

负载型钴二亚胺配合物- TiCl_4 复合催化剂制备 新型乙烯/1-丁烯共聚产物结构性能研究*

胡锦涛 林少全 王海华**

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 合成了三种负载型二亚胺配体钴配合物- TiCl_4 复合催化剂(CL1 、 CL2 、 CL3 催化剂). 不用 MAO, 以烷基铝为助催化剂, 用它们催化乙烯/1-丁烯淤浆共聚合制备一系列塑性体和弹性体共聚物. 研究表明, 复合催化剂性质受二亚胺配体性质影响, 配体 L1 制备的复合催化剂具有低聚及原位共聚性能, 可制得高支化度(36.0 ~ 61.5 branch number/1000C)低密度和极低密度(0.885 ~ 0.910 g/cm³)塑性体和弹性体共聚物. 在 1-丁烯用量低于 5% 时, CL1 催化剂制备的共聚产物中 1-丁烯含量超过投料比.

关键词 复合催化剂, 低聚和原位共聚, 共聚物, 弹性体

1995 年, Brookhart 等^[1] 首次报道 Ni、Pd 的二亚胺配合物和 MAO(或者硼化合物)组成催化体系催化乙烯聚合具有高活性, 制得了高支化度聚乙烯; 1998 年 Brookhart 和 Gibson 等分别报道^[2-4] Fe、Co 的 2,6-二亚胺吡啶配合物的催化体系也可以催化烯烃聚合, 且催化活性极高, 开创了烯烃聚合催化剂研究的又一个新领域, 成为近几年研究的热点. 作为新一代单一活性中心催化剂, 新型后过渡金属催化剂还具有一些传统 Ziegler-Natta(Z-N)催化剂及茂金属催化剂不具备的性能, 如具有低聚、原位共聚(原位产生的二聚、三聚体等与单体共聚, Copolymerization *in-situ*)性能, 可由乙烯聚合制备高支化聚乙烯外, 还可以催化含官能团极性单体聚合及与烯烃共聚. 研制新一代性能优良的 Z-N 催化剂的一重要方法是复合化, 使之传统 Z-N 催化剂与新型单活性中心催化剂相结合, 形成复合催化体系; 将赋予新复合催化体系优异的性能, 制得物理性能和加工性能优良的聚烯烃产品.

新型后过渡金属催化剂作为均相单活性中心催化剂, 必需要使用甲基铝氧烷(MAO)及硼化合物等价格高的助催化剂, 不易在成熟的大规模聚烯烃生产装置上使用. 而传统的 Z-N 催化剂进行乙烯/1-丁烯共聚, 即使采用高 1-丁烯含量, 也难以制得密度小于 0.910 g/cm³ 的高支化度聚乙烯. 因

此研究新型后过渡金属复合催化剂, 达到综合后过渡金属催化剂和 Z-N 催化剂性能, 实现不用 MAO 作助催化剂和改进催化剂的共聚性能, 制备高支化度新型聚烯烃共聚树脂. 本文制备复合载体, 负载后过渡金属钴二亚胺配合物与本实验室研制的高效 Z-N 催化剂结合, 制备负载型后过渡金属配合物/ TiCl_4 复合催化体系; 不用 MAO, 以烷基铝为助催化剂, 用于催化乙烯/1-丁烯共聚合制备高支化度聚乙烯, 研究制得共聚产物的结构和性能.

