

$rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 负载型催化剂催化丙烯等规聚合的研究*

朱银邦 徐君庭 范志强 封麟先**

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 将 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 与甲基铝氧烷(MAO)预络合后负载于 SiO_2 上得到了高活性的负载型茂金属催化剂,并用于丙烯等规聚合,研究了 $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 比、聚合温度对聚合活性、产物分子量、聚合动力学的影响,同时与相应的均相体系进行比较.结果表明,负载化后,活性中心的稳定性提高,所得聚合物的分子量也明显高于均相体系.同时用 ^{13}C -NMR测定了两种催化体系所制备的等规聚丙烯的微结构.结果发现,负载型茂金属催化剂制得的聚丙烯立构选择性高于均相体系,其五元组立构序列[mmmm]从均相的82.0%提高到负载的86.3%.同时区域选择性也有所改进,2,1-插入、1,3-插入分别从均相体系的4.4‰和1.9‰降到负载体系的3.7‰和0.5‰.

关键词 丙烯等规聚合,茂金属催化剂,负载化,立构选择性,区域选择性

自从 Kaminsky^[1]突破传统的 Ziegler-Natta 催化剂,发现手性的 $rac\text{-Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系可催化丙烯等规聚合以来,一系列用于丙烯等规聚合的手性柄状茂金属催化剂又被竞相开发出来^[2].尽管此类均相茂金属催化剂具有活性中心单一、催化活性高、聚合物分子量分布和组成分布具有单分散性等优点,但是在实际应用中存在不少缺点,例如为了达到高活性需消耗大量昂贵的 MAO,因而会使生产成本提高;聚合反应易于粘釜;不适于气相及浆聚合;聚合物颗粒难于控制;而且聚合物存在立构缺陷和区域不规则性,导致聚合物性能降低等等.为克服这些缺点,人们开展了茂金属催化剂负载化的研究.从文献报道来看,常以无机物 SiO_2 、 Al_2O_3 、分子筛等为载体,负载化方法主要有以下三类:(1)将茂金属催化剂直接负载在载体上^[3];(2)对载体进行表面处理,然后再负载茂金属催化剂^[4,5];(3)载体与茂金属的配体或配体间的桥相连而使茂金属负载化^[6].另外,还有采用聚苯乙烯、聚硅氧烷等聚合物作为载体的研究报道.总之,人们希望将茂金属负载化后,在保持均相体系的诸多优点外,能够降低 MAO 的用量,提高聚合物的形态,增加催化体系的稳定性,同时改善聚合物的性能,所以这是一种兼具学术意义和实用价值的设想.

本文选择 SiO_2 为载体,采用一种简便的负载化方法,获得了高活性的负载型催化剂.并研究了

$rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 负载化后对丙烯等规聚合活性、反应动力学及所得聚丙烯微结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂及原料

MAO(10%的甲苯溶液, Witco 公司产品), SiO_2 (Grace 952, Davison 公司产品). 甲苯在 N_2 保护下以二苯甲酮作指示剂,金属钠回流,使用时蒸出. 聚合级丙烯经锰分子筛和 0.3nm 分子筛除氧和干燥. 所有操作均在惰性气体保护和无水无氧条件下进行.

1.2 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 合成

参见文献[2].

1.3 负载型催化剂 $\text{SiO}_2/[\text{MAO}/rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 制备

1.3.1 载体 SiO_2 的预处理 600℃下, SiO_2 在氮气保护下先烘干 2h, 然后真空抽排 6h, 冷却至 100℃, N_2 保护下封装. SiO_2 表面羟值含量的测定,通过与 10% LiAlH_4 的四氢呋喃溶液进行反应,测量放出的氢气体积来计算得到,测得热处理后的 SiO_2 的羟值含量为 1.55mmol/g SiO_2 .

1.3.2 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 的负载化 首先将 10mL MAO 与 31.6mg $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (此时 $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ 比约为 200)在 40℃下预络合 2h,然后将所得络合物溶液直接加入上述热处理后

* 1999-04-23 收稿, 1999-07-02 修稿;国家自然科学基金委、中国石油化工集团联合资助(基金号 29734144)及教育部优秀年轻教师基金资助项目; ** 通讯联系人

SiO₂ (2.67g) 的 5mL 甲苯悬浮液中, 30℃ 下反应 30min. 负载催化剂在 40℃ 下抽真空除去溶剂, 用 30mL 甲苯洗五次, 将所得的滤液保存, 用于分析锆含量.

