

·研究简报·

酚硝酮为配体的锆催化剂合成与表征及催化乙烯聚合的研究^{*}

曾 婉¹ 张辽云^{1**} 李化毅^{2**} 胡友良²

(¹中国科学院研究生院 北京 100049)

(²北京分子科学国家实验室 高分子科学与材料联合实验室 工程塑料重点实验室 中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘 要 以水杨醛与苯基羟胺缩合制备的酚硝酮为配体制备了 Zr 的配合物,采用 IR、NMR、元素分析、质谱等表征手段对酚硝酮配体以及催化剂的结构进行了表征.研究了以酚硝酮为配体的 Zr 的配合物与 MAO 组成的催化体系催化乙烯聚合的行为.研究表明,该催化剂乙烯均聚活性较高且具有较好的耐温性,乙烯均聚的活性大于 10^6 g/(molZr·h),催化剂的活性随着温度的升高有较大幅度的提高且在 100℃ 条件下活性仍无明显衰减.另外,采用凝胶渗透色谱以及示差扫描量热法对制备的一系列聚乙烯的分子量、分子量分布以及热性能进行了表征,催化得到的聚乙烯分子量可达到 10^5 ,熔点在 132℃ 左右.

关键词 聚乙烯, 酚硝酮, 配位聚合

聚烯烃工业发展的关键之一在于催化剂,聚烯烃工业的发展和创新往往和催化剂的创新密不可分. Ziegler^[1,2] 和 Natta^[3] 分别采用 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 和 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 组成的催化体系在常压条件下成功地制备了线型高密度聚乙烯和全同立构聚丙烯,开创了聚烯烃工业的新纪元. 20 世纪 80 年代初, Kaminsky^[4] 和 Sinn^[5] 等报道了甲基铝氧烷(MAO), 以其为助催化剂, 推动了茂金属催化剂以及其后的非茂催化剂的蓬勃发展. 近年来报道的新型苯氧亚胺为配位的非茂前过渡金属催化剂不仅具有非常高的催化烯烃聚合活性, 而且对烯烃与极性单体共聚也表现出极高的催化活性. 另外, 在一定的条件下, 该类催化剂能催化烯烃进行活性配位聚合^[6~8]. 但这种苯氧亚胺为配位的非茂前过渡金属催化剂催化烯烃聚合的活性在温度达到 60℃ 之后就会出现大幅度的衰减^[9], 甚至失活, 催化剂的耐温性较差, 限制了其进一步应用. 最近, Brasse 等把硝酮(N—O)为配位的 Ni 化合物用于烯烃聚合^[10], 研究表明, 此类硝酮催化剂具有良好的催化烯烃与甲基丙烯酸甲酯聚合的能力, 且催化剂的热稳定性较好. 在这些研究基础上, 我们设计合成了以酚硝酮为配体的非茂前过渡金属催化剂, 实验结果表明, 该类催化剂对乙

烯聚合表现出良好的耐热性, 其催化活性也很高.

1 实验试剂与仪器

四氢呋喃、甲苯和己烷经金属钠回流后蒸出备用. 二氯甲烷经 P_2O_5 回流后蒸出备用. 硝基苯减压蒸馏后使用. 乙烯(聚合级), 氢化钠(ACROS, 60%), 2,4-二叔丁基苯酚(ACROS)、甲基铝氧烷(MAO, Albemarle 公司, 30 wt% 甲苯溶液). 四氯化锆的四氢呋喃复合物(Aldrich)直接使用, 其它未声明试剂均采购于北京化工厂并直接使用. 2,4-二叔丁基水杨醛参考文献[11]合成.

