

铁、钴催化剂乙烯聚合原位紫外-可见光谱研究*

罗河宽^{1**} 杨志洪² 毛炳权¹ 唐瑞国¹ 余鼎声² 谢 伟¹

(¹中国石油化工集团公司北京化工研究院 北京 100013)

(²北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 利用乙烯常压聚合原位紫外-可见(UV-Vis)光谱技术,对 3 个铁、钴络合物作为催化剂前体的催化体系进行了研究.3 个铁、钴络合物分别为 2,6-双[1-(2,6-二甲苯基亚胺)乙基]吡啶二氯化铁(a)、2,6-双[1-(2,4,6-三甲基苯基亚胺)乙基]吡啶二氯化铁(b)和 2,6-双[1-(2,6-二异丙基苯基亚胺)乙基]吡啶二氯化钴(c).实验结果表明,MAO 对络合物催化剂前体的活化作用是一个快速过程;在聚合条件下分别观察到 560、630 和 580 nm 的活性峰,考察了它们在聚合过程中的生长和在加入无水乙醇逐步使催化剂中毒时活性峰的消失规律.对催化剂活性物种的结构和聚合机理进行了探讨.

关键词 2,6-二亚胺吡啶,铁,紫外-可见光谱,乙烯,聚合

聚乙烯作为最大宗的合成树脂之一,在人类的生活中发挥着越来越重要的作用.为满足人们日益增长的物质文明的需要,研究开发新一代性能优良的催化剂,进而开发性能更加优良的聚乙烯树脂是科研工作者多年来一直为之奋斗的重要目标之一,如研制低成本、高活性、高选择性、更强的分子量调控能力及对极性单体的耐受力的催化剂,用于开发具有良好的物理性能和加工性能的聚乙烯树脂等.非茂单中心催化剂便是人们为探索新一代催化剂而在近 5 年来迅速发展起来的一个十分活跃而崭新的研究领域^[1],为研究开发聚乙烯催化剂提供了更广阔的研究空间,其中 2,6-二亚胺吡啶/铁、钴系催化剂是本领域内引人注目的有工业应用前景的催化剂之一.

铁、钴催化剂是由美国杜邦公司资助的北卡罗莱那大学的 Brookhart^[2,3]和英国 BP 公司资助的帝国大学的 Gibson^[4,5]各自独立发现的,本研究组曾考察了该类催化剂的乙烯聚合行为^[6].与茂金属催化剂相比,铁系催化剂在相似的反应条件下具有相当的或更高的活性,而且易合成、成本低、制备的聚合物为高结晶度的线型聚乙烯树脂,具有宽的分子量分布,因而不存在曾经阻碍茂金属催化剂发展的分子量分布窄而不易加工的问题,显示了良好的工业应用开发前景.

为进一步改进铁系催化剂,推动其工业化进

程,对铁催化剂进行机理研究是必须的,同时这些机理研究也会为探索更新的催化剂提供理论上的指导,Gibson^[7]和 Ziegler^[8]均对铁催化剂的催化机理进行了研究,尤其对链增长和链转移机理进行了探讨,认为苯环取代基的大小是影响催化剂活性和链转移的关键因素之一.

单中心聚乙烯催化剂,如茂金属催化剂、 α -二亚胺/镍、钨催化剂、2,6-二亚胺吡啶/铁、钴催化剂等,在结构上均具有很强的共轭体系,在紫外光谱上也表现出很强的吸收峰,催化剂结构或组成上的变化易在紫外光谱上发生位移,为紫外光谱在此类催化剂机理研究中的应用提供了很好的基础.法国的 Deffieux 首先利用 UV-Vis 光谱手段对茂金属^[9,10]及 α -二亚胺/镍催化剂进行了 1-己烯聚合的研究^[11,12],在室温下观察到了活性峰和非活性峰的变化规律.

为进一步利用 UV-Vis 光谱技术研究单中心催化剂的作用机理,本研究组建立了原位 UV-Vis 乙烯常压聚合装置,并成功地用于 α -二亚胺/镍催化剂及 2,6-二亚胺吡啶/铁、钴催化剂的研究,考察了活性峰的消长规律.乙烯常压聚合原位 UV-Vis 系统的建立及用于 α -二亚胺/镍催化剂的研究结果已另文报道,本文报道对 2,6-二亚胺/铁、钴催化剂的原位 UV-Vis 光谱研究结果.

