

·研究简报·

一种新型亚胺基吡啶铁配合物和茂金属复配催化乙烯 原位共聚制备 LLDPE*

黄英娟¹ 刘盘阁¹ 姬荣琴¹ 曹晨刚¹ 闫卫东^{1,2**} 胡友良²

(¹河北工业大学化工学院 高分子科学与工程研究所 天津 300130)

(²中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 乙烯原位共聚, 亚胺基吡啶铁配合物, 茂金属, 线性低密度聚乙烯, 共单体效应

20世纪80年代中期, Kissin等人^[1]首先采用了乙烯二聚催化剂和传统 Ziegler-Natta 催化剂组成双功能催化体系, 催化乙烯原位聚合制备短支链线性低密度聚乙烯(LLDPE)。由于该方法具有不需要另外加入 α -烯烃的特点, 近年来受到人们的重视。胡友良^[2-4]等人用乙烯二聚催化剂 $\text{Ti}(\text{OBu-n})_4/\text{AlEt}_3$ 分别与多种茂金属 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $\text{Me}_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 、 $(\text{CH}_2)_4\text{Si}[2\text{-Me-Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 或 $[\text{Me}_2\text{SiN}^+\text{BuInd}]\text{ZrCl}_2$ 复配制备了短支链 LLDPE, 并观察到了共单体效应。为了得到性能更好的 LLDPE, 人们又对应用这种“原位共聚”的方法制备长支链 LLDPE 进行了有意义的探索。Bazan^[5]等人以 $[\text{C}_5\text{H}_5\text{B-OEt}]_2\text{ZrCl}_2$ 为齐聚催化剂, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2(\eta^1\text{-NCMe}_3)]\text{TiCl}_2$ 为共聚催化剂制备了长支链的 LLDPE。胡友良^[6]等人以铁系亚胺基催化剂 $\{2\text{-}[2\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 为齐聚催化剂, $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 为共聚催化剂催化乙烯原位聚合制备长支链 LLDPE。Quijiada 和 Bazan^[7,8]也采用了类似的铁系催化剂 $\{[2\text{-Et-C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 复配催化乙烯原位共聚。在这类合成长支链 LLDPE 的原位共聚催化体系研究中, 至今鲜见共单体效应的报道。

本文以 $\{2\text{-}[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 为齐聚催化剂, $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 为共聚催化剂, 催化乙烯原位共聚制备长支链 LLDPE。这种齐聚催化剂催化乙烯齐聚时与文献报道的铁系

亚胺基催化剂相比活性较高^[6]。该复配催化体系催化乙烯原位共聚时, 观察到了这类催化体系的共单体效应。初步探讨了助催化剂/主催化剂的配比和温度对共单体效应的影响。此外, 还观察到所得产物的分子量呈双峰分布的现象。

1 主要试剂

乙烯(北京燕山石化公司, 聚合级, 未经处理直接使用), 甲苯(天津化学试剂有限公司, 分析纯)经金属钠回流蒸馏, MAO(Arbemarle 公司, 1.4 mol/L 甲苯溶液), $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ (Aldrich 公司产品), $\{2\text{-}[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 按文献^[9]合成。

2 实验及测试方法

所有操作均在无水无氧条件下进行。将装有搅拌磁子的 250 mL 三口瓶抽真空, 充氩气 3 次后, 真空状态下充入乙烯气体; 电磁阀保持反应体系的乙烯压力约为 0.1 MPa。在搅拌下依次加入甲苯、MAO、齐聚催化剂和共聚催化剂, 30 min 后用酸化乙醇终止反应, 洗涤、干燥所得聚合物, 称重, 计算聚合活性。

Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热计, 在温度范围为 50~150℃, 升温速度 10 K/min 下测试产物的热性能。采用第二次扫描的结果, 计算熔点和结晶度。密度梯度法测定产物密度。PLGPC220 型凝胶渗透色谱, 以 1, 2, 3-三氯甲苯溶剂, 在流速 1.0 mL/min、温度 135℃下, 测定产物分子量和分子量分布。

* 2003-04-09 收稿; 2003-05-21 修稿; 国家自然科学基金(基金号 50273009)、工程塑料国家重点实验室开放基金(基金号 SKLEP0062)、天津市自然科学基金重点项目(基金号 023802211)、河北省自然科学基金(基金号 202008)和河北省博士基金资助项目; ** 通讯联系人

3 原位共聚中的共单体效应

所谓“共单体效应”是乙烯与 α -烯烃配比达到一定值时,呈现共聚反应的聚合活性较乙烯均聚反应的聚合活性提高的现象,对产生的原因已有多种解释^[10].两种单体的配比是决定可否产生共单体效应的关键.对于乙烯原位共聚而言,齐聚催化剂催化乙烯齐聚生成 α -烯烃,共聚催化剂催化乙烯与“就地”生成的 α -烯烃共聚合成LLDPE.基于复配体系中这两种主催化剂的作用不同,可以将乙烯与 α -烯烃的配比问题归结为齐聚催化剂/共聚催化剂的配比问题.