催化剂中碳、氢、氮的含量采用 Carlo Erba 公司 1106/ST02 元素分析仪进行分析; 利用 $^1\text{H-NMR}$ 对聚合物的结构进行表征(Bruke 公司 DMX300 和 DMX400, 内标为 TMS, 常温溶剂为 CDCl_3 , 高温溶剂为氘代邻二氯苯, 常温检测温度为 25℃, 高温检测温度为 110℃); 聚合物的热性能采用差示扫描量热仪测定(DSC-7e, Perkin-Elmer Co.)升温速度为 10 K/min, 取第二次扫描结果; 聚乙烯及其共聚物的分子量及分子量分布采用凝胶渗透色谱(GPC)测定(PL-GPC220, 150℃, 溶剂和流动相为 1,2,4-三氯苯, 标样为单分散聚苯乙烯).

2 酚硝酮配体的合成

2.1 苯基羟胺的合成 在装有磁子搅拌的

^{*} 2009-12-01 收稿, 2009-12-25 修稿; “中石油”科技创新基金(基金号 2008D-5006-05-01)、国家自然科学基金(基金号 20334030, 50703044)和中国科学院研究生院院长基金 A 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhangly@gucas.ac.cn; liweike@iccas.ac.cn

500 mL 三口瓶中,加入 200 mL,0.2 mol 硝基苯,0.25 mol NH_4Cl 用于调节 PH 值.在搅拌下,将 0.44 mol Zn 粉在 0.5 h 内分批加入三口瓶中,控制温度在 55°C 到 65°C ,温度停止上升之后,趁热过滤,用 200 mL 热水洗涤固体.在过滤得到的溶液中加入过量氯化钠,用冰盐浴迅速冷却到 0°C ,在冰水浴中静置 2 h,过滤液中析出了透明的晶体.用布氏漏斗过滤,得到苯基羟胺和氯化钠,加入二氯甲烷溶解除去氯化钠,最后用石油醚调节至析出苯基羟胺,产率 37%.

2.2 酚硝酮配体的合成 在冰水浴条件下,以乙醇为溶剂,苯基羟胺与 2,4-二叔丁基水杨醛以 1.05:1 摩尔比在氮气保护下反应 36 h.旋蒸除去乙醇,得到黄色粉末.用乙酸乙酯与石油醚 (10:1) 过硅胶柱,分离出未反应的原料,得到黄色粉末状固体 (产率 49%).

3 催化剂的合成

N_2 保护条件下,把酚硝酮配体的四氢呋喃溶液缓慢滴加到 NaH 四氢呋喃溶液中,常温下反应 5 h,离心除去固体.在 -78°C 条件下,把剥离质子后得到的酚硝酮的钠盐缓慢滴加到 $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

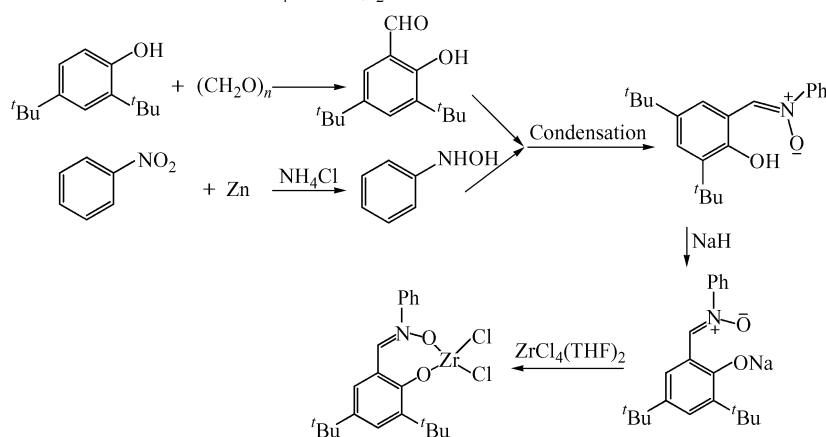
四氢呋喃溶液中,反应 24 h.真空除去溶剂,滴加二氯甲烷,离心除去 NaCl 固体,得到澄清的催化剂的二氯甲烷溶液,真空除去二氯甲烷,用己烷洗涤催化剂. 50°C 下真空干燥 5 h,得到黄色粉末 (产率 51%).