1 实验部分

1.1 试剂与原料

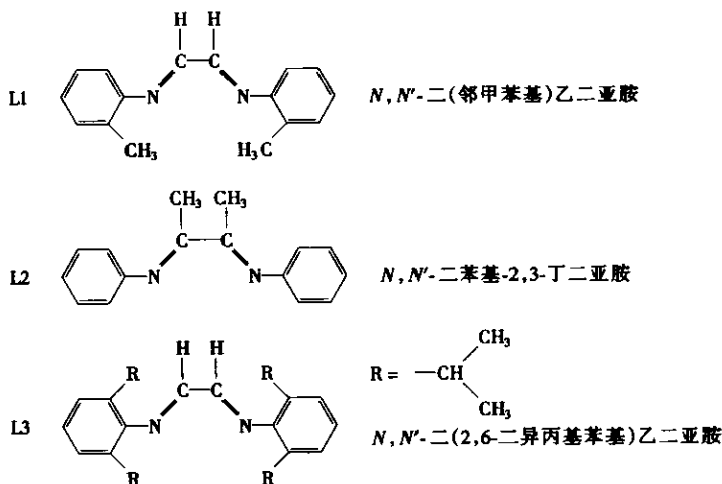
955 型硅胶为美国 Davison 公司生产; 乙烯、1-丁烯聚合级, 三异丁基铝工业级; 其余试剂为化学纯和分析纯试剂.

1.2 乙烯/1-丁烯共聚合反应

$\text{MgCl}_2\text{-SiO}_2$ 制得复合载体, 采用浸渍反应法, 再负载三种二亚胺的钴配合物与 TiCl_4 制备复合催化剂, 含有 0.1 wt% ~ 0.2 wt% Co 和 2 wt% ~ 3 wt% Ti; 不用 MAO, 以烷基铝为助催化剂, 用于催化乙烯/1-丁烯共聚合. 三种二亚胺配体的结构如结构式 1 所示.

* 2000-07-28 收稿, 2000-11-01 修稿; 国家自然科学基金及燕山石油化工研究院联合资助(基金号 29874039)及广东省基金资助项目;

** 通讯联系人



Scheme 1

在下面讨论中 CL1、CL2、CL3 分别代表由 L1、L2、L3 配体的钴配合物复合催化剂制备的共聚产物。

常压乙烯/1-丁烯淤浆共聚合反应,将装有搅拌的三颈瓶加热抽真空烘干除去水、空气,加入溶剂,搅拌下加入一定量的 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 及催化剂,加热至一定温度,连续通入按比例混合均匀的乙烯/1-丁烯,电磁阀控制压力,维持恒压(106.7 kPa)进行聚合反应 1.5 h.用盐酸-乙醇溶液终止反应,产物经过滤、洗涤、干燥后称重,并计算催化活性。

1.3 聚合物表征

采用密度梯度法测定聚合物密度。

采用粘度法测定产物分子量。十氢萘作溶剂,测试温度 135℃,用乌氏粘度计测定特性粘度;引用计算聚乙烯分子量关系式,估算支化聚乙烯分子量^[5]。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.07[\eta]^2$$

$$[\eta] = 6.67 \times 10^{-4} M_w^{0.67}$$

FTIR 测定采用美国 Nicolet 205 型红外光谱仪。产物支化度测定采用红外光谱方法,以 1378 cm^{-1} 处的端基甲基对称变形振动谱带作分析谱带,依下式计算产物支化度^[6]:

$$N(\text{支链数}/1000\text{ C}) = K(A/T)/d$$

式中 N 为支化度, A 为分析谱带的吸光度, A 值以红外光谱差减谱图法求得, T 为样品厚度 (cm), d 为样品密度 (g/cm^3), K 为吸收系数倒数,不同类型支链有不同 K 值,文中实验测得的红外吸收峰为 1379.2 cm^{-1} ,是对应乙烯基吸收峰,其 K 值为 0.59^[6]。

DSC 测试用 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪测定聚合产物熔融与结晶行为。升温及降

温速率 10 K/min,产物结晶度由下式计算:

$$X_c(\%) = (\Delta H/\Delta H^0) \times 100$$

式中 ΔH^0 为完全结晶聚乙烯的熔融热焓,其值为 288 kJ/g, ΔH 是样品熔融热焓。 ^{13}C -NMR 测定采用美国 Varian INOVA 500NB NMR,溶剂为邻二氯苯,浓度 10%。采用 Randall 方法计算样品的序列分布结果^[7]。

