

·研究简报·

修饰 Al_2O_3 负载的烯基取代茂金属 催化体系催化乙烯聚合的研究*

计 兵 王 立** 封麟先

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

钱延龙 黄吉玲

(华东理工大学有机金属实验室 上海 200237)

关键词 茂金属, 负载型催化剂, 修饰无机物载体, 乙烯聚合

经过十几年的研究和开发, 茂金属催化剂已经有了很大的发展, 部分已经工业化, 同时新的茂金属催化体系仍然在不断地开发出来^[1~4]. 均相烯烃聚合催化剂经负载后能有效地改善所得聚合物的颗粒形态, 并可用于气相聚合, 同时也出现了许多新的聚合特征, 这方面的研究一直是烯烃聚合催化剂研究领域的一个热点^[5~8]. 在负载型催化剂的制备时, 通常用 MAO 先对载体进行处理, 然后再负载茂金属, 这样 MAO 的用量就很大. 茂环上的取代基对聚合有较大的影响, 许多聚合规律仍在探索之中. 尽管硼化合物作为助催化剂的茂金属催化体系已经被应用, 但还未见硼化合物修饰载体负载的烯基取代茂金属催化体系催化乙烯聚合的研究报道.

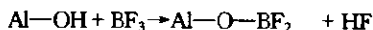
本工作用 BF_3 修饰 Al_2O_3 , 以此为载体负载二种烯基取代的茂金属(按文献[9]合成, 由合作单位提供), 制备了茂金属/ BF_3 / Al_2O_3 -MAO 负载型催化体系, 并用于催化乙烯聚合, 以期获得载体处理条件, 修饰条件对载体修饰的影响规律及茂金属结构对乙烯聚合的影响规律, 发展新的负载型催化剂的制备方法和研究新的负载型催化体系.

1 Al_2O_3 的预处理温度对表面羟基的影响

将预先经 110°C 烘烤 2h 的 Al_2O_3 在氮气保护下, 在设定的不同温度烘烤 6h, 然后在氮气保护下自然冷却至室温, 备用. 精确称取适量经烘烤的 Al_2O_3 , 加入过量的 LiAlH_4 (1mol/L 的 THF 溶液), 根据放出氢气的量来计算表面羟基的含量. 预处理温度对表面羟基含量的影响如图 1 所示, 从图 1 可以发现随着 Al_2O_3 预处理温度提高, 表面羟基含量迅速减少.

2 BF_3 对 Al_2O_3 的表面修饰

BF_3 对 Al_2O_3 的修饰是较复杂的, 但一般认为主要发生了如下反应:



由于 BF_3 与 Al_2O_3 处于不同的相, BF_3 首先需扩散到 Al_2O_3 的周围才能发生反应. 因此, 反应完成需要一定的时间. 如图 2 所示, 反应开始硼的负载量随反应时间增加迅速增大, 在二小时左右负载量趋于平稳.

* 1999-03-05 收稿, 1999-05-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29674023)和教育部留学回国人员科研启动基金资助项目(基金号 1997832); ** 通讯联系人

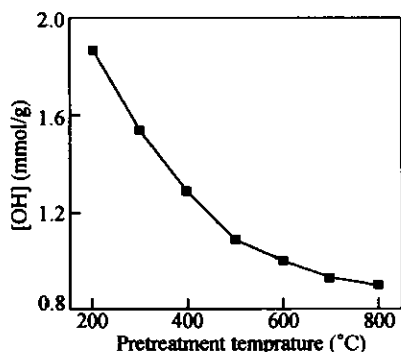


Fig. 1 Effect of pretreatment temperature of Al_2O_3 on $[\text{OH}]$

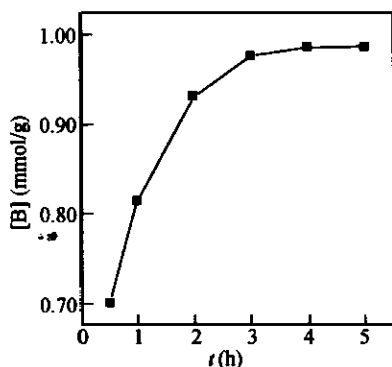


Fig. 2 Effect of reaction time on loaded $[\text{B}]$
 Al_2O_3 treated at 200°C , BF_3 -added content:
 $3\text{mmol/g Al}_2\text{O}_3$