1.4 丙烯聚合反应

丙烯聚合是在带有磁力搅拌的 250mL Schlenk 烧瓶中进行, 氮气抽排后切换成丙烯气, 依次加入甲苯、助催化剂(MAO), 待溶解平衡后加入催化剂. 聚合过程中丙烯压力维持不变, 通过计算机自动记录气路中电磁阀的开关次数, 换算成聚合速率值. 聚合产物用酸化乙醇终止反应, 产物经过过滤、洗涤、烘干, 称重.

1.5 分析及表征

1.5.1 锆含量测定 向由甲苯清洗负载催化剂所得的滤液中加入 8mol/L 盐酸, 分液得水相, 以偶氮胂(Ⅲ)作指示剂, 用 Shimadzu UV-240 在 666nm 处测定 Zr 含量. 结果表明, 仅有重量为 2.1% 的催化剂被甲苯洗脱.

1.5.2 $[\eta]$ 的测定 PP 的特性粘度是在十氢萘为溶剂, 用乌氏粘度计于 135℃ 下测定, 粘均分子量按下式换算: $[\eta] = 1.1 \times 10^{-4} M_v^{0.8}$.

1.5.3 ¹³C-NMR 谱 以氘代邻二氯苯为溶剂, 配成浓度约为 20% 的聚丙烯溶液, 在 Bruker DMX-500 上测得 ¹³C-NMR 谱, 测定温度 120℃, 延迟时间 3s, 累加次数 1200 次.

2 结果与讨论

2.1 丙烯聚合的研究

2.1.1 $[Al]/[Zr]$ 比的影响 MAO 的用量对催化剂的活性及分子量均有影响, 表 1 给出了不同 $[Al]/[Zr]$ 比时均相和负载化 *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ 催化丙烯聚合的结果. 可以发现, 负载催化剂的活性随着 $[Al]/[Zr]$ 比的增加而变大. 同均相催化剂相比, 在相同 $[Al]/[Zr]$ 比时, 负载催化剂的活性相对较低. 这是因为茂金属负载后, 反应由原来的均相变为非均相, 溶解的丙烯必须从液相中扩散到催化剂表面才能参加聚合反应. 扩散阻力的增加可能是导致负载型催化剂活性较低的主要原因. 但从表 1 可以看出, 本文所制备的负载型催化剂仍具有相当高的活性, 可达 10⁶g PP/mol Zr·h. 若将催化剂直接负载在 SiO₂ 表面, 其活性种只有均相体系的 1% 左右^[7], 本文的负载型茂金属催化剂活性为均相体系的 1/4 左右, 已较为可观.

Table 1 Comparison of propylene polymerization by homo- and heterogeneous *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ with different $[Al]/[Zr]$ ratios^a

Catalyst	$[Al]/[Zr]$	Activity ($\times 10^{-6}$ gPP/ mol Zr·h)	M_v ($\times 10^{-4}$)	X_I ^b (wt%)
Homogeneous	4000	5.64	1.15	94.4
	3000	4.96	1.50	94.5
	2000	4.49	1.89	96.7
Heterogeneous	2000	1.04	2.26	97.1
	1000	0.66	1.86	98.2

^a Polymerization conditions: $[Zr] = 2 \times 10^{-5}$ mol/L; $T_p = 50^\circ\text{C}$; Toluene, 100mL; $P = 1.013 \times 10^5$ Pa; $t = 1$ h

^b Xylene insoluble part at 25℃

负载茂金属催化剂所得的聚丙烯分子量高于相同 $[Al]/[Zr]$ 比时均相体系的分子量(见表 1), 这是因为催化剂负载后, 聚合过程中 β -H 链转移终止减少. 另外对于负载催化体系, 随着 $[Al]/[Zr]$ 比增加, 聚丙烯分子量增加, 而相应的均相体系却相反, 分子量随着 $[Al]/[Zr]$ 比的增加而减少. 这可能是由于均相体系中, 向 MAO 链转移速率较高的原因. 采用二甲苯在 25℃ 下浸渍聚合物, 发现负载型催化剂制备的聚合物不溶分数稍高于相应的均相催化剂.

