

α -二亚胺镍/ Cp^*TiCl_3 复式催化剂制备双峰长支链聚乙烯*

艾娇艳 祝方明 林尚安**

(中山大学化学学院高分子研究所 广州 510275)

摘要 合成了一种后过渡金属镍化合物[二- N, N' -(α -萘基)-2,3-丁二亚胺镍二溴化物][$C_{10}H_7-N=C(CH_3)C(CH_3)-N-C_{10}H_7$] $NiBr_2$, 此化合物在 MAO 活化下催化乙烯聚合能得到含有末端双键的低分子量聚乙烯, 即长链 α -烯烃. 此化合物和一种单茂钛化合物五甲基环戊二烯基三氯化钛(Cp^*TiCl_3)所组成的复式催化剂, 用 MAO 活化后两种主催化剂具有良好协同作用, 能使单一乙烯聚合制备出双峰型长支链的聚乙烯. ^{13}C -NMR 表明由此复式催化剂制得的聚乙烯不但含有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基支链而且还含有相当多的长支链(支链长度大于或等于 6). 催化剂的摩尔比(Ni/Ti)、 $Al(MAO)/(Ni+Ti)$ 摩尔比和聚合温度等聚合条件对催化活性及聚合物的结构与性能有明显影响. GPC 测试表明所得到的支化聚乙烯分子量呈双峰分布.

关键词 α -二亚胺镍催化剂, 单茂钛化合物, 复式催化剂, 长支链聚乙烯, 双峰型聚乙烯

50 年代初期, Ziegler-Natta 催化剂的发现大大推动了聚烯烃工业的发展. 此后半个世纪中, 随着市场对于聚烯烃和各种具有特殊性质的聚合材料的需求量不断增大, 化学家们对于烯烃聚合新型均相催化剂(包括茂金属催化剂^[1]、后过渡金属催化剂^[2]等)的研究兴趣从未衰减, 研究力度始终呈增强趋势. 通常单一活性中心的催化剂制得的聚乙烯性能优越, 但分子量分布较窄, 这样给加工成型带来了困难^[3]. 制备支化聚乙烯能很好地解决加工成型的问题^[4]. 通常是用乙烯与昂贵的 α -烯烃共聚而得到支化聚乙烯^[5]. 近年来, 一些特定结构的茂金属催化剂和后过渡金属催化剂通过乙烯均聚成支化聚乙烯受到了广泛的重视. 然而, 单一催化剂很难满足市场对聚烯烃和各种具有特殊性质的聚合材料的需求. 而双组分复式催化体系能通过简单地调节聚合条件而得到具有独特结构的聚烯烃^[6], 因而引起了广泛重视.

Stefan^[7]报道了用(二-2,6-二异丙基苯基萘二亚胺) $NiBr_2$ /二茂锆(茂基—环戊二烯基或茚基)组成的复式催化体系, 在甲基铝氧烷(MAO)存在下催化乙烯聚合. Jr Casagrande 等报道了(二-2,6-二异丙基苯基萘二亚胺) $NiBr_2$ /单茂锆^[8]或桥联钛^[9]化合物组成的复式催化体系催化乙烯聚合. 文献报道的复式催化剂中的两种 Ni 和 Ti 主催化剂, 在各自单独使用于催化乙烯聚合时, 都能分别

得到高分子量的支化和线性聚乙烯, 故用其组成的双组分复式催化体系产生的聚乙烯产物为支化链与线性链高分子量的聚乙烯的共混物, 分子量分布鲜见报道出现双峰分布.