2 结果与讨论

2.1 共聚产物分子量

采用 CL1 复合催化剂催化乙烯/1-丁烯共聚,当 1-丁烯含量为 5 ~ 25 (mol%) 时,催化活性为 1.8 ~ 3.1 kg 产物/(g(Co + Ti)·h)。

表 1 是 L1 配体钴配合物复合催化剂乙烯/1-丁烯聚合产物分子量测定结果,共聚产物分子量随 1-丁烯用量增加而下降,在 1-丁烯用量为 5% 时,共聚产物分子量比均聚物分子量下降 50%,随 1-丁烯用量升高,共聚产物分子量继续下降,到 1-丁烯用量 25% 时,共聚产物分子量只有均聚产物的 1/5。正如表 3 结果表明的,由于共聚产物的支化度已经很高,聚合物链上有较多的叔碳原子,这样增大了链转移反应,使共聚产物分子量大大降低。

Table 1 Molecular weights of copolymers of ethylene/1-butene obtained by slurry polymerization with CL1 catalyst at 70℃, 1.5 h

Sample	CL1-0	CL1-G1	CL1-G2	CL1-G3	CL1-G4	CL1-G5
1-Butene(mol%)	0	5	10	15	20	25
$[\eta]$	7.93	5.15	3.62	3.39	3.26	2.77
$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	121.0	63.5	37.5	34.0	32.0	25.2

2.2 聚合产物支化度及密度

表2是1-丁烯用量15%时不同复合催化剂共聚产物的密度和支化度,共聚产物属低密度和极低密度聚乙烯.不同配体复合催化剂共聚产物性质差别较大,配体L1制备的复合催化剂CL1的淤浆共聚产物具有很高的支化度和极低的密度,表明配体性质对复合催化剂的共聚性能有很大影响,其顺序为CL1>CL2>CL3,表示CL1催化剂具有最好的低聚、原位共聚性能及良好的共聚性能,更容易制得含乙基支链的高支化度的共聚产物.

Table 2 Density and branch degree of copolymers			
Sample	CL1	CL2	CL3
Density(g/cm ³)	0.899	0.910	0.920
Branch degree (branch number/1000C)	48.0	26.0	17.2

1-Butene content is 15% (mol)

从表3结果看出,随1-丁烯用量增加,共聚产物的支化度升高、密度下降,共聚产物属极低密度聚乙烯.在1-丁烯用量较低时,共聚产物已经达到很高支化度,如在1-丁烯用量5%时,CL1催化剂共聚产物支化度为36.0支化数/1000C,这是传统Z-N催化剂难于做到的.随1-丁烯用量增加,共聚产物支化度增大,密度下降,在1-丁烯用量为20%,共聚产物具有非常高的支化度,属极低密度聚乙烯.在1-丁烯用量15%以上时,CL1催化剂共聚产物均为具有高断裂伸长率,永久形变小,常温下表现出高回弹性的新型聚烯烃弹性体.它们能压成柔韧性非常好的薄膜,其物理、加工性能将另文报道.

Table 3 Effect of 1-butene content on density and branch degree of copolymers prepared by CL1 catalysts

Sample	CL1-0	CL1-G1	CL1-G2	CL1-G3	CL1-G4	CL1-G5
1-Butene(mol%)	0	5	10	15	20	25
Density(g/cm ³)	0.943	0.910	0.907	0.899	0.892	0.885
Branch degree (branch number/1000C)	2.7	36.0	40.6	48.0	51.6	61.5

2.3 产物 DSC 测定结果

图1为CL2共聚产物的典型DSC曲线,显示出熔融峰矮,峰型不对称,峰面积小的共聚物特征单峰,不存在高T_m的均聚物熔融峰.

