

α -二亚胺镍复式催化剂/MAO 制备 高支化的长支链聚乙烯*

艾娇艳¹ 祝方明² 林尚安^{2**}

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

摘 要 研究了由两种 α -二亚胺镍催化剂 [Cat 1: α -萘基-丁二亚胺二溴化镍, Cat 2: 2,6-二异丙基苯基萘二亚胺二溴化镍] 组成的复式镍催化剂在 MAO 活化下催化单一乙烯聚合, 可制备得到支化度高达上百个支链 (每 1000 个碳), 长支链的比例占到 30% 左右的聚乙烯。¹³C-NMR、GPC、DSC、WAXD、DMA 结果表明此复式催化剂催化乙烯聚合可得到分子量较高、分子量分布较窄的长支链聚乙烯弹性体。在合适的条件下, 此复式催化体系还具有促进提高催化活性的良好协同作用, 其聚合活性比两种单一催化剂都高 (4.6×10^5 g PE/mol Ni·h)。

关键词 α -二亚胺镍催化剂, 复式催化剂, 长支链聚乙烯

长支链赋予聚乙烯非牛顿流变行为, 在加工过程的高剪切速率下具有较低的粘度和牵伸时的高熔体强度, 非常适于吹塑工艺, 其特点是挤出时耗能少, 产率高和吹塑时膜泡稳定、易于操作。制备支化聚乙烯特别是长支链聚乙烯能很好地解决茂金属聚乙烯带来的加工成型的困难。通常是用乙烯与 α -烯烃共聚而得到支化聚乙烯。近年来, 采用后过渡金属催化剂能使单一乙烯聚合成支化聚乙烯受到了广泛的重视。然而, 由于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; 而双组分复式后过渡金属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和性能的聚烯烃; 因而引起了广泛重视。

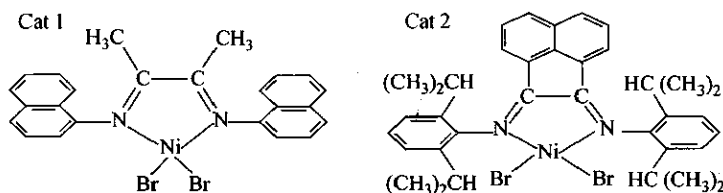
本文报道的复式催化体系, 其中第一种镍催化剂 (Cat 1 见示意式 1) 在甲基铝氧烷 (MAO) 存在下单独催化乙烯聚合可以得到末端双键的低分子量聚乙烯 (即大分子 α -烯烃)^[1], 而第二种镍催化剂 (Cat 2 见示意式 1) 则能得到高分子量聚乙烯, 由此复式催化剂在 MAO 活化下催化单一乙烯聚

合时, 在活性中心 Cat 1 上产生的 α -烯烃能与乙烯及乙烯增长链在活性中心 Cat 2 上发生原位共聚合, 从而得到了高分子量且分子量分布较窄的长支链聚乙烯, 并且具有弹性体的性质, 外观软且具有弹性。我们已经报道了 Cat 1 与单茂钛组成的复式催化体系催化乙烯聚合能得到分子量呈双峰分布的长支链聚乙烯^[2], 并且仍含有部分末端双键。而本文研究的双组分 α -二亚胺镍复式催化体系催化乙烯聚合则得到分子量分布很窄的长支链聚乙烯, 并且¹³C-NMR 检测不到末端双键的存在。

1 实验部分

1.1 主要试剂与单体

甲苯, 分析纯, 在氮气保护下用金属钠回流干燥, 使用前蒸出。主催化剂, α -萘基丁二亚胺二溴化镍 [Cat 1]^[1]、2,6-二异丙基苯基萘二亚胺二溴化镍 [Cat 2]^[3] 为自制, 其结构如示意式 1。MAO^[4], 自制。



Scheme 1 Structure of two catalysts

1.2 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 的乙醇溶液终止反应.聚合产物用乙醇充分洗涤,于 60℃ 下真空干燥至恒质量,并计算催化活性.

