

有机-无机复合载体茂锆催化剂的制备及乙烯聚合*

郭玉^{1,2} 张学全^{1**} 董为民¹

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室 长春 130022)

(² 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘要 合成了组成为聚(4-乙烯基吡啶)-硅胶(SAV)的有机-无机复合载体茂锆催化剂,并用固体¹³C-NMR谱、元素分析(EA)、光电子能谱(XPS)等方法进行了表征.发现由SAV负载的茂锆催化剂可在相对较低的甲基铝氧烷(Al/Zr = 600)用量下聚合乙烯.其活性(1.12×10^3 kg PE/mol Zr·h)远高于SiO₂负载的茂锆催化剂(0.22×10^3 kg PE/mol Zr·h).

关键词 复合载体, 茂金属催化剂, 乙烯聚合, 聚乙烯

自Kaminsky和Sinn发现高效均相茂金属催化剂以来^[1,2],该领域的研究引起了工业界和学术界的广泛关注.但是该催化体系需要用大量的甲基铝氧烷(MAO)(铝与过渡金属的摩尔比一般高于1500才能达到最大的催化活性),且不适合现有的淤浆和气相聚合工艺要求.因此,需要将茂金属催化剂负载到载体上.可作为茂金属催化剂的载体很多,一般分为无机载体和有机载体两类.通常使用的无机载体有SiO₂^[3,4]、MgCl₂^[5-7]、Al₂O₃^[8,9]、沸石^[10]等.有机载体主要有环糊精^[11]、聚硅氧烷^[12]、交联聚苯乙烯^[13]等.由于无机载体具有良好的物理化学稳定性,有机载体可以通过改变官能团来调控催化剂的活性和聚合物的性能等,因此将无机和有机载体复配预期会得到性能优越的复合载体催化剂^[14-16].

本文合成了组成为聚(4-乙烯基吡啶)-硅胶(SAV)的有机-无机复合载体,并研究了由其负载的茂锆催化剂作用下的乙烯聚合反应.发现该催化体系可在相对较低的MAO用量下,获得高的催化活性,其活性高于无机载体SiO₂负载的茂锆催化剂体系.

1 实验部分

1.1 原料

4-乙烯基吡啶(VP),Aldrich公司,在氩气保护下,经减压蒸馏后使用;烯丙基三甲氧基硅烷(APS),Aldrich公司;甲苯,分析纯,北京化工厂,

经0.4 nm分子筛浸泡一周后,在氩气保护下经金属钠回流至二苯甲酮溶液变成蓝色后,蒸出待用;硅胶(SiO₂),100~200目,上海谊恒工贸有限公司精良精细化工厂,经400℃煅烧6 h处理后备用;过氧化苯甲酰(BPO),化学纯,无锡县科技实验二厂,用氯仿溶解,乙醇重结晶处理两遍;乙烯,聚合级,中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司;甲基铝氧烷(MAO),Albar公司;双环戊二烯基二氯化锆(Cp₂ZrCl₂),Aldrich公司.

1.2 有机-无机复合载体的制备

有机-无机复合载体的制备反应式如示意式1所示.

在反应瓶中加入5 g硅胶,30 mL甲苯,在氩气保护下,25℃,磁力搅拌30 min后,加入5 mL APS,反应24 h;过滤,用20 mL甲苯洗涤,抽干溶剂;产物用甲苯在索氏抽提器中抽提48 h,以除去未反应的APS,得到表面上含有双键的硅胶单体(SA).

在反应瓶中加入5 g SA,30 mL甲苯、5 mL VP;在氩气保护下磁力搅拌,加入0.05 g BPO(溶于10 mL甲苯中),70℃下反应4 h.过滤,用20 mL甲苯洗涤,抽干溶剂,产物用乙醇在索氏抽提器中抽提48 h,以除去未反应的单体及均聚物,得到组成为聚(4-乙烯基吡啶)-硅胶的有机-无机复合载体.