本文报道以一种后过渡金属镍催化剂[二- N, N' -(α -萘基)-2,3-丁二亚胺]镍二溴化物(CatNi)和五甲基茂基三氯化钛 Cp^*TiCl_3 (CatTi)组成的复式催化体系, 用助催化剂 MAO 活化后, 对催化乙烯聚合具有很好的协同作用和高活性的特点. 文中较详细研究了这两种主催化剂的 Ni/Ti 摩尔比、聚合温度及 $Al(MAO)/(Ni+Ti)$ 摩尔比对促进乙烯聚合活性的提高, 及对产物聚乙烯分子量、熔点、支化度等结构与物性的影响. 实验结果证明本文所用的复式催化剂催化乙烯聚合时的产物不是如前述文献所报道的双组分催化剂各自催化剂所得的聚乙烯共混物, 而是通过聚合反应中发生原位共聚反应的产物. 经测试结果证明, 单独用 CatNi/MAO 催化乙烯聚合时得到末端含有双键的低分子量聚乙烯(即长链 α -烯烃); 而单独用 CatTi/MAO 催化乙烯聚合时则能得到高分子量的线性聚乙烯. 今用两种催化剂复合使用时, 前者 CatNi 产生的聚乙烯低聚体因含有双键端基, 能作为长链 α -烯烃单体部分地在 CatTi 活性中心上与乙烯聚合增长链发生原位共聚. 因而本文所用的复式催化体系催化单一乙烯聚合可以得到结构独特的聚乙烯, 不但含有各种短支链还有相当多

* 2003-11-24 收稿, 2003-12-21 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20174050); ** 通讯联系人

的长支链,同时还能得到双峰聚乙烯。

1 实验部分

1.1 主要试剂与单体

高纯 N_2 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. α -萘胺, 化学纯, 使用前升华提纯.

1.2 催化剂合成

所有实验都在干燥的 N_2 保护下进行. 丁二酮和 α -萘胺反应合成 α -萘基丁二亚胺配体, 将该配体与二甲氧基乙烷溴化镍反应制备新型主催化剂二-[N, N' -(α -萘基)-2, 3-丁二亚胺]镍二溴化物 ($CatNi$)^[10]. Cp^*TiCl_3 ($CatTi$), 实验室自制^[11]. 用 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 部分水解甲苯中三甲基铝, 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 2 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 333 K 下真空干燥至恒重, 并计算催化剂活性.

1.4 聚合产物表征

用十氢萘作溶剂, 以乌氏粘度计于 408 K 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 ^[12]. 聚合物粘均相对分子质量分布用美国 Water-Calco/GPC 仪表征, 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, 393 K 下测定. 以 Nicolet 205 红外光谱仪记录聚合物的红外谱图. 用 Inova500 MHz 核磁共振仪记录聚乙烯的 ¹³C-NMR 谱, 邻二氯苯作溶剂, 样品浓度为 20%, 393 K 下测定. 用 Modulated DSC2910 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 , 升温和降温速率为 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 主催化剂的摩尔比 X_{Ni} 、聚合温度 (T_p) 以及 $[Al]/[M]$ ($[M] = [Ni] + [Ti]$) 对催化活性的影响在不同的主催化剂摩尔比 X_{Ni} ($X_{Ni} = \text{molNi}/$

$(\text{molNi} + \text{molTi})$)、聚合温度以及 $[Al]/[M]$ 下 α -二亚胺溴化镍 ($CatNi$)/ Cp^*TiCl_3 ($CatTi$) 复式催化体系催化乙烯的聚合结果如表 1.

Table 1 Ethylene polymerization results with (α -diimine)NiBr₂ and Cp^*TiCl_3 /MAO

Run	T_p^a (°C)	X_{Ni}^b	Activity (10 ⁵ g PE/mol M·h)	$M_v^c \times 10^4$	T_m^d (°C)	DB ^e
0	0	1	0.85	39.5	127.3	0
2	0	0.2	2.20	36.3	118.4	5.2
3	0	0.33	3.60	23.9	117.9	7.8
4	0	0.5	3.75	9.6	113.3	11.2
5	0	0.67	4.20	1.9	118.2/106.2	14.2
6	0	0.8	6.01	0.84	116.9	15.4
7	0	1.0	5.44	0.49	113.0	8.7
8	30	0	1.86	33.8	126.2	0
9	30	0.2	1.96	38.7	121.3	7.3
10	30	0.33	2.86	36.7	120.7	13.5
11	30	0.5	4.47	32.4	118.3	14.7
12	30	0.67	4.8	17.8	115.9	16.8
13	30	0.8	2.91	8.6	116.8	15.7
14	30	1.0	2.89	0.16	111.0	12.8
15	-20	0.33	2.75	28.9	120.3/117	4.3
3	0	0.33	3.60	23.9	117.9	7.8
16	10	0.33	3.21	34.6	112.7	9.7
17	20	0.33	2.95	32.8	118.6/115.8	12.4
10	30	0.33	2.86	36.7	120.7	13.5