1.3 聚合产物表征

十氢萘作溶剂,采用乌氏粘度计于 135℃ 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量 $M_v^{[5]}$. 聚合物相对分子量分布用美国 Water-Cal/GPC 仪表征,1,2,4-三氯苯作溶剂,较窄相对分子量分布的聚苯乙烯作为标样,120℃ 下测定. Inova500MHz 核磁共振仪记录聚乙烯的 ^{13}C -NMR 谱, o -二氯苯作溶剂,样品浓度为 20%,120℃ 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(第二次升温曲线),升温速率为 10 K/min. 动态力学分析,美国 TA Instrument DMA2980 记录温度谱,测试频率为 3 Hz,测试温度 -130 ~ 80℃,升温速率 3 K/min. 广角 X 射线分析(WAXD),使用日本 Rigaku D/MAX-12003 旋转靶 X 射线衍射仪进行测定.

2 结果与讨论

2.1 聚合条件对乙烯聚合的影响

复式催化剂在 MAO 活化下,主催化剂的摩尔分数 $X_1 = n_{cat1}/(n_{cat1} + n_{cat2})$ 、聚合温度(T_p)、聚合压力对乙烯聚合的影响结果见表 1.

表 1 的结果表明,复式催化体系主催化剂的摩尔分数 X_1 对催化活性影响很大.当聚合温度 $T_p = 30^\circ C$ 时,复式催化剂的催化活性总是比两种单一催化体系的活性高,在 $X_1 = 0.67$ 时复式催化剂表现出最好的催化活性(4.56×10^5 g PE/mol Ni·h). 催化剂(Cat 2)配体上的 2,6-二异丙基苯基取代基位阻效应较大,使链转移反应较难进行,对链增长来说是有利的,它保证了链增长的持续进行并最终得到分子量较高的聚乙烯;而催化剂(Cat 1)配体萘基取代基的位阻效应较小,活性中心的配位环境较宽松,有利于 β -H 转移反应和向单体的链转移反应,因而 Cat 1/MAO 催化体系能得到含有末端双键的低分子量的聚合物^[1];由 Cat 1

和 Cat 2 组成的复式催化剂在任何主催化剂摩尔比下都能得到高分子量的聚乙烯. $T_p = 30^\circ C$ 时,除了 $X_1 = 0.67$ 以外, X_1 的变化对产物的分子量影响不大.如果两种催化体系单独起作用,在任何聚合条件下产物聚乙烯的平均分子量肯定随着 X_1 的增大而降低,催化体系的催化活性也不会有上述协同作用出现.这些结果都说明两种催化剂并不是单独起作用,相互之间存在着协同作用,通过复式催化剂进行原位共聚合反应,所产生的高支化的初生态大分子链及所生成的线团较为疏松,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并延长聚合反应,因而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; X_1 值和聚合条件不同,其协同作用也有不同程度的变化.

Table 1 Ethylene polymerization results with Cat 1/Cat 2/MAO

Run	T_p ($^\circ C$)	X_1	Ethylene pressure(MPa)	Activity (10^5 g PE/mol Ni·h)	M_v (10^4)
1	30	0	0.15	3.73	19.7
2	30	0.33	0.15	3.92	19.8
3	30	0.5	0.15	4.13	17.5
4	30	0.67	0.15	4.56	33.3
5	30	0.8	0.15	4.24	19.4
6	30	1.0	0.15	2.89	0.2
7	0	0.33	0.15	2.52	34.5
8	30	0.33	1.0	13.9	69.2
9	30	0	1.0	9.82	64.2

Polymerization conditions: $[Ni] = 2.0 \times 10^{-4}$ mol/L; $n_{Al}/n_{Ni} = 600$;

Polymerization time = 1 h

从表 1 可知乙烯聚合压力增大,聚合活性明显增大,分子量也迅速增大.从试验 8 可知在高压下聚合时,复式催化剂的催化活性和产物分子量都比单一催化剂 Cat 2 ($X_1 = 0$) 高.再和试验 9 比较,说明此复式催化剂在高压下同样具有很好的原位共聚合和协同效应.