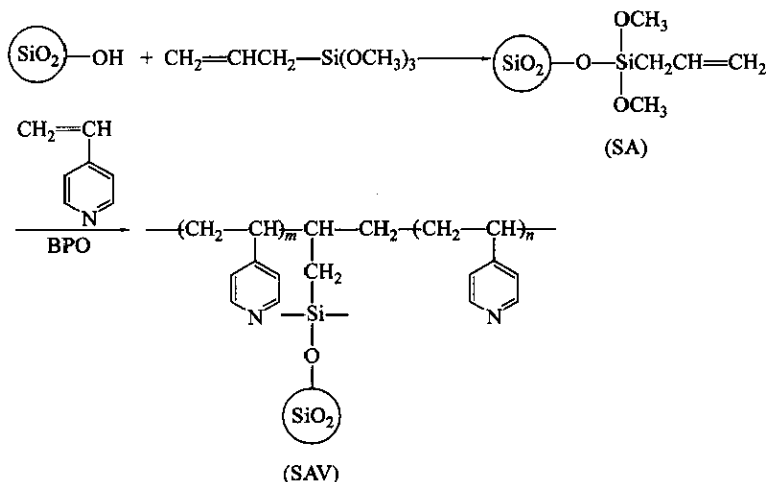
1.3 有机-无机复合载体催化剂的制备

在反应瓶中加入一定量的SAV载体及甲苯,

* 2005-04-15 收稿,2005-06-13 修稿;** 通讯联系人,E-mail:xqzhang@ciac.jl.cn

搅拌 5 min, 加入定量的 MAO, 搅拌下反应 2 h 后过滤, 并用甲苯洗涤多次, 抽干溶剂, 得到 MAO 处理的载体. 然后加入预先配好的 Cp_2ZrCl_2 的甲苯

溶液, 搅拌下继续反应 2 h. 产物过滤, 用甲苯洗涤多次, 抽干溶剂, 得到载体催化剂.



Scheme 1 The synthetic route of SAV

1.4 有机-无机复合载体及载体催化剂的表征

载体催化剂中的金属 Al、Zr 含量采用美国 Leeman 公司的等离子发射光谱仪 (ICP-AES) Plasma-SPEC 测定; C、H、N 元素分析采用 Elementar Vario EL 型元素分析仪测定; 催化剂的 X-射线光电子能谱 (XPS), 采用 VG 科技公司生产的 ESCALAB MK-II 型光电子能谱仪测定, 用 $\text{Mg-K}\alpha$ 为 X 射线源; 载体的固体 ^{13}C -NMR 谱采用 Varian Unity-400 MHz 核磁共振仪测定; 载体和聚乙烯的微观形态采用 Micro FEI Philips EDS Specidication; 2000XMS 扫描电子显微镜 (ESEM) 观察.

1.5 乙烯聚合及聚合物的表征

1.5.1 乙烯聚合 聚合反应在 200 mL 聚合瓶中进行. 聚合前, 聚合瓶经抽空烘烤 30 min 后充入氩气, 并依次加入溶剂甲苯、助催化剂 MAO 和载体茂锆催化剂, 通入乙烯气, 开始计时. 反应 30 min 后, 用 5% 的盐酸乙醇溶液终止, 产物经乙醇洗涤后干燥至恒重.

1.5.2 聚合物的表征 聚合物的热行为分析采用 Perkin-Elmer DSC-7 型差热分析仪. 聚合物的熔点 (T_m) 及热焓 (ΔH) 均由第 2 次升温曲线中读取. 聚合物的分子量及分子量分布用 PL-GPC 220 型凝胶渗透色谱仪测定, 测试温度为 135℃, 溶剂为 2,4,6-三氯苯, 聚苯乙烯为内标.

2 结果与讨论

2.1 载体的表征

图 1 为甲苯抽提 48 h 除去未反应 APS 后的 SA 的固体 ^{13}C -NMR 谱, 在 $\delta = 114$ 和 131 的峰对应于双键的化学位移, 表明 APS 已反应到硅胶上. 图 2 为乙醇抽提 48 h 除去未反应单体及均聚物后的 SAV 的固体 ^{13}C -NMR 谱, 双键对应的 $\delta = 114$ 和 131 的化学位移峰明显减弱, 而且在 $\delta = 40 \sim 50$ 处出现了聚合物主链上碳原子的化学位移峰. 由固体 ^{13}C -NMR 谱可以推测, 硅胶单体与 4-乙烯基吡啶进行了自由基共聚合, 生成了有机-无机复合载体 SAV.