* 2000-12-15 收稿,2001-02-08 修稿;国家重点基础研究专项经费资助项目(G1999064801);** 通讯联系人

1 实验

1.1 仪器

采用 TU-1221 紫外-可见分光光度计。

1.2 试验操作

本文所用乙烯常压聚合原位 UV-Vis 装置系统,见图 1。

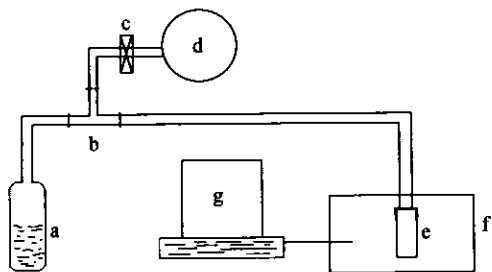


Fig. 1 *in situ* UV-Vis spectroscopic system for ethylene polymerization under atmospheric pressure

a) Glass reactor (50 mL); b) Three-way pipe; c) Valve; d) Medical Bladder; e) Colorimeter (1 cm); f) UV-Vis spectrophotometer; g) Control system

Latex tube was used to connect a and b, b and c, b and e.

在 N_2 干箱内配制一定浓度的催化剂溶液约 30 mL 装入反应瓶 a。将球胆 d(带 c)用乙烯充分置换后充满乙烯。在 N_2 干箱内,将 a、d、e 连接。在进行试验前,先扫描纯溶剂试样,作为背底在检测样品时扣除。

进行原位检测时,如图 1 所示,c 阀处于关闭状态,先抬高 a,降低 e,使样品从反应瓶流入 e 池约 3/4 体积,即刻进行检测,此时检测到的是络合物的 UV-Vis 吸收谱图;而后抬高 e,降低 a,将反应液全部回流到 a 中,用注射器按比例加入一定量的助催化剂 MAO,振动反应瓶使反应液均匀后

按上述方法将反应液倒入 e 池,即刻检测,即测得络合物与 MAO 作用后反应液体系的 UV-Vis 吸收峰;再按上述操作将反应液回流到 a 中,打开 c 阀,使乙烯进入反应体系,稍振动 a,便立即将反应液充入 e 池进行检测,而后每间隔一定时间重复一次上述操作,观察活性峰的增长规律;当活性峰稳定后,再分批逐步加入无水乙醇使聚合反应终止,每加入一次无水乙醇后即迅速进行检测,观察活性峰的下降至消失规律。

2 结果

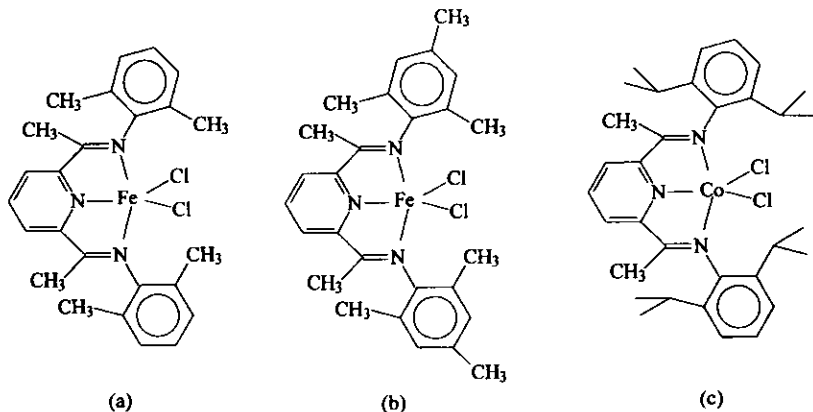
本文利用乙烯常压聚合原位 UV-Vis 光谱技术,对 3 个铁、钴络合物作为催化剂前体的催化体系进行了考察,选用的络合物催化剂前体的结构如结构式 1 所示。

