

α -萘基丁二亚胺氯化镍/MAO 制备双(宽)峰聚乙烯*

艾娇艳^{1,2} 刘新星¹ 祝方明¹ 林尚安^{1**}

(¹ 中山大学化学学院高分子研究所 广州 510275) (² 广东工业大学材料与能源学院 广州 510643)

摘要 合成了一种新型 α -二亚胺镍配合物—— α -萘基丁二亚胺氯化镍,此配合物作为催化剂在MAO的活化下催化乙烯聚合得到支化聚乙烯,聚合活性高达 7.18×10^5 gPE/molNi·h,¹³C-NMR、FTIR测试结果表明制备的聚乙烯含有末端双键;GPC结果表明所制备的聚乙烯分子量呈双(宽)峰分布,其原因有两个,一是此催化剂能产生分子量较低的 α -烯烃,在聚合过程中一部分 α -烯烃会“就地”与乙烯原位共聚形成分子量较高的聚合物,二是此催化剂存在立体异构体,而不同异构体在MAO活化下形成的活性中心的配位环境不同,因而得到的聚乙烯的分子量也不同.研究了聚合温度、聚合压力、铝镍摩尔比(n_{Al}/n_{Ni})对催化活性、聚乙烯分子量、支化度的影响.聚乙烯的分子量随聚合温度的升高而下降,支化度增大,熔点则降低.

关键词 后过渡金属催化剂, α -二亚胺镍配合物, 双峰聚乙烯, 支化聚乙烯

自1995年Brookhart等首次报导^[1] α -二亚胺镍在常压下使乙烯聚合得到高分子量的聚乙烯以来,由于后过渡金属催化剂的高活性、产物结构可调控及亲氧性弱等特点,因而对后过渡金属催化剂特别是以 α -二亚胺为配体的镍、钯催化剂的研究引起了学术界和产业界的关注^[2~4]. Brookhart等^[5]认为以二亚胺为配体的Ni及Pd配合物在甲基铝氧烷(MAO)存在下首先形成金属阳离子活性中心,然后进行乙烯插入的链增长反应;与此同时由于 β -H的消除可能引起增长链的移位,从而导致支链的形成.支化程度和支链长度与催化剂结构及聚合条件有关;催化剂的配位环境直接影响聚乙烯的分子量^[6].有关单一 α -二亚胺镍催化剂催化乙烯聚合得到双峰聚乙烯的研究鲜见文献报道,本文合成的新型 α -二亚胺镍催化剂可能存在不同的异构体,不同异构体在MAO活化下形成配位环境与位置效应不同的活性中心,因而得到分子量呈宽分布或双峰分布的支化聚乙烯.用GPC、¹³C-NMR、FTIR和DSC对聚合产物进行了结构和性能表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂与单体

高纯N₂和聚合级乙烯单体使用前经分子筛除氧干燥.甲苯、乙醚,分析纯,在氮气保护下用金属钠回流干燥,使用前蒸出.丁二酮,分析纯,用分子筛干燥后减压蒸馏.二氯甲烷,分析纯,用五氧

化二磷回流,使用前蒸出.乙醇,分析纯,在氮气保护下用金属镁回流干燥,使用前蒸出. α -萘胺,化学纯,使用前升华提纯.无水氯化镍由六水氯化镍在二氯亚砷存在下脱水制备.

1.2 催化剂合成

1.2.1 α -萘基丁二亚胺配体的合成 带支管的250 mL烧瓶抽真空,充氮气.加入丁二酮3.0 mL (1.52 g, 0.035 mol),乙醇30.0 mL, α -萘胺10 g (0.07 mol),开动搅拌.维持反应温度50℃,反应5 h.得到深红色溶液.将反应瓶放入冰箱中冷冻一段时间,析出大量黄色固体.抽滤,无水乙醇洗涤,得黄色固体,无水乙醇重结晶得黄色针状晶体8.6 g,产率为73%.配体的元素分析,实验值C, 85.52; H, 6.03; N, 8.24; 理论值C, 85.68; H, 5.99; N, 8.33; ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 169.14 (—C=N—), 147.07 ~ 112.99 (naphthyl C), 15.96 (—CH₃).