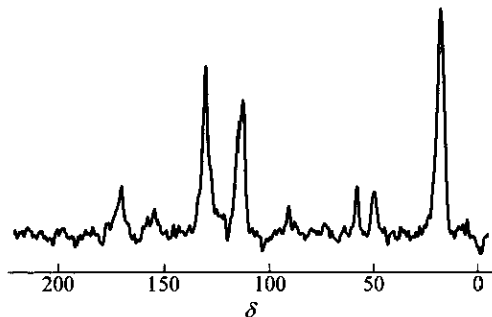
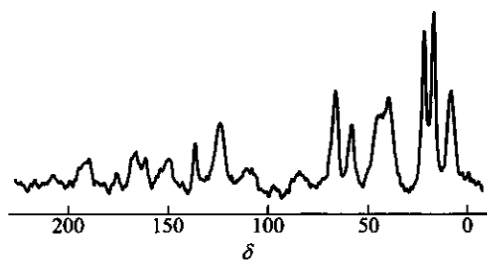


Fig. 1 Solid-state ^{13}C -NMR spectrum of SA

表 1 为 SA 和 SAV 经 XPS 和 EA 的分析测试结果. 可见, SAV 载体表面碳的含量 (67.77%, XPS 测定) 远大于总体的碳含量 (9.81%, EA 测定), 说明硅胶表面包覆了一层 4-乙烯基吡啶聚合物. 因

Fig. 2 Solid-state ^{13}C -NMR spectrum of SAV

此,可以推测 SAV 载体是以硅胶为核,聚(4-乙烯基吡啶)为壳的核-壳结构的有机-无机复合载体.

2.2 茂金属载体催化剂的表征及乙烯聚合

经 ICP 测得载体催化剂中 Al、Zr 的含量列于表 2 中,可见 SAV 载体负载 Al 的含量小于 SiO_2 载体负载 Al 的含量,而 SAV 载体负载 Zr 的含量要稍大于 SiO_2 载体负载 Zr 的含量.这是因为 SAV 载体是一种核壳结构的载体,表面聚(4-乙烯基吡

Table 1 The compositions of SA and SAV for the surface layer (by XPS) and for the whole particle (by EA)

	XPS for the surface layer				EA for the whole particle	
	C(%)	Si(%)	O(%)	N(%)	C(%)	N(%)
SA	19.35	28.74	51.91	0	7.54	0
SAV	67.77	14.68	9.35	8.20	9.81	1.04

Table 2 Comparison of homogeneous, SiO_2 and SAV supported zirconocene catalysts

Support	Al(wt%)	Zr(wt%)	Activity(kg PE/mol Zr·h)	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H(\text{J/g})$	$M_w(\times 10^4)$	M_w/M_n
Homo-geneous	—	—	3.22×10^3	133.6	180.5	1.91	2.30
SiO_2	3.14	0.17	0.24×10^3	135.1	79.6	2.39	2.87
SAV	2.78	0.19	1.12×10^3	135.9	174.6	2.50	2.24

Polymerization conditions: Zr = 5 μmol , Al/Zr = 600, ethylene pressure = 1.01×10^5 Pa, toluene = 100 mL, $T = 50^{\circ}\text{C}$, $T = 30$ min

