

配体骨架烷基取代基对 α -二亚胺镍催化乙烯聚合的影响*

郭春文 范 宏** 王文俊 李伯耿**

(化学工程联合国家重点实验室 浙江大学化工系 杭州 310027)

摘 要 合成了 4 种 α -二亚胺镍催化剂 $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(\text{R}_2)=\text{N}-\text{ArNiBr}_2$ [$\text{Ar} = 2, 6\text{-dimethylphenyl}$, $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{R}_2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$; 其中 Cat 1: $m = 1, n = 1$; Cat 2: $m = 2, n = 1$; Cat 3: $m = 3, n = 1$; Cat 4: $m = 2, n = 2$], 考察了聚合温度、催化剂浓度和催化剂配体骨架碳原子上烷基取代基对乙烯聚合反应活性、聚合物链结构和结晶性能的影响. 实验发现, 当配体骨架上烷基取代基 R_1 和 R_2 不同时, 催化剂具有较高的活性, 且聚合物分子量也较高; 其中, Cat 2 和 Cat 3 在 20°C , 乙烯常压和 5.8 mmol/L 催化剂用量下, 乙烯聚合活性达 $1.86 \times 10^3\text{ kg PE}/(\text{mol Ni}\cdot\text{h})$ 和 $1.92 \times 10^3\text{ kg PE}/(\text{mol Ni}\cdot\text{h})$, 聚合物分子量 (M_w) 达 6.82×10^5 和 1.019×10^5 . 聚乙烯链结构分析表明, 甲基支链在聚乙烯支链中占主导地位, 支化度主要受反应温度的影响; 同时还发现, 配体骨架碳原子上烷基取代基不同的二亚胺镍催化合成聚乙烯的长支链比例相对较高, 特别是在较高反应温度 40°C 下, 己基及以上长支链比例明显增加.

关键词 α -二亚胺镍, 乙烯聚合, 配位骨架取代基, 支链分布

1995 年, Brookhart 等^[1]发现了 α -二亚胺后过渡金属催化剂. 由于这类催化剂不仅具有茂金属催化剂那样的活性, 而且还可通过 β -氢的消除与再插入反应机理, 使活性中心在聚合物增长链上“行走”, 从而能够仅用乙烯为原料就可制得支化甚至高/超支化的聚乙烯; α -二亚胺后过渡金属催化剂因此成为聚烯烃领域的研究热点之一. 许多研究已表明, 除了聚合条件如聚合温度、压力的影响之外, 聚乙烯的链结构与性能还与 α -二亚胺后过渡金属催化剂结构密切相关^[2-13]. 催化剂配体结构的变化改变了金属中心的电子云密度和金属中心周围的空间位阻效应, 从而影响了聚合反应. 这方面的文献大多关注于配体苯环上取代基对催化性能的影响, 而对配体骨架碳原子上取代基的研究较少.

本文合成了 4 种配体骨架碳原子上具有不同烷基取代的 α -二亚胺镍催化剂(示意图 1), 考察了配体骨架上取代基 R_1 和 R_2 及聚合条件对乙烯聚合活性、聚合物分子量、结晶性能和聚乙烯链结构的影响.

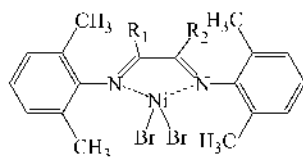


Figure 1 Structures of α -Diimine late transition metal catalysts

Cat 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_3$; Cat 2: $\text{R}_1 = -\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CH}_3$;
Cat 3: $\text{R}_1 = -\text{CH}_3$, $\text{R}_2 = -(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$; Cat 4: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = -\text{CH}_2\text{CH}_3$

1 实验部分

1.1 原料

所有涉及对水、氧敏感的操作都在手套箱或氮气保护下操作. α -二亚胺镍催化剂按照参考文献^[1]进行制备, 对催化剂配体进行¹³C-NMR 核磁表征, 确认无杂质后与 $(\text{DME})\text{NiBr}_2$ (1, 2-二甲氧基乙烷溴化镍) 反应制备催化剂前体. 催化剂的组成和纯度采用元素分析以及 ICP(电感耦合等离子体发射光谱仪 IRIS Intrepid II XSP 型) 分析. Cat 1 的纯度 $> 99\%$, 而 Cat 2、Cat 3、Cat 4 的纯度 $> 91\%$. MAO(甲基铝氧烷) 购于 J&K Chemical Company 并直接使用. 聚合级乙烯购于中国石化

* 庆祝杨士林先生 90 华诞专稿; 2009-03-25 收稿, 2009-04-13 修稿; 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 2005CB623804) 和国家自然科学基金项目(基金号 20476090) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: hfan@zju.edu.cn; bgli@zju.edu.cn

扬子石油化工股份有限公司,依次经过 CuO 柱、0.5 nm 分子筛柱和烧碱石棉柱净化后通入反应系统.甲苯(分析级)购于杭州化学试剂厂,以二苯甲酮作指示剂,钾作除水除氧剂在氮气保护下回流至少 12 h 后使用.