1.2.2 α -萘基丁二亚胺氯化镍配合物(CatNi)的合成 带支管的100 mL烧瓶中抽真空,充氮气.加入无水氯化镍0.26 g (2 mmol)和20 mL无水乙醇;称取 α -萘基丁二亚胺配体0.68 g (2 mmol),溶于20.0 mL二氯甲烷.将溶液缓慢滴加到反应烧瓶中.室温反应24 h.抽干溶液,然后用20 mL二氯甲烷溶解,过滤球过滤,滤液缓缓滴加到盛有无水乙醚的带砂芯支管的过滤瓶中,析出黄棕色沉淀.过滤,沉淀抽干,得到黄棕色粉末0.53 g (1.14 mmol),产率57%.配合物的元素分析,实验

值 C, 61.32; H, 4.42; N, 6.05; 理论值 C, 61.85; H, 4.33; N, 6.01.

1.2.3 助催化剂 MAO 的合成 用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 部分水解甲苯中三甲基铝(TMA), 反应产物过滤, 滤液经减压蒸发后, 得固体 MAO.

1.3 乙烯聚合

将带有磁搅拌子和气体导入管的干燥反应瓶加热抽真空排除空气后, 用干燥的 N_2 置换两次, 抽真空再通入乙烯. 然后依次加入 MAO、甲苯和主催化剂, 调节乙烯通入量使聚合体系维持一定压力, 在设定温度下聚合 1 h, 用 5% HCl 乙醇溶液终止反应. 聚合产物用乙醇充分洗涤, 于 60°C 下真空干燥至恒重, 并计算催化剂活性.

1.4 聚合产物表征

用十萘氢作溶剂, 以乌氏粘度计于 135°C 下测定聚乙烯的特性粘度 $[\eta]$, 并按 $[\eta] = 6.67 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$ 计算其粘均相对分子质量 $M_v^{[7]}$. 聚合物相对分子质量分布用美国 Water-Cal/GPC 仪表表征, 1,2,4-三氯苯作溶剂, 较窄相对分子质量分布的聚苯乙烯作为标样, 120°C 下测定. 以 Nicolet 205 红外光谱仪记录聚合物的红外谱图. 用 Inova 500 MHz 核磁共振仪记录聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱, 邻二氯苯作溶剂, 样品浓度为 20%, 120°C 下测定. 用 Modulated DSC 2910 示差扫描量热计在氮气保护下测定聚乙烯的 DSC 曲线及熔点 T_m , 升温 and 降温速率为 10 K/min .

2 结果与讨论

2.1 聚合条件对聚合的影响

不同聚合条件下的聚合结果见表 1. 从表 1 可知, 聚合温度 (T_p) 和乙烯聚合压力对催化活性及产物分子量、支化度及熔点影响很大. 当聚合温度较低时 MAO 激发催化剂形成的活性中心数目少, 因而 $T_p = -10^\circ\text{C}$ 时, 活性为 $1.77 \times 10^5\text{ gPE/molNi}\cdot\text{h}$, 温度升至 5°C 时催化活性最高, 达 $7.18 \times 10^5\text{ gPE/molNi}\cdot\text{h}$. 再升高聚合温度, 一方面链转移速率加快, 活性中心容易失活, 另一方面乙烯在甲苯中的溶解度减小, 因此催化活性逐渐降低. 由于聚合温度升高更有利于链转移反应, 因而所得到的聚乙烯的分子量降低, 支化度增高, 熔点也相应降低. 温度从 -10°C 升高到 40°C 时聚合物的分子量从 2.0×10^3 降到 0.9×10^3 , 支化度却从 5.1 增大到 21.4/1 000 C. 乙烯聚合压力增大, 乙烯在甲苯中的溶解度增大, 乙烯的配位速率增大, 因而 20°C 时乙烯聚合压力从 $1.5 \times 10^2\text{ kPa}$ 增大到 $1.0 \times 10^3\text{ kPa}$, 催化活性增大近 3 倍半, 产物的分子量增大了 15 倍. 催化剂催化乙烯聚合要求有一个合适 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}}$, 以获得理想的催化活性. $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}}$ 太低不能形成足够多的活性中心, 催化活性较低; $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}}$ 太高, 聚合活性也有所降低. MAO 作为助催化剂的同时, 也是一种链转移剂, 因而 $n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}}$ 增大, 链转移反应加快, 聚乙烯的分子量下降. 支化增多.

