

阳离子烷基钪配合物催化体系催化乙烯与丙烯共聚合的研究*

李丹凤^{1,2} 李世辉¹ 吴春姬^{1**} 姚昌广^{1,2} 崔冬梅^{1**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(²中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 双烷基钪配合物 $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{CHPh}_2\text{N}(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) 在助催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的作用下能够高活性地催化乙烯和丙烯共聚. 在反应温度 30 °C 和乙烯与丙烯常压 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) 下聚合, 共聚活性能够达到 $7.5 \times 10^5 \text{ g(PE) mol}^{-1} \text{ h}^{-1} (10^5 \text{ Pa})^{-1}$. 单体的竞聚率分别为 $r_{\text{E}} = 29.75$ 和 $r_{\text{P}} = 0.015$. $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DSC 分析表明所得到的乙丙共聚物是弹性体, 且丙烯单体无规分布在共聚物链中.

关键词 稀土配合物, 乙烯, 丙烯, 共聚合

乙烯-丙烯共聚物(乙丙共聚物)是一种重要的、且有着广泛应用的弹性体材料. 金属有机配合物催化剂催化乙烯和丙烯共聚可以得到组成可控的、分子量可调、性质优异的乙丙共聚物, 因此研究金属有机配合物对乙丙聚合反应的研究, 无论是在学术研究上还是在工业应用上, 都具有十分重要的意义. 目前非均相钛催化剂和均相 Ziegler-Natta 型钒催化剂已经得到了广泛的研究并应用于工业生产制备商品化的乙丙共聚物^[1-7]. 钛、锆、钪金属催化剂在催化乙烯丙烯共聚时由于其高活性以及在聚合物分子量分布控制方面的优势, 近期也得到了重视和发展^[8-16]. 同时这类催化剂也能制备新的乙丙共聚物类弹性体材料, 特别的是可以实现乙烯-丙烯-其它烯烃(如 5-亚乙基-2-降冰片烯或者双环戊二烯)的三元共聚. 尽管这些催化剂体系已经取得了一定的成功, 但仍然存在一些缺点, 有待于进一步的改进. 例如, 钛类催化剂由于其具有多个活性中心, 难以制备窄分布的聚合物; 钒类催化剂由于其需要卤素类的助催化剂而导致催化剂在聚合物中残留需进一步纯化; 在制备三元共聚物时, 第三单体加入时常常会导致催化活性的降低, 难以制得三元共聚物^[17-19]. 研究和设计新型的催化剂体系具有高三元共聚活性, 或者开发合成新的第三单体制备新型的三元乙丙共聚物便于硫化提高其力学性能,

是更大的挑战^[20-22].

另一方面, 稀土金属有机配合物催化烯烃和极性单体共聚合时表现出优异的区域及立体选择性已经受到了越来越多的重视^[23-29]. 但是这类催化剂在催化 α -烯烃聚合时效果并不理想. 只有少数稀土配合物对 α -烯烃聚合显示出了适中的催化活性, 乙烯聚合的催化活性通常在 $10^4 \sim 10^6 \text{ g(PE) mol}^{-1} \text{ h}^{-1} (10^5 \text{ Pa})^{-1}$, 乙烯和共轭二烯、环烯烃、和极性单体共聚的例子也只有少数几个^[30-37]. 例如, 单脒基稀土金属烷基配合物催化乙烯均聚的活性达到 $10^6 \text{ g(PE) mol}^{-1} \text{ h}^{-1} (10^5 \text{ Pa})^{-1}$ ^[32]. 单茂烷基钪催化剂可以催化乙烯和异戊二烯、己烯、降冰片烯和苯乙烯共聚^[38-40]. 目前, Gade 报道的手性噁唑钪配合物是唯一能够催化 α -烯烃聚合的非茂稀土催化剂. 这种催化剂能够在低温下高活性地催化 α -烯烃 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-CH=CH}_2$ ($n = 0 \sim 4$) 聚合, 所得到的聚合物具有高规整度^[41-43]. 迄今为止, 稀土催化剂催化乙烯和丙烯共聚尚鲜见相关文献报道.