将络合物配制成 $0.8 \mu\text{mol/mL}$ 的氯苯溶液,加入一定比例的 MAO(1.5 mmolAl/mL 的甲苯溶液)作为助催化剂,在常温常压下进行聚合反应,同时进行原位 UV-Vis 光谱测试。

2.1 络合物(a)的研究结果

络合物(a)的氯苯溶液中,控制 MAO 用量使 Al/Fe 摩尔比为 50。通乙烯前的谱图见图 2,通乙烯聚合过程中的谱图见图 3,加无水乙醇逐步终止反应的谱图见图 4。

由图 2 可见,络合物(a)在 730 nm 处有一吸收峰,加入 MAO 后,该峰立即消失;由图 3 可见,通入乙烯引发聚合反应的过程中,在 560 nm 处逐渐生成一新吸收峰;由图 4 可见,在逐渐加入无水乙醇使聚合反应逐渐终止的过程中,560 nm 处的吸收峰逐渐减弱至消失,730 nm 处的峰逐渐生成并加强,与络合物(a)溶液的吸收曲线接近。



Scheme 1 Molecular structures of 2,6-diiminepyridine/iron and cobalt complexes

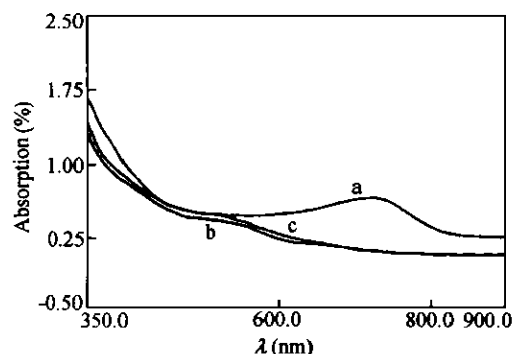


Fig. 2 UV-Vis absorption spectra before and after ethylene was introduced with complex (a) as catalyst precursor
a) Solution of complex (a) in chlorobenzene ($0.8 \mu\text{mol/mL}$);
b) After MAO was added ($\text{Al/Fe} = 50$); c) After ethylene was introduced.

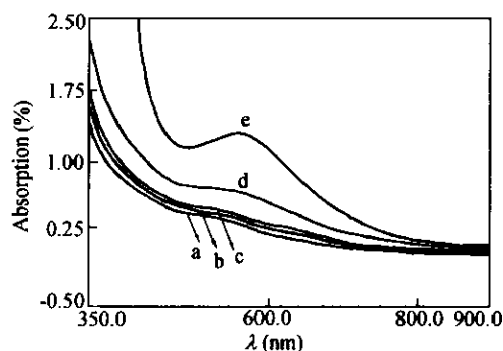


Fig. 3 *in situ* UV-Vis absorption spectra for ethylene polymerization under atmospheric pressure with complex (a) as catalyst precursor
a) Immediately after ethylene was introduced; b) Reaction for 12 minutes; c) Reaction for 27 minutes; d) Reaction for 40 minutes; e) Reaction for 62 minutes

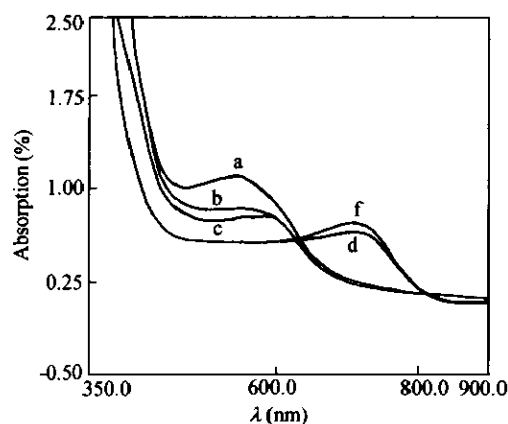


Fig. 4 *in situ* UV-Vis absorption spectra during the step-termination of the polymerization by addition of anhydrous ethanol with complex (a) as catalyst precursor
a) Polymerization for 87 minutes; b) Total amount of added ethanol was $3 \mu\text{L}$; c) Total amount of added ethanol was $6 \mu\text{L}$; d) Total amount of added ethanol was $15 \mu\text{L}$; e) Total amount of added ethanol was $18 \mu\text{L}$.