1.2 聚合

将 250 mL 烧瓶抽真空 30 min 并至少焙烧 5 min 后充氮气,此操作重复 3 次后充乙烯净化 2 次,用于聚合反应.通入乙烯后,加入甲苯,并等待乙烯饱和后加入 MAO,最后加入催化剂前体.反应采用补气法维持反应瓶内压力略高于 0.101 MPa.使用 10% 酸化乙醇终止聚合反应,然后将产物过滤并用大量乙醇洗涤后在真空、70℃ 下干燥 1 晚后收集.

1.3 聚合物表征

熔点(T_m)和结晶度分析使用 Perkin Elmer

DSC7 差示扫描量热仪. 10 K/min 下用铟进行校正,氮气流率 20 mL/min. T_m 和结晶焓根据第二次升温扫描曲线计算得到.

微结构的分析使用 Varian Unity 300 MHz 核磁仪. 120℃ 下进行 ^{13}C -NMR 分析,松弛延迟 4 s 后采取信号. 聚乙烯样品溶于氘代 1,2-邻二氯苯溶剂,配制成 10 wt% 溶液,测试前至少加热 15 min.

分子量及其分布测定使用 PL-GPC220. 样品用三氯苯在 150℃ 下配制成 0.3 wt% 的溶液. 聚苯乙烯作标样,取 $K = 6.67 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.67^{[14]}$ 计算聚乙烯的分子量.

2 结果与讨论

分别采用 4 种不同结构的催化剂,进行不同温度(0~40℃)和催化剂浓度下的乙烯聚合反应,聚合活性及聚合产物的分子量、结晶性能见表 1.

Table 1 The activity of Ni(II) diimine/MAO catalyst systems^a and the properties of the produced PE

Entry	Cat	Catalyst (μmol)	T_p ($^{\circ}\text{C}$)	Activity $\times 10^{-3}$ (kg PE/(mol Ni $\cdot$ h))	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity ^b (%)	M_n $\times 10^{-4}$	M_w $\times 10^{-4}$	PDI
1	1	5.8	0	0.70	125	40.0	—	—	—
2	1	5.8	10	0.94	109	31.2	18.0	64.0	3.6
3	1	5.8	20	1.40	94	22.0	10.5	23.6	2.3
4	1	5.8	30	0.85	57	22.0	8.6	18.6	2.2
5	1	5.8	40	0.76	48	21.9	7.7	15.3	2.0
6	1	8.8	20	0.57	56	—	—	—	—
7	1	3.9	20	2.41	85	—	—	—	—
8	2	5.8	0	1.52	118	34.2	—	—	—
9	2	5.8	10	1.67	116	31.3	38.6	124.7	3.2
10	2	5.8	20	1.86	96	29.5	20.2	68.2	3.4
11	2	5.8	30	1.60	61	21.3	12.0	27.8	2.3
12	2	5.8	40	1.10	50	17.4	9.6	20.9	2.2
13	2	8.8	20	0.96	66	—	—	—	—
14	2	3.9	20	3.03	99	—	—	—	—
15	3	5.8	0	1.58	118	44.2	—	—	—
16	3	5.8	10	1.96	116	41.2	44.3	136.6	3.1
17	3	5.8	20	1.92	98	31.2	30.7	101.9	3.3
18	3	5.8	30	1.43	55	23.9	11.6	26.7	2.3
19	3	5.8	40	1.19	52	20.6	10.0	23.2	2.3
20	3	8.8	20	1.01	87	—	—	—	—
21	3	3.9	20	2.97	103	—	—	—	—
22	4	5.8	0	1.05	124	41.6	—	—	—
23	4	5.8	10	1.34	113	32.8	10.7	42.1	3.9
24	4	5.8	20	1.47	108	27.5	8.3	33.7	4.0
25	4	5.8	40	0.96	55	20.1	4.0	9.7	2.4

^a T_p : polymerization temperature; T_m : melting point; Other reaction conditions: Al/Ni = 1000; toluene: 40 mL; pressure: 0.101 MPa; Polymerization time = 30 min; ^b On the basis of polyethylene 100% crystallity $\Delta H_f^{\circ} = 290 \text{ J/g}$

2.1 催化剂活性

图 1 表明了 α -二亚胺镍催化体系乙烯聚合

活性随反应温度以及取代基 R^1 和 R^2 的变化. 4 种催化体系的乙烯聚合活性几乎都在 20℃ 时

达到最高值,这与苯环邻位取代基为异丙基时活性峰值在 35℃的结果^[7]有所不同.

