

·研究简报·

铁系亚胺基吡啶复配催化乙烯原位共聚产物的表征*

李贺新¹ 石金永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 支化聚乙烯, 表征, 原位共聚, 铁系亚胺基吡啶聚合物

原位共聚是制备支化聚乙烯的一种新方法。Beach 和 Kissin^[1,2]采用 $Ti(OR)_4$ 作为乙烯二聚催化剂、Ziegler-Natta 催化剂为共聚催化剂,以烷基铝为助催化剂进行了乙烯原位共聚反应的研究,得到了支化度为 30C/1000C 的短链支化聚乙烯。Brookhart^[3,4]和 Gibson^[5,6]等报道了铁系双亚胺类化合物在助催化剂甲基铝氧烷(MAO)或修饰的甲基铝氧烷(mMAO)的存在下催化烯烃聚合。这类催化剂不但具有极高催化活性,而且通过改变催化剂的结构可以调节聚合产物的相对分子量。采用该类催化剂催化乙烯低聚合成 α -烯烃的选择性 > 97%。Qujiada^[7]等以铁系催化剂为低聚催化剂、桥联茂金属催化剂为共聚催化剂,在 MAO 存在下进行乙烯原位共聚,制得了支化度约为 3% 的长链支化聚乙烯。Okuda^[8]以 SiO_2 负载的限定几何构型茂金属催化剂与均相镍系催化剂复配进行乙烯原位共聚。胡友良^[9,10]等采用不同的铁系、钴系为低聚催化剂与不同结构茂金属催化剂进行复配催化乙烯原位共聚,进行了大量的研究获得很有意义的结果。闫卫东^[11]等采用铁、钴亚胺基吡啶与桥联茂金属复配催化乙烯原位聚合,考察了在不同条件对于共单体效应的影响。本文对采用两种不同结构的铁系亚胺基吡啶配合物组成复配体系催化乙烯原位共聚进行了探索。

所用的催化剂见图 1。低聚催化剂为 1,共聚催化剂为 2。在 MAO 作用下催化乙烯原位共聚反应。通过 DSC、GPC 和 ¹³C-NMR 对所得产物进行了表征。

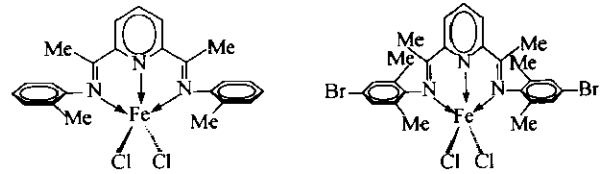


Fig. 1 Structures of Catalyst 1 and 2

1 试剂与催化剂

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),催化剂 1 和 2 按文献[6]合成。

2 乙烯原位共聚反应

所有操作均采用 Schlenk 技术,将装有搅拌磁子的 250 mL 三口瓶在设定温度下进行真空、氩气置换 3 次后,充入乙烯气体。电磁阀保持反应系统中的乙烯压力约为 1.03×10^5 Pa,在搅拌下依次加入规定量的甲苯、MAO 和低聚催化剂 1 和共聚催化剂 2;反应 30 min 后用 10% 酸化乙醇终止,洗涤,过滤;聚合物 70℃ 真空干燥。

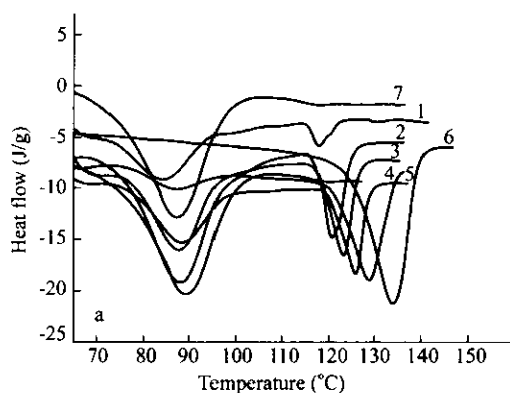
3 分析测试

聚合物的熔点和结晶度由 Perkin-Elmer DSC-7 型示差扫描量热仪于 50 ~ 150℃、升温速度 10 K/min 下测试,采用第二次扫描的结果计算。聚合物的分子量和分子量分布测试以聚苯乙烯作标样,邻二氯苯为溶剂高温溶解样品,在 135℃ 下于 Waters 150℃ 凝胶渗透色谱仪上进行测试,采用 Bruker DMX300 核磁共振仪于 130℃ 测试聚合物的 ¹³C-NMR 谱。