BF_3 加入量对 Al_2O_3 表面的载硼量也有很大影响, 由图 3 可见, Al_2O_3 表面载硼量随 BF_3 加入量增加而明显地增加. 值得注意的是, 当 BF_3 的加入量超过 $2.0\text{mmol/g Al}_2\text{O}_3$ 时, 载硼量基本处于恒定, 此时 B/OH 约等于 $1/2$. 根据比表面测定数据, 每个 OH (300°C 预处理) 约平均占 0.22nm^2 , 所以 BF_3 与 Al_2O_3 表面 OH 形成 $(\text{Al}-\text{O})_2\text{BF}$ 的可能性不大. 一种较为可能的情况是 Al_2O_3 表面仅有部分较为活泼的及空间上允许的 OH 与 BF_3 生成 $-\text{AlOBF}_2$. Al_2O_3 表面 OH 的反应性差异已有文献报道^[10].

Al_2O_3 预处理温度对表面羟基量的影响也很大, 因而 BF_3 对经不同温度预处理的 Al_2O_3 表面的修饰也有很大影响 (如图 4 所示). 比较各种预处理温度下表面羟基和相应的载硼量, 可以发现预处理温度较低时, B/OH 均约为 $1/2$, 我们认为此时 BF_3 和 OH 优先发生反应生成 AlOBF_2 . 随着预处理温度升高, $\text{B}/\text{OH} > 1/2$, 且比例逐渐增大, 这可能与表面 OH 减少, 载体裸露部分增加, 而物理吸附物种增多有关. 因此我们推知 BF_3 对 Al_2O_3 的修饰主要通过化学反应和物理吸附完成的, 即可简单地如下表示, 两种方式的比例很大程度上取决于表面羟基的量.

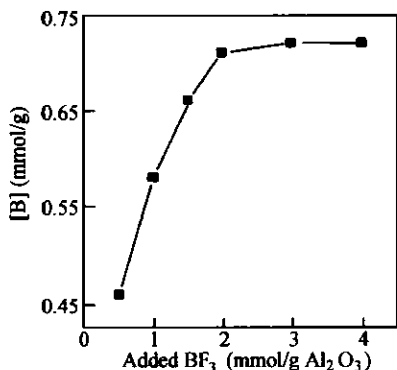


Fig. 3 Effect of added- BF_3 (mmol/g Al_2O_3) on loaded $[\text{B}]$

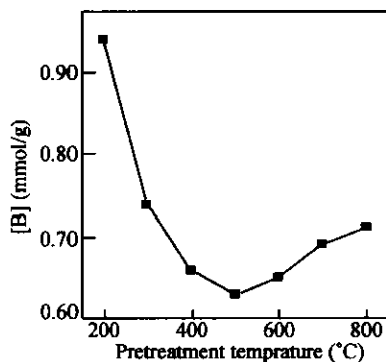
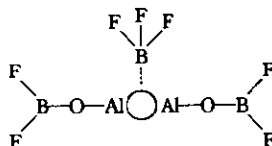


Fig. 4 Effect of pretreatment temperature of Al_2O_3 on loaded $[\text{B}]$
 $t = 2\text{h}$, BF_3 $3\text{mmol/g Al}_2\text{O}_3$



3 茂锆/ $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 负载型催化剂的制备及用于催化乙烯聚合

整个制备实验用 Schlenk 技术,高纯氮,乙烯气均经除水除氧处理后使用.催化剂制备和乙烯聚合过程均在严格的无水无氧条件下进行.所用仪器(反应瓶、针筒、针头、磁子等)均在 110°C 烘箱中干燥过夜,针头、针筒使用前用氮气冲洗三次,反应瓶均抽真空烘烤冲氮气,反复三次.

负载型催化剂的制备过程可如下表示(所得负载型催化剂的锆含量如表 1 示):

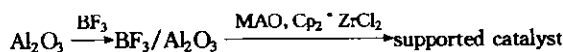


Table 1 Zr content of supported catalyst

No	Zirconocene	Zr content-added $\mu\text{mol}/25\text{mL}$ toluene	Zr content loaded at Zirconocent/ $\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
I	$(\text{Cp}^* \text{---})_2\text{ZrCl}_2$	29.0	24.1
II	$(\text{Cp}^* \text{---})_2\text{ZrCl}_2$	7.10	6.9
III	$(\text{Cp}^* \text{---})_2\text{ZrCl}_2$	31.8	24.5

乙烯聚合过程按如下步骤进行:将装有电磁搅拌,恒温油浴和乙烯导管的三颈瓶,抽真空通乙烯反复三次,然后加入 50mL 甲苯,待乙烯溶解平衡后,在不断搅拌下,加入计量的 MAO,在加入计量的催化剂时,开始记录时间,聚合 30min,用酸化乙酸终止反应,静置过夜,过滤,并用少量乙醇洗三次,将聚合物在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 下真空干燥至恒重,计算催化活性.

