化剂体系, 所制得的 EPR 具有双峰组成分布, 多分散指数为 3.6, 挤出制品的外形美观, 挤出膨胀率为 $29\%^{[6]}$ 。

拜耳公司采用由 V 系化合物、一氯二乙基铝 (AlEt_2Cl) 或 $1/2\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 或 AlEtCl_2 及 AlEt_3 三者组成的严格控制组成比例的混合催化剂体系, 可明显减少聚合过程中挂胶的生成^[7]。

1.2 V-Al 载体体系

这种类型的催化剂是由主催化剂负载于固体无机化合物或有机高分子化合物之上, 形成载体络合物, 再与烷基铝混合而成。由于活性组分在载体上高度分散, 使之具有较高的催化活性。

载体络合物的制备是关键, 制备方法主要有浸渍法和研磨法两种, 现以氯化镁 (MgCl_2) 载体为例进行说明。

浸渍法通过化学反应使 MgCl_2 的晶格破坏, 再使 Mg^{2+} 和 Cl^- 重新聚集成微晶, 因而具有较多层次的结构缺陷以及更大的比表面积和丰富的孔隙, 为活性组分提供尽可能多的载负位置。

尤尼罗伊尔公司将无水 MgCl_2 悬浮于己烷溶剂中与 2-乙基己醇反应, 经过量的氯化丁基 (BuCl) 处理, 将制得的无定形固形物加入到含有四氯化钒 (VCl_4) 的四氯化碳 (CCl_4) 溶液中, 再与含 AlEt_2Cl 的己烷溶液混合, 得到的 V-载体络合物 (粒径为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 比表面积为 $42 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 淤浆不必冲洗就可与三异丁基铝 [$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$] 混合用于 EPR 的溶液聚合, 其催化活性为 $41 \text{ kg} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$, 产率为 $287 \text{ kg} \cdot \text{g}^{-1}$ (均以每克 V 系催化剂计)^[8]。

同样, MgCl_2 与乙醇和苯甲酸乙酯在庚烷溶剂中反应, 再与 VCl_4 混合, 得到的 V-载体络合物再与二异丁基丁基铝 [$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Bu}$] 混合用于 EPR 溶液聚合 (乙烯/丙烯用量比为

47.5/52.5), 最终产物在二甲苯中的溶解率达到 $93.4\%^{[9]}$ 。

UCC 公司将 V 系化合物在液态烃类中进行还原反应, 使生成的 VOCl_3 沉积在球形 MgCl_2 载体上, 与助催化剂烷基铝或氯化烷基铝、活化剂三氯醋酸乙酯 ($\text{EtCO}_2\text{CCl}_3$) 或六氯丙烯 ($\text{C}_2\text{Cl}_2=\text{CClCCl}_3$) 或六氯丙烷组成气相聚合催化体系, 可使 EPR 粒子的分布均匀, 高温结晶性能优良^[10]。

研磨法是借助于研磨切力的作用, 使具有层状结构的 MgCl_2 沿结合力较弱的层间解离破碎, 得到 MgCl_2 微晶, 为活性组分提供更多的载负位置。将无水 MgCl_2 和苯甲酸乙酯共同研磨, 然后与 VCl_4 在 80°C 下反应 2 h, 所得固体反应产物与 AlEt_3 共同用于 EPR 的气相聚合, 产品的熔融流动速率为 $2.5 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, 无规指数为 0.9908, 堆积密度为 $0.37 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 平均粒径为 $320 \mu\text{m}^{[11]}$ 。

UCC 公司开发了以二氧化硅 (SiO_2) 为载体的气相聚合催化剂, 其制备方法是将 SiO_2 于 600°C 下干燥, 除去水分和硅烷醇, 再用三氯化钒 (VCl_3) 的四氢呋喃 (THF) 溶液浸渍, 然后在氮气保护下干燥, 除去大部分 THF, 最后用 AlEt_2Cl 对其进行还原改性。干燥后得到可自由流动的粉状物, 与助催化剂二异丁基氯化铝 [$\text{Al}(\text{i-Bu})_2\text{Cl}$] 和活化剂全氯丙烯组成 EPR 的气相聚合催化体系, 所得 EPR 的相对分子质量分布较窄^[12]。

同时控制适宜的反应条件可防止挂胶的生成。例如反应温度为 50°C , 乙烯分压为 0.62 MPa, 乙烯与丙烯的摩尔比为 1.0, 氢气与乙烯的摩尔比为 0.0006, 炭黑 N650 为流态化助剂, 定期从流化床中移出聚合物, 连续聚合 4 天后, 反应器器壁仍然光滑无挂胶, 流化床中平均凝胶质量分数为 $0.012^{[13]}$ 。