* 2004-04-14 收稿,2004-06-21 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 0238022 11)、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

4 聚合物的 DSC 表征

图 2(a) 是催化剂 1 与催化剂 2 在不同配比 ($n(1)/n(2)$) 时, 所得共聚物的 DSC 曲线. 其中曲线 6 为催化剂 2 催化乙烯均聚所得产物的 DSC 曲线. 从图 2(a) 可以看出, 随着低聚催化剂配比的增加, 所得产物的聚乙烯熔点不断下降. DSC 曲线 1~6 在 86℃ 左右均有一熔点峰. 相同条件下催化剂 1 催化乙烯低聚所得产物为从 1-丁烯到 1-三十八烯的 α -烯烃, 此结果与 Brookhart 和 Gibson 等结果一致^[4,6]. 其固体部分的熔点 86℃ (曲线 7). 曲线 1~6 在 86℃ 的熔融温度与曲线 7 的相应值基



本吻合. 这表明聚合产物可能为支化聚乙烯和未参加共聚反应的 α -烯烃的混合物. 为了进一步证明产物中含有未反应的 α -烯烃, 产物进行 90℃ 保温过滤分离. 图 2(b) 为图 2(a) 中曲线 4 经保温过滤分离得到的 DSC 曲线与未分离 DSC 曲线的比较. 从图 2(b) 可以看到, 分离后产物 DSC 曲线基本不呈现的 α -烯烃熔融峰. 未经分离的产物熔点为 125.8℃, 除去 α -烯烃后熔点为 126.8℃. 这初步表明, 该复配催化剂体系催化乙烯原位共聚, 所得产物为支化聚乙烯和 α -烯烃的共混物.

随着低聚催化剂用量的增大, 产物 α -烯烃的

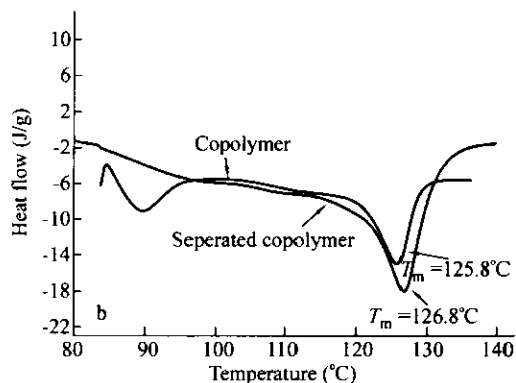


Fig. 2 DSC curves of products catalyzed by catalyst 1/2

a) Curves of products catalyzed by catalyst 1/2; b) The DSC comparison of products and separated copolymer (curve 4)

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

$n(1)/n(2)$: curve 1 9/1, curve 2 8/2, curve 3 5/5, curve 4 4/6, curve 5 2/8, curve 6 0/10, curve 7 10/0

比率增大. 催化剂配比 ($n(1)/n(2)$) 从 0/10 增加到 9/1, 产物中 α -烯烃所占比例 (质量百分含量) 从 0 增加到 30%. 表明该类催化剂催化乙烯与 α -烯烃共聚能力较弱, 只有较少的 α -烯烃插入到聚乙烯中.

5 聚合物的 GPC 表征

图 3 为催化剂 2 催化乙烯均聚所得产物 (a) 与图 2(b) 中已分离的共聚产物 (b) 的 GPC 曲线. 由图 3 可知, 乙烯均聚物和共聚物的相对分子质量分布均呈双峰分布. 从图 3(a) 观察到, 乙烯均聚产物相对分子质量大的部分所占比例较大, 且相对分子质量分布较宽.

所测的 $MWD = 28.6$, 相对分子质量 $M_w = 2.9 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 与 Gibson 等的报道一致^[12], Gibson 认为主要原因可能是产生了多个活性中心. 图 3(b) 所示的共聚产物 GPC 曲线与乙烯均聚物 (图 3a) 明显不同. 其相对分子质量大的部分呈现较小的峰, 而相对分子质量小的部分峰型尖锐, 分子相对质量分布变窄. GPC 测得相应值 $MWD = 7.88$,