4 烯烃聚合

在 70°C 下真空干燥高压聚合反应釜 1 h,再用乙烯置换 3 次,加入 100 mL 干燥甲苯,一定量的助催化剂 MAO,待聚合釜内温度达到 80°C 时,加入 5 mL 催化剂的甲苯溶液 ($2\ \mu\text{mol}/\text{mL}$),关闭反应釜加料口,充入乙烯气体,达到 0.5 MPa,聚合反应立即开始.30 min 后,加入 10% 的酸化乙醇终止聚合反应,得到白色粉末状聚合物.聚合物分别用水,乙醇洗涤以后, 60°C 干燥至恒重.

5 酚硝酮配体与催化剂的表征

催化剂合成过程如示意式 (1) 所示.1,4-二叔丁基苯酚与多聚甲醛反应得到水杨醛,硝基苯在弱酸性条件下用锌粉还原得到苯基羟胺,两者缩合得到配体,再与 ZrCl_4 反应制备出酚硝酮为配体的锆金属配合物.



Scheme 1 Synthetic route for the Zr complex with phenol nitron as ligand

5.1 配体的表征 采用 FTIR 光谱对酚硝酮配体进行了表征,如图 1 所示.从 FTIR 谱图上可以看到,水杨醛红外谱图上位于 $1743.7\ \text{cm}^{-1}$ 处的羰基伸缩振动特征吸收峰消失了,在 $1574.0\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了 $\text{C}=\text{N}$ 双键的伸缩振动特征吸收峰,这表明酚醛与羟胺已经进行了缩合.为了进一步验证配体的结构,我们又采用了 $^1\text{H-NMR}$ 以及质谱对其结构进行了分析.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) 表征结果见图 2,各质子对应的特征吸收峰的化学位移数据为

$^1\text{H-NMR}$, $\delta = 8.14$ (1H, s), 7.79 (2H, t), 7.55 (1H, s), 7.50 (3H, d), 7.01 (1H, s), 1.49 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.31 (9H, s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). 可以看到,每个峰均有明确的归属.

从质谱表征结果可知,在质荷比为 324 处出现的峰为分子离子峰,与酚硝酮配体的相对分子质量完全一致.因此可以确定,我们已合成了酚硝酮配体.

5.2 催化剂的表征 采用元素分析以及 $^1\text{H-NMR}$ 对合成的催化剂结构进行了表征.表征结果

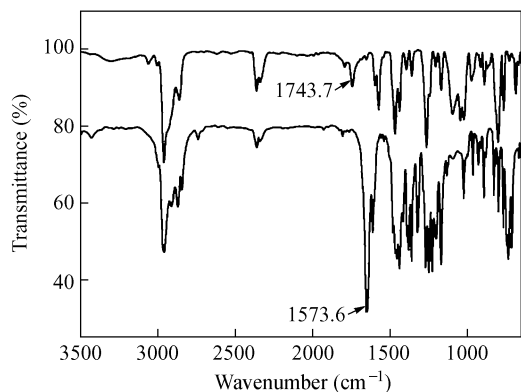
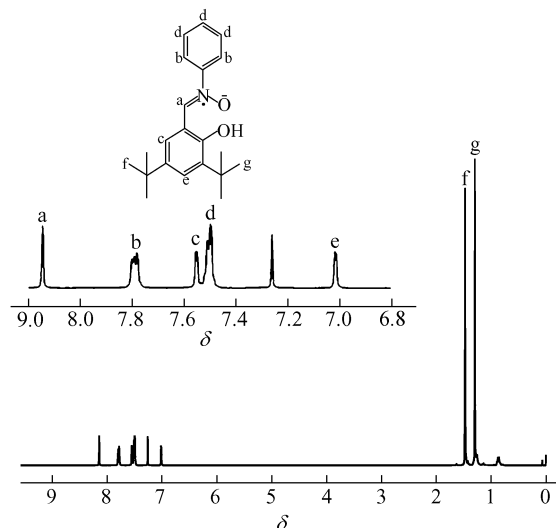