表4结果表明,复合催化剂乙烯/1-丁烯共聚产物由于具有高支化度,所以共聚产物的熔点及结晶度比淤浆均聚产物(其熔点134℃左右,结晶度0.45左右)大幅度下降,在1-丁烯用量为5%

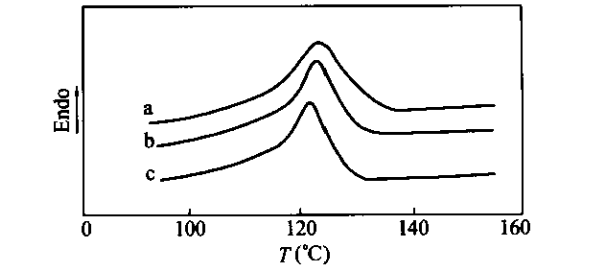


Fig. 1 DSC curve of copolymers prepared with 5 mol% 1-butene content
a) CL1; b) CL2; c) CL3

时,共聚产物的熔点已降至125℃以下,结晶度在0.35以下.比较不同配体复合催化剂,L1配体复合催化剂(CL1)淤浆共聚产物的熔点及结晶度都是最低的;在1-丁烯用量15%时也有同样的结果,CL1催化剂的共聚产物为弹性体;而这类新型聚烯烃弹性体,通常有高的支化度,低的结晶度,使其具有透明性,良好柔韧性,高的断裂伸长率和永久形变小的回弹性;由于低的结晶度起了物理交联作用是聚烯烃产生弹性的重要原因.说明复合催化剂性质受配体性质的影响最大,配体具有适当的空间位阻,可以使制备含钴配合物的复合催化剂有使乙烯低聚、原位共聚性能及乙烯和1-丁烯良好的共聚性能,制得的共聚产物具有很高的支化度、低的密度、低熔点和低的结晶度.当1-丁烯用量15%时,各种不同配体复合催化剂的淤浆共聚产物,获得了密度和性能不同的塑性体或弹性体.

Table 4 DSC results of copolymers of ethylene/1-butene obtained by slurry polymerization

Cat	CL1	CL2	CL3
1-Butene(mol%)	5	5	5
T _m (°C)	121.7	124.1	125.1
X _c (%)	0.24	0.33	0.30
1-Butene(mol%)	15	15	15
T _m (°C)	122.2	122.6	123.3
X _c (%)	0.17	0.25	0.26

2.4 共聚产物序列分布

乙烯/1-丁烯共聚物作为最重要的乙烯共聚产品,其性质除受产物分子量、分子量分布、组成等因素影响,还受共聚单体在聚合物主链上的分布,即聚合物链的序列分布结构的影响.在相同组成情况下,聚合物链的序列分布不同,其结晶度也不同,产物可以表现不同性质,成为塑性体或热塑

弹性体。

图 2 给出了 CL1-G2 共聚产物典型的 ¹³C-NMR 谱图。

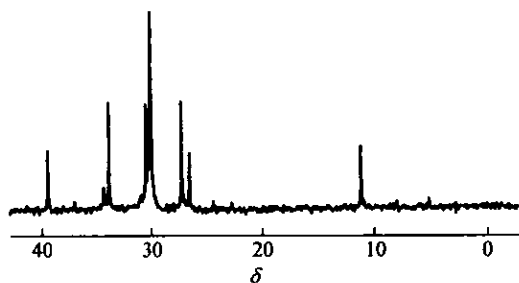


Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of CL1-G2 copolymer

表 5 列出依据¹³C-NMR 测定,采用 Randall 方法计算出 CL1 催化剂乙烯/1-丁烯淤浆共聚产物的序列分布测定结果.从结果可看出,在 1-丁烯用量为 5%、10%时,共聚产物的共聚单体含量分别为 7.6%和 10.3%,均超过了原料中 1-丁烯的用量,这说明 CL1 催化剂具有使乙烯低聚、原位共聚性能.因为 1-丁烯的竞聚率比乙烯竞聚率小很多,所以一般乙烯/1-丁烯共聚物中 1-丁烯含量要低于投料比.CL1 催化剂可能催化乙烯二聚产生 1-丁烯等,同时易于原位共聚插入共聚物链中,使共聚产物中 1-丁烯含量超过投料比.1-丁烯用量较高时,共聚产物中 1-丁烯含量亦接近于投料比,产物均为弹性体.从 CL1 催化剂淤浆共聚产物序列分布结果得出,随1-丁烯用量增大,共聚产物中

