

无机/有机复合载体负载乙酰丙酮铁/双亚胺基吡啶 催化剂及其乙烯聚合*

吴 晶¹ 厉 伟² 蒋斌波^{1**} 王靖岱¹ 阳永荣¹

(¹ 化学工程联合国家重点实验室 浙江大学化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

(² 宁波大学材料科学与化学工程学院 宁波 313211)

摘 要 采用溶胶-凝胶法,将苯乙烯-丙烯酸共聚物(PSA)包覆于 955 Davison 硅胶上得到无机/有机复合微球载体,并在 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 均相催化剂中浸渍后得到负载型双亚胺基吡啶铁催化剂.该催化剂在生产高结晶度(72%)聚乙烯的同时,还能生产一定量的 α -烯烃.考察了不同膜材料以及聚合条件(不同助催化剂,压力,温度,Al/Fe 摩尔比)对聚合活性以及聚合产物性能的影响,发现温度对聚合产物的 α -烯烃与聚乙烯的质量比影响最大,助催化剂类型既影响催化剂的活性,也对最终产物的性质有着很大的影响.氯化镁处理的 PSA 作为膜材料时,负载 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 所得聚乙稀分子量较低($M_w = 11.9 \times 10^4$),结晶度较大(72%),熔融指数 MI 较高(2.35 g/10 min),可作为双峰聚乙烯中的低分子量部分加以利用.

关键词 无机/有机复合载体,双亚胺基吡啶铁催化剂,乙烯聚合,乙烯低聚

双峰聚乙烯能够在许多极端条件下平衡材料的加工性能(低分子量部分)和使用性能(高分子量部分),目前已经成为聚烯烃合成树脂高性能化的重要方向之一^[1].支链呈反向分布的双峰聚乙烯(低分子量低支化度、高分子量高支化度)更是高性能聚乙烯所期望的链段结构,这是因为,低分子量低支化度的聚乙烯分子链规整折叠的晶区,保证了材料的力学强度,高分子量高支化的聚乙烯分子链则由于具有较长的分子链和较高的支化度,从而部分参与结晶,难以折叠的部分贯穿晶区形成“系带分子”,保证了材料的长期力学性能(如耐慢速裂纹增长等)^[2].复合催化剂是制备双峰聚乙烯的主要方法之一,其中,由后过渡金属催化剂组成的复合催化剂体系也已广泛地用于双峰聚乙烯的制备中^[3-5].后过渡金属催化剂可通过改变配体结构,获得从 α -烯烃到高分子量聚乙烯的一系列的产品^[6-11].在后过渡金属的一系列催化剂中,双亚胺基吡啶铁催化剂因共聚能力较弱,易产生 β -H 消除反应,所生产的聚乙烯呈线性不易形成支链,结晶度较高^[12-14],适合做双峰聚乙

烯的低分子量部分.本课题组前期研究中开发了一系列的 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 和双亚胺基吡啶组成的催化剂^[15],其中发现 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶与 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 催化乙烯聚合时可同时生产一定量的 α -烯烃和聚乙烯,其中聚乙烯的分子量约 4.1×10^4 ,熔点为 127°C.然而由于生产的聚乙烯分子量较低,致使产物结晶度和熔点较低,利用价值有限.非均相催化剂由于载体的空间位阻效应,可以明显地增加聚乙烯产物的分子量.因此实验可利用负载提高 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶与 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 所得聚乙烯分子量,使其可作为双峰聚乙烯低分子量部分利用起来.同时,铁系催化剂作为后过渡金属乙烯聚合催化剂的一员,负载化的研究近年来也广为研究者重视.Taton^[16]等采用功能化的星型聚苯乙烯负载铁系催化剂,该非均相催化剂具有极高的活性,所得聚乙烯形态良好,堆密度高,且分子量及其分布可控.Kim^[17]等在双亚胺基吡啶铁系和钴系催化剂的吡啶环上引入乙氧基硅官能团,通过共价键与热活化的 SiO_2 结合.该负载催化剂活性

* 2011-04-15 收稿,2011-06-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 21176208)和中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 2009QNA4028)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:jiangbb@zju.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11106

高达 $48.7 \times 10^6 \text{ g} \cdot (\text{mol} \cdot \text{h})^{-1}$, 重均分子量高达 2.02×10^5 . 郭存悦等^[18] 采用介孔分子筛 MCM-41 及 SBA-15 负载双亚胺基吡啶铁系催化剂, 在 70°C 的条件下, 催化活性高于均相催化剂, 具有比均相催化剂更好的热稳定性. 然而, 无机载体增加聚乙烯产物分子量的效果有限. 相转化法制备的苯乙烯-丙烯酸共聚物/ SiO_2 复合微球载体为复合催化剂的负载化提供了一种新途径, 可分别将两种催化剂负载于内层 SiO_2 和外层聚合物载体上用于制备宽/双峰聚乙烯^[19,20], 研究发现, 与无机载体相比, 复合微球载体的外层有机载体可以大幅提高聚乙烯的分子量^[21].

本文采用溶胶-凝胶法方法将苯乙烯-丙烯酸共聚物 (PSA) 沉积在硅胶表面^[21], 负载 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶与 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 组成的铁系催化剂. 考察了复合微球载体中有机载体的表面环境和聚合工艺参数, 如助催化剂、聚合温度、压力对催化剂和聚乙烯产物性质的影响. 期望通过复合微球载体的负载, 提高该催化剂生产的聚乙烯的分子量, 同时获得 α -烯烃.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

所有空气敏感物质的操作均采用标准真空双排线无水无氧操作方法. 2-异丙基苯胺, 纯度 99 wt%, 购自百灵威化学公司 (J&K Chemical); 2,6-二乙酰基吡啶, 纯度 97 wt%, 购自百灵威化学公司 (J&K Chemical); 乙酰丙酮铁 ($\text{Fe}(\text{acac})_3$), 纯度 99 wt%, 购自 Acros 公司; 甲基铝氧烷 (MAO), 购自 Albemarle 公司; 三乙基铝 (TEA), 纯度 > 97%, 购自 Aldrich, 直接使用; 三异丁基铝 (TIBA), 购自 Aldrich, 直接使用; 正庚烷、异戊烷