2.2 产物聚乙烯的支化链结构与性能表征

图 1 为复式催化剂(Cat 1 + Cat 2)/MAO 在不同聚合条件下得到的聚乙烯样品的 ^{13}C -NMR 谱图(a, 试验 7; b, 试验 2; c, 试验 8). 单一 Cat 1/MAO 催化体系($X_1 = 1$)的乙烯聚合得到分子量较低含有末端双键的聚乙烯(α -烯烃),支化度较低(8.7/1000C),且以甲基支链为主^[1];单一 Cat 2/MAO 催化体系($X_1 = 0$)催化乙烯聚合得到分子量较高,以甲基侧链为主的支化聚乙烯,支化度 28.4/1000C^[3]. 复式催化剂(Cat 1 + Cat 2)/MAO 制备的

聚乙烯不仅有从甲基到戊基等短支链,还有相当多的长支链(3Bn, 32.16, 4Bn, 29.59, brBn, 38.17); 由于产物聚乙烯的长支链较多,所以 ^{13}C -NMR 谱图上在 31.50 和 38.24 处检测到了 1,4-(α -Bn 和 1,4-brBn 的化学位移^[6]. 根据 Usami 和 Takayama 提出的公式^[7]计算得到的支链总浓度和各种支链的分布. 试验 7, 试验 2 和试验 8 聚乙烯样品的总支化度分别为 94.8、112.7 和 144.5/1000C, 长支链含量分别为 28.1%、30.1% 和 28.9%. 聚合温度升高, 总支化度有所增大, 乙烯压力从 0.15 MPa 增加到 1.0 MPa 时, 产物的支化度反而增大. 这些实验结果进一步证明两种催化剂有很好的原位共聚协同作用, Cat1/MAO 产生的乙烯低聚物在活性中心 Cat 2 上能参与乙烯及乙烯增长链进行原位共聚, 因而产物为含有有相当多的长支链的高分子量聚乙烯.

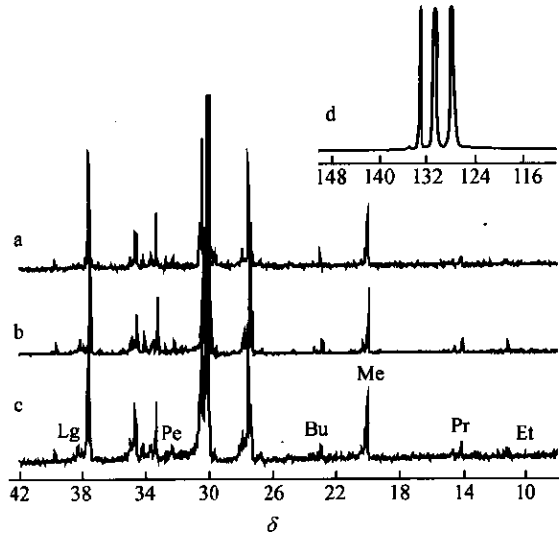


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of PE
a) Run 7; b) Run 2; c) Run 8; d) Expanded spectrum

图 2(a, b) 分别为样品试验 7 和试验 2 的 GPC 曲线, Run 7 样品 ($T_p = 0^\circ\text{C}$) 的重均分子量 $M_w = 43.6$ 万, 分子量分布 $M_w/M_n = 2.2$; Run 2 样品 ($T_p = 30^\circ\text{C}$) 的重均分子量 $M_w = 21.3$ 万, 分子量分布 $M_w/M_n = 2.0$. 从图 2 可知, Cat 1 和 Cat 2 组成的复式催化剂催化乙烯聚合得到分子量分布较窄(2.0 左右)的高分子量聚乙烯. 如果在复式催化体系中还是单独起作用, 总的结果应该得到分子量呈双峰分布或宽分布的聚乙烯, 不可能得到分子量分布如此窄的产物. 这些结果表明此复式催化剂具有原位共聚和协同作用, 即 Cat 1 活