图1中齐聚催化剂与共聚催化剂加入量的加和值为定值,同时使助催化剂(MAO)与这两种催化剂加和值的配比($n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr})$)保持恒定.在此基础上改变齐聚催化剂与共聚催化剂的配比($n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$),观察该共聚反应体系聚合活性的变化.其中曲线1为 $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 1000$ 时, $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$ 与聚合活性的关系.在该条件下,乙烯均聚活性为 $0.33 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$;而在 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr}) = 0.5$ 处,共聚反应的聚合活性高达 $6.1 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$,是相同条件下乙烯均聚反应聚合活性的18倍.曲线2表明 $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$ 时,在 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr}) = 0.5$ 处出现最高聚合活性,其值为 $8.5 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$;是相同条件下乙烯均聚反应聚合活性值($2.0 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$)的4.25倍.从图1观察到,在该反应体系中,出现共单体效应的区域较小.

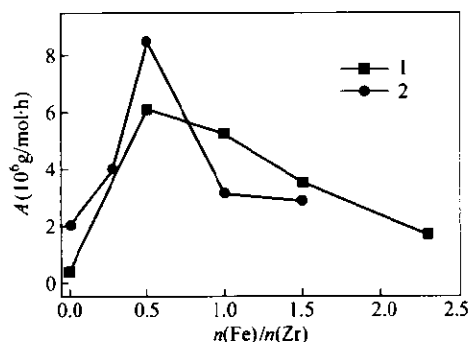


Fig. 1 Plots of polymerization activity (A) versus the ratio of $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$

Experimental conditions: $V(\text{toluene}) = 50 \text{ mL}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $t = 30 \text{ min}$, $T = 60^\circ \text{C}$

1) $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 1000$; 2) $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$

观察到, 40°C 时该共聚反应在 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr}) = 1.0$ 处出现最高活性值,为 $11.6 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$;是相对应的乙烯均聚反应聚合活性值($0.66 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$)的17.5倍. 60°C 时(图1曲线2)在 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr}) = 0.5$ 处出现最大聚合活性点,比 40°C 的相应值前移了.显然温度对乙烯原位共聚体系有一定影响.这可能主要是温度对齐聚催化剂 $\{2-[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ 和共聚催化剂 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 的催化活性影响不同,使得反应体系中乙烯与 α -烯烃配比发生变化所致.具体影响规律和原因正在进一步研究中.从图2曲线4看出, 80°C 时该共聚反应体系产生了共单体效应.出现最佳反应点时的活性值为 $6.9 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$,是相同条件下乙烯均聚反应活性的4倍.在此温度下 $\{2-[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2/\text{MAO}$ 催化乙烯齐聚时失活速率加快, $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 催化乙烯均聚时聚合活性开始下降.在原位共聚中,齐聚催化剂的加入可能使得共聚催化剂活性中心的稳定性得到了提高,共单体效应得以突显^[6].

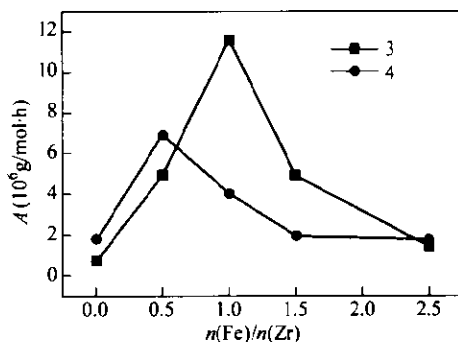


Fig. 2 Plots of polymerization activity (A) versus the ratio of $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$

Experimental conditions: $V(\text{toluene}) = 50 \text{ mL}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $t = 30 \text{ min}$, $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$