和四氢呋喃 (THF), 纯度 > 99%, 购自宜兴市第二化学试剂厂, 使用前先经 4Å 分子筛浸泡 3 天, 再经溶剂精制装置 (Innovative Technology: PS-400-5-SD) 脱水脱氧; 甲苯经浓硫酸洗涤后, 经溶剂精制装置 (Innovative Technology: PS-400-5-SD) 脱水脱氧后使用; 无水乙醇、乙酸和甲苯, 分析纯 (> 99 wt%), 购自杭州化学试剂有限公司. 硅胶 (SiO_2), 购自美国 Grace Davison 公司, 使用前经马弗炉活化, 200°C 下物理活化 4 h, 600°C 下物理活化 4 h; 苯乙烯-丙烯酸共聚物 (PSA1), 苯乙烯/丙烯酸摩尔比为 10:90, 重均分子量 $M_w = 2.3 \times 10^4$, 分子量分布 $\text{MWD} = 2.02$, 羧基含量为 $3.0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 由中国科学院长春应用化学研究所提供, 使用前在 90°C 的氮气环境中干燥 24 h 脱水; 苯乙烯-丙烯酸共聚物 (PSA2), 其中苯乙烯/丙烯酸摩尔比为 40:60, 重均分子量 $M_w = 1.9 \times 10^4$, 分子量分布 $\text{MWD} = 2.02$, 羧基含量 $4.7 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$, 由中科院长春应化所提供, 使用前在 90°C 的氮气环境中干燥 24 h 脱水; 乙烯, 聚合级, 由扬子石油化工有限公司提供; 氮气和氢气, 购自杭州今工气体有限公司, 使用前经 4Å 分子筛、铜分子筛脱水脱氧.

1.2 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶配体的合成及表征

2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶配体 L ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3$) 按文献^[23] 方法合成, 合成路线为在冰醋酸的催化作用下, 2 g 2,6-二乙酰基吡啶与 3.5 g 2-异丙基苯胺在无水乙醇中加热回流 48 h 后, 减压蒸馏除去少量液体后在 -18°C 的条件下结晶, 过滤, 干燥. 干燥所得到的黄色固体为所需配体, 固体质量为 3.8 g. 产率为 69%. 合成路线与配体结构如图 1 所示.

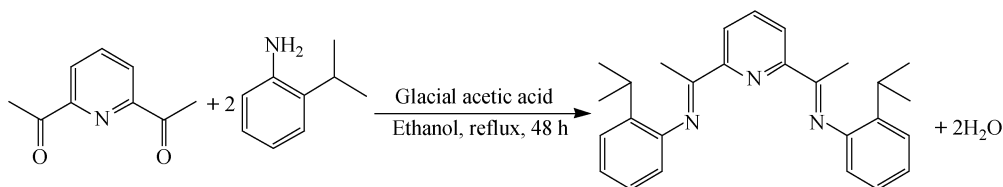


Fig. 1 2,6-Bis[1-(2-isopropylphenylimino)ethyl]pyridine synthesis

产物用 $^1\text{H-NMR}$ 表征 (CDCl_3 , δ): 8.42 (d, 2, H_{pyr}), 7.91 (t, 1, H_{pyr}), 7.34 (d, 2, H_{aryl}), 7.22 (t, 2, H_{aryl}), 6.68 (d, 2, H_{aryl}), 3.04 (sept, 2, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 2.42 (s, 6, $\text{N}=\text{C}-\text{CH}_3$), 1.22

(d, 6, $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$).

1.3 均相 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 的制备

按摩尔比 1:1 取配体 L 与 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 粉末, 加

入精制甲苯后在室温下搅拌,得到澄清透明的红色溶液,即为 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 均相催化剂. 催化剂存放于无水无氧条件下的备用.

1.4 硅胶/PSA 有机/无机复合载体的制备

取经脱水处理的 PSA 5 g,环境温度下加入 100 mL 甲苯(或 THF),搅拌至完全溶解,制得浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 PSA 甲苯(或 THF)溶液,在密封氮气的保护下储存备用. 取硅胶 2 g 置于催化剂配制瓶中,加入 20 mL(按 PSA 与硅胶质量比为 50 wt% 计算)PSA 甲苯(或 THF)溶液,维持在 0°C 下充分搅拌,混合均匀. 取 100 mL 正己烷加入另一玻璃瓶中,温度维持在 80°C . 正己烷通过蒸汽形式转入催化剂配制瓶中. 利用聚合物-溶剂-非溶剂所存在的三相平衡,随着正己烷的加入,相转化反应的进行,PSA 逐渐从四氢呋喃溶液中析出,沉积在硅胶载体表面,正己烷蒸发速率定为 $1 \text{ mL} \times \text{min}^{-1}$ (液体计量). 在正己烷蒸发完全后除去上清液,然后用 100 mL 正己烷洗涤 3 次除去剩余的四氢呋喃,最后在 60°C 真空条件下干燥,得到自由流动的固体,为 SiO_2/PSA 无机/有机复合载体.

1.5 催化剂的制备

$\text{SiO}_2/\text{PSA1-MgCl}_2\text{-THF/Fe}$ (Cat-1) 按 PSA 的羧基含量加入氯化镁,加入量按摩尔比 = 1/1 确定,最后得到 $0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的氯化镁处理过的 PSA1 四氢呋喃溶液,再按 1.4 节所述方法得到硅胶/PSA/氯化镁有机/无机复合载体. 取一定量制备好的复合载体再按每克载体按加入 18 mL 三乙基铝(TEA, 0.6 mmol/mL),反应过夜后,用精制己烷共 100 mL 洗 3 次,除去剩余未反应的 TEA, 60°C 下真空干燥至流动性良好的固体. 硅胶/PSA 有机/无机复合载体与 80 mL 精制己烷充分搅拌 0.5 h,将一定量(按 Fe 占催化剂总质量 1 wt% 计算)的 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 均相催化剂加入,浸渍 0.5 h, 60°C 下真空干燥至流动性良好的固体,得到硅胶/PSA-1/氯化镁/双亚胺基吡啶铁催化剂.

$\text{SiO}_2/\text{PSA1-MgCl}_2\text{-Toluene/Fe}$ (Cat-2) 的制备过程与 Cat-1 相同,区别在于聚合物膜溶液为 MgCl_2 处理的 PSA1/甲苯溶液. $\text{SiO}_2/\text{PSA1-THF/Fe}$ (Cat-3) 的制备过程与 Cat-1 相同,区别在与聚合物膜溶液为 PSA1/THF 溶液. $\text{SiO}_2/\text{PSA2-THF/Fe}$ (Cat-4) 的制备过程与 Cat-1 相同,区别在与聚合物膜溶液为 PSA2/THF 溶液. SiO_2/Fe (Cat-5)

的载体为 955 SiO_2 ,负载 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 均相催化剂的方法同上.