基于经典的 Cossee-Arlman 配位聚合理论^[44-46], 金属催化剂催化 α -烯烃聚合必须满足两个基本条件: 一是中心金属必须含有一个不饱和的 d 轨道, 二是活性中心与 α -烯烃能量匹配. 虽然测定具体的配位能是困难的, 但是钪金属的电子构型是一个 $[\text{Ar}]3\text{d}^14\text{s}^2$, 显然 Sc^{3+} 离子具有

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿; 2012-12-20 收稿, 2013-01-14 修稿; 国家自然科学基金青年基金(基金号 21104072)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: wuchunji@ciac.jl.cn; dmecui@ciac.jl.cn

d 空轨道,这对于烯烃聚合无疑是有利的. 本课题组曾经报道了一类新型的阳离子型双烷基钪配合物 $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = (2, 6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}-(\text{Me})\text{CHPh}_2\text{N}(2, 6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)/\text{有机硼}[\text{Ph}_3\text{C}]\text{-}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化体系^[47]. 这种催化体系在温和的条件下催化乙烯聚合的活性达到 $10^6\text{ g}(\text{PE})\text{ mol}^{-1}\text{ h}^{-1}(10^5\text{ Pa})^{-1}$. 通过原位核磁跟踪,我们证实了乙烯聚合的活性物种是阳离子钪配合物 $[\text{LScCH}_2\text{SiMe}_3][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. 基于我们前期的研究结果,本文继续研究了这种钪催化体系催化乙烯和丙烯的共聚合. 我们的研究结果为稀土催化剂催化乙烯-丙烯-第三共轭单体三元共聚制备新型的乙丙共聚物打下了良好的基础.

1 实验部分

1.1 乙烯聚合

向干燥的 100 mL 聚合瓶中加入经无水无氧处理的甲苯 5 mL,将聚合瓶放入设定温度的恒温浴中,搅拌下,通入乙烯气体并持续 2 min,然后加入配制好的催化剂(配合物 $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 各 10 μmol 溶在 5 mL 甲苯混合均匀). 聚合反应一定时间后,加入 10 mL 乙醇终止反应. 将反应液倒入 300 mL 0.5% 盐酸的乙醇溶液中,聚乙烯产物沉淀析出. 过滤、并用 50 mL 乙醇洗涤 2 次,再用 50 mL 丙酮洗涤 1 次. 将固体置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重,得到纯净产物聚乙烯.

1.2 乙丙共聚合

向干燥的 100 mL 聚合瓶中加入经无水无氧

处理的甲苯 15 mL,将聚合瓶放入设定温度的恒温浴中,搅拌下,通入乙丙混合气体并持续 5 min,然后加入配制好的催化剂(配合物 $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)_2$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 各 20 μmol 溶在 5 mL 甲苯混合均匀). 聚合反应一定时间后,加入 10 mL 乙醇终止反应. 将反应液倒入 300 mL 0.5% 盐酸的乙醇溶液中,聚乙丙共聚产物沉淀析出. 过滤、并用 50 mL 乙醇洗涤 2 次,再用 50 mL 丙酮洗涤 1 次. 将固体置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥至恒重,得到纯净产物乙丙共聚物.

2 结果与讨论

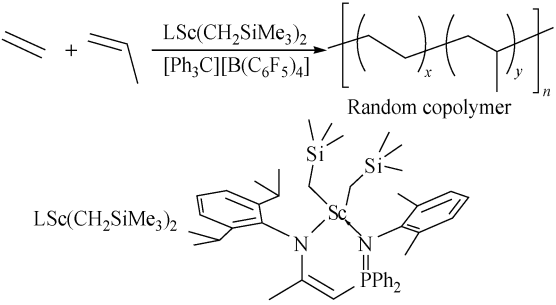
2.1 钪催化乙烯丙烯共聚

$\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的活化下形成阳离子催化体系. 在常温常压下,该催化体系能够有效地催化乙烯均聚合,对丙烯均聚几乎没有活性,但能够催化乙烯和丙烯共聚合(示意图 1),聚合结果列于表 1. 从表 1 可以看出,丙烯/乙烯气体的进料比对聚合的结果有重要的影响. 随着进料中丙烯和乙烯的摩尔比例从 4.7:1 增加到 12.7:1,共聚合活性也随之增加. 但进一步提高丙烯/乙烯的进料比例,聚合活性不再持续增加反而下降. 这是由于过多的丙烯单体阻碍乙烯单体的配位插入,导致共聚的活性降低. 同时,随着丙烯/乙烯的进料比例的增加,丙烯单体的插入率随之增加. 在丙烯/乙烯的进料比例为 22.2:1,能得到丙烯插入率高达 48.6 mol% 的乙丙共聚物. 因为丙烯不能均聚合,因此,这一聚合物的链结构接近乙烯-丙烯交替.