2.2 络合物(b)的研究结果

络合物(b)的氯苯溶液中,控制 MAO 用量使 Al/Fe 摩尔比为 200.通乙烯前的谱图见图 5,通乙烯聚合过程中的谱图见图 6,加无水乙醇逐步终止反应的谱图见图 7.

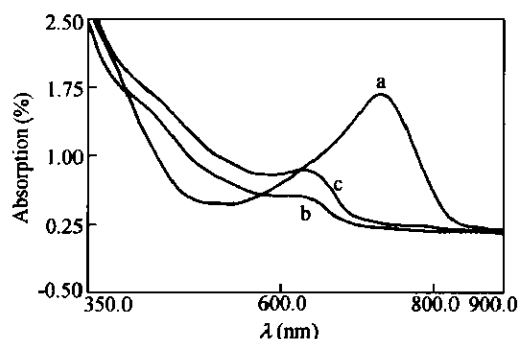


Fig. 5 UV-Vis absorption spectra before and after ethylene was introduced with complex (b) as catalyst precursor
a) Solution of complex (b) in chlorobenzene ($0.8 \mu\text{mol/mL}$); b) After MAO was added. ($\text{Al/Fe} = 200$); c) After ethylene was introduced.

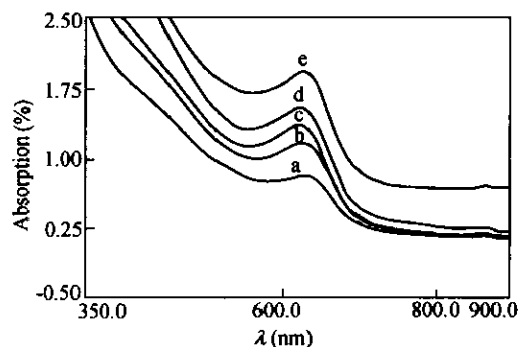


Fig. 6 *in situ* UV-Vis absorption spectra for ethylene polymerization under atmospheric pressure with complex (b) as catalyst precursor
a) Immediately after ethylene was introduced; b) Reaction for 10 min; c) Reaction for 26 min; d) Reaction for 70 min; e) Reaction for 99 min

由图 5 可见,络合物(b)在 730 nm 处有强吸收峰,加入 200 倍(Al/Fe 摩尔比)量的 MAO 后,该峰迅速消失;由图 6 可见,通入乙烯聚合反应发生的过程中,在 640 nm 处生成新的吸收峰并逐渐增强;由图 7 可见,在逐渐加入无水乙醇后,640 nm 的吸收峰迅速减弱至消失,720 nm 处生成一吸收峰,与络合物(b)溶液的吸收曲线接近.

2.3 络合物(c)的研究结果

络合物(c)的氯苯溶液中,控制 MAO 用量使 Al/Co 摩尔比为 300.通乙烯前的谱图见图 8,通乙烯聚合过程中的谱图见图 9,加无水乙醇逐步终止反应的谱图见图 10.

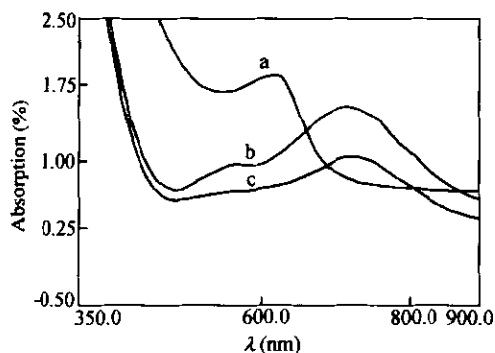


Fig. 7 *in situ* UV-Vis absorption spectra during the step-termination of the polymerization by addition of anhydrous ethanol with complex (b) as catalyst precursor
a) Polymerization for 120 min; b) 200 μ L ethanol was added; c) After reaction for 5 min