Table 5 Sequence distributions of copolymers of ethylene/1-butene slurry polymerization with CL1 catalyst

Sample	CL1-G1	CL1-G2	CL1-G3	CL1-G4
1-Butene(mol %)	5	10	15	20
[EBE]	0.042	0.084	0.106	0.131
[EBB]	0.010	0.004	0.032	0.051
[BBB]	0.024	0.015	0.000	0.000
[BEB]	0.009	0.004	0.027	0.047
[BEE]	0.118	0.183	0.176	0.225
[EEE]	0.797	0.709	0.659	0.546
n _E	19.66	10.43	7.07	5.21
n _B	1.62	1.20	1.13	1.16
Run no	4.7	8.6	12.2	15.7
100[B]	7.6	10.3	13.8	18.2

Run no: Run number, n: Average comonomer sequence length

的共聚单体含量增加,在三元序列分布中[EBE]量,远大于[BBB]值,表明产物主要是共聚物,随着共聚单体 1-丁烯增加,[EBE]增加,而[BBB]量减少,到高 1-丁烯含量时,[BBB]的量变为零.结果表明共聚产物 1-丁烯含量较高时,插入聚合物链的共聚单体 1-丁烯在共聚物链中的分布均匀,基本上是单个分散在聚合物主链上,结果导致乙烯单元平均链长减小,聚合物链规整性下降,结晶性能降低,这与前面 DSC 测定结果只存在单一共聚产物熔融峰、结晶度大大下降相一致.当 1-丁烯用量 15%以上淤浆共聚产物则成为聚烯烃弹性体。

REFERENCES

- Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117: 6414 ~ 6415
- Britovsek G J P, Gibson V C, Wass D F. Angew Chem In Ed Engl, 1999, 38: 428 ~ 447
- Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. J Am Chem Soc, 1998, 120: 4049 ~ 4050
- Britovsek G T P, Gibson V C, Kimberleg B S. J Chem Soc, Chem Commun, 1998, 7: 849 ~ 850
- Francis P S, Cooke R C, Elloff J H. J Polym Sci, 1958, 31: 453 ~ 458
- Usami T, Takayama S. Polym J, 1984, 186: 731 ~ 738
- Haieh E T, Randall J C. Macromolecules, 1982, 15: 353 ~ 360

STUDIES ON STRUCTURE AND CHARACTERISTICS OF ETHYLENE/1-BUTENE COPOLYMERS PREPARED BY Co DIIMINE COMPLEX-TiCl₄ CATALYSTS

HU Jinmin, LIN Shaoquan, WANG Haihua
(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Three Co diimine complex-TiCl₄ catalysts for slurry copolymerization of ethylene and 1-butene with AlR₃ as cocatalyst in the absence of MAO were synthesized and were used to prepare high branching degree copolymers of ethylene with 1-butene. It is found that properties of the catalysts are affected by the characteristics of diimine ligands, the results indicate that the complex catalyst prepared with L1 ligand exhibits the property of oligomerization and copolymerization *in-situ*. The copolymers prepared by CL1 catalyst are plastics and elastomers, they show high branching degree (36.0 ~ 61.5 branch number/1000C) and low density (0.885 ~ 0.910 g/m³), when the 1-butene content of feeding was below 10%, the 1-butene content in the copolymers is higher than that of feeding.

Key words Complex catalysts, Oligomerization and copolymerization *in-situ*, Copolymers, Elastomers