1.6 乙烯聚合实验

乙烯淤浆聚合在 1 L 瑞士 Buchi AG 实验室压力反应釜中进行,该反应器可耐温 250°C ,压力 6 MPa,并且有可视窗口. 带有温度、压力、转速、扭矩四个数据采集通道;通过数据采集软件实现远端操作以及数据的存储功能;采用夹套控温保证聚合过程中温度波动在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围内. 聚合反应开始前,反应系统在 95°C 下真空抽排 6 h 后用氮气置换 3 次. 聚合反应开始时,依次加入 350 mL 庚烷作为溶剂、助催化剂(按计量的 Al/Fe 摩尔比计算),搅拌 10 min 后,加入乙酰丙酮铁/双亚胺基吡啶催化剂(加料方式:催化剂在手套箱中称重,加入至催化剂加料枪,由 30 mL 正庚烷溶液携带进入反应器). 开启搅拌并通入乙烯气,待压力平衡后切换至流量计控制,记录乙烯消耗速率. 所得聚合物经大量无水乙醇洗涤, 50°C 下真空干燥至恒重,淤浆聚合条件如表 1 所示.

1.7 催化剂和产物的测试和表征

Fe 含量在等离子发射光谱(ICP 730-ES, Varian, USA)下测得,催化剂经高温灼烧至灰样,经过后处理得到 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 的无色透明溶液,经等离子发射光谱测得催化剂铁含量分别为 Cat-1 为 0.811 wt%, Cat-2 为 0.947 wt%, Cat-3 为 0.765 wt%, Cat-4 为 0.945 wt%, Cat-5 为 0.92 wt%;催化剂的微观形态在德国 CarlzeisD 公司 Utral 55 型场发射电子扫描电镜(SEM)上表征,催化剂粒子经高真空喷涂金膜;聚乙烯树脂的熔融指数(MI,将样品加热至 190°C ,然后在 2.16 kg 负荷下挤出,计算 10 min 样品重量)按照 ASTM D1238 标准测试;聚乙烯的熔点及结晶度在示差扫描量热仪(PE DSC-7)上测定,聚合物样品先升温至 160°C 去除热历史,然后以 10 K/min 的速率冷却至 50°C ,继而以 10 K/min 的速率升温至 160°C 并记录升温曲线;聚乙烯的分子量及其分布用凝胶渗透色谱仪(PL-GPC-220)表征,1,2,4-三氯苯作为溶剂,以较窄分子量分布的聚苯乙烯作为标样, 160°C 下测定. 低聚液相产物 α -烯烃的碳数分布用气质联用仪(GC-MS)定性分析,采用 HP-6890 色谱仪和 HP-5973 质谱仪,用气相色谱(GC 1690N,杭州科晓化工仪器设备有限公司)定量测定,气相色谱的升温程序如下:起始温度

50℃,保持 5 min,接着以 20 K/min 升温至 350℃, 1-己烯和甲苯的校正曲线计算,以甲苯作为测定
然后保持 10 min. 液相产物中各组分的含量采用 时的内标,计算时烯烃同系物的校正因子为 0.9.

Table 1 Slurry polymerization conditions

Run	Cat	Temperature (°C)	Cocatalyst	Ethylene pressure (MPa)	Polymerization time (h)	Al/Fe (molar ratio)
1	1	40	MAO	0.1	0.50	500
2	1	50	MAO	0.1	0.50	500
3	1	60	MAO	0.1	0.50	500
4	1	70	MAO	0.1	0.50	500
5	1	40	MAO	0.3	1.00	500
6	1	40	MAO	0.7	1.00	500
7	1	40	MAO	1	1.00	150
8	1	40	MAO	1	1.00	500
9	1	40	MAO	1	1.00	750
10	1	40	MAO	1	1.00	1000
11	1	40	TEA	1	1.00	500
12	1	40	TIBA	1	3.25	500
13	0	40	MAO	0.32	0.50	1500
14	0	40	TEA	1	1.00	500
15	0	40	TIBA	1	3.25	500
16	2	40	MAO	1	1.00	500
17	3	40	MAO	1	1.00	500
18	4	40	MAO	1	1.00	500
19	5	40	MAO	1	1.00	500

Cat 0: homogeneous catalyst

2 结果与讨论

2.1 催化剂形态分析

选用 2 种不同的 PSA 作为聚合物膜材料. 这两种膜材料因羧基官能团含量不同而具有不同的溶解性, 其中 PSA1 可溶于甲苯也可溶于 THF, PSA2 仅溶于 THF, 在甲苯中仅发生溶胀. 甲苯和 THF 均为聚烯烃催化剂制备过程中常用的溶剂, 其中 THF 在 Ziegler-Natta 催化剂的制备中应用广泛, 而甲苯则适用于茂金属催化剂的制备. 本研究的最终目的在于开发后过渡金属与茂金属催化剂或 Ziegler-Natta 催化剂组成的复合催化剂, 需将非均相茂金属催化剂或 Ziegler-Natta 催化剂代替硅胶作为内核制备复合载体, 因此, 首先需使用适合于茂金属催化剂或 Ziegler-Natta 催化剂的聚合物膜溶液. 为此, 实验考察了由多种聚合物膜溶液制备的复合微球载体负载单组分 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/Fe(acac)₃ 催化剂的

聚合效果. 复合微球载体制备过程中的影响因素, 前期已经做了详细的研究^[20], 就不加赘述.

催化剂与硅胶的粒径如表 2 所示. 结果表明, 催化剂粒径较单纯硅胶的粒径有着显著的增大 (与纯硅胶相比粒径增大了 4.7 ~ 9.7 μm). 催化剂与硅胶的表面形态如图 2 所示, 从 SEM 的结果表明, 单纯硅胶的表面较为粗糙, 而在覆膜以后, 催化剂仍具有明显的球形结构. 但催化剂表面形态得到改变, 变得较为光滑致密. 这说明 PSA 沉积在硅胶表面, 形成核壳结构的壳层. 这使得双亚胺基吡啶铁催化剂能负载于表面的 PSA 上.