Table 1 Copolymerization of ethylene and propylene with $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ and $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ under various conditions

Run ^a	Feed (P/E) ^b	<i>T</i> _p ($^{\circ}\text{C}$)	Yield (g)	Activity ^c	<i>P</i> ^d (%)	PEP + EPE ^d (%)	<i>M</i> _n $\times 10^{-4}$	PDI	<i>T</i> _g ($^{\circ}\text{C}$)
1 ^e	0/1	25	0.79	9.50	—	—	4.97	1.90	n. d. ^f
2	1/0	30	trace	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
3	4.7/1	30	0.95	5.70	14.3	11.7	2.95	1.74	—
4	8.1/1	30	1.11	6.65	21.6	23.6	2.57	1.70	-58
5	10.6/1	30	1.24	7.44	28.3	28.4	2.83	1.79	-57
6	12.7/1	30	1.25	7.50	30.3	29.1	2.50	1.64	-56
7	14.3/1	30	1.06	6.36	33.7	30.6	2.51	1.75	-55
8	22.2/1	30	0.70	4.20	48.6	33.8	2.27	2.12	-52
9	12.7/1	0	trace	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
10	12.7/1	40	0.86	5.16	31.4	28.6	2.56	1.82	-56
11	12.7/1	50	0.84	5.04	34.3	29.8	1.87	2.13	-53

^a Conditions: $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 20 μmol , $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 20 μmol , toluene 20 mL, 5 min, $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$; ^b Feed (P/E) means propylene and ethylene molar ratio in toluene that was calculated based on gas phase chromatography; ^c Activity in 10^5 g of copolymer $\text{mol}^{-1}\text{ h}^{-1}(10^5\text{ Pa})^{-1}$; ^d Insertion rate of propylene in the copolymer and alternating triads (EPE and PEP) are determined by ^{13}C -NMR spectra; ^e Seeing Ref. [6]; $\text{LSc}-(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ 10 μmol , $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 10 μmol , toluene 10 mL, 5 min, ethylene pressure $1.0 \times 10^5\text{ Pa}$; ^f n. d. means not determine



Scheme 1 The structure of scandium catalyst

聚合温度对共聚反应同样具有重要影响. 在丙烯/乙烯的摩尔比例为 12.7:1, 其它聚合条件保持不变条件下, 考察了聚合温度的影响. 结果表明, 在低温 0℃下, 共聚反应几乎没有什么活性; 在 30℃时活性达到最高; 进一步升高温度至 50℃, 共聚活性有明显降低, 可能是高活性单体乙烯随温度升高逸出导致在体系中的摩尔分率下降. 与之相对应的, 在 30℃下丙烯的插入率最高.

高温 GPC 测试结果显示所得到的乙丙共聚物的分子量在 $1.87 \times 10^4 \sim 2.95 \times 10^4$, 均呈单峰分布, 并且共聚物的分散系数在 1.64 ~ 2.12 之

间. 说明共聚反应是在单活性中心上进行的, 这个结果跟文献报道的茂钪催化剂相似^[2].

2.2 乙丙共聚物的表征

利用高温 ¹³C-NMR 技术可以对共聚物分子链微观结构进行了精确的表征. 采用先前报道的标示方法, S 和 T 分别表示亚甲基和次甲基碳, 用希腊字母 α, β, γ 和 δ 来表示指定的碳与两侧最近的次甲基碳的距离, 并根据文献的报道对核磁共振峰进行相应归属^[48-50]. 其中图 1 为丙烯/乙烯的进料比例为 22.2/1 的共聚物的 ¹³C-NMR 谱图. 从谱图上可以看出尖锐的 $S_{\alpha\gamma}$, $S_{\alpha\beta}$, $S_{\beta\beta}$, $T_{\delta\delta}$, $T_{\beta\delta}$ 的共振峰, 表明丙烯单体无规地分布在共聚物链上^[12]. 尽管钪的烷基配合物不能催化丙烯单体均聚, 但在共聚物中, 通过改变丙烯/乙烯进料比, 可方便地调节丙烯单体的插入率. 随着丙烯/乙烯进料比的增加, 丙烯单体的插入率也提高. 在一个 48.6 mol% 高的丙烯插入率下, 交替三单元序列 EPE($T_{\delta\delta}$ and $T_{\beta\delta}$) 和 PEP($S_{\alpha\gamma}$ and $S_{\beta\beta}$) 百分含量达到 33.8%, 说明共聚物接近乙-丙交替链结构.