Polymerization conditions: $P(C_2H_4) = 0.15$ MPa, $[M] = [Ni] + [Ti] = 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L, $t_p = 1$ h, $Al/M = 600$

^a Polymerization temperature; ^b $X_{Ni} = [Ni]/([Ni] + [Ti])$; ^c Determined by viscosity method; ^d Determined by DSC; ^e DB: Number of total CH₃ per 1000 carbons in the obtained polyethylene determined by FTIR and ¹³C-NMR

单一 α -二亚胺溴化镍/MAO 催化乙烯聚合得到末端含有双键的低分子量聚乙烯; 而单一 Cp^*TiCl_3 /MAO 催化乙烯聚合能得到线型高分子量的聚乙烯. 不管在 0°C 还是 30°C 单一 $CatNi$ /MAO 的催化活性比单一 $CatTi$ /MAO 的催化活性高 (见图 1). 单一 $CatNi$ /MAO 的催化活性 0°C 比 30°C 高, 而单一 $CatTi$ /MAO 与其他茂金属催化剂相似, 30°C 的下的催化活性比 0°C 高. 有趣的是我们发现当温度从 0°C 升至 30°C 时单一 $CatNi$ /MAO 与单一 $CatTi$ /MAO 的催化活性差异变化很大. 例如聚合温度为 0°C 时单一 $CatNi$ /MAO 的催化活性是单一 $CatTi$ /MAO 的 6.4 倍, 而聚合温度升至 30°C 时仅仅只相差 1.6 倍.

主催化剂的摩尔比 X_{Ni} 、聚合温度对聚合活性影响很大 (见图 1). 当聚合温度为 0°C 时, 催化活性随 X_{Ni} 的增大而增大; 如图 1 所示, X_{Ni} 从 0.2 增大到 0.8, 催化活性从 2.2×10^5 增大到 $6.0 \times$

10^5 g of PE/mol (Ni + Ti)·h. 当聚合温度为 30°C 时, 随着 X_{Ni} 的增大催化活性在 $X_{Ni} = 0.67$ 时出现一最大值 (4.8×10^5 g of PE/mol (Ni + Ti)·h), 这说明复式催化剂具有很好的协调作用. 在镍活性中心上产生的含双键末端基的聚乙烯(大分子单体)可以在钛活性中心上与乙烯及乙烯增长链共聚, 因而其催化活性比其中任一单一催化剂的催化活性都高. 其原因可认为通过复式催化剂原位共聚合产生的高支化的初生态大分子链及所生成的线团作用较为疏松, 可以防止活性中心被聚合物部分“包埋”, 且有利于单体乙烯不断地向活性中心扩散延长聚合反应, 因而本文复式催化剂有良好协同作用而表现出更高的催化活性和产生较高支化度聚乙烯.

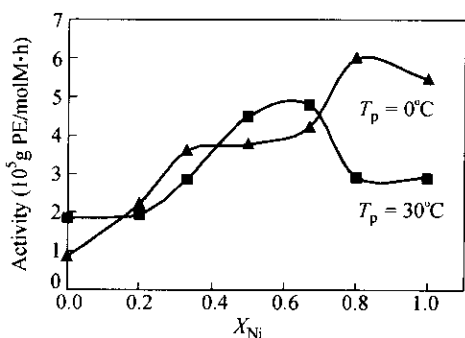


Fig. 1 Effects of T_p and X_{Ni} on the Activity

2.2 X_{Ni} 和聚合温度 (T_p) 对聚乙烯结构的影响

主催化剂的摩尔比 (X_{Ni}) 及聚合温度 (T_p) 对聚乙烯结构(熔点、分子量、支化度)的影响结果如表 1.