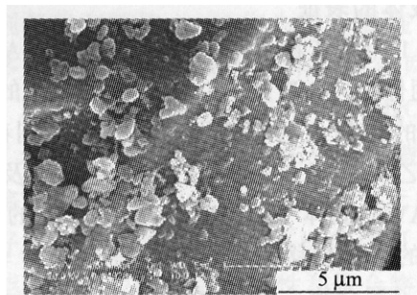


Fig. 3 ESEM of SAV

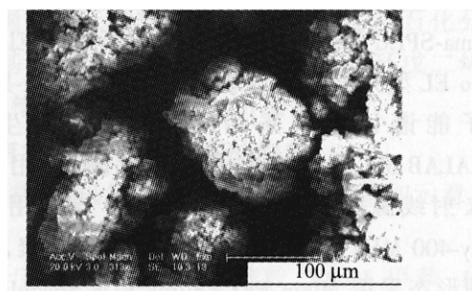


Fig. 4 ESEM of PE

啶)链阻碍了载体内部的羟基以及部分表面羟基与 MAO 的反应. SAV 载体负载 Zr 的含量稍大于 SiO_2 载体负载 Zr 的含量是因为有部分 Cp_2ZrCl_2 与聚(4-乙烯基吡啶)中的氮原子配位而使锆的负载量增加. SAV 载体催化剂聚合乙烯的活性(1.12×10^3 kg PE/mol Zr·h)远高于相同条件下无机 SiO_2 载体催化剂的活性(0.22×10^3 kg PE/mol Zr·h),而

小于均相茂锆催化剂的活性.

图 3 是 SAV 载体的扫描电镜照片,由图可见,载体表面覆盖了一层聚合物外壳.这也进一步证实了 SAV 载体具有核-壳结构.图 4 是载体催化剂催化乙烯聚合所得聚乙烯的扫描电镜照片,聚合物颗粒为类球形,说明聚合物很好地复制了载体的形态.

REFERENCES

- Sinn H, Kaminsky W. Adv Organomet Chem, 1980, 18:99 ~ 149
- Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, Woldt R. Angew Chem Int Ed Eng, 1980, 19:390 ~ 392
- Santos J H Z, Rosa M B, Krug C, Stedile F C, Haag M C, Dupont J, Forte M C. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37:1987 ~ 1996
- Soga K, Kim H J, Shiono T. Macromol Rapid Commun, 1994, 15:139 ~ 143
- Soga K, Kim H J, Shiono T. Macromol Chem Phys, 1994, 195:3347 ~ 3360
- Satyanarayana G, Sivaram S. Macromolecules, 1993, 26:4712 ~ 4714

- 7 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 1369 ~ 1379
- 8 Kaminaka M, Soga K. *Polymer*, 1992, 33: 1105 ~ 1107
- 9 Soga K, Uozumi T, Saito M, Shiono T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 1503 ~ 1515
- 10 Woo S I, Ko Y S, Han T K. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16: 489 ~ 494
- 11 Lee D H, Yoon K B, Huh W S. *Macromol Symp*, 1995, 97: 185 ~ 193
- 12 Alt H G, Scherl P, Köppl A. *J Organomet Chem*, 1998, 568: 263 ~ 269
- 13 Roscoe S B, Fréchet J M J, Walzer J F, Dias A J. *Science*, 1998, 280: 270 ~ 272
- 14 Zhu Ning(朱宁), Tang Tao(唐涛), Cui Dongmei(崔冬梅), Feng Zhiliu(冯之榴), Huang Baotong(黄葆同). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22: 2117 ~ 2119
- 15 Zhu Ning(朱宁), Sun Wenhua(孙文华), Li Zilong(李子龙), He Jiasong(何嘉松), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001(6): 818 ~ 820
- 16 Zhu N, Chen Y, Li Z L, Liu Y X, Ke Y C, Sun W H. *Chin J Polym Sci*, 2003, 21: 557 ~ 562

SYNTHESIS OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID SUPPORTED ZIRCONOCENE CATALYST AND ITS CATALYSIS ON ETHYLENE POLYMERIZATION

GUO Yu^{1,2}, ZHANG Xuequan¹, DONG Weimin¹

(¹ Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Organic-inorganic hybrid (SAV) supported zirconocene was synthesized and its catalysis on ethylene polymerization was examined. The SAV was synthesized by copolymerization of 4-vinylpyridine with vinyl silica monomer (SA), which was modified by reacting silica with allyltrimethoxysilane (APS). After treated by MAO, the SAV was reacted with Cp_2ZrCl_2 to form organic-inorganic hybrid supported metallocene. The chemical structure and the composition of SA and SAV have been characterized by solid-state ^{13}C -NMR, XPS, and elemental analysis (EA). The SAV supported zirconocene catalyst was effective in ethylene polymerization at a relatively low MAO level ($\text{Al/Zr} = 600$) giving higher activity than that supported by SiO_2 .

Key words Organic-inorganic hybrid, Zirconocene, Ethylene polymerization, Polyethylene