3) $T = 40^\circ \text{C}$; 4) $T = 80^\circ \text{C}$

4 聚合产物的性能

$\{2-[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2/\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 复配催化剂催化乙烯原位聚合所得产物的结晶度变化见图3.图3中曲线1、2、3和4分别与图1和图2中的曲线相对应.从图3观察到,随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$ 增加,体系中产生的 α -烯烃的量增加,插入率也有不同程度的提高,使得所得共聚物的熔点下降.与图1和图2相对比可以观察到,最高聚合活性值大(曲线2和3),共

单体效应显著的条件,致使 α -烯烃插入率增加较大,共聚物结晶度也相应下降幅度较大.总体上看,在 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr}) = 0.5$ 之后,随着 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$ 值的增加,所得共聚物的结晶度下降幅度变小.这表明 α -烯烃插入率并不会因齐聚催化剂加入量的提高而不断上升. α -烯烃插入率主要取决于共聚催化剂的共聚性能.

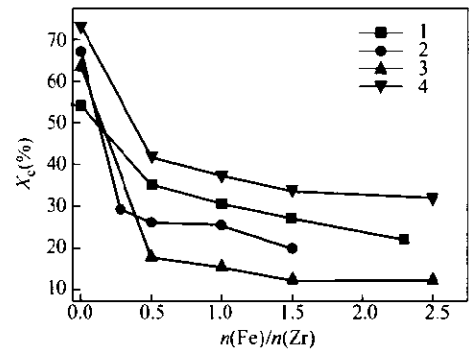


Fig. 3 Plots of crystallinity ($\chi_c, \%$) of the copolymers versus the molar ratio of $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$
The experimental conditions are showed in Fig. 1 and Fig. 2.
1) $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 1000$; 2) $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$

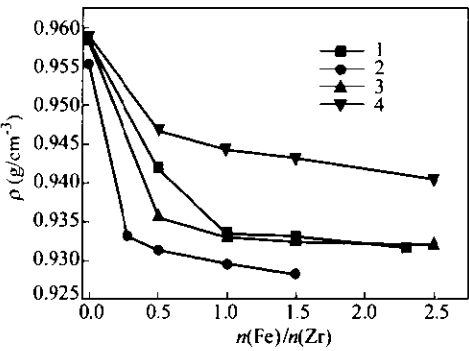


Fig. 4 Plots of density (ρ) of the copolymers versus the molar ratio of $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$
The experimental conditions are showed in Fig. 1 and Fig. 2.

从图 4 的共聚物密度与 $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$ 关系中,也观察到了与图 3 相似的变化规律.本文所用复配催化体系催化乙烯原位共聚的结果,与乙烯- α -烯烃共聚合的规律相吻合^[11,12].

表 1 为图 1、图 2 中部分实验点的熔点、密度、

Table 1 Melting temperatures, densities, molecular weights and molecular weight distributions of the some polymers

Curve	$n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$M_w(10^4\text{g/mol})$	M_w/M_n
1	0	134.3	0.9581	n. d.	n. d.
	0.5	122.5	0.9418	10.4	2.29
2	0	132.4	0.9553	40.3	3.12
	0.5	100.2	0.9332	12.3	2.03
3	0	126.3	0.9582	n. d.	n. d.
	1.0	75.1	0.9356	12.5	1.86
4	0	130.4	0.9590	15.9	2.42
	0.5	113.9	0.9467	9.2	2.10

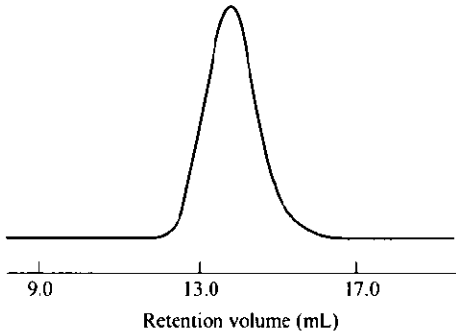
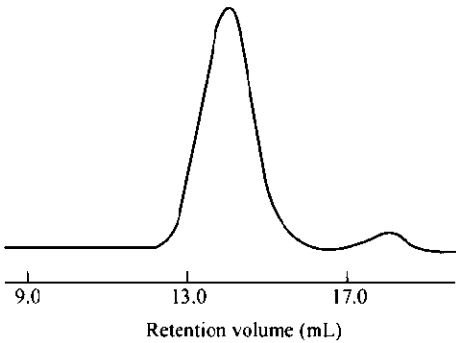


Fig. 5 GPC curves of copolymers prepared under the conditions as below
Experimental conditions: $V(\text{toluene}) = 50\text{ mL}$, $P = 0.1\text{ MPa}$,
 $t = 30\text{ min}$, $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$

分子量和分子量分布数据.从表 1 数据观察到,所得到的乙烯共聚物的分子量和分子量分布均小于相对应的乙烯均聚物的相应值.这一变化规律也与乙烯- α -烯烃共聚合的规律相一致^[11,12].值得指出的是,在不同条件下所得乙烯共聚物的 GPC 曲线呈现了双峰分布.40℃时出现明显的双峰,而 80℃时只呈现单峰.对此,目前尚无合理的解释.