在 V-Al 载体体系的研究过程中, 发现催化剂的结构、负载方式和制备条件均会影响催化剂的活性。例如组成均为 VOCl_3 和氢氧化铝 [$\text{Al}(\text{OH})_3$], 却可制备出活性有差异的催化体系, 使 VOCl_3 蒸汽与充分干燥后的

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生反应, 确保不发生 V^{5+} 还原反应, 产物再与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 混合制得催化剂 $\text{VO-Cl}_3\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3(\text{I})$, 其中 Al 与 V 的摩尔比为 10, V 系化合物与载体以共价键连接。

$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 与物理水分质量分数为 0.003 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 混合, 两者的表面水分发生反应, 载体表面生成异丁基铝_三烷, 再与适量 VOCl_3 混合, 即得催化剂 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3\text{-Al}(\text{OH})_3\text{-VOCl}_3(\text{II})$, 其中 Al 与 V 的摩尔比为 10, V 化合物与载体间不存在共价键。

催化剂 I 和 II 用于 EPR 的气相聚合时, 反应速率、共聚单体的相对反应活性和共聚物的组成均不同程度地受到催化剂类型的影响, 反应结果列于表 1。

表 1 催化剂类型对 EPR 气相聚合反应产物的影响

催化剂	进料丙烯与 乙烯摩尔比	反应丙烯与乙 烯摩尔比	结合丙烯 摩尔分数
I	0.3	0.8	0.03
	1.7	20.0	0.06
II	0.3	0.7	0.08
	1.9	12.0	0.09

催化剂 II 的活性远远高于催化剂 I, 这是由于催化剂 I 中 V 与载体表面以 Al-O-V 共价键链接, 降低了 V-C 键的活性, 因此, 降低了催化剂的活性^[14 15]。

2 Ti系催化剂

2.1 可溶性 Ti系催化剂

二元乙丙橡胶(EPM)的物理性能很大程度上取决于单体序列分布和结合丙烯单元的转化情况, 而共聚物的组成和结构则取决于催化剂的性能, 例如立体定向性和均一性。 VCl_4 和 VOCl_3 能溶于烃类溶剂, 乙烯和丙烯无规共聚时活性较高; 而三氯化钛(TiCl_3)和 $\text{TiCl}_3\text{-1/3AlCl}_3$ 为固态, 不溶于烃类溶剂, 催化活性相对较低, 如果 V^{3+} 化合物能溶于烃类或卤代烃类溶剂, 将会使乙烯丙烯无规共聚时活性远远高于 V 系催化剂。

用三甲基硅烷醇(TML)改性四氯化钛(TiCl_4)和环戊二烯基三氯化钛(CpTiCl_3)后, 再与烷基铝组成均一的可溶性 Ti 系催化剂, 用于 EPM 聚合时其催化活性和共聚物无规度均较高, 见表 2^[16]。

表 2 可溶性 Ti系催化剂用于 EPM 共聚反应的结果

序 号	主催化剂	助催化剂	进料时丙烯摩 尔分数	产率/ ($\text{g}^{\circ}\text{g}^{-1}$)	$\theta_m/^{\circ}\text{C}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	TiCl_4	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.5	0.89	120	—
2	TiCl_4	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.8	0.45	117	—
3	TiCl_4	MAO	0.5	0.45	119	—
4	TiCl_4	MAO	0.8	0.20	115	—
5	TiCl_4/TML	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.5	0.86	119	—
6	TiCl_4/TML	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.8	0.38	118	—
7	TiCl_4/TML	AlEt_2Cl	0.5	0.80	120	—
8	TiCl_4/TML	MAO	0.5	0.90	112	14.9
9	TiCl_4/TML	MAO	0.8	0.43	—	8.4
10	CpTiCl_3	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.5	0.04	118	—
11	CpTiCl_3	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.8	0.03	116	—
12	$\text{CpTiCl}_3/\text{TML}$	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.5	0.73	118	—
13	$\text{CpTiCl}_3/\text{TML}$	$\text{Al}(\text{i-Bu})_3$	0.8	0.10	116	—

注: MAO 为甲基铝_三烷。

2.2 Ti-Al载体体系

Enichem 公司将四丁氧基化钛[$\text{Ti}(\text{OBu})_4$]与 MgCl_2 , AlCl_3 和 1, 2-氯乙烯反应制备的以 MgCl_2 为载体的络合物, 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成催化