4 种催化剂中, Cat 1 和 Cat 4 配体骨架的两个碳原子上取代基相同,而 Cat 2 和 Cat 3 配体骨架的两个碳原子上取代基不相同.与对称结构的催化剂 Cat 1 和 Cat 4 相比,具有不对称结构的催化剂 Cat 2 和 Cat 3 表现出相对较高的活性.朱世平等^[11]以 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃ 为取代基的 α -二亚胺镍催化剂体系,研究了配体骨架碳原子上取代基($R_1 = R_2$)对乙烯聚合活性和聚合物性能的影响,发现取代基为体积较大、供电性较强的萘嵌戊烷时催化活性较大,而为甲基时活性较小,但聚合物支化度较高.本研究的实验表明, α -二亚胺配体骨架碳原子上烷基取代基体积增大时,催化活性较高.同时发现,当 R_1 和 R_2 不同时,或烷基取代基 R_1 与 R_2 的不对称性较大时,催化剂具有相对更高的催化活性.这表明配体骨架取代基除了有空间效应影响因素外,还通过电子效应影响到活性中心的催化行为.不同催化剂浓度下的聚合实验,也同样反映了这一规律.

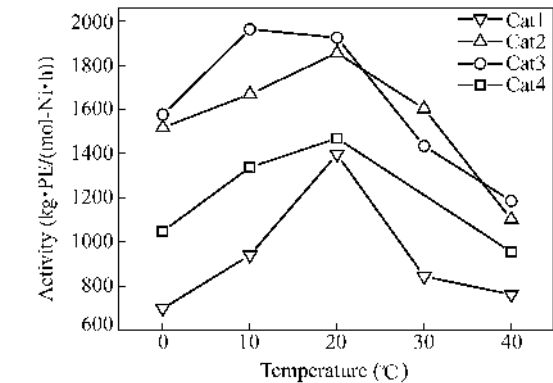


图 1 不同聚合温度下催化剂的活性
Catalyst: 5.8 μ mol; Al/Ni = 1000; Toluene: 40 mL; Pressure: 0.101 MPa; Polymerization time = 30 min

2.2 聚乙烯分子量

图 2 表明,随着聚合温度上升,4 种催化剂合成的聚乙烯分子量都降低,且配体骨架上取代基不对称的催化剂 Cat 2 和 Cat 3 制得的聚乙烯分子量下降幅度更大;在相同反应条件下,催化剂配体骨架上取代基不相同,聚合物分子量相对较高,且 R_1 与 R_2 的不对称性越大,如 Cat 3,聚合物的分子量越高.这表明催化剂配体骨架取代基不同时,不仅能提高催化剂的活性,也会提高所得聚乙

烯的分子量.

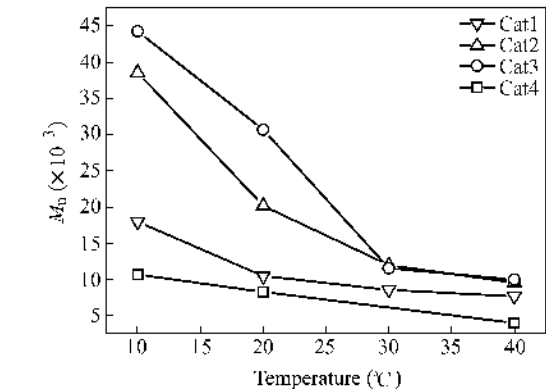


图 2 不同聚合温度下 PE 的分子量
Catalyst: 5.8 μ mol; Al/Ni = 1000; Toluene: 40 mL; Pressure: 0.101 MPa; Polymerization time = 30 min