Table 1 Effects of T_p on ethylene polymerization with CatNi/MAO

Run	T_p ($^\circ\text{C}$)	P_{ethylene} (10^2 kPa)	$n_{\text{Al}}/n_{\text{Ni}}$	Catalytic activity $\times 10^{-5}$ ($\text{gPE/molNi}\cdot\text{h}$)	M_v (10^3)	T_m ($^\circ\text{C}$)	Degree of branching*
1	-10	1.5	600	1.77	2.0	116.6	5.1
2	0	1.5	600	6.45	1.7	114.1	9.5
3	5	1.5	600	7.18	1.5	113.6	13.4
4	10	1.5	600	3.40	1.4	111.1	16.8
5	20	1.5	600	2.93	1.1	107.4	18.6
6	40	1.5	600	2.14	0.9	-	21.4
7	20	5.0	600	5.74	8.4	118.6	11.7
8	20	10.0	600	11.02	16.4	122.7	5.7
9	0	1.5	500	5.00	1.7	115.4	-
10	0	1.5	800	6.02	1.5	113.0	-
11	0	1.5	1000	5.42	1.4	109.6	-

Polymerization conditions: $[\text{Ni}] = 1.5 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, $t_p = 1\text{ h}$

* Number of branches per 1000 carbon atoms in the obtained polyethylene determined by ^{13}C -NMR

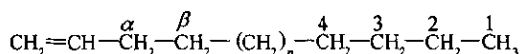
2.2 聚合产物的表征与分析

有关此催化剂在 $T_p = 0^\circ\text{C}$ 和 $T_p = 30^\circ\text{C}$ 时得到的聚乙烯的红外分析和 ^{13}C -NMR 表征与分析, 我们已经报道^[8], 在此不再赘述; 这里主要讨论聚合压力为 $1.0 \times 10^3\text{ kPa}$ 时得到的产物的 ^{13}C -NMR 以

及不同条件下得到的聚乙烯的分子量分布. 聚乙烯的红外谱图上发现有末端双键的特征吸收峰: 3087 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), 1301 cm^{-1} , 同时 ^{13}C -NMR 谱也可以检测到在化学位移为 113.95 和 138.96 处的端烯基碳原子峰, 说明此

催化体系催化乙烯聚合链终止主要是通过 β -氢消除, 形成末端为双键的大分子链. 因而我们用此催化剂与单茂钛组成复式催化剂通过原位共聚的方法由单一乙烯聚合得到长支链的聚乙烯^[8].

图 1 为聚合压力为 1.0×10^3 kPa 下得到的聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱图, 有关支链聚乙烯的标示与文献[8]相同, α -烯烃的标示见示意图 1. 因为 α -二亚胺镍催化剂催化乙烯聚合以链行走机理形成支链聚乙烯, 如果在乙烯配位之前发生链迁移反应就会形成支链, 所以乙烯聚合压力对产物的支化度及支链结构的影响很大; 聚合压力增大, 乙烯在甲苯中的溶解度增大, 即单体的浓度增大, 乙烯的配位速率增大, 形成支链的几率小, 形成长支链的几率小. 从图 1 看到 1.0×10^3 kPa 下得到的聚乙烯只有甲基支链, 而常压下得到的聚乙烯既有甲基支链, 又有丁基及大于等于 6 个碳的长支链^[8]. 并且支化度也降低到 5.7 个每 1000 个碳 (见表 1).



Scheme 1 Structure of the α -olefin

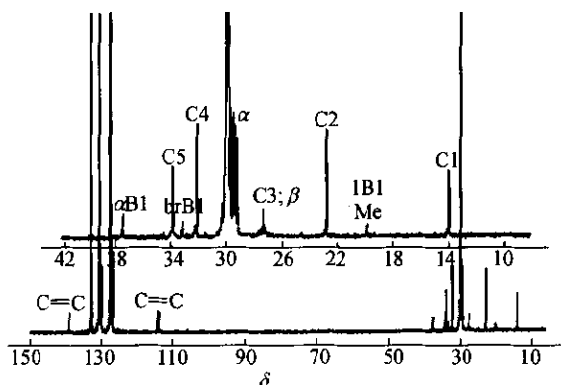


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectrum of PE obtained at $P_{\text{ethylene}} = 1.0 \times 10^3$ kPa (Run 8)