剂体系用于 EPR 的聚合^[17]。

此外, 该公司还开发了两种具有不同催化效果的载体催化剂: 一种是 $\text{Ti}_{1.1}\text{Mg}_{1.1}\text{Al}_{0.1}\text{Cl}_{4.2}(\text{Et}+\text{OEt}+\text{OBu})_{1.57}/\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 催化剂体系,

采用这种催化剂可使 EPR 的结晶度为 0, 硫化胶性能良好; 另一种是 $\text{Ti}_1\text{Mg}_{(0.3\sim 20)}\text{Cl}_{(2\sim 50)}\text{Al}_{(0\sim 5)}(\text{RCO}_2)_{(0.1\sim 3)}/\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{吡啶}$ 催化剂体系, 采用这种催化剂所得 EPR 的相对分子质量分布指数为 4~6, 产率高于 $200\text{ kg}\cdot\text{g}^{-1}$ (以每克 Ti 系催化剂计)^[18]。

日本东邦公司研制了一种以二乙氧基化镁 $[\text{Mg}(\text{OEt})_2]$ 为载体, 与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 和对苯甲酸甲酯组成的催化剂体系, 采用这种催化剂可使 EPM 溶液聚合的产率为 $860\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ (以每克 Ti 系催化剂计), 结合丙烯质量分数为 0.51, 无规聚合物质量分数为 0.67, 乙烯或丙烯链段序列较短^[19]。

2.3 Ti-Mg 高效催化剂

普通的 MgCl_2 载体 Ti 系催化剂只能合成 EPM, 反应活性相对较低, 而含有可溶性 Ti 的 Ti-Mg 催化剂可合成 EPM 和 EPDM, 反应活性远远高于前者。

采用 Ti-Mg 催化剂合成 EPM 和 EPDM 的结晶度几乎为零, 与传统 $\text{VOCl}_3\text{-1/2Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 催化体系相比, 聚合物中含有微嵌段序列, 拉伸强度和断裂性能优良。

日本合成橡胶公司以 3 种不同方法制备出了这种高效催化剂, 即 TiCl_3 -二卤化镁 (MgX_2)-二正丁醚 (DBE)、 $(\text{TiCl}_4 + \text{MgCl}_2)/\text{磷酸盐}$ 和 $\text{TiCl}_3\text{-O-MgCl}_2/\text{磷酸盐}$, 三者均与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成催化体系用于 EPR 的合成。结果发现其反应活性与不含 Mg 的可溶性 Ti 系催化剂相比增加了数十倍。

韩国也在研制这种高效催化剂, 用乙基氯化镁 (EtMgCl) 还原 TiCl_4 制备 $\text{TiCl}_3\text{-MgCl}_2\text{-THF}$ 双金属络合物催化剂, 与 AlEt_2Cl 和 AlEt_3 组成催化体系用于 EPR 的聚合。该催化剂体系中的 Ti^{3+} 离子呈多核结构, 加入 AlEt_2Cl 后, 使部分 Ti^{3+} 由四面体转变为八面体, 增加了 Ti 结构的不均匀性, 从而提高了催化剂的活性, 聚合物相对分子质量分布较宽, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 为 6~10²⁹。

3 茂金属催化剂

茂金属催化剂是近期研究开发的热点之一。茂金属催化剂由过渡金属, 如锆、钪和钛等, 与环状不饱和基团构成, 有普通型、桥链型

和限定几何构型配位体型 3 种结构。

茂金属催化剂通常与助催化剂甲基铝-氧烷 (MAO) 组成催化剂体系使用。茂金属催化剂的催化中心 100% 有活性, 而 Ziegler-Natta 催化剂的催化中心只有 1%~3% 有活性, 因此, 聚合时茂金属催化剂用量很小, 产物中残留的催化剂不必脱除, 聚合物的相对分子质量分布和化学组成分布较窄, 物理性能优异^[21]。

目前用于合成 EPR 的茂金属催化剂主要有: 道化学公司的钛茂催化剂 (使用该催化剂的合成技术称为 In-site 技术); 埃克森化学公司的锆茂催化剂 (称为 Exxpol 催化剂); 巴斯夫公司的钨茂催化剂和载体型茂金属催化剂 (其合成技术称为 drop-in 技术, 用于 Novoen 气相法 EPR 聚合工艺)。