REFERENCES

- 1 (a) Beach D L, Kissin Y V. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1984, 22: 3027 ~ 3042;
(b) Kissin Y V, Beach D L. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 2 Liu Zhongyang(柳忠阳), Wang Jun(王军), Li Xiuhua(李秀华), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良), Yan Weidong(闫卫东). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(7): 1271 ~ 1273
- 3 Liu Zhongyang(柳忠阳), Xu Demin(徐德民), Wang Jun(王军), Guo Cunyue(郭存悦), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良). *Chinese Sci Bull(科学通报)*, 2001, 46(15): 1261 ~ 1264
- 4 Liu Zhongyang(柳忠阳), Yang Lin(杨玲), Tan Zhijun(谭志俊), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, 4: 471 ~ 475
- 5 Barnhart R W, Bazan G C. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 1082 ~ 1083
- 6 Liu Zhongyang(柳忠阳), Wang Jun(王军), Xu Demin(徐德民), Guo Cunyue(郭存悦), He Dawei(贺大为), Hu Youliang(胡友良). *Chinese Sci Bull(科学通报)*, 2001, 46: 1264 ~ 1267
- 7 Quijada R, Rojas R, Bazan G, Komon Z J A, Mauler R S, Galland G B. *Macromolecules*, 2001, 34: 2411 ~ 2417
- 8 Galland G B, Quijada R, Rojas R, Bazan G, Komon Z J A. *Macromolecules*, 2002, 35: 339 ~ 345
- 9 Cao Chengang(曹晨刚), Jiang Tao(姜涛), Yan Weidong(闫卫东), Liu Binbin(刘彬彬), Liu pange(刘盘阁), Hu Youliang(胡友良). *Petrochem Technol(石油化工)*, 2003, 32(1): 24 ~ 27
- 10 Chien J C W, Nozaki T. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1993, 31: 227 ~ 237
- 11 Quijada R, Dupont J, Miranda M S L, Scipioni R B, Galland G B. *Macromol Chem Phys*, 1995, 196: 3991 ~ 4000
- 12 Quijada R. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 3091 ~ 3098

PREPARATION OF LLDPE FROM THE “*in-situ*” COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE CATALYZED BY A NOVEL IMINOPYRIDYL IRON COMPLEX AND METALLOCENE

HUANG Yingjuan¹, LIU Pange¹, JI Rongqin¹, CAO Chengang¹, YAN Weidong^{1,2}, HU Youliang²

(¹ Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

(² State Key Lab. of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Linear low density polyethylene from ethylene as an only monomer was prepared by the combination catalyst system of $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ and $\{2-[2\text{-Me-4-Br-C}_6\text{H}_3\text{N}=\text{C}(\text{Me})]_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}\}\text{FeCl}_2$ activated with methylaluminoxane (MAO). The two catalysts were well matched in a single reactor and it was observed that the “comonomer effect” appeared in the *in-situ* copolymerization of ethylene. The comonomer effect was some strongly influenced by the molar ratio of Al to (Fe + Zr) and the polymerization temperatures. At 60 °C and $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 2000$, the maximum activity of the catalytic system ($8.5 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$) was 4.25 times higher than that of homopolymerization of ethylene ($2.0 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h}$), and the value of $n(\text{Fe})/n(\text{Zr})$ was 0.5. At $n(\text{Al})/n(\text{Fe} + \text{Zr}) = 1000$, the maximum activity diminished. When polymerization temperatures increased, the maximum activity of the *in-situ* copolymerization decreased and the corresponding ratio of Fe to Zr also decayed. The copolymers made from this catalytic system had the characteristics of low melting point (from 132.34 °C to 70.97 °C), low density (from 0.9467 g/cm^3 to 0.9283 g/cm^3) and narrow molecular weight distribution (from 2.29 to 1.86). However, it's no obvious influence of the comonomer effect on the physical properties of the copolymers.

Key words “*in-situ*” copolymerization, Comonomer effect, Metallocene, Iminopyridyl iron complex, Linear low density polyethylene