2.2 不同催化剂的聚合活性

不同催化剂的高压聚合结果如表 3 所示. 乙烯聚合结果表明, 负载催化剂与均聚催化剂相同, 可同时生产 α-烯烃和聚乙烯. 催化体系低聚所得溶于庚烷液相产物经过 GC-MS 分析可知为 C4-C30 的 α-烯烃, 其中 α-烯烃选择性可达 95% 以上, 且分布均呈 Schulz-Flory 分布, 如图 3 所示. 负

Table 2 The average particle size of catalysts and support

Catalyst	955 Silical gel	Cat-1	Cat-2	Cat-3	Cat-4	Cat-5
Average size (μm)	39.96	49.69	45.66	48.19	48.24	39.2
Size increased value (μm)	—	9.73	4.7	8.23	8.28	—

载体型催化剂的活性低于均聚催化剂(均相催化剂活性可达 $27 \times 10^3 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Fe} \cdot \text{h})^{-1}$),这是由于载体的位阻效应所致^[21].与硅胶负载型催化剂相比,负载于 PSA 的催化剂活性略低,这可能由于复合载体的表面结构致密,比表面积小,且聚合物膜中含有较多的羧基,使得催化剂活性降低.将 PSA1 用 MgCl_2 改性后发现,催化剂的活性提高, α -烯烃与聚乙烯的质量比提高.这可能是由于 MgCl_2 与 PSA 上的羧基相互络合,降低了载体上的羧基对催化剂的影响^[22-23].

Table 3 Polymerization condition and activity

Cat	Activity	Activity	The weight ratio of oligomer to PE
	(kg PE / (mol Fe · h))	(kg oligomer / (mol Fe · h))	
1	5230	1990	0.34
2	2455	706	0.29
3	804	131	0.16
4	1822	181	0.10
5	4588	815	0.18

Polymerization condition: $P = 1 \text{ MPa}$ $T = 40^\circ\text{C}$, cocatalyst is MAO, $n(\text{Al})/n(\text{Fe}) = 500, 1 \text{ h}$

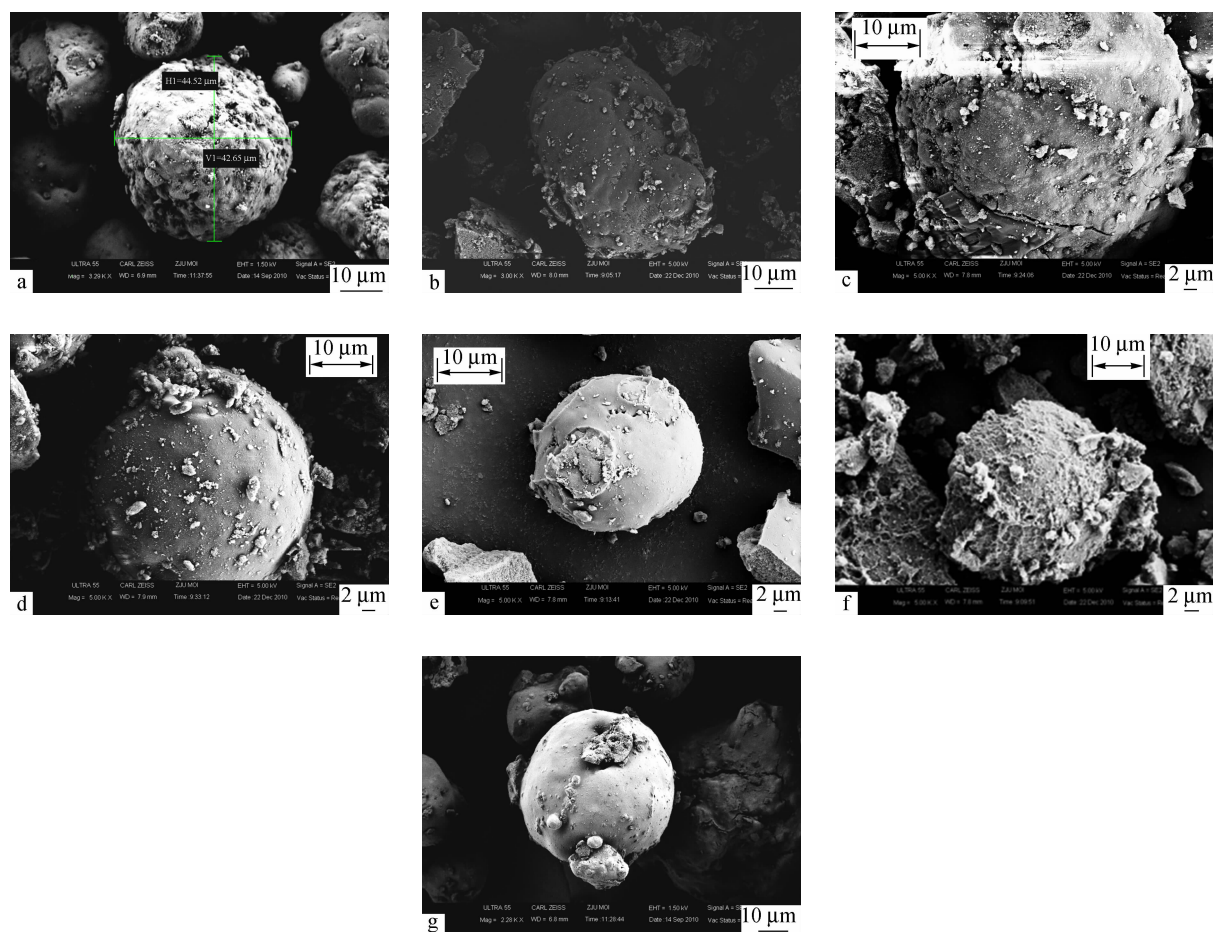


Fig. 2 SEM images of the organic/inorganic support, 955 silica gel and catalysts: (a) 955 Silica gel, (b) Cat-1, (c) Cat-2, (d) Cat-3, (e) Cat-4, (f) Cat-5 and (g) $\text{SiO}_2/\text{PSA1}$ organic/inorganic support

2.3 聚合压力对聚合的影响

实验采用 Cat-1 考察聚合条件对催化剂活性的影响.如图 4 所示,乙烯聚合压力对负载后催化剂的聚合活性影响与文献报道的均相催化剂的压力对活性的影响一致^[24],即聚乙烯与 α -烯烃的聚合活性在实验室条件下均随着乙烯压力的增大而增大.在实验室条件下,压力对 α -烯烃与聚乙烯的质量比影响不大,均保持在 0.32 ~ 0.34 之间,

这符合聚合反应中的 Cossee 反应机理^[26].

