

·研究简报·

Ansa-茂锆催化剂对乙烯/1-辛烯共聚合研究*

姚 晖 肖士镜**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

郭建华 钱长涛

(中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

关键词 共聚合, 金属茂, 甲基铝氧烷, 乙烯, 1-辛烯

乙烯与 α -烯烃共聚合可制得线性低密度聚乙烯等重要塑料产品. 用茂金属催化剂与甲基铝氧烷(MAO)助催化剂合成的乙烯/ α -烯烃共聚物具有共单体分布均匀, 分子量分布窄等特点, 其性能比传统的 Ziegler-Natta 催化剂体系所得共聚物优越. 茂金属化合物的结构, 包括过渡金属(Ti、Zr、Hf), 及茂环上取代基性质以及桥链结构等, 对烯烃聚合和聚合物的结构性能都有很大影响. 目前, 我们在用六种 5 原子桥联茂锆催化剂研究乙烯均聚^[1]的基础上, 继续进行了乙烯/1-辛烯共聚合的研究, 主要考察了催化剂活性、1-辛烯单体浓度的影响以及共聚物性能表征.

1 催化剂和 MAO 的制备, 乙烯/1-辛烯共聚合实验

$C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 、 $C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 和 $CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 催化剂(其结构见图 1)按文献[2]方法合成. MAO 由 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 和 Me_3Al ^[3] 制备. 共聚合反应在 100mL 甲苯中常压下进行. 聚合一定时间后, 用盐酸酸化的乙醇溶液终止反应, 产物在真空下干燥. 共聚物的 ^{13}C -NMR 谱在 JEOL-FX100 型核磁共振仪上测定, 氘代邻二氯苯为溶剂. 按文献[4]方法计算其组成、序列分布、数均链长等. 用 PERKIN ELMER 公司的 DSC4 型热分析仪测定熔点和结晶度.

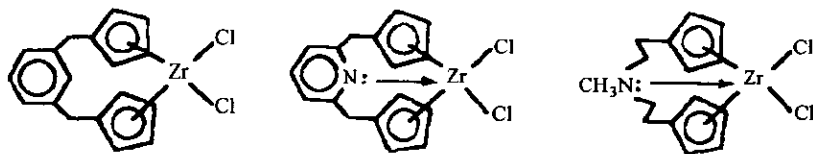


Fig. 1 The structures of zirconocenes

2 1-辛烯浓度对催化剂活性的影响

1-辛烯浓度对催化剂活性的影响见图 2. 实验结果表明, $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 、 $C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 和 $CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 催化剂的乙烯/1-辛烯共聚合活性都明显高于乙烯均聚活性. 在 $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ /MAO 催化剂体系中, 加入少量 (0.025mol/L) 1-辛烯, 就可使共聚活性提高 70%. 1-辛烯增加聚合活性的这种“共单体效

* 1997-11-24 收稿; 1998-03-20 修稿 ** 通讯联系人

应”,在其他催化剂体系进行乙烯/ α -烯烃共聚合反应中也存在^[5,6].此三种催化剂的共聚合活性次序为 $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2 > C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2 > CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$. 这可以从桥的电子效应来解释.含 N 桥化合物中 N 与 Zr 原子能产生配位作用(图 1),这种配位作用对聚合活性产生两种影响.一方面 N 的给电子效应有利于阳离子活性种的形成,而且给电子能力是 $C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2 > CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$, 所以聚合活性也是前者大于后者.另一方面, N 与 Zr 的配位及聚合单体与 Zr 的配位两种作用互相竞争,从而削弱了单体与 Zr 的络合,不利于聚合反应进行.当桥链仅为苯环时,这种配位作用较 N 小而表现上述活性次序.

3 共聚物的组成与性质

三种 ansa-茂锆催化剂体系的共聚物中 1-辛烯的含量很相近(表 1).与相同条件下的 Et(Ind)₂ZrCl₂ 催化剂相比,可以发现,1-辛烯含量后者为前者的两倍.这是由于它们不同的桥链结构所决定.5-ansa 茂锆催化剂桥链含有 5 个碳原子,长桥链使活性中心处于配体 Cp 环的屏蔽之中,催化剂的空间位阻较大,1-辛烯单体与金属活性中心的配位变得困难,因此共聚物中 1-辛烯含量较低,且它们的分子量都低于 Et(Ind)₂ZrCl₂ 催化剂体系.当共聚单体 1-辛烯的浓度为 0.4mol/L 时,ansa-茂锆催化剂体系的共聚物的 DSC 曲线为双峰图 3.

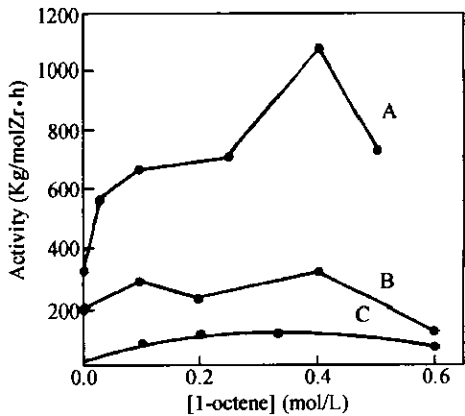


Fig.2 Variation of catalytic activity with [1-octene] concentration in feed
A: $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$; B: $C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$;
C: $CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$

Table 1 Comparison of catalytic activities and properties of copolymer

Catalyst	Activity (Kg/molZr·h)	Composition of Copolymer(mol %)		T_m ($^{\circ}C$)	Crystallinity (%)	$[\eta]$ (mL/g)
		Ethylene	1-octene			
$C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$	1040	94.2	5.8	109.5	47.7	0.70
$C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$	320	94.7	5.4	112.5	50.8	0.59
$CH_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$	10.5	95.0	5.0	110.6	51.8	0.46
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	7500	88.5	11.5	77.1	...	0.93

Copolymer. conditions: [1-octene] = 4.0mol/L, [Zr] = 40 μ mol/L, Al/Z = 1250, Temp = 40 $^{\circ}C$, Time = 1h

图 4 为不同 1-辛烯浓度下的共聚物的 DSC 曲线,图中的熔融峰随着 1-辛烯浓度的增加向低温方向移动, T_m 降低.当 1-辛烯浓度增加到 0.4mol/L 时,其曲线出现双峰,这可能是由于共聚物中链段分布不均匀引起的.