2.3 聚乙烯微结构

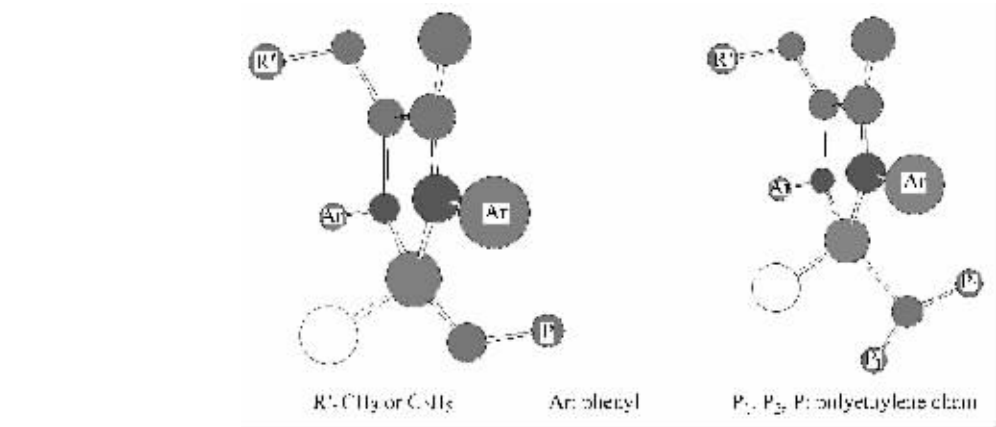
除了分子链长及分布外,聚乙烯微结构还涉及其支化结构和密度.文献^[15]总结了聚乙烯的熔融温度(T_m)与其支化结构的关系;表明聚乙烯的熔融温度(T_m)和结晶度一定程度上能反映出聚乙烯的微结构特征.通过¹³C-NMR 核磁分析(表 2)则可进一步获得聚乙烯精细的支化结构分布.结果表明,随着反应温度上升,4 种催化剂合成的聚乙烯支化度都提高,这与表 1 中聚乙烯的熔融与结晶性质基本相对应.甲基支链在聚乙烯支链中占主要地位,由 Cat 1 体系制备的聚乙烯中支链的分布是按照甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和己基以上支链顺序减小,这与文献报道结果一致;但二亚胺镍催化剂配体骨架两碳原子上烷基取代基不同时,如 Cat 2 和 Cat 3 体系,所合成的聚乙烯中长支链(己基以上)比例相对较高,特别是在较高反应温度(40℃)下,己基以上长支链比例明显增加.

α -二亚胺镍催化乙烯聚合的活性与乙烯的配位插入和链转移相关,受配位金属中心的位阻和电子云密度分布等影响因素,而聚合物支化度则受链行走与插入参数 $k_{walking}/k_{insertion}$ 变化支配.本实验中的催化剂配体骨架碳原子上烷基取代基 R_1 和 R_2 位于苯环平面上方,见示意图 2,当 R_1 和 R_2 不同时,通过取代基空间旋转构象及电子效应对催化剂金属中心产生影响.其结果是在骨架碳原子上产生不对称电子效应,引起苯环与金属中心平面夹角的微小变化以及金属中心五元配位环的微小变形,从而影响了配位原子 N 和活性中心

镍的配位,进而影响其活性;另一方面,通过对经 β -H 消除的增长链空间构象结构性质的影响,改变了其在活性中心镍再配位和插入的特性,从而对支链结构产生影响.

Table 2 The branching degree and branching distribution of PE

Entry	Cat	T_P	Methyl	Ethyl	Propyl	Butyl	Amyl	Hexyl ⁺	Total
3	1	20	27.7	—	—	—	—	—	27.7
5	1	40	64.7	6.9	3.6	3.5	2.3	0.6	81.6
10	2	20	39.2	1.7	—	3.7	—	4.9	49.5
12	2	40	52.0	3.8	—	2.0	—	24.3	82.1
17	3	20	27.8	—	—	—	—	4.6	32.4
19	3	40	56.7	1.6	—	1.2	1.7	17.1	78.3
24	4	20	18.7	—	—	—	—	—	18.7
25	4	40	56.9	3.2	—	—	—	—	60.1



Scheme 2 Structure of active catalyst

3 结论

利用 4 种 α -二亚胺镍催化剂分别进行乙烯聚合,考察了催化剂配体骨架烷基取代基 R_1 和 R_2 的改变对乙烯聚合活性、聚合物链结构和结晶性能的影响.结果表明,当 R_1 和 R_2 不同时,催化

剂的活性相对较高,聚乙烯产物分子量也较高.聚乙烯链结构分析表明,甲基支链在聚乙烯支链中占主导地位.同时,相对于对称性取代的 α -二亚胺镍催化剂,当取代基 R_1 和 R_2 不同时,聚乙烯长支链比例相对较高,特别是在较高反应温度 40℃ 下,己基及以上长支链比例明显增加.