2.4 聚合温度对聚合活性的影响

聚合温度对聚合活性的影响如图 5 所示.在表 1 (Run 1, 2, 3, 4) 的反应条件下,反应温度从 70°C 降低到 40°C ,催化剂的聚合活性也由 $382 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Fe} \cdot \text{h})^{-1}$ 上升到 $1460 \text{ kg PE} \cdot (\text{mol Fe} \cdot \text{h})^{-1}$.聚合活性随着反应温度的下降而升高,如图 5 所示. Britovsek 等认为当温度升高,链增长

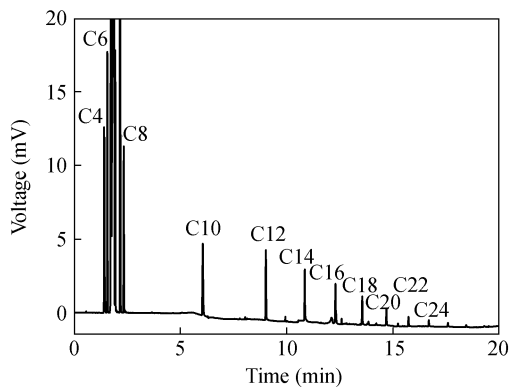


Fig. 3 GC of oligomerization products obtained from $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{L}$ catalyst system

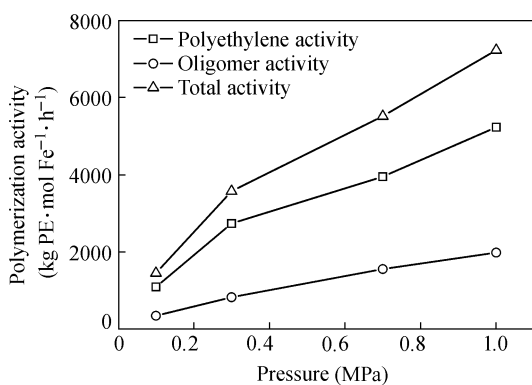


Fig. 4 Polymerization pressure effect on the polymerization activity

速率与链转移速率增大;但是,乙烯在溶剂中的溶解度减小,催化剂的热稳定性较差,在高温环境下容易失去活性,在实验条件下,失活与溶解度减小的影响更为显著^[27].同时随着温度的降低, α -烯烃与聚乙烯的质量比存在一个明显的上升过程(由70℃的0.205上升到40℃的0.324),见图6.这是由于随着温度的降低,虽然催化剂产生的聚乙烯活性中心增加,但远没有 α -烯烃的活性中心增加得多.因此聚合温度的改变,可以对 α -烯烃与聚乙烯之间的产量进行一定程度上的调控(质量比的范围0.205~0.324).

2.5 Al/Fe 摩尔比对聚合活性的影响

Al/Fe 摩尔比对催化剂活性的影响如图7所示.在表1(Run 7, 8, 9, 10)的反应条件中,当Al/Fe 摩尔比由150增大到1000的过程中,催化剂的乙烯聚合活性与 α -烯烃低聚活性都是先增加后减小的过程,且均在Al/Fe 摩尔比为750达到活性的最大值. MAO 增加,双亚胺基吡啶铁催化剂更易被其所烷基化形成活性物种,从而使活性增大^[27,28];但是过多的 MAO 会与活性中心相

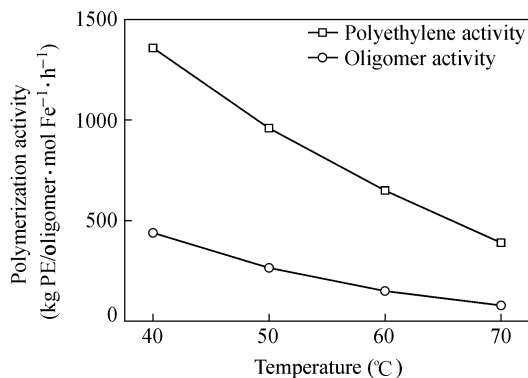


Fig. 5 Polymerization temperature effect on activities

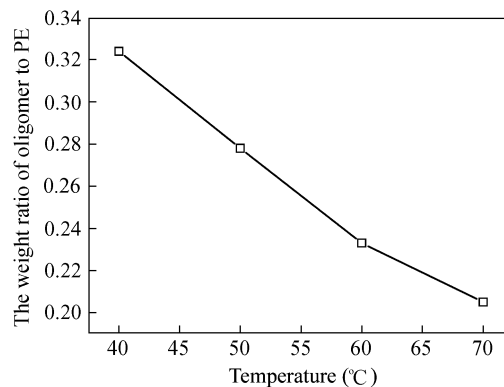


Fig. 6 Polymerization temperatures effect on the weight ratio of oligomer to PE

互作用,致使活性中心失去和乙烯配位能力^[25].聚乙烯活性中心的活性和 α -烯烃活性中心的活性都在Al/Fe 摩尔比为750时达到最大值. α -烯烃与聚乙烯的质量比却随着Al/Fe 摩尔比的减小而增大(0.167增大到0.337),如图8所示,表明,Al/Fe 摩尔比的增大有利于形成更多的聚乙烯活性中心.

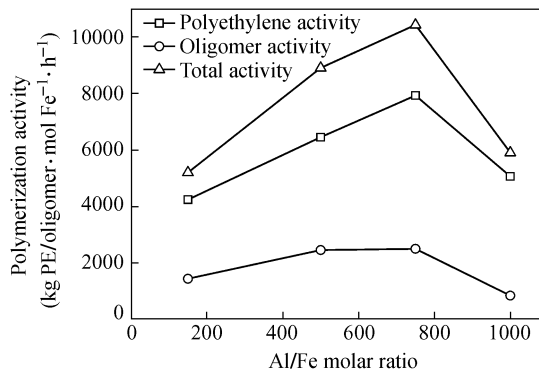


Fig. 7 Al/Fe molar ratio effect on the polymerization activity

2.6 不同助催化剂对聚合活性的影响

考察了3种现在乙烯聚合所常用的助催化剂

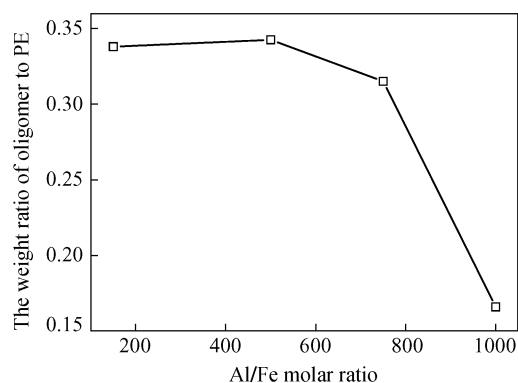


Fig. 8 Al/Fe molar ratio effect on the weight ratio of oligomer to PE

(MAO, TEA 与 TIBA) 对聚合活性的影响, 如图 9 所示. MAO 和烷基铝作为助催化剂均可用于双亚胺基吡啶铁系催化剂的聚合. 研究发现, 改变助催化剂种类能对活性产生影响. 随着助催化剂种类改变, 活性变化趋势为 MAO > TIBA > TEA. 这是因为, 在形成活性中心的过程中, 双亚胺基吡啶铁催化剂要经历 2 个过程: 烷基化与正离子化. 由于烷基铝的正离子化能力弱于 MAO, 因此用烷基铝作为助催化剂时形成活性中心的能力低于以 MAO 作为助催化剂时形成活性中心的能力^[12]. 进一步, 当 TEA 为助催化剂时, 产物中 α -烯烃与聚乙烯的质量比 (0.859 与 0.794) 远高于 MAO 为助催化剂时的结果 (0.34), 这是由于与 MAO 相比, TEA 的空间位阻较低, 易发生链转移反应与 β -H 消除反应^[13]. 这有利于 α -烯烃的生成, 而不利于聚乙烯的生成.