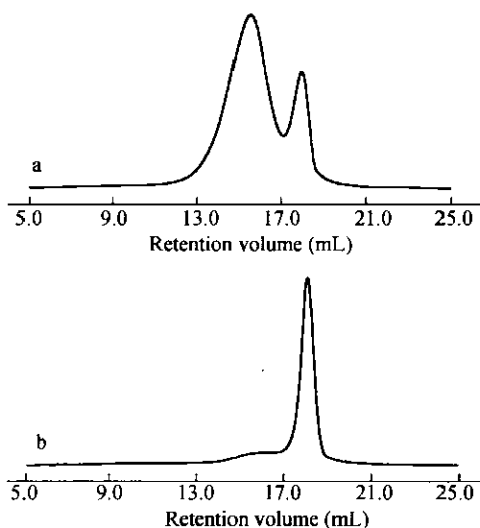


Fig. 3 The GPC curves of polyethylene (a) catalyzed by catalyst 2 and the separated copolymer (b) catalyzed by $n(1)/n(2) = 4/6$

$M_w = 2.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$, 远大于催化剂 1 催化乙烯低聚所得产物的平均分子量. α -烯烃的插入使得 β -

H的消除更容易发生,从而相对分子质量有所减小^[13].

6 聚合物的¹³C-NMR表征

图4为图3样品的¹³C-NMR谱,其中图4(a)对应于图3(a)、图4(b)对应于图3(b).由图4(a)可知,产物在 $\delta = 14.02$ 、 22.85 、 29.56 、 32.16 、 29.99 、 30.40 出现的峰分别为线性聚乙烯结构特征峰,没有观察到支链特征峰.

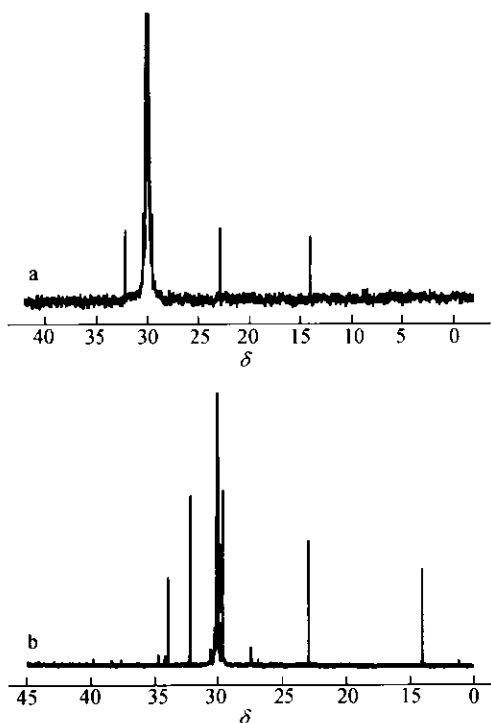


Fig. 4 ¹³C NMR spectra of polyethylene (a) and the separated copolymer(b)

分离了 α -烯烃后共聚产物核磁谱(图4b)表征结果见表1.从表1可以看出该聚合物具有支化聚乙烯的结构特征.在 $\delta = 40.36$ 、 37.98 为典型的叔碳结构特征峰, $\delta = 34.59$ 、 30.4 、 27.32 为叔碳的相邻的 α 、 β 、 γ 碳原子, $\delta = 14.04$ 、 11.15 为末端甲基碳.在 $\delta = 11.18$ 、 26.81 、 33.90 、 39.79 处为具有乙基支链的结构特征峰;在 $\delta = 29.56$ 、 34.15 处为具有丁基支链的结构特征峰;在 $\delta = 29.78$ 、

32.17 为具有己基支链及更长支链结构的特征峰.根据文献[14]估算了共聚产物的平均支化度小于 $5C/1000C$,聚合物支链为乙基、丁基和更长的烷基支链.这与图2的DSC结果一致,表明该共聚物为支化聚乙烯.

Table 1 Calculated and observed chemical shifts and assignments of ¹³C-NMR spectrum

Peak No.	Chem shift observed	Chem shift calculated	Assignments
1	11.18	11.36	1B ₂
2	14.00	13.86	1B ₄ , 1B _n
3	22.84	22.65	2B ₄ , 2 B _n
4	26.81	27.16	2B ₂
5	27.37	27.52	β B ₂ , β B ₄ , β B _n , (n-1) B _n
6	29.56	29.96	3B ₄
7	29.78	29.71	4B _n
8	30.00	29.96	δ CH ₂ (main chain), 5 B _n to (n-3) B _n
9	30.39	30.21	γ B ₂ , γ B ₄ , γ B _n , (n-2) B _n
10	32.17	32.40	3B _n
11	33.90	34.22	α B ₂
12	34.15	34.22	4B ₄
13	34.67	34.47	α B ₄ , α B _n , nB _n
14	37.57	37.05	br B _n
15	38.30	37.50	br B ₄
16	39.79	39.12	br B ₂