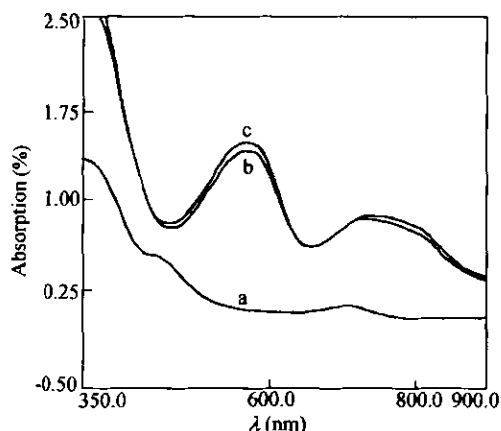


Fig. 8 UV-Vis absorption spectra before and after ethylene was introduced with complex (c) as catalyst precursor
a) Solution of complex (c) in chlorobenzene (0.8 μ mol/mL); b) After MAO was added (Al/Co = 300); c) After ethylene was introduced.

由图 8 可见,络合物(c)在 350 ~ 900 nm 的范围内无吸收峰,加入 MAO 后,立即生成 580 nm 和 760 nm 两个强的吸收峰;由图 9 可见,随聚合反应时间的延长,580 nm 的吸收峰逐渐增强,而 760 nm 的吸收峰逐渐减至很弱;由图 10 可见,随乙醇加入量的增加,580 nm 的吸收峰迅速减弱,最后 580 nm 和 760 nm 的峰均消失,正如络合物(c)在该范围内无吸收峰。

在 Al/Co 摩尔比为 200 条件下,得到与上述相同的试验结果。

3 讨论

3.1 络合物作为催化剂前体与 MAO 的作用

MAO 是双卤素结构的络合物作为催化剂前

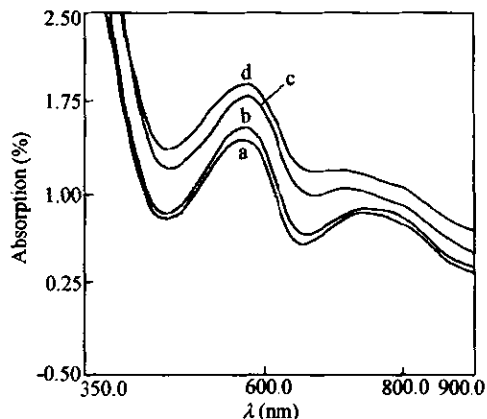


Fig. 9 *in situ* UV-Vis absorption spectra for ethylene polymerization under atmospheric pressure with complex (c) as catalyst precursor

a) Immediately after ethylene was introduced; b) Reaction for 10 min; c) Reaction for 15 min; d) Reaction for 82 min

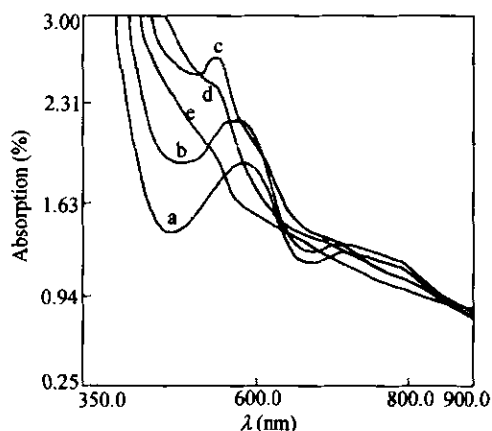


Fig. 10 *in situ* UV-Vis absorption spectra during the step-termination of the polymerization by addition of ethanol with complex (c) as catalyst precursor

a) Polymerization for 82 minutes; b) Total amount of added ethanol was 20 μ L; c) Total amount of added ethanol was 40 μ L; d) Total amount of added ethanol was 50 μ L; e) Total amount of added ethanol was 100 μ L

体时常用的助催化剂,一般认为活化作用是通过 MAO 对二卤化物起烷基化作用和离子化作用而发生的,生成的活性物种为配位不饱和烷基化阳离子化合物^[1]。由图 2、图 5 和图 8 可见,在 MAO 加入前后,UV-Vis 谱图发生显著变化。图 2 中 MAO 加入后 730 nm 处的吸收峰立即消失;图 5 中 MAO 加入后 730 nm 处的吸收峰立即消失;图 8 中 MAO 加入后 580 nm 和 760 nm 两个很强的吸收峰