图 2、图 3、图 4 为 CatNi/MAO 催化剂在不同的聚合条件下催化乙烯聚合得到的聚乙烯 (Run 2、Run 6、Run 8) 的 GPC 曲线, GPC 的分析结果见表 2. 从图 2~4 及表 2 看到 α -萘基丁二亚胺氯化镍/MAO 催化体系得到的聚乙烯的分子量比较低, 但分子质量呈双峰分布或分子量分布较宽. 当聚合温度较低时, GPC 图上的两个峰相隔很远 (图 2), 也就是说两个峰的平均分子量相差很大, 但两个峰的分布很窄, M_w/M_n 分别为 1.4 和 1.3. 当聚合温度升高到 20°C , 乙烯压力增大到 1.0×10^3

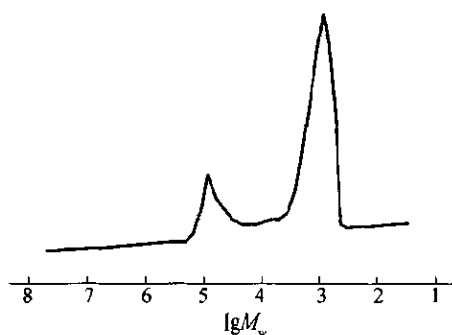


Fig. 2 GPC curve of PE obtained at $T_p = 0^\circ\text{C}$ (Run 2)

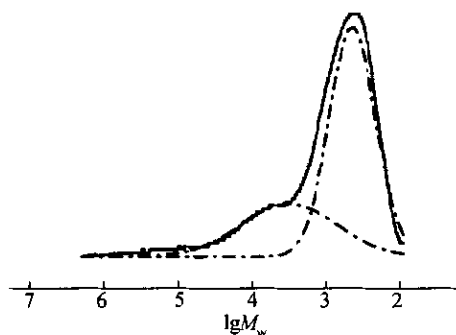


Fig. 3 GPC curve of PE obtained at $T_p = 20^\circ\text{C}$

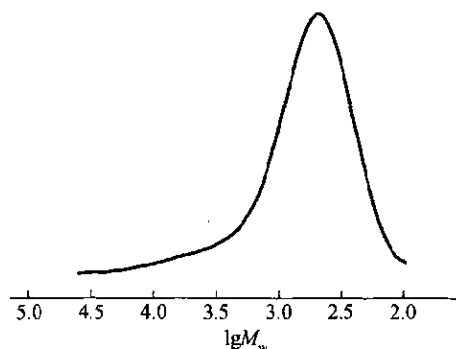


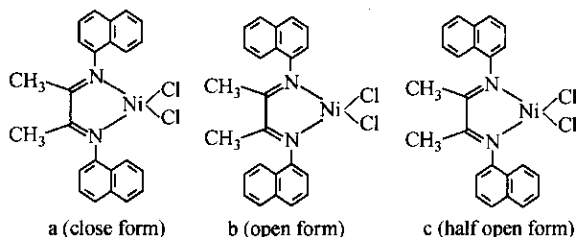
Fig. 4 GPC curve of PE obtained at $T_p = 40^\circ\text{C}$ (Run 6)

Table 2 GPC results of PE

Run	Peak	M_p	M_n	M_w	M_z	Polydispersity (M_w/M_n)
2	Peak 1	874	51600	74260	96058	1.44
	Peak 2	85943	944	1249	1960	1.32
6		477	463	1320	4916	2.851
8			534	13408	480946	25.12

kPa 时, 产物聚乙烯 GPC 曲线 (图 3) 的两个峰靠近, 分布变宽. 当聚合温度升高到 40°C 时产物 GPC 曲线 (图 4) 不再呈现两个峰, 但分子量分布比较宽. α -二亚胺镍催化剂/MAO 催化体系中中心原子镍的配位环境对产物的分子量影响很大, 当配位环境比较宽松, 位阻小时, 很容易发生 β -H 转移, 因而使产物的分子量较低, 当配位位阻大时