图 2 为在不同 X_{Ni} 下制得的聚乙烯的红外谱图. 聚乙烯末端双键的特征吸收峰为 910 cm^{-1} , 964.6 cm^{-1} , 991.3 cm^{-1} . 聚合物的红外谱图表明单一 CatNi/MAO 产生的聚乙烯 (Run 14, $X_{Ni} = 1$) 明显含有末端双键, 而单一 CatTi/MAO (Run 8, $X_{Ni} = 0$) 产生的聚乙烯检测不到末端双键; 随着 X_{Ni} 的减小末端双键的强度减弱. 当 X_{Ni} 降到 0.2 时 (Run 9), 其聚合产物的红外谱图上基本上检测不到末端双键的特征峰. 这些结果都表明在镍活性中心上产生的乙烯低聚物作为长链 α -烯烃单体可以在钛活性中心上与乙烯及乙烯增长链共聚.

表 1 显示单一 CatNi/MAO 催化体系 ($X_{Ni} = 1$) 产生低分子量的聚乙烯, 而单一 CatTi/MAO ($X_{Ni} = 0$) 催化体系则产生高分子量的聚乙烯. 复式催化体系中随着 X_{Ni} 的增大, 所得到的聚合物的分子量降低. 与单一催化体系不同, 此复式催化体系中

当聚合温度为 30°C 时, 其聚合物分子量随 X_{Ni} 值增大先增大后降低 (见表 1), 催化活性亦先增高后降低. 0°C 时, 随 X_{Ni} 值增大所得聚乙烯的分子量明显降低, 催化活性则升高.

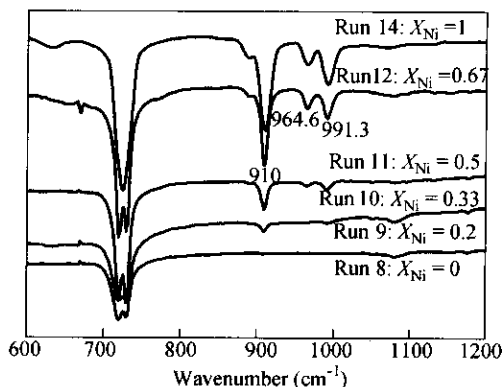


Fig. 2 The expanded FTIR spectra of PE obtained with different X_{Ni}

用红外差减法及 $^{13}\text{C-NMR}$ 测定了聚乙烯的总支化度 (Branches / 1000 C) ^[13]. 聚合温度对聚合物的支化度、结晶度及熔点有一定的影响, 聚合温度越高, 支化度越高; 如图 3, 当 $X_{Ni} = 0.33$ 时, 聚合温度对产物聚乙烯的熔点影响不是很大. X_{Ni} 对支化度及熔点影响也很大, 聚乙烯的支化度随着 X_{Ni} 的增大而增大, 因而聚合物的结晶度及熔点降低. 值得一提的是如果不是发生原位共聚合反应此复合催化体系中镍和钛活性中心各自单独催化乙烯聚合的话, 所得到的聚合物 (Run 9 ~ 13) 的熔点应该与单一 CatTi/MAO 催化体系产生的线型聚乙烯熔点应近相一致 (即 $T_m = 126.2^\circ\text{C}$) (因为单一 CatNi/MAO 催化体系 ($X_{Ni} = 1$) 产生的低分子量支化聚乙烯没有明显的熔融峰), 见图 4. 而事实上 Run 9 ~ 13 的 T_m 值是随 X_{Ni} 的增大而明显下降, 这说明是发生原位共聚合的结果.