3.1 普通结构的茂金属催化剂

普通结构的茂金属催化剂是最早使用的一种茂金属催化剂, 其结构比较简单, 是两个环戊二烯夹持过渡金属的烷基化合物或卤代物, 其中双环戊二烯可以用双茚基或双芴基取代。

DSM 公司将其开发的双 (甲基茚基) 二氯化锆 $[(\text{IndMe})_2\text{ZrCl}_2]$ 茂金属催化剂与 MAO 组成催化体系, 用其合成的 EPR 的相对分子质量分布指数为 4.8, 长链支化指数为 0.01, 改善了 EPR 的物理性能和加工性能^[22]。

埃克森公司研制了一种能用于 EPR 溶液聚合和悬浮聚合的普通结构型茂金属催化剂, 使得产品结晶度低, 相对分子质量高, 重均相对分子质量为 217 000^[23]。

3.2 桥链结构的茂金属催化剂

桥链结构的茂金属催化剂在普通结构茂金属催化剂的基础上用烷基连接两个环结构, 以防止结构旋转, 赋予茂金属催化剂主体刚性。

日本三井石化公司开发成功了桥链结构茂金属催化剂, 将其与 MAO 和 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成催化体系, 用于 EPR 聚合时具有很高的反应活性, 并可制得有规立构橡胶^[24]。此外该公司还开发了两种锆茂催化剂, 一种是二甲基硅双 (2-甲基-4-苯茚基) 二氯化锆催化剂, 用其合成的 EPR 硫化胶具有优异的加工性能、耐臭氧性能、耐天候性和力学强度^[25, 26]。另一种是二甲

基硅双(2-乙基-4-异丙基-7-甲基茛基)二氯化锆催化剂, 用其合成的 EPR 除具备上述性能之外, 还兼有良好的低温柔顺性和耐磨性^[27]。

Montell 公司的不含 MAO 的乙基双(四氢化茛基)二氯化锆[Et (IndH₄)₂ZrCl₂] -Al (i-Bu)₃-三(2, 4, 4-三甲基戊基)铝-H₂O 茂金属催化体系, 在 EPR 溶液聚合中反应活性高, 所得 EPR 的特性粘度(四氢化萘, 135 ℃)为 3. 75 dL·g⁻¹, 结合乙烯质量分数为 0. 573^[28]。乙基双(甲基茛基)二氯化锆[Et (IndMe)₂ZrCl₂] -MAO-Al(i-Bu)₃ 催化体系可用于合成组成分布均匀、灰分质量分数低的 EPR^[29]。

Sphenilene S R L 公司用 Et(IndH₄)₂ZrCl₂

和甲基硅双(四氢化茛基)二氯化锆[Me₂Si (IndH₄)₂ZrCl₂] 两种锆茂催化剂的混合物合成的 EPR 在戊烷中的溶解度高达 100%, 结晶度低, 燃烧焓低于 20 J·g⁻¹, 拉伸强度为 6. 2 MPa^[30]; 采用二甲基硅双茛基二氯化锆-Al(i-Bu)₃ 作催化剂体系时, EPR 的相对分子质量分布较窄, 特性粘度(四氢化萘, 135 ℃)为 2. 08 dL·g⁻¹^[31]; 而用亚乙基双(4, 7-二甲基-1-茛基)二氯化锆-MAO-Al(i-Bu)₃ 催化体系时, 产品具有相对分子质量高及其分布窄的特点^[32]。

表 3 列出了以硅胶为载体的乙基双(茛基)二氯化锆[Et(Ind)₂ZrCl₂] -MAO 催化体系用于 EPR 溶液聚合的试验结果。

表 3 Et(Ind)₂ZrCl₂-MAO 催化 EPR 溶液聚合的试验结果

进料乙烯 量/mol	ENB加 入量/g	聚合时 间/min	产率/ (g·g ⁻¹)	产品乙烯 摩尔分数	ENB质 量分数	催化剂活性/ [g°(mol·h·MPa) ⁻¹]	$\overline{M}_n \times 10^{-4}$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$\theta_m /$ ℃	$\Delta H_f /$ (J·g ⁻¹)
0. 8	0	10	2. 1	0. 85	0	81	9. 25	1. 65	109	18. 8
0. 8	0. 09	20	2. 5	0. 87	0. 032	48	13. 6	1. 46	6	50. 0
0. 8	0. 45	20	2. 0	0. 80	0. 164	38	12. 0	1. 87	85. 9	9. 2
0. 4	0	10	1. 4	0. 72	0	28	8. 0	1. 84	63. 6	—
0. 4	0. 02	22	0. 5	0. 68	0. 143	9	5. 4	1. 70	—	—
0. 4	0. 09	40	0. 5	—	0. 225	4. 3	5. 4	1. 62	—	—