性中心上产生的大分子 α -烯烃基本上都能在 Cat 2 活性中心上与乙烯及乙烯增长链发生原位共聚, 而形成长支链的聚乙烯, 其 ^{13}C -NMR 上检测不到末端双键的存在(见图 1 d).

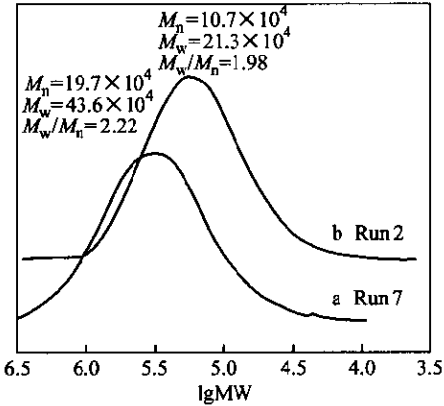


Fig. 2 GPC curves of the resulting PE

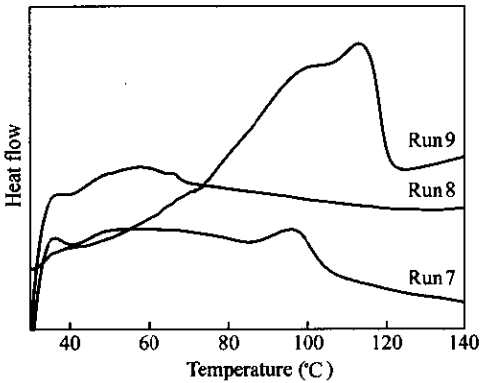


Fig. 3 DSC curves of the resulting PE

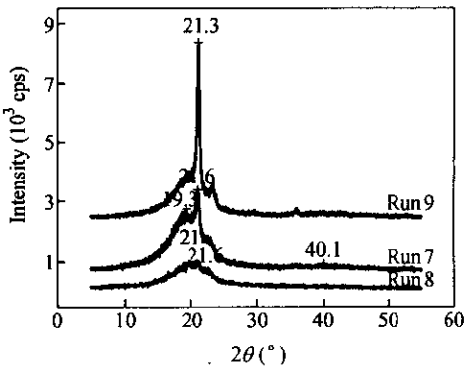


Fig. 4 WAXD curves of the resulting PE

图 3 和图 4 分别为聚乙烯样品的 DSC 曲线和 WAXD 曲线, 可以看到复式催化剂得到的聚乙烯样品(试验 8)是非晶型聚乙烯弹性体, 其 DSC 曲线呈现很宽的熔融峰, 基本上没有确定的熔点, 特别在高压下制备的聚乙烯(试验 8)根本没有确定