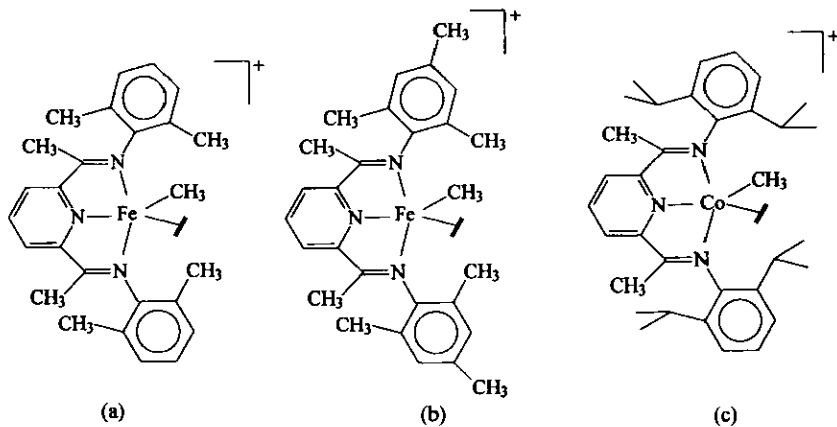
立即生成;表明 MAO 与络合物之间的反应很易进行,同时说明 MAO 作为助催化剂对络合物显示了良好的活化效果.

3.2 活性物种的探讨

图 3 中的 560 nm 的吸收峰,图 6 中 630 nm 的吸收峰及图 9 中 580 nm 的吸收峰都是在真实的乙烯聚合反应条件下生成并存在的;当加入无水乙醇终止聚合反应时,上述三峰都分别减弱并消失,UV-Vis 谱图均基本回到初始络合物氯苯溶液的谱图状态,分别见图 4,图 7 和图 10;表明图 3

中的 560 nm 吸收峰,图 6 中的 630 nm 吸收峰和图 9 中的 580 nm 吸收峰是活性峰,而图 2 和图 4 中的 730 nm 吸收峰,图 5 和图 7 中的 730(720) nm 吸收峰,图 8 和图 10 中的 760 nm 吸收峰均为非活性吸收峰.

目前一般认为聚合活性物种为配位不饱和烷基化阳离子化合物,结合 Deffieux 的工作,本文观察到的活性峰归属的活性物种可能是乙烯配位的烷基化阳离子络合物,如结构式 2 所示.



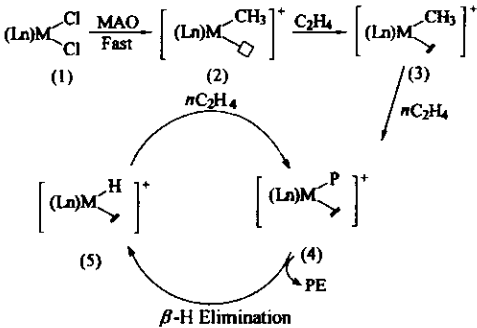
Scheme 2 The possible assigned active species in accordance to the active absorptions

3.3 催化机理探讨

MAO 对催化剂前体(a、b、c)的活化是通过烷基化和阳离子化进行的,UV-Vis 光谱(见图 2、5、8)研究结果表明,该反应容易进行,反应快速且彻底,见结构式 3 中从 1 到 2.生成的配位不饱和阳离子络合物 2 在乙烯气氛中生成活性物种 3,经过多次乙烯插入反应实现链增长生成过渡态 4,由过渡态 4 发生 β -H 消除生成聚乙烯分子和活性物种 5,活性物种 5 经过多次乙烯插入反应又生成过渡态 4,从而形成催化循环^[7,8,13].