所得负载型茂金属催化剂用于乙烯聚合的结果表明聚合反应条件对催化活性有很大影响,随着 T_p 升高, $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 增大,活性增加.同时也发现催化剂结构、表面载锆量均对聚合活性及动力学有很大影响.

载锆量的影响 相同聚合条件下(聚合温度 35°C , $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 1000$, 50mL 甲苯,聚合时间 0.5h), I 号催化剂比 II 号催化剂有较高的活性.我们认为在相同 $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 时,当表面载锆量较低时, $[\text{Al}]$ 也相

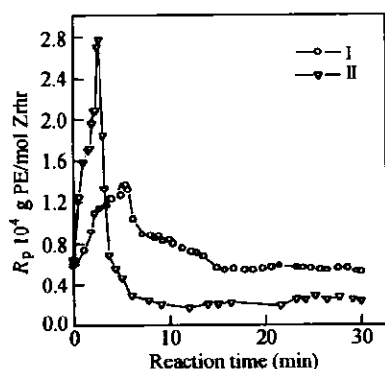


Fig. 5 Effects of $[\text{Zr}]$ on ethylene polymerization $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$:1000; T_p : 35°C

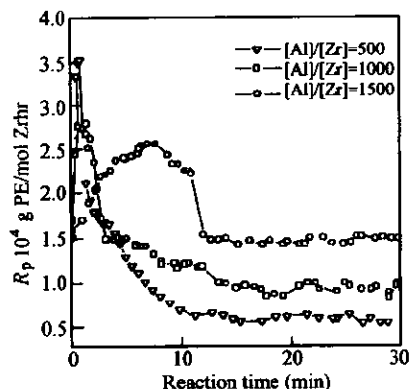


Fig. 6 Effect of $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ on ethylene polymerization catalyst: I T_p : 53°C

应较低,体系中微量杂质的影响较大,因而使反应速率迅速衰减,导致活性降低。(如图 5 所示)。

[Al]/[Zr]的影响 在其它聚合条件相同情况下,随 $[Al]/[Zr]$ 增大,反应活性增加。这是由于聚合反应过程中 MAO 起到稳定活性中心,减缓活性中心衰减和再活化失活中心等多种作用,因而随 MAO 用量增加聚合速率增大(见图 6)。

温度的影响 由图 7 可发现催化剂 53℃ 的催化活性比 35℃ 的催化活性高。我们认为温度升高,链增长速率加快,尽管此时乙烯在溶液中溶解度减少,实际的聚合活性是两种因素共同作用的结果。在 35~55℃ 温度区间中,前者起了主要作用。

催化剂结构的影响 由图 8 可发现,在相同聚合条件下,尽管 I 号与 III 号催化剂载铬量基本相同,但聚合活性有较大差异。两者之间的差异主要是不同的茂环取代基所引起,取代基主要通过电子效应和空间效应来实现对催化剂活性的影响。这两种不饱和取代基均为供电子基团,它们之间电子效应相差很小,可能主要通过空间效应来影响。这方面的问题还在进一步的研究之中。

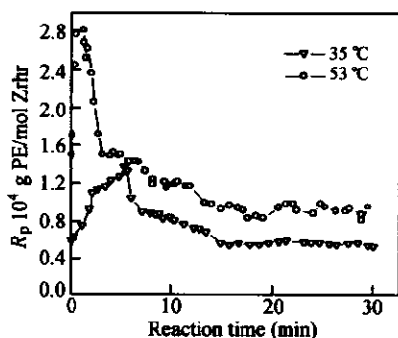


Fig. 7 Effects of T_p on ethylene polymerization

Catalyst: I; $[Al]/[Zr] = 1000$

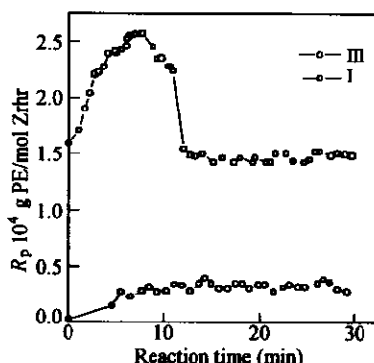


Fig. 8 Effect of catalyst structure on ethylene polymerization

T_p : 53°C; $[Al]/[Zr] = 1500$

此外从表 2 我们可以发现修饰前后聚合活性提高很大,但用 BF_3 处理后形成的络合点由于稳定

Table 2 Polymerization activity of zirconocene/ Al_2O_3 and zirconocene/B-compound/ Al_2O_3