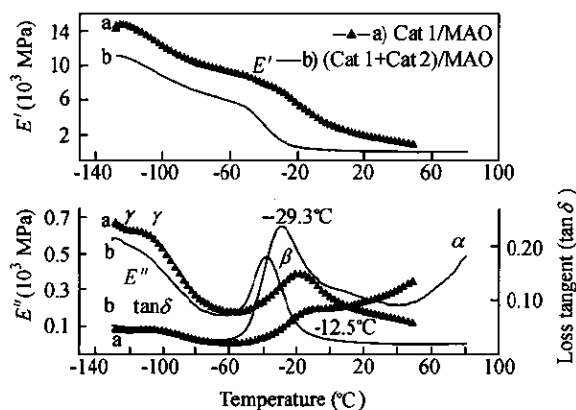


Fig. 5 DMA curves of resulting PE

a) Run 9; b) Run 8

熔点;其 WAXD 曲线上晶面衍射峰变得很模糊,峰的位置也发生了偏移;从外观上看试验 8 为透明的、柔软的弹性体。

由单一催化剂 Cat 2 和复式催化剂得到的聚乙烯样品的动态力学分析谱图见图 5。可以看到

产物聚乙烯存在着 α , β , γ 3 个次级转变。 β 转变涉及半结晶聚合物的无定型区域,是由侧链或支链的运动引起的。支化度高的聚乙烯的 β 转变温度 T_β 比支化度低的聚乙烯的 T_β 低, β 转变强度则增大,并且长支链聚乙烯的 β 转变变化最大,长支链增多, β 转变往低温方向移动, β 转变强度增大^[8]。从图 5 看到,在相同条件下用单一催化剂 (Cat 2) 制备的聚乙烯样品 (试验 9) 的 β 转变温度发生在 -12.5°C , 而复式催化剂制备的含长支链聚乙烯样品 (试验 8) 的 β 转变温度发生在 -29.3°C , 并且其强度也比前者的 β 转变大得多。从图 5 的 DMA 图可以看到,复式催化剂得到到聚乙烯样品 (试验 8) 具有弹性体性质,其储能模量 (E') 在 $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ 范围内急剧下降,单一 Cat 2/MAO (试验 9) 得到的聚乙烯样品储能模量 (E') 在 -30°C 时才开始急剧下降,并且下降的程度也不如前者。

REFERENCES

- 1 Ai Jiaoyan (艾娇艳), Liu Xinxin (刘新星), Zhu Fangming (祝方明), Lin Shang'an (林尚安). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2005, (2): 240 ~ 243
- 2 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
- 3 Ai Jiaoyan (艾娇艳), Zhu Fangming (祝方明), Lin Shang'an (林尚安). Synthetic Resin and Plastics (合成树脂与塑料), 2004, (4): 1 ~ 4
- 4 Pasynkiewicz S. Polyhedron, 1990, 9: 429 ~ 453
- 5 Francis P S, Cooke R C, Elliott J H. J Polym Sci, 1958, 31: 453 ~ 466
- 6 Usami T, Takayama S. Polymer Journal, 1984, 16: 731 ~ 738
- 7 Usami T, Takayama S. Macromolecules, 1984, 17: 1756 ~ 1761
- 8 Lee H, Cho K, Ahn T K, Choe S. J Polym Sci B: Polym Phys, 1997, 35: 1633 ~ 1642

LONG-CHAIN HIGHLY BRANCHED POLYETHYLENE PREPARED WITH BINARY α -DIIMINE NICKEL/MAO CATALYSTS

AI Jiaoyan¹, ZHU Fangming², LIN Shang'an²

(¹ Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643)

(² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Long-chain branched polyethylene was prepared by a binary catalyst system [Cat 1: *bis*(α -naphthalidine)-butanediimine) NiBr_2 and Cat 2: *bis*(2, 6-diisopropylphenyl)-acenaphthenediimine NiBr_2]. The binary catalyst system showed a good synergic effect. Its polymerization activity ($4.6 \times 10^5 \text{ g PE/mol Ni} \cdot \text{h}$) was higher than that of either single catalyst. The resultant highly branched (94.8 ~ 144.5/1000C) PE was confirmed by ^{13}C -NMR to contain a significant amount (27 ~ 42/1000C) of long chain branches ($n \geq 6$). The GPC results showed that the molecular weight distribution of the polyethylene obtained with this binary catalyst system was very narrow. The explanation for this is that ethylene oligomerizes in the Cat 1 active site, and the produced vinyl end group oligomers serving as comonomers *in situ* copolymerize with the growing polyethylene chain in the active site of Cat 2.

Key words α -Diimine nickel catalyst, Combined catalyst system, Long-chain branched polyethylene