Fig. 1 Infrared spectra of the phenol-nitron ligand

为 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, δ): 7.78 (^1H , $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), 7.66 (2H, $\text{Ar}-\text{H}$), 7.62 (1H, t), 7.53 (3H, d, $\text{Ar}-\text{H}$), 7.01 (1H, s), 1.43 (9H, C(CH_3) $_3$), 1.29 (9H, C(CH_3) $_3$). 此外, 对合成的催化剂进行了元素分析, 分析结果为 C% 51.18, H% 5.90, N% 2.78. 通过分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{ZrCl}_2$ 计算的理论值为 C% 51.84, H% 5.39, N% 2.88. 实验测定的各元素含量与理论计算的误差在偏差范围之内, 这表明得到了以酚硝酮为配体的锆金属催化剂.

6 乙烯聚合的研究

将合成的酚硝酮锆配合物与甲基铝氧烷(MAO)组成催化体系, 研究了其催化乙烯聚合的行为. 聚合体系中加入 MAO 一般有两种作用, 主

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the phenol-nitron ligand (in CDCl_3)

要作用是活化金属配合物形成高分子链增长的活性中心, 另一个作用是进一步清除体系中的水分和杂质. 在现有的实验条件下, 所用的聚合体系中都含有一定量残留的水分, 这些水分要消耗一定的 MAO, 如果聚合中加入的 MAO 量过少, 用于活化金属配合物的 MAO 的量就不够. 通常, 聚合体系的铝/金属比值会对聚合活性有显著的影响. 因此, 在 80℃ 条件下, 考察了不同 Al/Zr 比对催化乙烯聚合活性的影响.

Table 1 The result of ethylene polymerization with $\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{ZrCl}_2$

Run	$T(^{\circ}\text{C})$	Al/Zr	Productivity (g)	Activity ($\text{g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	M_n $\times 10^{-5}$	M_w/M_n
1	30	2000	0.4936	1.98×10^5	128.8		
2	60	2000	2.1685	8.66×10^5	132.8	7.95	3.51
3	80	2000	3.7842	1.51×10^6	132.3	6.42	2.45
4	100	2000	3.7357	1.49×10^6	132.5	3.35	2.37
5	80	500	0.8994	3.58×10^5	133.3		
6	80	1000	1.5707	3.14×10^5	132.6	3.47	2.16
7	80	3000	2.1084	8.42×10^5	133.1	2.36	2.17

从表 1 中可以看到, 当 Al/Zr = 500, 酚硝酮为配体的锆金属催化剂催化乙烯活性为 $3.58 \times 10^5 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$, 随着铝锆比的增加为 Al/Zr = 2000, 催化剂催化乙烯的活性可提高到 $1.51 \times 10^6 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$, 但是当继续提高 Al/Zr 比, 当 Al/Zr = 3000 时, 催化剂催化乙烯的活性降到了 $8.42 \times 10^5 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$. 由此可见, 增加 MAO 量能提高催化剂催化乙烯聚合的活性, 但是过多 MAO 也会导致催化剂催化活性的降低, 当 Al/Zr 为 2000

时, 催化剂催化乙烯的活性最高.

此外, 还研究了 Al/Zr = 2000 时温度对聚合活性的影响. 可以看到, 随着温度的升高, 催化剂催化乙烯的活性提高, 从 30℃ 下的 $1.98 \times 10^5 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$ 提高到了 80℃ 下的 $1.51 \times 10^6 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$. 温度继续升高, 催化剂活性虽然出现了小幅度的衰减, 但是在 100℃ 条件下活性仍能达到 $1.49 \times 10^6 \text{ g}/(\text{molZr}\cdot\text{h})$. 酚硝酮 Zr 催化剂表现出了较好的耐温性. 从表上还可以看到, 随着