3. 3 限定几何构型的茂金属催化剂

限定几何构型的茂金属催化剂(简称 CGC)是用氨基取代普通结构中的一个环戊二烯基, 以烷基或硅烷基作桥链与另一个环戊二烯基相接, 用其合成 EPR 时可设计和控制聚合物分子结构、多分散性和长链支化以及单体结合量^[33, 34], 从而使其具有特殊结构形态和性能, 这是传统 Ziegler-Natta 催化剂所不具备的。

埃克森公司研制成功了 EPR 高温溶液聚合用 CGC 型催化剂, 即五甲基环戊二烯-双(三甲基硅酰氨基)二氯化钛, 在 115 ℃下聚合时产品的数均相对分子质量、结合单体质量分数和 ENB 转化率均很高, 尤其是结合 ENB 质量分数高于 0. 05^[35]。

采用 CGC 技术合成的 EPR 物理性能、加工性能均超过了用现有技术合成的 EPR。它可以采用目前通用的硫黄硫化体系进行硫化, 也可以用通用的加工工艺进行加工, 并且加工性能优异, 如模塑成型的流动性和拉伸强度、压

延成型时的外观性能、挤出成型时的挤出速率等性能均优于传统的 EPR^[36]。

4 Lovacat 催化剂

正当茂金属催化剂冲击 EPR 市场时, DSM 公司又推出了新近开发成功的用于 EPR 高温溶液聚合的低价态均相催化剂 Lovacat (Low Valency Catalyst)^[37]。它是在还原氧化状态下, 部分过渡金属与至少含有一个电子给予体的螯合单阴离子配位体相连, 根据配位体和金属种类可分为单聚态、二聚态或多聚态。其结构类似于茂金属催化剂并具备后者的诸多优点, 但却不属于茂金属催化剂范畴, 这是因为它具有 3 个化学键与 Lovacat 催化剂分子中心的金属离子相连, 而常规的茂金属催化剂却有 4 个化学键。

Lovacat 催化剂在高温下的选择性和活性较高, 与 MAO、烷基硼或烷基铝组成催化剂体系, 可合成分子结构有特殊要求的 EPR, 且可

使生产成本降低 0.17~0.22 美元·kg⁻¹。

DSM 公司采用 Lovacat 催化剂进行 EPR 聚合的中试研究已获得成功, 年产 3 万~4 万 t 的 EPR 工业生产装置计划于 1999 年建成投产, 主要生产聚合物改性剂、发动机油品添加剂、电线电缆用 EPM, 之后再扩展生产汽车工业和建筑行业用 EPR。

5 V 系、Ti 系、茂金属催化剂的产品性能比较

V 系、Ti 系、茂金属催化剂对 EPR 微观结构和相对分子质量分布的影响有所不同。采用 Ti 系催化剂时反应活性较高, 降低了生产成本。聚合过程中有少量乙烯结晶, 导致 EPR 组成分布较用 V 系催化剂略宽, 而玻璃化转变温度变化则不大, 如表 4 所示。

表 4 V 系和 Ti 系催化剂产品的性能比较		
项 目	V 系催化剂	Ti 系催化剂
乙烯摩尔分数	0.55	0.55
特性粘度/(dL·g ⁻¹)	2.62	2.54
多分散指数	10.7	9.6
密度/(Mg·m ⁻³)	0.857	0.859
ML(1+4)100℃	44	41
邵尔 A 型硬度/度	35	43
聚乙烯结晶状态	无	痕量
玻璃化转变温度/℃	-58	-57

采用 Ti 系催化剂有两个明显的不足, 产品中乙烯结晶质量分数高, 二烯烃单体难以进行反应, 因而实际工业生产中仍然采用 V 系催化剂。茂金属催化剂与前两者相比, 反应活性高, 无规结构增多, 二烯烃反应活性得到了提高, 产品相对分子质量分布很窄, 其结果如表 5 所示^[38-39]。

6 茂金属催化工艺的发展趋势及其预测

茂金属催化剂的开发与工业应用是 90 年代 EPR 工业的科技开发重点。据美国斯坦福公司估计, 目前全世界对茂金属催化剂及其产品和工艺研究的年投资额约为 6 亿美元, 累计投资超过 30 亿美元, 预计到 2000 年可达到 70 亿~100 亿美元。我国北京化工大学、中山大