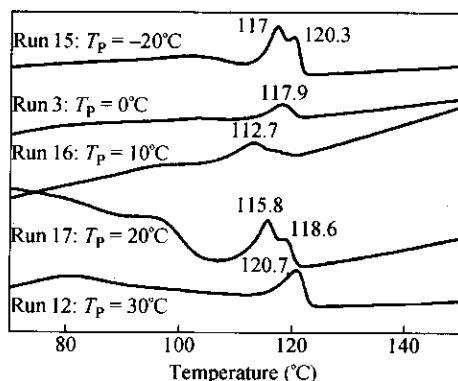


Fig. 3 DSC curves of PE obtained at different T_p

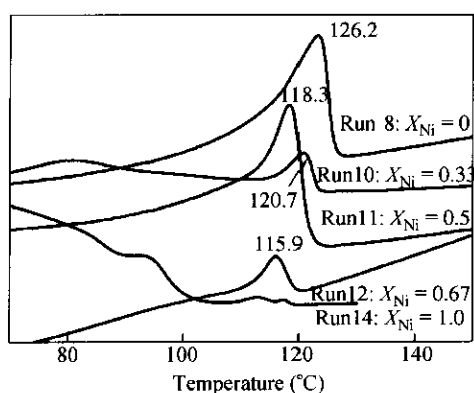


Fig. 4 DSC curves of PE obtained with varying X_{Ni} at $T_p = 30^\circ C$

我们对单一 CatNi/MAO、复式(Ni + Ti)/MAO 和单一 CatTi/MAO 3种催化体系产生的聚乙烯的支化度及支化类型用 ^{13}C -NMR进行了表征(见图5)。根据 Linderman and Adams^[14] 计算理论化学位移, Usami and Takayama^[15] 法对所有吸收峰的化学位移进行了归属并标示。甲基、乙基、丙基、丁基、

戊基及大于或等于6个碳的支链特征峰分别用 Me, Et, Pr, Bu, Pe, Hex⁺ 标出(见图5)。从图5看到单一 CatNi/MAO 催化体系产生的聚乙烯(图5a)含有甲基、丁基及部分长支链, 由于其分子量低, 所以其 ^{13}C -NMR谱图上能检测到 α -烯烃的特征化学位移(δ 138.76, 113.85)以及双键 α 、 β 位的化学位移。单一 CatTi/MAO 催化体系产生高线性聚乙烯, 其 ^{13}C -NMR谱图只有一个峰(图5c)。与图5(a)比较, 复式催化体系(Ni + Ti)/MAO产生的聚乙烯 ^{13}C -NMR谱图(图5b)上多出了乙基支链的特征峰, 并且丁基、戊基特别是长支链(支链长度大于或等于6)的强度增大, 而双键化学位移的强度大大减小。这些结果表明此复式催化体系有很好的协同作用, 在镍活性中心上产生的乙烯低聚物作为大分子单体可以部分在钛活性中心上与乙烯及乙烯增长链共聚。

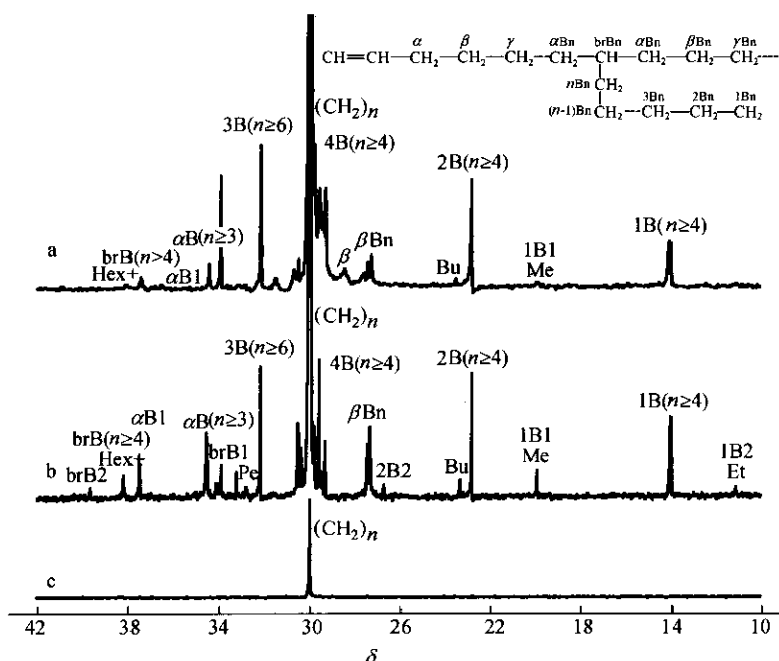


Fig. 5 ^{13}C -NMR spectrum of PE

a) For Run 14 with CatNi/MAO; b) For Run 10 with (CatNi + CatTi)/MAO; c) For Run 8 with CatTi/MAO

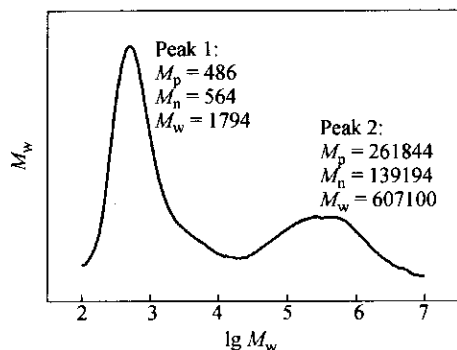


Fig. 6 GPC curve of PE (Run 11)

