

·研究简报·

MgCl₂ 负载 (dbm)₂Ti(OPh)₂ 催化乙烯聚合*

阎卫东** 洪瀚 周 翥 宓霞 谢光华 胡友良***

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 β -二酮钛配合物, MgCl₂ 负载, 乙烯聚合

烯烃聚合的新型非茂催化剂由于合成相对简便并具有一些新特点, 近年来开始受到人们的关注^[1,2]. IV_B族金属的 β -二酮络合物与烷基铝或烷氧基铝形成的催化体系对烯烃聚合也显现出一定的聚合活性. 在一定压力下, β -二酮络/MAO均相催化乙烯聚合时具有较高聚合活性^[3]. β -二酮钛催化剂对于丙烯无规聚合和苯乙烯间规聚合均有较好结果^[4-6]. 本文将报道用 MgCl₂ 负载的二苯氧基二(二苯甲酰甲烷)钛络合物((dbm)₂Ti(OPh)₂), 以甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂, 常压催化乙烯聚合的结果.

1 原料

MgCl₂ 为抚顺 301 厂产品. MAO(1.4mol/L 甲苯溶液)为 Aybemarle 公司产品. 乙烯为北京燕山化公司产品, 聚合级, 购置后直接使用. 甲苯为北京化工厂产品, 加入钠回流至二苯甲酮呈蓝色, 蒸出使用.

2 实验方法

采用 Schlenk 技术进行有关操作. 参考文献[7]方法合成 (dbm)₂Ti(OPh)₂. 以甲苯为溶剂把 (dbm)₂Ti(OPh)₂ 加入到 MgCl₂ 粉末中, 室温搅拌 24h 后, 甲苯洗涤催化剂至甲苯层基本无色, 抽

干甲苯得到黄色 MgCl₂ 负载的二(二苯甲酰甲烷)二苯氧基钛酸酯催化剂 (MgCl₂/(dbm)₂Ti(OPh)₂). 分光光度法测得该负载催化剂中 Ti 含量为 0.32%.

250mL 三口瓶抽排三次后, 充入乙烯保持常压, 顺序定量加入甲苯、MAO 和催化剂, 使溶液总体积为 6mL. 聚合反应完毕后用 10% 酸化乙醇终止反应, 并交替水洗、醇洗沉淀各三次, 70℃ 真空干燥.

以十氢萘为溶剂 135 ± 0.1℃ 测样品特性粘度, 计算相对分子质量^[8]. 用 DSC-7(Perkin-Elmer 公司)以 10K/min 扫描, 记录第二次扫描时测定的聚乙烯熔点(*T_m*)和熔融焓(ΔH), 计算结晶度. 用 D/max-rA(日本理学)测产物的 XRD 光谱.

3 与茂金属催化剂的比较

在 *T* = 60℃, *A*1/*T*i = 1000, *t* = 30min 时, 均相和 MgCl₂ 负载的 (dbm)₂Ti(OPh)₂ 催化乙烯聚合的催化活性分别为 1.3 × 10³g/molTi 和 1.5 × 10⁵g/molTi. MgCl₂ 负载后聚合活性提高了 100 倍.

SiO₂/MAO/Cp₂ZrCl₂、SiO₂/MAO/Me₂Si(Ind)₂-ZrCl₂ 及 MgCl₂/(dbm)₂Ti(OPh)₂ 聚合结果见表 1. 表 1 看出, MgCl₂/(dbm)₂Ti(OPh)₂ 的聚合活性比负载

Table 1 Comparison of the polymerization of ethylene between supported metallocenes and supported β -diketonato titanium complex

Catalyst	A1/M (mol/mol)	A (10 ⁵ g/molTi)	<i>M_w</i> (10 ⁴ g/mol)	χ (%)
SiO ₂ /MAO/Cp ₂ ZrCl ₂	600	4.0	23	79.9
SiO ₂ /MAO/Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	550	3.3	45	78.7
MgCl ₂ /(dbm) ₂ Ti(OPh) ₂	600	1.6	32	38.9

Polymerization condition: *T* = 40℃, *t* = 30min, *V* = 60mL; *A*: Activity in g PE per mole of Ti; A1/M: Molar ratio of MAO to mole of metal in catalysts; χ : Crystallinity of polyethylene; $\chi\%$ = 100 $\Delta H/\Delta H_f^0$, ΔH_f^0 = 276.1J/g^[8]

* 1999-03-04 收稿, 1999-06-11 修稿; 国家自然科学基金重点资助项目(基金号 29734141);

** 现在大庆石油学院石油化工系, 邮编 151400; *** 通讯联系人

的茂金属催化剂低,但处于同一数量级,所得 PE 的分子量也相近,然而结晶度存在较大差异.用 β -二酮钛催化剂所得聚乙烯的结晶度只有茂金属所得聚乙烯的一半.从它们的 XRD 谱也证实了这一点,用 $\text{MgCl}_2/(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ 催化得到的聚乙烯 XRD 谱的弥散程度明显大于茂金属催化得到的聚乙烯,而 XRD 衍射峰的 2θ 值基本相同(图 1).