REFERENCES

1 Brookhart M, Johnson K L, Killian M C, Arthur S D, Feldman D, McCord E F, McLain S J, Kreutzer K A, Bennett A M A, Coughlin E B, Ittel S D, Parthasarathy A, Tempel D J. WO patent Application 9623010. 1995-04-03

2 Johnson K L, Killian M C, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414 ~ 6415

3 Killian M C, Tempel D J, Johnson K L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1996, 118: 11664 ~ 11665

4 Deng L, Woo T K, Cavallo L, Margl P M, Ziegler T. J Am Chem Soc, 1997, 119: 6177 ~ 6186

5 Froese R D J, Musaev D G, Morokuma K. J Am Chem Soc, 1998, 120: 1581 ~ 1587

6 Tempel J D, Johnson K L, Leigh Huff R, White S P, Brookhart M. J Am Chem Soc, 2000, 122: 6686 ~ 6700

7 Gates P D, Svejda A S, O'ate E, Killian M C, Johnson K L, White S P, Brookhart M. Macromolecules, 2000, 33: 2320 ~ 2334

8 Shultz H L, Tempel J D, Brookhart M. J Am Chem Soc, 2001, 123: 11539 ~ 11555

9 Svejda A S, Johnson K L, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1999, 121: 10634 ~ 10635

10 George J P B, Simon P D B, Olivier H, Vernon C G, Duncan F W, Andrew J P W, David J W. Inorg Chim Acta, 2003, 345: 279 ~ 291

11 AlObaidi F, Ye Z, Zhu S. Polymer, 2004, 45: 6823 ~ 6829

12 Popeney C, Guan Z. Organometallics, 2005, 24: 1145 ~ 1155

- 13 Schleis T, Spanio P T, Okuda J, Heinemann J, Mulhaupt R. J Organomet Chem, 1998, 569: 159 ~ 167
- 14 Francis P S, Coke R C, Elliott J H. J Polym Sci, 1958, 31: 453 ~ 466
- 15 Marquardt J, Thomann R, Thomann Y, Heinemann J, Ihaupt R M. Macromolecules, 2001, 34: 8669 ~ 8674

ETHYLENE POLYMERIZATIONS CATALYZED BY α -DIIMINE COMPLEXES WITH DIFFERENT SUBSTITUENTS ON LIGAND BACKBONE

GUO Chunwen, FAN Hong, WANG Wenjun, LI Bogeng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biochemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Four α -diimine nickel complexes $\text{Ar}-\text{N}=\text{C}(\text{R}_1)\text{C}(\text{R}_2)=\text{N}-\text{ArNiBr}_2$ with different alkyl substituents on backbone of ligand [Ar = 2, 6-dimethylphenyl, $\text{R}_1 = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, $\text{R}_2 = \text{C}_m\text{H}_{2m+1}$; Cat 1: $m = 1, n = 1$; Cat 2: $m = 2, n = 1$; Cat 3: $m = 3, n = 1$; Cat 4: $m = 2, n = 2$] were synthesized and used to catalyze ethylene polymerization in toluene. The influences arising from changes in alkyl substituents on the backbone carbon of the catalyst ligand on the ethylene polymerization activities, microstructures and semi-crystalline properties of polyethylene were evaluated under varied polymerization temperatures and catalyst concentrations. It was showed that the catalysts with asymmetric alkyl substituents, *i. e.* R_1 and R_2 were different, had higher activity and produced polyethylenes having higher molecular weight as compared with those with symmetric substituents. With Cat 2 and Cat 3, the ethylene polymerization activities reached $1.86 \times 10^3 \text{ kg PE}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$ and $1.92 \times 10^3 \text{ kg PE}/(\text{mol Ni} \cdot \text{h})$, and molecular weights of polymers achieved 68.2×10^4 and 101.9×10^4 , respectively under the condition of 20°C , atmosphere and 5.8 mmol/L of catalyst concentration. Analysis of polyethylene chain structures indicated that the main branching chain structure in polyethylene was methyl groups, and the branching degree was dependent mainly on polymerization temperature. Meanwhile, it was also showed that the polyethylene synthesized with α -diimine nickel complexes containing diversified alkyl substituents on ligand backbone had comparatively high proportion of hexyl and longer alkyl branching chains in polymer molecules, especially for the cases when polymerization was conducted at 40°C .

Keywords α -Diimine nickel complexes, Ethylene polymerization, Ligand backbone substituents, Branching distribution