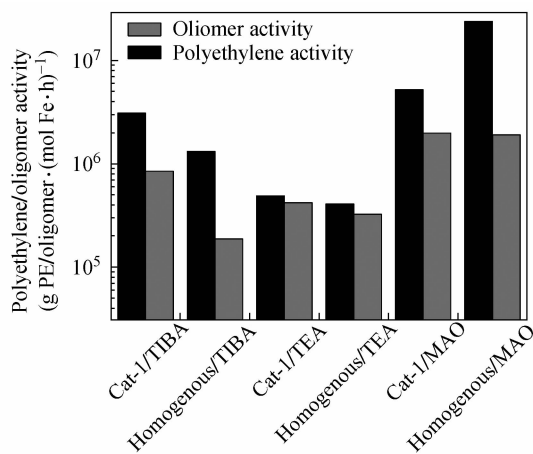


Fig. 9 The polymerization activity depend to different catalysts/cocatalyst systems

2.7 不同助催化剂对聚合动力学的影响

催化剂 Cat-1 与不同助催化剂反应的实验条

件如表 1 所示 (Run 8, Run 11 ~ 15). 淤浆动力学曲线如图 10 所示, Cat-1 与 MAO, TIBA 和 TEA 进行淤浆聚合时表现出不同的动力学曲线特征. 由图 10(a) 可知, 在 MAO 的作用下, 催化剂在淤浆动力学曲线上表现出较高的聚合活性以及较短的催化剂寿命. 这是由于 MAO 活化金属中心的能力较强, 但稳定金属中心的能力较弱^[12]. 当 TEA 和 TIBA 为助催化剂时, 动力学曲线先下降后上升, 这是由于随着反应的进行, TEA 和 TIBA 活化金属中心能力较弱, 稳定金属中心的能力较强, 使得催化剂在较长时间保持相对高的活性^[12]. 从动力学曲线上来看, 均相和负载催化剂具有相同的聚合反应动力学趋势.

3 产物中高分子量聚乙烯的性能分析

产物中高分子量聚乙烯的性质见表 4 所示. 其中负载型催化剂的产物与均聚所得到的产物相比均具有较低的熔融指数. 表明, 非均相催化剂可以增加产物的分子量, 这也和 GPC 表征结果一致.

Table 4 The slurry ethylene polymerization result of different catalysts and cocatalysts

Run	Cat	Co-catalyst	Melting point (°C)	Crystallinity (%)	$M_w \times 10^{-4}$	PDI	MI (g/10min)
19	5	MAO	130.97	68	10.7	36.70	0.361
18	4	MAO	131.63	70	19.4	13.07	0.203
17	3	MAO	130.83	64	23.9	11.52	Nd
14	0	TEA	128.03	49	7.9	69.9	—
11	1	TEA	128.83	55	11.2	89.5	—
15	0	TIBA	129.50	60	14.1	109.8	—
12	1	TIBA	129.77	68	11.9	67.1	—
13	0	MAO	130.03	71	5.9	24.60	10.45
8	1	MAO	130.97	72	11.9	44.50	2.35

“0”: homogeneous catalyst; “—”: not measure; “Nd”: too little to be measured

3.1 聚合产物的分子量与分子量分布

不同助催化剂下 Cat-1 所得聚合产物的分子量分布如图 11 所示, 采用 MAO 为助催化剂时 (Run 8 和 Run 13) 分子量分布呈宽峰分布, 而采用 TIBA (Run 12 与 Run 15) 和 TEA (Run 11 和 Run 14) 为助催化剂时, 分子量分布呈明显的双峰分布, 且低分子量部分主要集中于分子量小于 1000 的范围内 (峰值在 500 附近), 这部分分子量与高碳数的 α -烯烃分子量接近. 这与采用烷基铝

为助催化剂时产物 α -烯烃与聚乙烯的质量比较高的结果一致,这是因为,与 MAO 相比,烷基铝

的位阻较小,加快了活性中心的链转移与 β -H 消除反应^[12].