3.4 乙醇终止聚合反应机理探讨

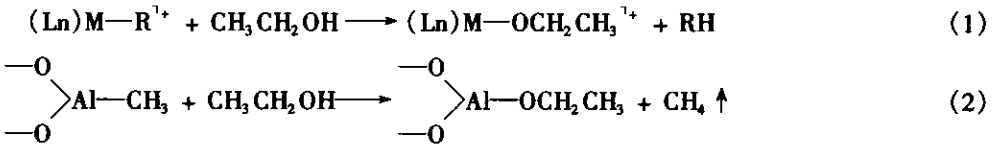
金属烷基化合物极易与醇发生反应,生成金属烷氧基化合物和烷烃.本文中的活性物种和 MAO 均为金属烷基化合物,易与乙醇反应,可能



Scheme 3 Proposed catalytic mechanism for 2,6-diiminepyridine/iron or cobalt catalyst

Wherein: Ln is 2, 6-diiminepyridine, M is Fe or Co, P is polyethylene chain.

的反应见式 1 和式 2. 所以乙醇不仅破坏了催化



活性物种,还破坏了助催化剂 MAO,导致催化剂失活,因此乙醇加入后活性峰迅速下降,乙醇加到一定量后活性峰完全消失(见图 4、7、10),从而印证了活性峰应归属于烷基化活性物种。

综上所述,利用自行设计的乙烯常压聚合原位 UV-Vis 技术,对以 3 个铁、钴络合物为催化剂

前体的催化剂体系进行了研究,利用原位 UV-Vis 光谱技术跟踪聚合反应全过程,同时考察了活性峰的消长规律。探讨了可能归属的活性物种的结构和聚合机理。

致谢 感谢聚烯烃国家工程研究中心的赵勤劳、高克京、陈万顺等同志对本工作的支持与帮助。

REFERENCES

- 1 Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 428 ~ 447
- 2 Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4049 ~ 4050
- 3 Bennett A M A. WO patent, C08F, 98/27124. 1998-06-25
- 4 Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, Maddox P J. *Chem Commun*, 1998, 849 ~ 850
- 5 Britovsek G J P, Dorer B A, Gibson V C, Kimberley B S. WO patent, C08F, 99/12981. 1999-03-18
- 6 Yang Zhihong(杨志洪), Luo Hekuan(罗河宽), Mao Bingquan(毛炳权). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2000, 29(6): 425 ~ 427
- 7 Britovsek G J P, Bruce M, Gibson V C, Kimberley B S. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 8728 ~ 8740
- 8 Deng L, Margl P, Ziegler T. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 6479 ~ 6487
- 9 Coevoet D, Cramail H, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1451 ~ 1457
- 10 Coevoet D, Cramail H, Deffieux A. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199: 1459 ~ 1464
- 11 Peruch F, Ramail H, Deffieux A. *Macromolecules*, 1999, 32: 7977 ~ 7983
- 12 Coevoet D, Ramail H, Deffieux A. *Polym Int*, 1999, 48: 257 ~ 263
- 13 Pellecchia C, Mazzeo M, Pappalardo D. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 651 ~ 655

in situ UV-Vis STUDIES ON IRON AND COBALT CATALYSTS FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

LUO Hekuan¹, YANG Zhihong², MAO Bingquan¹, TANG Ruiguo¹, YU Dingsheng², XIE Wei¹

(¹ SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

(² College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract By using *in situ* UV-Vis spectroscopic technique for ethylene polymerization under atmospheric pressure, three catalytic systems with different iron or cobalt complexes as catalyst precursor were studied. The corresponding complexes are 2,6-bis[1-(2,6-dimethylphenylimino)ethyl]pyridine iron (II) dichloride (a), 2,6-bis[1-(2,4,6-trimethylphenylimino)ethyl]pyridine iron (II) dichloride (b) and 2,6-bis[1-(2,6-diisopropylphenylimino)ethyl]pyridine cobalt dichloride (c). The results showed that the activation of MAO to procatalyst is fast; active absorptions at 560 nm, 630 nm and 580 nm were observed, respectively. The rule of growth for active absorptions in polymerization and their disappearance when the catalyst was poisoned by anhydrous batches ethanol, were investigated. Catalytic active species and mechanism were discussed.

Key words 2,6-Diiminopyridine, Iron, UV-Vis, Ethylene, Polymerization