Reaction conditions are the same as Fig. 2 and $n(1)/n(2) = 4/6$

综上所述得出(1)铁系亚胺基吡啶配合物的复配体系催化乙烯原位共聚,所得产物为支化聚乙烯与 α -烯烃的共混物;产物中未反应的 α -烯烃的量随反应条件的不同而改变,在催化剂配比 $n(1)/n(2) = 9/1$ 时, α -烯烃量达到最大为30%.(2)分离后的支化聚乙烯物与相同条件下乙烯均聚物的GPC曲线有明显的差异,但仍呈现宽的双峰分布特征.在催化剂 $n(1)/n(2)$ 为 $4/6$ 时 $MWD = 7.9$.(3)分离后的产物的¹³C-NMR谱图显示产物支链中含有乙基、丁基和更长的支链;表明该产物为支化聚乙烯.所得支化聚乙烯的支化度 $< 5C/1000C$,表明铁系亚胺基吡啶催化剂对于乙烯共聚的催化能力较弱.

REFERENCES

- 1 Beach D L, Kissin Y V. J Polym Sci A: Polym Chem, 1984, 22: 3027 ~ 3042
- 2 Kissin Y V, Beach D L. J Polym Sci A: Polym Chem, 1986, 24: 1069 ~ 1084
- 3 Small B L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1998, 120: 7143 ~ 7144
- 4 Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. J Am Chem Soc, 1998, 120: 4049 ~ 4050
- 5 Bruce M, Gibson V C, Redshaw C, Solan G A, White A J P, Williams D J. Chem Commun, 1998, 22: 2523 ~ 2524
- 6 Britovsek G J P, Bruce M, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J, Mastroianni S, McTavish S J, Redshaw C, Solan G A, Stromberg S, White A J P.

- Williams D J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8728 ~ 8740
- 7 Quijada R, Rojas R, Bazen G, Komon Z J A, Mauler R S, Galland G B. *Macromolecules*, 2001, 34: 2411 ~ 2417
- 8 Musikabhumma K, Spaniol T P, Okuda J. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2003, 41: 528 ~ 544
- 9 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
- 10 Wang H, Ma Z, Ke Y C, Hu Y L. *Polym Int*, 2003, 52: 1546 ~ 1552
- 11 Huang Yingjuan(黄英娟), Liu Pange(刘盘阁), Ji Rongqin(姬荣琴), Cao Chengang(曹晨刚), Yan Weidong(闫卫东), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (1): 125 ~ 128
- 12 Britovsek G J P, Gibson V C, Mastroianni S, Solan G A., Baugh S P D, Redshaw C, White A J P, Williams D J, Elsegood M R J. *Chem Eur J*, 2000, 6: 2221 ~ 2231
- 13 Kokko E, Malmberg A, Lehmus P, Löfgren B, Seppälä J V. *J Polym Sci A*, 2000, 38: 376 ~ 388
- 14 Galland G B, Quijada R, Rojas R, Bazen G, Komon Z J A. *Macromolecules*, 2002, 35: 339 ~ 345

CHARACTERIZATION OF BRANCHED POLYETHYLENE PREPARED BY *in situ* COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE WITH IRON (II) (IMINO) PYRIDINES COMPLEXES

LI Hexin¹, SHI Jinyong¹, YAN Weidong^{1,2}, HU Youliang²

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

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

Abstract Branched polyethylene from ethylene as single monomer was prepared by the tandem catalyst system of $\{2-[2\text{-Me C}_6\text{H}_4\text{N}=(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ (**1**) and $\{2,6-[1-(2,6\text{-Me}_2\text{-4-Br-C}_6\text{H}_4\text{N}=(\text{Me})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{FeCl}_2$ (**2**) activated with methylaluminoxane (MAO). The products of polymerization were characterized by DSC, GPC and ¹³C-NMR. The results revealed that the copolymer produced by *in situ* copolymerization of ethylene was a mixture of branched polyethylene and α -olefin. The content of α -olefin in the mixture was increased with increasing the molar ratio of catalysts 1/2. The MWD parameters of polyethylene and copolymer were 28.6 and 7.9, respectively. ¹³C-NMR spectra showed that there were ethyl groups, butyl groups and long chain alkyl groups in the copolymer. The average degree of branching of such branched polyethylene was less than 5C/1000C.

Key words Branched polyethylene, Characterization, "*in situ*" Copolymerization, Iminopyridyl iron complexes