4 共聚物的组成,链段分布及数均链长

表 2 是催化剂 $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 在不同 1-辛烯浓度下得到的乙烯/1-辛烯共聚物

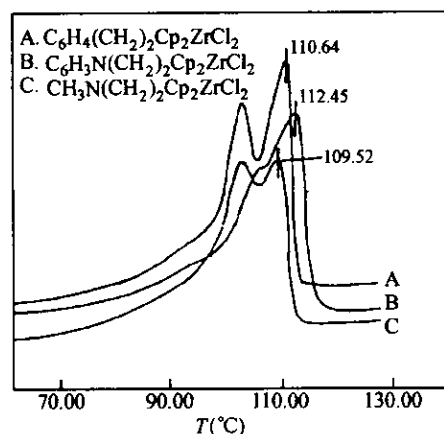


Fig. 3 DSC curves of copolymer
(1-Octene concentration in feed at 0.4mol/L)

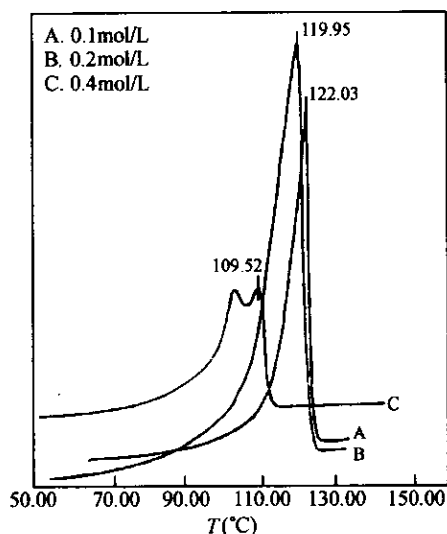


Fig. 4 DSC curves of copolymer with different 1-octene concentration in feed
(Catalyst system = $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$)

Table 2 Influence of 1-octene concentration on structure of copolymer

1-Octene in feed (mol/L)	Copolymer Ethylene	Composition (mol%) 1-Octene	Sequence distribution									N. A. S. L.	
			OO	EO	EE	OOO	OOE	OEO	OEE	EOE	EEE	n_E	n_O
0.1	98.6	1.4	0	2.9	97.1	0	0	0	2.8	1.4	95.8	68.0	1
0.2	97.5	2.5	0	5.1	94.8	0	0	0	5.0	2.5	92.0	38.2	1
0.3	95.9	4.1	0	8.1	91.9	0	0	0	8.1	4.1	87.7	23.7	1
0.4	94.2	5.8	0	11.4	88.7	0	0	0	11.4	5.8	82.8	16.6	1

Copolymer. Conditions: $[Zr] = 40\mu\text{mol/L}$, $Al/Zr = 1250$, Temp. = 40°C , time = 30min;

* N. A. S. L. Means Number average sequence length

的组成, 序列分布和数均链长. 结果表明共聚物中 1-辛烯含量随 1-辛烯单体浓度增加而增加. 共聚物的链段分布中无 OO 二单元链段存在, OOO, OOE 三单元链段都为零, 1-辛烯的数均链长为 1, 说明 1-辛烯在共聚物链上是单个地均匀分布的, 形成无规共聚物.

REFERENCES

- Peng K, Xiao S, Guo J, et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1993, 14: 633~636
- Qian C, Guo J, Ye C, et al. J Chem Soc Dalton Trans, 1993, 22: 3441~3445
- Peng K, Xiao S. J Mol Catal, 1994, 90: 201~211
- Chen H N. Polymer Communications, 1984, 25: 99~104
- Uozomic T, Soga K. Makromol Chem, 1992, 193: 823~831
- Quijada R, Dupont J, Miranda M S L, et al. Macromol Chem Phys, 1995, 196: 3991~4000

COPOLYMERIZATION OF ETHYLENE/1-OCTENE WITH ANSA-ZIRCONOCENE CATALYSTS

YAO Hui, XIAO Shijing

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

GUO Jianhua, QIAN Changtao

(*Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032*)

Abstract Copolymerization of ethylene/1-octene with three ansa-zirconocene/MAO catalyst systems were investigated. The polymerization activity is dependent upon the influence of electronic effects. It decreases in the following order: $C_6H_4(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2 > C_5H_3N(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2 > CH_3N(CH_2)_2ZrCl_2$. The composition and sequence distribution of copolymer were calculated from ^{13}C -NMR spectra. It was found that the activities of three ansacatalysts were lower than $Et(Ind)_2ZrCl_2$ under the same 1-octene concentration. And their copolymer had lower 1-octene incorporation than that of $Et(Ind)_2ZrCl_2$. Other properties such as molecular weight, melting point of copolymer were compared.

Key words Copolymerization, Zirconocene, Methylaluminoxane, Ethylene, 1-octene