表 5 V 系、Ti 系、茂金属催化剂的产品性能比较					
催化剂 体系	乙烯摩 尔分数	反应活性/ [g·(g·h·MPa) ⁻¹]	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
V	0.37	0.2	6 200	600	10.3
Ti	0.42	8.3	19 900	2 700	7.4
Zr	0.40	16.0	1 300	500	2.6
V	0.53	0.5	6 900	700	9.9
Ti	0.51	13.0	23 900	2 700	8.9
Zr	0.51	20.8	2 900	700	4.1
V	0.69	1.0	18 400	4 500	4.1
Ti	0.67	11.3	34 100	7 700	4.4
Zr	0.68	26.8	5 000	1 400	3.6

学和兰州化学工业公司研究院已在进行茂金属催化剂的研究工作。

杜邦道弹性体公司的年产 9.1 万 t 的 EPR 生产装置于 1997 年 6 月投入生产, 首次采用了茂金属催化剂, 有效地控制了 EPR 的相对分子质量、分子结构以及共聚单体在分子链中的排列方式, 大大降低了产品中残留催化剂质量分数和凝胶质量分数, 满足了高表面性能和连续薄壁挤出工艺的要求。

随后, 日本三井石化公司建成采用自行开发的茂金属催化剂的第二套 EPR 生产装置, 在生产中可以自由调节聚合物的相对分子质量, 加大了第三单体的质量分数范围, 产品具有较快的硫化速度, 并且可生产具有特殊功能和性能的产品。

日本住友化学公司使用茂金属催化工艺生产的 EPR 改变了传统 EPR 硫化速度低、粘合性能差的缺点, 使产品易于加工并且扩大了应用范围, 通过加入其它反应物, 提高了共聚度。

Montell 公司使用茂金属催化剂生产的 EPR 中残留催化剂质量分数低于使用 Ti 系催化剂, 通过控制形态调节其体积密度, 产品透明且流动性好。

尽管如此, 茂金属催化剂尚有不尽人意之处, 有的公司甚至持谨慎态度, 例如埃克森化学公司认为, 茂金属催化工艺的实际生产水平还较低, 尤其是溶液聚合时需有高压反应器, 原料精制要求苛刻, 溶剂循环精制量大, 脱灰后处理对门尼粘度范围有严格的限制, 价格是传统 Ziegler-Natta 催化剂的好几倍, 这些在一定程度上影响了其发展进程。同时产品性能与改进

V 系催化剂体系相比没有较大的优势,不能生产相对分子质量分布较宽、分子序列不同和长支链的 EPR。但是,和其它任何一项新技术一样,茂金属催化工艺也不能例外地有不断完善的过程,不大可能很快取代已长期工业应用的 V 和 Ti 系催化剂,必然有个优胜劣汰竞争的并存的期。

总之,茂金属催化剂的发展前景是乐观的。UCC 公司即将将茂金属催化剂用于气相法合成 EPR(称为 Unipol-II 技术)。茂金属催化剂与气相聚合技术相结合,将对合成橡胶生产技术的未来发展产生重大的导向性作用。

7 我国 EPR 催化剂现状及发展建议

我国 EPR 催化剂的研究主要集中在 V 和 Ti 系催化剂体系,尚未涉及茂金属催化剂领域。研究情况如下:

(1)北京化工研究院已进行了 $\text{VOCl}_3-1/2\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 体系的研究,并在中试装置上进行了试验,催化剂效率为 $4\,500 \sim 9\,000\text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。之后开展了 $\text{TiCl}_4-\text{MgCl}_2$ 载体催化剂的研究。

(2)长春应用化学研究所重点研究了 $\text{VOCl}_3-1/2\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 和三乙酰基丙酮钒- AlEt_2Cl 两种催化体系。发现后者产品相对分子质量分布较窄,物理性能和加工性能较为优异,若加入三氯醋酸乙酯,不仅可增加产量,还可调节相对分子质量。近年来还开展了高效 Ti 系载体催化剂的研究。

(3)浙江大学早期曾研究了 $\text{VOCl}_3-1/2\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ 和 $\text{TiCl}_4-\text{MgCl}_2-\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 两种催化体系。90 年代研究了 MgCl_2-NaY 混合载体型 V 系催化剂^[40]。结果表明,加入 NaY 可大幅度提高催化剂活性,调节 MgCl_2 与 NaY 两种载体的配比可调节聚合物的化学组成和序列结构。