4 反应条件的影响

聚合结果列于表 2. 由表 2 Run No. 1~4 看出,随着助催化剂与主催化剂的摩尔比(Al/Ti)的增加,聚合活性急剧上升. $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) \geq 100$ 后,聚合活性缓慢下降,从最高点 $1.7 \times 10^5 \text{g/molTi}$ 降到 $1.4 \times 10^5 \text{g/molTi}$ ($\text{Al}/\text{Ti} = 1000$). 由此可见, MgCl_2 负载 β -二酮钛催化剂在催化乙烯聚合时可大大节省助催化剂 MAO 的消耗,这对降低成本非常有利. 由该催化剂所得聚乙烯的结晶度受聚合条件影响较为明显,尤其是铝钛比

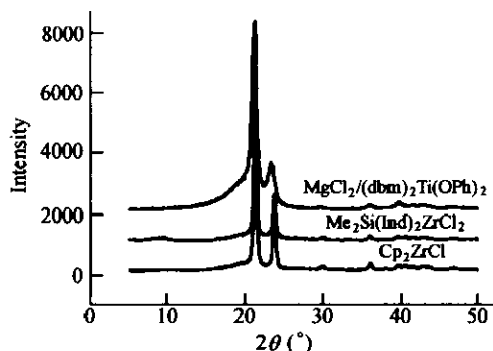


Fig. 1 XRD spectra of PE by using supported metallocenes and $\text{MgCl}_2/(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$

The polymerization condition is the same as Table 1

(Al/Ti)的影响. 在 40°C , $\text{Al}/\text{Ti} = 1000$ 时,得到的聚乙烯为弹性体,熔点和熔融焓均无法测出.随着铝钛比减小,聚乙烯的熔点逐渐上升,熔融焓增加,结晶度迅速提高.同时,聚乙烯分子量不断增加,从 $3 \times 10^4 \text{g/mol}$ 提高到 $7.3 \times 10^5 \text{g/mol}$.

Table 2 The melting temperature, crystallinity and number-average molecular weight of polyethylene by using $\text{MgCl}_2/(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ activated with MAO

Run No.	$n(\text{Ti})$ (10^{-5}mol)	Al/Ti (mol/mol)	T ($^\circ\text{C}$)	t (min)	A (10^5g/molTi)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)	χ (%)	M_n (10^4g/mol)
1	1.32	50	40	30	0.12	134.5	179.6	65.1	73
2	1.32	100	40	30	1.7	127.1	147.1	53.3	33
3	1.30	600	40	30	1.5	123.5	107.5	38.9	11
4	1.32	1000	40	30	1.4	—	—	—	3
5	0.96	400	60	5	0.28	138.7	193.6	70.1	16
6	1.60	400	60	10	0.63	137.8	189.0	68.4	21
7	1.38	400	60	15	1.1	138.0	194.0	70.3	19
8	1.27	400	60	20	1.4	139.2	200.8	72.7	22
9	1.57	400	60	30	1.6	141.9	188.4	68.2	37
10	1.44	400	60	60	2.2	141.5	190.8	69.1	50
11	1.41	400	60	120	2.5	140.6	191.9	69.5	48
12	1.64	400	60	210	1.8	140.9	183.7	66.5	52

Run No. 5~12 为聚合时间的影响. 随着聚合时间的增加,聚合活性缓慢上升,120min 时达到最高点为 $2.5 \times 10^5 \text{g/molTi}$. 从 Run No. 5~12 还可以观察到,反应初期,产物的分子量随聚合时间

的延长而迅速增加,从 5min 时的 $1.6 \times 10^5 \text{g/mol}$ 提高到 60min 的 $5 \times 10^5 \text{g/mol}$. 此后聚乙烯的分子量稳定在 $5 \times 10^5 \text{g/mol}$ 左右. 聚合时间对生成的聚乙烯的熔点和结晶度影响不大.

REFERENCES

- 1 Brookhaet M, DeSimone J M, Grant B E. *Macromolecules*, 1995, 28: 5878~5380
- 2 Johnson L K, Mecking S, Brookhaet M. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 267~268
- 3 Janiak C, Scharmann T G, Lange K C H. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 655~658
- 4 Soga K, Kaji E, Uozumi T. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 129~135
- 5 Xu Xuexiang(许学翔), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (2): 253~255
- 6 Yan Weidong(阎卫东), Zhou Nai(周 楠), Hong Han(洪瀚), Xie Guanghua(谢光华), Hu Youliang(胡友良). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 1998, 27(9): 653~655
- 7 Fay R C, Pinnavaia T J, Serpone N. *Proceedings of the 9th International Conference on Coordination Compound*. Switzerland: St. Moritz-Bad 1996. 486~488
- 8 Francis P S, Cooke R C. *J Polym Sci*, 1958, 31: 453

ETHYLENE POLYMERIZATION WITH MgCl_2 -SUPPORTED $(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$

YAN Weidong, HONG Han, ZHOU Nai, MI Xia, XIE Guanghua, HU Youliang

(State key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A diphenoxybis(β -diketonato)titanium complex, $(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$, was synthesized and the corresponding MgCl_2 -supported catalyst was prepared by impregnation method. The polymerization activity was drastically improved by using MgCl_2 -supported $(\text{dbm})_2\text{Ti}(\text{OPh})_2$ activated by aluminoxane (MAO) for ethylene polymerization (1.5×10^5 g/molTi with the heterogeneous catalyst and 1.3×10^3 g/molTi with the homogeneous one). When the molar ratio of Al to Ti increased from 50 to 1000, the crystallinity and molecular weight of polyethylene were decreased rapidly. Also, the molecular weight of polyethylene was decreased from 5.1×10^5 to 2.8×10^5 by increasing the molar content of titanium of the supported catalyst from 0.5×10^{-5} to 3.42×10^{-5} . After 60 min of the reaction, the molecular weight was at 5.0×10^5 or so. It is revealed that the MgCl_2 -supported β -diketonato titanium complex is influenced by the polymerization conditions markedly.

Key words β -Diketonato titanium complex, MgCl_2 -supporting, Ethylene polymerization