聚合温度的升高,重均分子量由 60℃ 下的 7.95×10^5 下降到了 3.35×10^5 。这是由于温度的增加加速了聚合物的链转移从而导致分子量的下降。

7 结论

合成了一种以酚硝酮为配体的 Zr 金属配合物,在 MAO 活化下,该配合物对乙烯聚合表现出

较高活性 ($> 10^6 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$)。另外,该催化剂具有较好的耐温性,在聚合温度为 100℃ 条件下,催化剂催化活性仍可以保持在 $10^6 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$ 。

对催化乙烯与极性单体共聚也表现出了极高的活性,将在之后的文章中进行详细的阐述。

REFERENCES

- 1 Ziegler K, Holzkanmp E, Breil H, Martin H. *Angew Chem Int Ed*, 1955, 67 (16): 426 ~ 426
- 2 Ziegler K, Holzkanmp E, Breil H, Martin H. *Angew Chem Int Ed*, 1955, 67 (19-2): 541 ~ 547
- 3 Natta G, Pino P, Corradini P, Danusso P, Manlica E, Mazzanti G, Moraglio G. *J Am Chem Soc*, 1955, 77 (6): 1708 ~ 1710
- 4 Andresen A, Cordes H G, Herwig J. *Angew Chem Int Ed*, 1976, 15 (10): 630 ~ 632
- 5 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, 18: 99
- 6 Fujita T, Mitani M, Tohi Y. *Mecton '99*, Houston: The Catalyst Croop. 1999
- 7 Matsui S, Tohi Y, Mitani M. *Chem Let*, 1999, (10): 1065 ~ 1066
- 8 Matsui S, Mitani M, Saito J. *Chem Lett*, 1999, 12: 1263 ~ 1264
- 9 Zhang X F, Chen S T, Li H Y, Zhang Z C, Lu Y Y, Wu C H, Hu Y L. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2005, 43 (23): 5944 ~ 5952
- 10 Brasse M, Campora J, Palma P. *Organometallics*, 2008, 27 (18): 4711 ~ 4723
- 11 Chen S T, Zhang X F, Ma H W, Lu Y Y, Zhang Z C, Li H Y, Lu Z X, Cui N N, Hu Y L. *J Organomet Chem*, 2005, 690 (18): 4184 ~ 4191

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Zr CATALYST WITH PHENOL NITRONE LIGAND FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

ZENG Wan¹, ZHANG Liaoyun¹, LI Huayi², HU Youliang²

(¹ Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

(² Beijing National Laboratory for Molecular Science (BNLMS), Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A new non-metallocene early transition metal catalyst with phenol nitrone ligand for ethylene polymerization was designed and successfully synthesized by the reaction of phenol nitrone ligand with zirconium tetrachloride. Phenol nitrone ligand was obtained by the reaction of phenolic aldehyde with hydroxylamine. The structure of the catalyst and the phenol nitrone ligand were characterized by infrared spectrum (IR), nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), elemental analysis and mass spectrometry (MS). The catalytic behavior of the catalyst for the ethylene homopolymerization has been investigated with methyl aluminoxane (MAO) as cocatalyst. The catalyst exhibits a high ethylene homopolymerization activity ($> 10^6 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$) and good thermal stability. The catalytic activity of the catalyst increases with the increment of the temperature and keeps at $10^5 \text{ g}/(\text{molZr} \cdot \text{h})$ even under 100℃. Besides, the molecular weight and the molecular weight distribution of the polyethylene were characterized by gel permeation chromatography (GPC). The molecular weight of the resulting polymers reaches 10^5 , and the molecular weight distribution (M_w/M_n) is around 2. The thermal properties of the obtained polymers were also investigated with differential scanning calorimetry (DSC), the T_m of the polymer was around 132℃. Based on the above results, it can be concluded that the early transition metal catalyst with phenol nitrone ligand synthesized in this report is a single active site homogeneous catalyst with good thermal stability and high catalytic activity in ethylene polymerization.

Keywords Polyethylene, Phenol-nitrone, Coordinate polymerization