根据我国 EPR 催化剂的发展现状,建议尽快采取以下措施:

(1)强化引进装置催化剂的改进与创新。吉林化学工业公司引进的 EPR 生产装置和燕山石油化工公司即将引进的 EPR 装置均系采

用 V 系催化剂,为适应我国 EPR 市场的发展及今后新建装置的需要,避免代价高、又受制于人的重复引进,必须及早组织和强化催化剂的改进与创新,使之成为高效低耗有自己特色的技术。

(2)开展 V 系和 Ti 系催化剂及其工业应用的研究与开发。除继续加强 V 系催化剂的研究之外,还应开展高效 Ti 系催化剂的研究,并尽快进行工业化试验。

(3)加快进行 EPR 茂金属催化剂的研究与开发。全球茂金属催化剂的研究取得了令人瞩目的进展,我国应在组织 V 系、Ti 系催化剂国产化开发的同时,尽快开展 EPR 用茂金属催化剂的研究与开发,提前做好技术储备工作,迎接 EPR 工业新技术的挑战。

参考文献:

- [1] Renkema J, Muskens B J. Catalyst system for the preparation of a rubber-like copolymer [P]. PCT Int Appl, WO 9 615 161. 1996.
- [2] Renkema J, Windmuller P J H. Catalyst system for the preparation of a rubbery copolymer with broad molecular weight distribution [P]. PCT Int Appl, WO 9 707 146. 1997.
- [3] Yamamoto K, Wakatsuki C. Catalysts for preparation of ethylene- α -olefin copolymer [P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 0 748 412. 1995.
- [4] Yamamoto K, Wakatsuki C, Sawai I. Manufacture of ethylene- α -olefin copolymer rubbers with ziegler catalysts [P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 07 126 326. 1995.
- [5] Bordeianu R, Theis C. Catalysts for the preparation of ethylene copolymers with low chlorine contents [P]. Eur Pat Appl, EP 680 976. 1995.
- [6] Ogasawara S, Murata K, Tsutsumi F. Ethylene- α -olefin rubber composition with good excellent moldability [P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 0 753 801. 1995.
- [7] Knauf T, Osman A, Padliya D. Process for production of ethylene- α -olefin rubbers with reduced fouling [P]. Eur Pat, Appl, EP 652 234. 1995.
- [8] Eakharov V A, Mikenas T B, Echevs K L. Polymerization and copolymerization of ethylene with α -olefins [P]. PCT Int Appl, WO 9 424 173. 1994.
- [9] Dauocco T, Zucchini U. Manufacture of ethylene- α -olefin polymer rubbers with good morphology control [P]. Eur Pat Appl, EP 557 904. 1993.
- [10] Vasnetsov S A, Cann K J. Preparation of homogeneous elastomers from ethylene and propene using a vanadium catalyst supported on magnesium chloride [P]. Eur Pat, Appl, EP 712 871. 1996.
- [11] Monoi H. Preparation of ethylene copolymers with good