$[Al]/[Zr]$	100	500	1500
Activity(gPE/molZr·h)			
$Cp_2^*ZrCl_2/Al_2O_3$	—	—	Trace
$Cp_2^*ZrCl_2/BF_3/Al_2O_3$	—	5×10^5	7×10^5
$Cp_2^*ZrCl_2/Alkylboron/Al_2O_3$	5×10^6	—	—

Polymerization conditions: $T_p = 53^\circ C$; $t = 30min$; 50mL Toluene

CH_3^- 能力较弱,所以活性仍不是很高,改用稳定化作用较强的烷基硼后,即使在 $[Al]/[Zr] \sim 100$ 时聚合活性可达到 $10^6 \sim 10^7 g/mol Zr \cdot h$,这可能给了我们如下启示:表面硼化合物可部分取代 MAO,起稳定活性中心的作用,有可能在表面上形成了类似于 $[(C_6F_5)_3BX]^- [Cp_2^*ZrX]^+$ 这样的活性中心,该体系的研究结果无疑为发展低 MAO 用量的、具有工业应用意义的新型负载型催化体系指出了一条可能的途径。

REFERENCES

- 1 Wang Youxiang(王幽香), Wang Li(王立), Yuan Youling(袁幼菱), Pan Jie(潘杰), Ge Congxin(葛从辛), Feng Linxian(封麟先). The Preprint of Polymerization and Polymerization Engineering Catalyzed by Metallocene (茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会预印集). Hangzhou(杭州):1998. 36~37
- 2 Yuan Youling(袁幼菱), Wang Li(王立), Wang Youxiang(王幽香), Pan Jie(潘杰), Ge Congxin(葛从辛), Feng Linxian(封麟先). The Preprint of Polymerization and Polymerization Engineering Catalyzed by Metallocene (茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会预印集). Hangzhou(杭州):1998. 40~41
- 3 Fan Zhiqiang(范志强), Tariq Yasin, Wang Qi(王齐), Feng Linxian(封麟先). The Preprint of Polymerization and Polymerization Engineering Catalyzed by Metallocene(茂金属催化聚合及聚合反应工程研讨会预印集). Hangzhou(杭州):1998. 42~43
- 4 Wang Li(王立), Yuan Youling(袁幼菱), Wang Youxiang(王幽香), Pan Jie(潘杰), Ye Chaoyang(叶朝阳), Feng Linxian(封麟先). Chin J Mol Catal, 1999, 13(1):1~3
- 5 Soga K, Kaminaka M. Makromol Chem Rapid Commun, 1992, (13):221~224
- 6 Kaminaky W, Renner F. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, (14):239~243
- 7 Wang L, Feng L X, Xu J T, Yang S L. J Appl Polym Sci, 1994, (54):1403~1408
- 8 Xu Junting(徐君庭), Feng Linxian(封麟先). Petrochemical Technology(石油化工). 1997, 26(7):533~537
- 9 Qian Y L, Huang J L, Huang T S, Chen S S. Transition Met Chem, 1996, 26:393~397
- 10 Liu X S, Jruitt R E. J Am Chem Soc, 1997, 119:9856~9860

STUDY ON CATALYTIC SYSTEM OF SUPPORTED METALLOCENE WITH SUBSTITUTED CYCLOPENTADIENYL USING MODIFIED Al_2O_3 AS SUPPORT FOR OLEFIN POLYMERIZATION

JI Bing, WANG Li, FENG Linxian

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

QIAN Yanlong, HUANG Jiling

(Laboratory of Organometallic Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract A new supported catalytic system of $\text{Cp}^* \text{ZrCl}_2/\text{BF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ for ethylene polymerization was prepared. The preparation conditions such as pretreatment temperature, reaction time and the concentration of added- BF_3 were investigated. It was found that the chemical reaction and physical adsorption occurred between BF_3 and Al_2O_3 . Their frequency was dependent on the OH concentration at Al_2O_3 surfaces. A higher polymerization activity $10^6 \sim 10^7 \text{ g PE/mol Zr} \cdot \text{h}$ was obtained by using the resultant supported catalyst even at lower $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ ratios.

Key words Metallocene, Supported catalyst, Modified Al_2O_3 , Ethylene polymerization