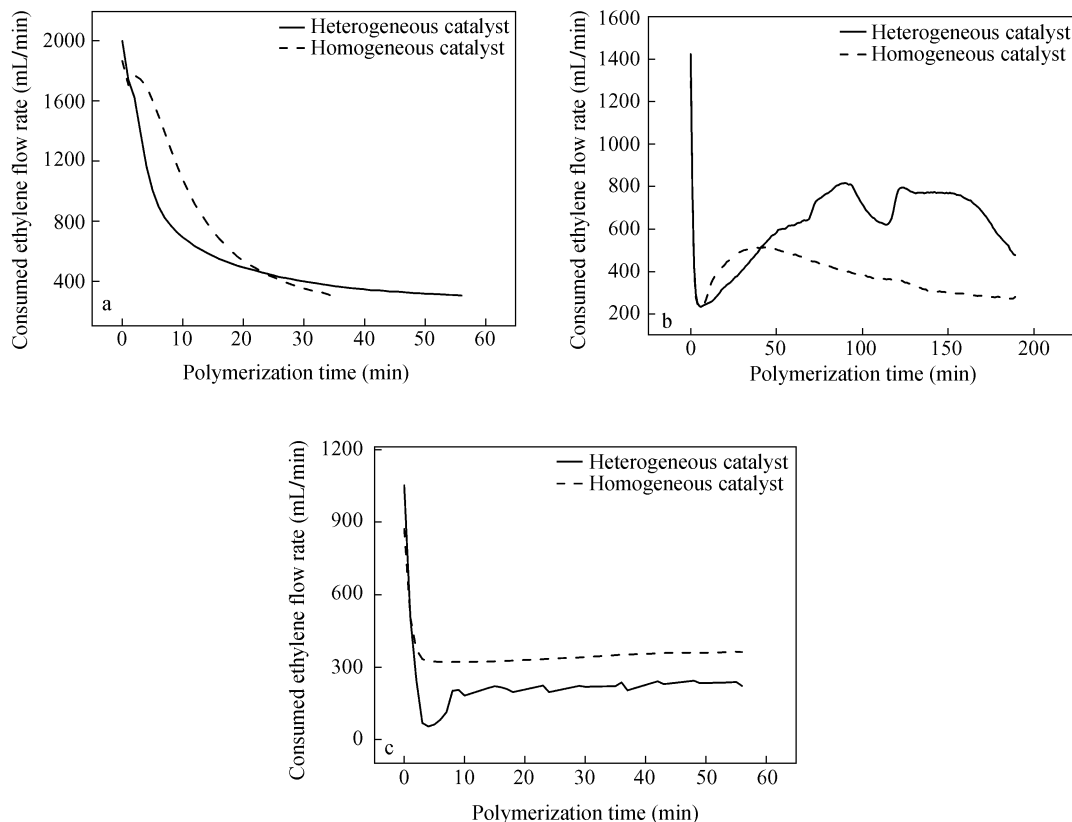


Fig. 10 The kinetic curve of Cat-1 with different cocatalyst: (a) MAO as cocatalyst, (b) TIBA as cocatalyst and (c) TEA as cocatalyst

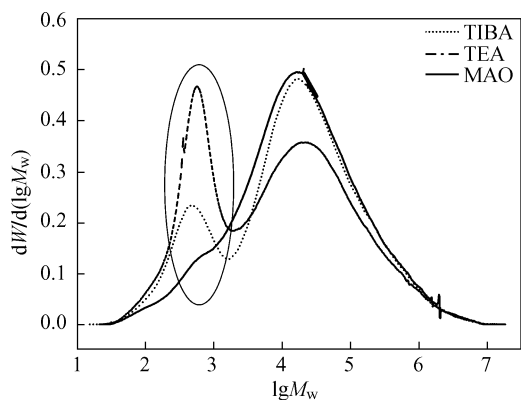


Fig. 11 GPC curves of obtained polyethylene with different cocatalysts

不同负载型催化剂 (Run 8, 13, 17 ~ 19) 制备的聚乙烯分子量分布如图 12 所示. 当复合载体直接用于负载铁系催化剂时,生产的聚乙烯重均分子量 (19.4×10^4 与 23.6×10^4) 远大于硅胶负载的催化剂生产的产物的重均分子量 (10.7×10^4), 这一结果与前期采用复合载体负载茂金属催化剂

的结果相似^[21]. 表明,复合载体的外层聚苯乙烯可以大幅增加负载于其上的催化剂聚合产物的分子量,其增加分子量的效果远远超过负载于无机载体硅胶的效果. 这可能因为与硅胶相比,复合载体表面的有机聚合物膜致密,孔径小,在受限空间下限制了链转移过程,致使产物的分子量增加. 此外,当催化剂负载于 SiO_2 和 Cat-1 时,聚合产物的分子量分布图几乎相同. Cat-1 中的有机载体部分是采用 MgCl_2 改性,这可能是铁系催化剂主要负载于 MgCl_2 上,聚合过程中活性中心受有机载体的影响较小.

3.2 聚合产物的结晶度及熔融温度

不同助催化剂下 Cat-1 (Run 8, 11, 12) 所得聚合产物的熔点与结晶度如表 4 所示. 熔点与结晶度增加的趋势有 $\text{MAO} > \text{TIBA} > \text{TEA}$. 由于双亚胺基吡啶铁催化剂聚合产物支链含量较低,熔点与结晶度的主要因素是聚乙烯的分子量. Wang^[24] 通过溶剂梯度淋洗分级的方法对双亚胺基吡啶铁催化剂的聚合产物中不同分子量的聚乙

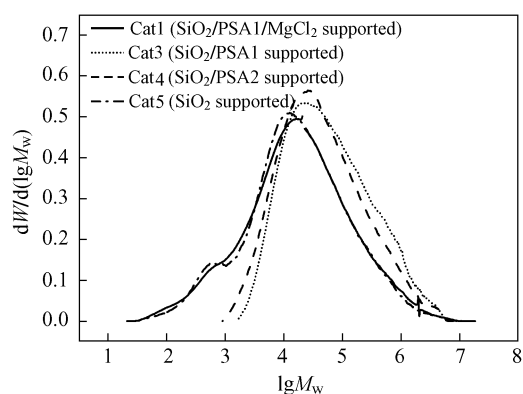


Fig. 12 GPC curves of obtained polymer with different catalysts

烯分级,对这些不同级分的聚乙烯进行 DSC 分析后发现,随着分子量的增加,结晶度先增加后下降.这是由于过高的分子量与过低的分子量都限制了聚乙烯的结晶能力,降低了结晶度. MAO 作为助催化剂时相对于以 TEA 与 TIBA 作为助催化剂时,所得聚乙烯分子量增大,低分子量聚乙烯含量较少,结晶度升高.

聚乙烯的负载方式对分子量和结晶度也产生了影响.由表 4 可知,负载后会增加聚乙烯分子量.催化剂直接负载在 PSA 上,分子量增加得更大,由氯化镁改性后的载体的 11.9×10^4 增加到 19.4×10^4 或 23.6×10^4 .根据 Wang^[24] 的实验结果,聚乙烯分子量控制在适中的范围内,才可得到高结晶度的聚乙烯.从表 4 可知,硅胶/氯化镁/

PSA/铁系催化剂制得的聚乙烯分子量适中,结晶度最大.而催化剂单纯负载在 PSA 上后,分子量过高,致使结晶度并没有负载在氯化镁改性的 PSA 上高.这表明,通过负载方式调控分子量,影响结晶度.

4 结论

采用溶胶-凝胶的方法将苯乙烯-丙烯酸共聚物(PSA)包覆于 955 Davison 硅胶上用于负载 2,6-二[1-(2-异丙基苯基亚胺基)乙基]吡啶/ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 催化剂.结果表明,负载后的双亚胺基吡啶铁催化剂产生聚乙烯,还能同时生产 α -烯烃,其中聚乙烯的分子量与负载于无机载体 SiO_2 相比明显增加,得到了分子量高、结晶度大(72%)的聚乙烯.聚合工艺条件考察结果表明,与 Al/Fe 摩尔比和压力相比,温度是调整产物分布和性质的最有效的参数.以 MAO、TEA 和 TIBA 为助催化剂时,可对产物活性与性质进行调整(聚乙烯的结晶度,分子量以及产物的 α -烯烃与聚乙烯的质量比).