- powder properties and high random index[P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 06 136 059. 1994.
- [12] Bai X L, Cann K J. Manufacture homogeneous ethylene polymer and ethylene/propene copolymer rubbers and a catalyst system therefor [P]. Eur Pat, Appl, EP 630 918. 1994.
 - [13] Eisinger R, Hussein F D, Edwards D N. Producing sticky polymers in a fluidized bed reactor [P]. USA, US 5 264 506. 1993.
 - [14] Meshkova I N, Ushakova T M, Gul'tseva N M, *et al.* Influence of the catalyst matrix structure of the supported Ziegler-Natta catalysts on the homo- and copolymerization of olefins[J]. Polymer Bulletin, 1997, 38(4): 419.
 - [15] Ushakova T M, Gul'tseva N M, Laeichev M N, *et al.* Peculiarities of homo- and copolymerization of ethylene with propene using immobilised vanadium catalysts [J]. Polymer Science Series A, 1996, 38(2): 87.
 - [16] Hyun J K, Luiz C, Santa M. Copolymerization of ethylene and propene using catalysts based on titanium compounds modified with trimethylsilanol[J]. Polymer 1994, 35(6): 1 336.
 - [17] Banzi V, Loberti G. Catalysts for the preparation of elastomeric ethylene-propene copolymers[P]. Eur Pat, Appl, EP 659 778. 1995.
 - [18] Banzi V, Scarpanle R, Norfo L. Manufacture of ethylene-propene copolymer with a high purity and controlled molecular weight distribution [P]. Eur Pat, Appl, EP 731 114. 1996.
 - [19] Katalka T, Ootsuka T. Catalysts for manufacture of ethylene-propene copolymer rubbers[P]. Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 07 173 213. 1995.
 - [20] Kyung J C, Ho-sik C, Son-ki I. Effects of diethyl aluminum chloride(DEAC) addition to the catalysts prepared by reduction of $TiCl_4$ with $EtMgCl$ on ethylene-propene copolymerization[J]. European Polymer Journal, 1994, 30(12): 1 467.
 - [21] Reuter M, Streit G. EPDM-werkstoffe-ein vergleich herkömmlicher und polymerisation stechnik[J]. Gummi Fastern Kunststoffe 1997, 50(3): 201.
 - [22] Renkema J, Muskens B J. Bimodal elastomeric polymers from ethylene α -olefins and optionally dienes and their manufacture using metallocene catalysts[P]. PCT Int Appl, WO 9 530 698. 1995.
 - [23] Floyd S, Hoel E L. Manufacture of elastomers using an indenyl metallocene containing catalyst system[P]. PCT Int Appl, WO 9 516 716. 1995.
 - [24] Imuta J, Saito J S J, Ueda T. Transition metal compounds for use as olefin polymerization catalysts[P]. Eur Pat, Appl, EP 629 631. 1994.
 - [25] Sagane T, Tsutsui T, Kawasaki M. Preparation and properties of ethylene α -olefin-nonconjugated polyene random copolymers and vulcanized compositions[P]. Eur Pat, Appl, EP 718 325. 1996.
 - [26] Galimberli M. Catalysts and processes for the polymerization of olefins[P]. PCT Int Appl, WO 9 700 897. 1997.
 - [27] Resconi L, Nifantev I E. Preparations of bridged metallocene compounds as polymerization catalyst in polyolefin and olefin rubber manufacture [P]. PCT Int Appl, WO 9 638 458. 1996.
 - [28] Galimberti M, Resconi L, Martini E. Elastomeric copolymer of ethylene with α -olefin [P]. PCT Int Appl, WO 9 319 107. 1993.
 - [29] Galimberti M, Resconi L, Albizzati E. Elastomeric copolymers of ethylene with propylene and process for their preparation[P]. Eur Pat, Appl, EP 632 066. 1995.
 - [30] Resconi L, Piemontesi F. Preparation of polyethylene and ethylene α -olefin copolymers with a catalyst containing a metallocene[P]. Eur Pat, Appl, EP 643 078. 1995.
 - [31] Pillow J G. EPDM elastomers produced with constrained geometry catalysts[J]. Ind. Gomma, 1996, 40(7): 47.
 - [32] Chun P S, Kao C I, Knight G W. Structure/property relationship in polyolefins made by constrained geometry catalyst technology[J]. Plastics Engineering, 1995, 51(6): 21.
 - [33] Schiffrino R S, Crowther D J. High temperature solution polymerization process using substituted unbridged metallocene catalyst[P]. USA, US 5 625 016. 1997.
 - [34] Jones F K. Characterization of EPDMs produced by constrained geometry catalysts[J]. Rubber World, 1996, 215(1): 42.
 - [35] Anon. DSM Introduces EPR catalyst[J]. European Rubber Journal, 1996, 178(7): 16.
 - [36] Mueller P, Kersting M. High flexible propylene-ethylene copolymers, their preparation and their use[P]. Eur Pat, Appl, EP 702 038. 1996.
 - [37] Tanaglia T. Preparation EPR in free-flowing form[P]. Eur Pat, Appl, EP 763 551. 1997.
 - [38] Jari K. Copolymerization of ethene and propene in liquid propene with $MgCl_2/TiCl_4/VOCl_3$ and Cp_2ZrCl_2 catalyst systems: a comparison of products[J]. Eur Polym J, 1994, 30(10): 1 111-1 115.
 - [39] Jari K. Comparison of ethylene-propylene copolymers obtained with Ti, V and Zr catalyst systems[J]. Polymer Bulletin, 1993, 31(4): 441-448.
 - [40] Wang L, Feng L, Xu T J, *et al.* Studies on $VOCl_3/MgCl_2/NaY/Al_2Et_3C_3$ complex support catalysts for the copolymerization of ethylene and propylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54(10): 1 403.

收稿日期: 1999-10-15