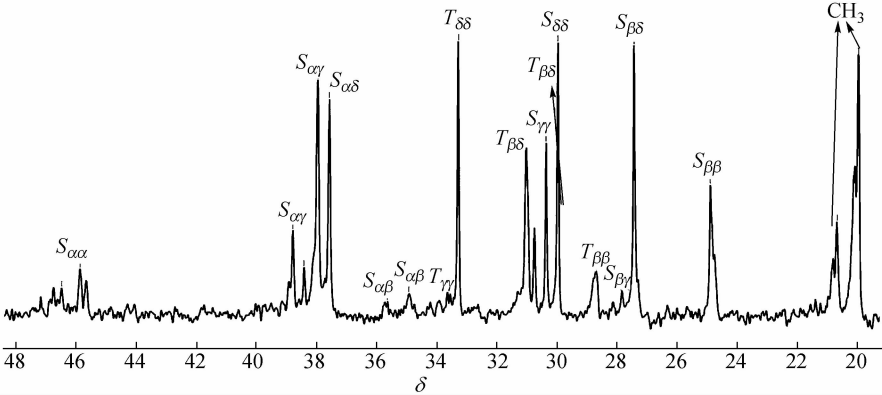


Fig. 1 The 100 MHz ¹³C-NMR spectrum of ethylene-propylene copolymer (Table 1, Run 8)

玻璃化转变温度也是衡量乙丙共聚物性能的一个重要参数. DSC 用来分析和测定乙丙共聚物的玻璃化转变温度. 在共聚物中, 丙烯的插入率低于 14.3% 时, 在 -65℃到 -50℃的温度范围内, 除了一个宽峰外, 没有观察到共聚物的玻璃化温度. 当丙烯的插入率高于 21.6% 时, 可以检测到共聚的玻璃化温度值在 -58℃到 -52℃之间^[53]. 在无规共聚物中, 随着丙烯摩尔分数增加, 它的玻璃化温度也随之增高.

2.3 共聚合反应竞聚率的计算

竞聚率 r 定义为插入到链末端同种单体的链

增长反应速率常数和插入到链末端不同种单体的链增长反应速率常数之比, 是评价催化剂共聚合能力的一个有效参数. $r_E r_P = 0$ 表明所得到的共聚物是交替共聚结构; $r_E r_P = 1$ 表明所得到的共聚物是无规共聚结构^[54]. 采用 Fineman-Ross 方法计算了烷基钪催化体系的乙烯和丙烯竞聚率 r_E 和 r_P ^[55]. 图 2 显示了以 $F(f-1)/f$ 作为纵坐标, F^2/f 作为横坐标得到的 Fineman-Ross 图. 计算的结果为 $r_E = 29.75$ 和 $r_P = 0.015$. r_E 远远大于 1, 而 r_P 远远小于 1, 这表明聚合过程中无论在链末端是什么单体, 乙烯总是更容易插入到聚合分子链中.

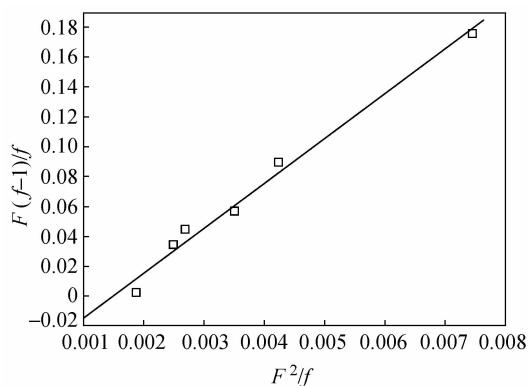


Fig. 2 The Fineman-Ross plot for the copolymerization of ethylene and propylene at 30 °C

($F = [E]/[P]$ in solution, $f = [E]/[P]$ in copolymer)

$r_E r_P = 0.44$, 处于 0 ~ 1 之间, 表明得到的聚合物微结构以无规为主. 当丙烯含量增加到一定程度时, 乙烯-丙烯接近交替排列.