可以很好地阻碍 β -H 转移反应的发生,因而产物的分子量较高.本文所使用的催化体系虽然是单一主催化剂,其能产生分子量呈双(宽)峰分布的聚乙烯的原因可能有两个,一是此催化剂能产生分子量较低的 α -烯烃,在聚合过程中一部分 α -烯烃会“就地”与乙烯原位共聚形成分子量较高的聚合物,总的结果就得到分子量分布较宽或双峰分布的聚乙烯;二是此催化剂在溶液中存在 3 种立体异构体(示意图 2),其中 a 式异构体催化剂的两个萘环的立体方向处于 Ni 活性中心原子的同侧,位阻效应较大,不利于增长链 β -H 转移,而有利于链增长,因而产物的分子量较高.相反, b 式的两个萘环处于 Ni 活性中心原子的反侧,位阻较小, Ni 活性中心的配位环境较宽放,有利于 β -H 转移,因而产生分子量较低且含烯端基的聚乙烯, c 式则处于 a 式和 b 式之间. 2000 年,意大利的



Scheme 2 Stereo-isomers of the catalyst

Pellecchia 等^[9]报道了双(2-叔丁基-6-甲基苯基)-萘二亚胺二氯化镍 [(Bis(2-*tert* butyl-6-methylphenyl)acenaphthenediimine nickel dichloride)] 配合物,存在外消旋(*rac*)和内消旋(*meso*)两种立体异构体,分别用来作催化剂催化丙烯聚合时,其催化活性和产物分子量、间规度都有较大差别.这个实例说明类似的二亚胺镍催化剂确实有异构体存在的事实,并与本文上述状况有相似之处.

REFERENCES

- Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414 ~ 6415
- Pellecchia C, Pappalardo D, Gruter G J. *Macromolecules*, 1999, 32: 4491 ~ 4493
- Zhu Fangming, Xu Wei, Liu Xinxing, Lin Shangan. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 84: 1123 ~ 1132
- Mauler R S, de Souza R F, Vesocia D V, Simon L C. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, 21: 458 ~ 463
- Itel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 100(4): 1169 ~ 1204
- Gates D P, Svejda S A, Onate E, Killian C M, Johnson L K, White P S, Brookhart M. *Macromolecules*, 2000, 33(7): 2320 ~ 2334
- Francis P S, Cooke R C, Elliott J H. *J Polym Sci*, 1958, 31: 453 ~ 466
- Ai Jiaoyan (艾娇艳), Zhu Fangming (祝方明), Lin Shang'an (林尚安). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (1): 71 ~ 75
- Pappalardo D, Mazzeo M, Antinucci S, Pellecchia C. *Macromolecules*, 2000, 33(26): 9483 ~ 9487

BIMODAL (WIDE) BRANCHED POLYETHYLENE OBTAINED WITH A (α -DIIMINE) NICKEL DICHLORIDE/MAO CATALYST

AI Jiaoyan^{1,2}, LIU Xinxing¹, ZHU Fangming¹, LIN Shang'an¹

⁽¹⁾ Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275

⁽²⁾ Faculty of Material and Energy, Guang Dong University of Technology, Guangzhou 510643

Abstract A nickel catalyst, bis(α -naphthyl)-2,3-butanediimine nickel(II) dichloride $\{ [C_{10}H_7-N=C(CH_3)C(CH_3)=NC_{10}H_7]NiCl_2 \}$ was synthesized and then activated by methylaluminoxane(MAO). By using this catalytic system branched polyethylenes(PE) of bimodal (wide) molecular weight distribution(MWD) were prepared. The effects of various conditions, including the polymerization temperature (T_p), ethylene pressure and n_{Al}/n_{Ni} on the catalytic activity, molecular weight, degree of branching and branching types of PE were investigated. The catalytic activity and the resulting polymer microstructure were sensitive to the polymerization temperature. The microstructure of the resulting PE was determined by FTIR and ¹³C-NMR. According to Gel Permeation Chromatography(GPC), the resulting PE exhibited a bimodal molecular weight distribution. The influence of the existence of three possible stereo isomers of the Ni single-site catalyst with unsymmetrical imino-substituted bulky ligands on the molecular weight distribution was discussed.

Key words Late transition metal catalyst, α -Diimine nickel compound, Bimodal polyethylene, Branched polyethylene