该负载型催化剂可生产 α -烯烃和高结晶度、分子量较低($M_w = 11.9 \times 10^4 \sim 23.9 \times 10^4$)的聚乙烯,可作为双峰分子量聚乙烯中的低分子量部分.后续的研究集中于先在复合微球载体内部负载茂金属催化剂或 Ziegler-Natta 催化剂后,外层载体进一步负载该铁系催化剂,用于原位生成支链反向分布的双峰聚乙烯,相关工作正在进行.

REFERENCES

- Alt F P, Bohm L L, Enderle H F, Berthold J. *Macromol Symp*, 2001, 163: 135 ~ 143
- Peter H, Joerg P. *Macromol Symp*, 2002, 181: 167 ~ 176
- Nileshkumar K, Luigi B, Gerrit W M P, Sanjay R, John C, Chadwick C. *Macromol React Eng*, 2009, 3: 448 ~ 454
- Schilling M, Rajaram B, Christian G, Alt H G. *Polymer*, 2007, 48: 7461 ~ 7475
- Li L D, Wang Q. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42: 5662 ~ 5669
- Britovsek G, Gibson V C, Wass D F. *Angew Makromol Chem*, 1999, 4: 428 ~ 447
- Ittel S D, Johnson L K, Brookhart M. *Chem Rev*, 2000, 4: 1169 ~ 1204
- Jie SY; Sun WH; Xiao TPF *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28: 299 ~ 304
- Andrea M, Segarra A M. *Coordin Chem Rev*, 2006, 250: 1391 ~ 1418
- Gibson V C, Carl R, Gregory A. *Chem Rev*, 2007, 107: 1745 ~ 1776
- Claudio B, Giuliano G, Lapo L, Andrea M. *Coordin Chem Rev*, 2010, 254: 431 ~ 455
- Roland S, Bruce M W, Syriac J P, Alt H G. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, 179: 155 ~ 173
- Romas J, Cruz V, Muñoz-Escalona A, Martínez S J. *Polymer*, 2002, 43: 3635 ~ 3645
- Tatiana B M, Vladimir A Z, Lyudmila G E, Mikhail A M. *J Polym Sci Polym Chem*, 2007, 45: 5057 ~ 5066
- Wang J D, Li W, Jiang B B, Yang Y R. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2378 ~ 2391
- Cécile B, Eric C, Cramail H, Deffieux A, Taton D. *Macromol Rapid Comm*, 2005, 26: 1619 ~ 1625

- 17 Kim I, Han B H, Ha C S. *Macromolecules*, 2003, 18: 6689 ~ 6691
- 18 Guo C, Xu H, Zhang M. *Catal Commun*, 2009, 10(10): 1467 ~ 1471
- 19 Wu W Q, Yang Y R, Wang J D, Jiang B B, Luo G H, Wang S F, Wang Y, Zhang X F, Han G D. European patent, WO, 2008116396 A1. 2008-02-10
- 20 Du L J, Li W, Fan L N, Jiang B B, Wang J D, Yang Y R, Liao Z W. *J Appl Polym Sci*, 2010, 118: 1743 ~ 1751
- 21 Li W, Wang J D, Jiang B B, Yang Y R, Jie Z. *Polym Int*, 2010, 5: 617 ~ 623
- 22 Lai L S, Agric J. *Food Chem*, 2000, 48: 3267 ~ 3274
- 23 Li Wei(厉伟), Wu Jing(吴晶), Jiang Binbo(蒋斌波), Wang Jingdai(王靖岱), Yang Yongrong(阳永荣). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (1): 81 ~ 87
- 24 Wang S B, Liu D B, Mao B Q. *J Appl Polym Sci*, 2009, 111: 1151 ~ 1155
- 25 Huang Xingbing(黄杏冰). *Studies on the New Technologies of Bimodal Polyethylene Production(双峰聚乙烯分子量分布及结构调控的若干途径研究)*. Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2007
- 26 Dinoto V, Marigo A, Viviani M, Marega C, Bresadola S, Zannetti R. *Macromol Chem Phys*, 1992, 1: 123 ~ 131
- 27 Britovsek G J P, Bruce M, Vernon C G, Kimberley B S, Maddox P J, Mastroianni S, McTavish S J, Carl R, Solan G A, Andrew S S, White J P, Williams D J. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8728 ~ 8740
- 28 Jie S Y, Sun W H, Xiao T P F. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(3): 299 ~ 304
- 29 Li H Y, Duan B G, Hu Y L. *Chinese J Polym Sci*, 2009, 27(5): 711 ~ 717

ORGANIC/INORGANIC SUPPORT FOR IMMOBILIZING IRON (III) ACETYLACETONATE AND BIS(IMINO) PYRIDYL LIGAND CATALYST SYSTEM FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

WU Jing, LI Wei, JIANG Binbo, WANG Jingdai, YANG Yongrong

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

Abstract An organic/inorganic support of immobilizing catalysts for ethylene polymerization was devised. The composition of the hybrid catalyst is as following: styrene and acrylic copolymer (PSA) is the organic part for binding iron (III) acetylacetonate and bis(imino)pyridyl ligand catalyst, and SiO₂ (Davison 955 silical gel) is the inorganic part. The inorganic part is coated by the organic part (PSA) by sol-gel method. The catalyst could produce not only high crystallinity (72%) polyethylene, but also α -olefin. We considered the impact of different membrane materials and polymerization conditions (different cocatalyst, pressure, temperature, Al/Fe molar ratio) to the polymerization activity and properties of polymers and found that temperature had the greatest impact to the weight ratio of oligomer to PE. Because of the poor thermal stability of catalyst, the catalytic activity significantly attenuated with increasing temperature. When pressure increased, catalytic activity would increase too. The relationship of pressure and catalytic activity met the cossee catalytic reaction mechanism, which was widely accepted in Ziegler-Natta catalyst ' s ethylene polymerization mechanism. Different membrane materials would affect the final polyethylene product performance, the pure PSA as organic part would increase the molecular weight significantly. Cocatalysts affect not only the catalytic performance, but also the property of the final product. The alkylaluminium as cocatalyst tended to decrease the molecular weight. The iron catalyst system binding on the PSA after the treatment of magnesium chloride could produce the polyethylene of lower molecular weight ($M_w = 11.9 \times 10^4$) and higher crystallinity (72%). And the polyethylene ' s melt index MI (2.35 g/10min) was higher than the iron catalyst binding on other membrane materials. The polyethylene can be used as the low molecular weight part of bimodal polyethylene.

Keywords Inorganic/organic support, Iron catalyst, Ethylene oligomerization, Ethylene polymerization