3 结论

由膦亚胺双烷基钨与有机硼盐 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}-(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 组成的阳离子催化体系可以有效地催化乙烯-丙烯的共聚合, 常温常压下, 其活性可以达到 $7.5 \times 10^5 \text{ g}(\text{PE}) \text{ mol}^{-1} \text{ h}^{-1} (10^5 \text{ Pa})^{-1}$. 所得窄分布的共聚物是弹性体, 其玻璃化转变温度可由丙烯/乙烯单体投料比进行调节. 尽管该聚合体系与茂锆催化体系不能媲美, 但是这是首例稀土配合物有效催化乙丙共聚合. 下一步将研究该催化体系在高压下乙烯、丙烯与双烯烃的三元共聚合.

REFERENCES

- Natta G, Pasquon I, Zambelli A. *J Am Chem Soc*, 1962, 84: 1488 ~ 1490
- Cozewith C, Ver Strate G. *Macromolecules*, 1971, 4: 482 ~ 489
- Kakugo M, Naito Y, Miyatake T, Mizunuma K. *Macromolecules*, 1980, 13: 1150 ~ 1152
- Soga K, Shiono T, Doi Y. *Polym Bull*, 1983, 10: 168 ~ 174
- Doi Y, Ohnishi R, Soga K. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983, 4: 169 ~ 174
- Cheng H N. *Macromolecules*, 1984, 17: 1950 ~ 1955
- Kashiwa N, Tsutsui T, Toyota A. *Polym Bull*, 1985, 13: 511 ~ 517
- Jin J, Uozumi T, Sano T, Teranishi T, Soga K, Shiono T. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 337 ~ 339
- Leclerc M K, Waymouth R M. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 922 ~ 925
- Galimberti M, Mascellani N, Piemontesi F, Camurati I. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 214 ~ 218
- Chum P S, Kruper W J, Guest M. *J Adv Mater*, 2000, 12: 1759 ~ 1767
- Fan W, Leclerc M K, Waymouth R M. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9555 ~ 9563
- Heuer B, Kaminsky W. *Macromolecules*, 2005, 38: 3054 ~ 3059
- Lu L, Niu H, Dong J, Zhao X, Hu X. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 3218 ~ 3226
- Arranz - Andrés J, Suárez I, Benavente R, Pérez E. *Macromol Res*, 2011, 19: 351 ~ 363
- Chien J. C. W, He D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 1609 ~ 1613
- Gladling E K, Fisher B S, Collette J W. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 1962, 1: 65 ~ 70
- Zohuri G. H Vakili, M, Jamjah R, Ahmadjo S, Nekomanesh M. *Rubber Chem Technol*, 2005, 78: 682 ~ 692
- Mortazavi M, Arabi H, Ahmadjo S, Nekomanesh M, Zohuri G H. *J Appl Polym Sci*, 2011, 122: 1838 ~ 1846
- Dolatkhan M, Cramail H, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 289 ~ 302
- Dolatkhan M, Cramail H, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 2481 ~ 2491
- Galli P, Vecellio G. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2004, 42: 396 ~ 415.
- Chen E. Y X. *Chem Rev*, 2009, 109: 5157 ~ 5214
- Amgoune A, Thomas C. M, Carpentier J. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 693 ~ 697
- Zhang L, Nishiura M, Yuki M, Luo Y, Hou Z. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2642 ~ 2645
- Jian Z, Tang S, Cui D. *Macromolecules*, 2011, 44: 7675 ~ 7681
- Perrin L, Bonnet F, Chenal T, Visseaux M, Maron L. *Chem Eur J*, 2010, 16: 11376 ~ 11385
- Wang L, Cui D, Hou Z, Li W, Li Y. *Organometallics*, 2011, 30: 757 ~ 767
- Zhao W, Cui D, Liu X, Chen X. *Macromolecules*, 2010, 43: 6678 ~ 6684
- Gromada J, Carpentier J, Mortreux A. *Coord Chem Rev*, 2004, 248: 397 ~ 410
- Nakayama Y, Yasuda H. *J Organomet Chem*, 2004, 689: 4489 ~ 4498