聚合物(Run 11)的GPC谱图(图6)表明所得聚乙烯的分子量呈双峰分布, 峰1的分子量 $M_w = 1794$, 分子量分布较窄, 峰2的分子量 $M_w = 601700$, 分子量分布很宽 $M_w/M_n = 4.4$ 。而单一 CatTi/MAO 催化单一乙烯聚合得到的是分子量分布较窄的聚乙烯产物^[16], 说明峰2并不是单一 CatTi/MAO 制备的聚乙烯的分子量峰, 而是原位共聚产物及 CatTi 产生的乙烯均聚物的分子量峰; 也就是说两种主催化剂不是单独起作用, 而是具有

很好的协同作用.

REFERENCES

- 1 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (4): 500 ~ 503
- 2 Zhu Fangming(祝方明), Xu Wei(徐卫), Liu Xinxing(刘新星), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis SunYatseni*(中山大学自然科学学报), 2002, 41(2): 40 ~ 43
- 3 Reinking M K, Macfaddin D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 2889 ~ 2898
- 4 Vega J F, Santamaria A, Munoz-Escalona A, Lafuente P. *Macromolecules*, 1998, 31: 3639 ~ 3647
- 5 Yan D, Wang W J, Zhu S. *Polymer*, 1999, 40: 1737 ~ 1744
- 6 Yan X, Chernega A, Grem M L H, Sanders J, Souter J. *J Mol Catal A*, 1998, 128: 119 ~ 141
- 7 Stefan M. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 139 ~ 143
- 8 Kunrath A, Roberto F, Souza de, Osvaldo L, Casagrande Jr. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1016 ~ 1020
- 9 Kunrath A, F Roberto, Souza de, Osvaldo L, Casagrande Jr. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 277 ~ 280
- 10 Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414 ~ 6415
- 11 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (4): 432 ~ 436
- 12 Francis, P S, Cooke R C, Elliott J H. *J Polym Sci* 1958, 31: 453 ~ 466
- 13 Usami T, Takayama S. *Polym J*, 1984, 16: 731 ~ 738
- 14 Linderman L P, Adams N O. *Anal Chem*, 1971, 43: 1245 ~ 1252
- 15 Usami T, Takayama S. *Macromolecules*, 1984, 17: 1756 ~ 1761
- 16 Zhu F M, Fang Y T, Chen H B, Lin S A. *Macromolecules*, 2000, 33: 5006 ~ 5010

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BIMODAL BRANCHED POLYETHYLENE BY SINGLE FEED ETHYLENE WITH α -DIIMINE NICKEL/ $C_p^*TiCl_3$ BINARY CATALYSTS

AI Jiaoyan, ZHU Fangming, LIN Shang'an

(*Institute of Polymer Science, College of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract Long-chain branched polyethylene was obtained using a homogeneous binary catalyst system composed of late and early transition metal complexes, namely a mixture of bis(α -naphthalidine)-2,3-butanediimine) $NiBr_2$ and $C_p^*TiCl_3$, as catalyst precursors in the presence of MAO. The binary catalyst system shows a good synergic effect, the polymerization activity is as high as 6×10^5 g PE/mol(Ni + Ti) · h at $X_{Ni} = 0.8$ and higher than that of either single Ni or Ti catalyst. The structure of PE was confirmed by ^{13}C -NMR not only containing methyl, ethyl, butyl, amyl side groups, but also significant amount of long chain branches ($n \geq 6$). The explanation for this is that ethylene oligomerized in the Ni catalyst active site and the oligomers containing vinyl end group served as comonomers to *in situ* copolymerize with the growing polyethylene chain in the active site of titanium catalyst. GPC curve of the resulting polyethylene obtained with this binary catalyst system showed a bimodal molecular weight distribution.

Key words α -Diimine nickel catalyst, Binary catalysts, Bimodal polyethylene, Long-branch chain polyethylene, Monotitanocene