- 32 Bambirra S, Leusen D, Meetsma A, Hessen B, Teuben J H. Chem Commun, 2003, 522 ~ 523
- 33 Kretschmer W. P, Meetsma A, Hessen B, Schmalz T, Qayyum S, Kempe R. Chem Eur J, 2006, 12: 8969 ~ 8978
- 34 Lawrence S. C, Ward B D, Dubberley S R, Kozak C M, Mountford P. Chem Commun, 2003, 2880 ~ 2881
- 35 Gromada J, Carpentier J, Mortreux A. Coord Chem Rev, 2004, 248: 397 ~ 410
- 36 Bambirra S, Bouwkamp M. W, Meetsma A, Hessen B. J Am Chem Soc, 2004, 126: 9182 ~ 9183
- 37 Perrin L, Bonnet F, Chenal T, Visseaux M, Maron L. Chem Eur J, 2010, 16: 11376 ~ 11385
- 38 Li X, Hou Z. Coord Chem Rev, 2008, 252: 1842 ~ 1869
- 39 Ravasio A, Zampa C, Boggioni L, Tritto I, Hitzbleck J, Okuda J. Macromolecules, 2008, 41: 9565 ~ 9569
- 40 Tritto I, Ravasio A, Boggioni L, Bertini F, Hitzbleck J, Okuda J. Macromol Chem Phys, 2010, 211: 897 ~ 904
- 41 Ward B D, Lukešová L, Wade pohl H, Bellemin-Laponnaz S, Gade L H. Eur J Inorg Chem, 2009, 866 ~ 871
- 42 Ward B D, Bellemin-Laponnaz S, Gade L H. Angew Chem Int Ed, 2005, 44: 1668 ~ 1671
- 43 Lukešová L, Ward B D, Bellemin-Laponnaz S, Wade pohl H, Gade L H. Organometallics, 2007, 26: 4652 ~ 4657
- 44 Cossee P. J Catal, 1964, 3: 80 ~ 89
- 45 Arlman E J. J Catal, 1964, 3: 89 ~ 99
- 46 Arlman E J, Cossee P. J Catal, 1964, 3: 99 ~ 104
- 47 Li D, Li S, Cui D, Zhang X, Trifonov A A. Dalton Trans, 2011, 40: 2151 ~ 2153
- 48 Randall J C. Macromolecules, 1978, 11: 33 ~ 36
- 49 Randal J C, Hsieh E T. Macromolecules, 1982, 15: 1402 ~ 1406
- 50 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. Macromolecules, 1977, 10: 536 ~ 544
- 51 Takawaki K, Uozumi T, Ahn C H, Sano T, Soga K. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 1279 ~ 1282
- 52 Kravchenko R, Waymouth R M. Macromolecules, 1998, 31: 1 ~ 6
- 53 Allegra G, Caccianotti L, Fusco R. Macromolecules, 1998, 31: 5487 ~ 5494
- 54 Mayo F R, Lewis F M. J Am Chem Soc, 1944, 66: 1594 ~ 1601
- 55 Fineman M, Ross S D. J Polym Sci, 1950, 5: 259 ~ 262

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE AND PROPYLENE BY CATIONIC SCANDIUM ALKYL CATALYST SYSTEM

Dan-feng Li^{1, 2}, Shi-hui Li¹, Chun-ji Wu¹, Chang-guang Yao^{1, 2}, Dong-mei Cui¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The scandium dialkyl complex $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{L} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NC}(\text{Me})\text{CHPh}_2\text{N}-(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)$) activated with $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ could initiate ethylene and propylene copolymerization with high activity ($7.5 \times 10^5 \text{ g(PE) mol}^{-1} \text{ h}^{-1} (10^5 \text{ Pa})^{-1}$) under the conditions of room temperature (30°C) and atmosphere pressure ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$). The influence of comonomer feed content and polymerization temperature on activity and the composition of the copolymers using $\text{LSc}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ catalytic system were investigated. An increase in the initial propylene feed content leads to the increase in the incorporated propylene content of the resulting copolymer. At 30°C , the highest activity and incorporation of propylene were achieved. Determination of the reactivity ratios shows a much high reactivity for ethylene ($r_E = 29.75$ and $r_P = 0.015$). The resultant copolymers are elastomers having random sequence distribution of the two monomeric units evidenced by ^{13}C -NMR spectroscopy and DSC analyses.

Keywords Rare earth metal complex, Ethylene, Propylene, Copolymerization