2.1.2 聚合温度的影响 聚合温度对催化剂的活性和分子量有重要影响, 为此本文考察了聚合温度分别为 40℃、50℃、60℃、70℃ 情况下负载型茂金属催化剂的聚合行为, 并同均相体系进行比较, 结果见表 2. 从中可发现均相催化剂的活性随温度升高而剧烈下降, 而负载化体系的活性在 50℃ 时达到最大值, 再升高温度, 活性缓慢下降. 温度对催化活性的影响表现为几个方面, 一方面聚合速率常数随温度升高而增加, 另一方面, 随着温度的升高导致部分催化活性中心失活, 此外对于本文的淤浆聚合体系, 单体在溶液中的溶解度随温度降低. 与均相体系比较, 随着温度的升高, 负载催化体系的活性由 40℃、50℃ 时为均相的 1/9、1/5 到 60℃、70℃ 时其活性逐渐接近甚至超过均相体系, 说明了负载型茂金属催化体系的活性中心对温度的稳定性高于均相体系.

考察聚合温度对负载化催化体系所得产物分子量的影响(见表 2), 与均相体系类似, 前者分子量也是随聚合温度升高而降低, 由于聚合物的分子量主要是由链增长速率常数 K_p 及链转移速率常数 K_t 的比值决定的, 链转移反应活化能一般

高于链增长反应活化能,所以聚合温度较低时产物分子量增加,另外可以发现,在同一聚合温度时,与均相体系相比负载化体系的聚合物分子量有不同程度的提高,特别是低温时尤为明显.主要是因为催化剂负载后,聚合反应中β-H链转移反应活化能变大,使得β-H转移反应较为困难,链转移反应减少或变慢,相应的分子量提高.

Table 2 Effect of polymerization temperature on propylene polymerization using different rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂-based catalysts^a

Catalyst	T _p (℃)	Activity (×10 ⁻⁶ gPP /mol Zr·h)	M _n (×10 ⁻⁴)	X _I ^b (wt%)
Homogeneous	40	5.27	1.73	97.4
	50	4.49	1.89	96.7
	60	1.28	1.12	91.9
	70	0.38	0.99	-
Heterogeneous	40	0.57	2.18	-
	50	1.05	2.26	97.1
	60	0.76	1.21	95.7
	70	0.43	1.06	-

^a Polymerization conditions are same as Table 1; [Al]/[Zr] = 2000
^b Xylene insoluble part at 25℃

同时,对聚合温度分别为 50℃、70℃ 时负载体系与均相体系的聚合动力学进行了比较研究(见图 1a,b).首先考虑聚合速率达到最大速率的时间,随着温度的升高,负载催化体系达到最大反应速率的时间变短,由聚合温度为 50℃ 需 20 多分钟至 70℃ 时只需 10 多分钟,其后衰减至 40 多分钟时趋于平衡.其次,发现在聚合反应前期,负载催化体系的反应速率的增长速度低于相应的均相体系,并且达到最大反应速率的时间也比相应的均相体系延长.因此负载化体系可避免工业生产上聚合初期的“飞温”(即由于聚合热的放出,温度剧烈上升的现象).但值得注意的是,随着聚合温度的升高,至 70℃ 时,反应初期负载催化体系活性低于均相体系,随着反应时间延长,均相体系衰减迅速,而负载体系衰减缓慢,使得反应后期负载体系的聚合速率高于相应的均相体系.这表明,负载体系的活性中心在高温时比均相体系稳定时间长.除前述解释外,还可能由于催化剂负载之后,活性中心被隔离开来,不易碰撞导致双分子失活的缘故.

2.2 聚丙烯微结构分析

图 2 是负载型催化剂在聚合温度为 50℃, [Al]/[Zr] 比为 2000 时制备的等规聚丙烯 iPP 的

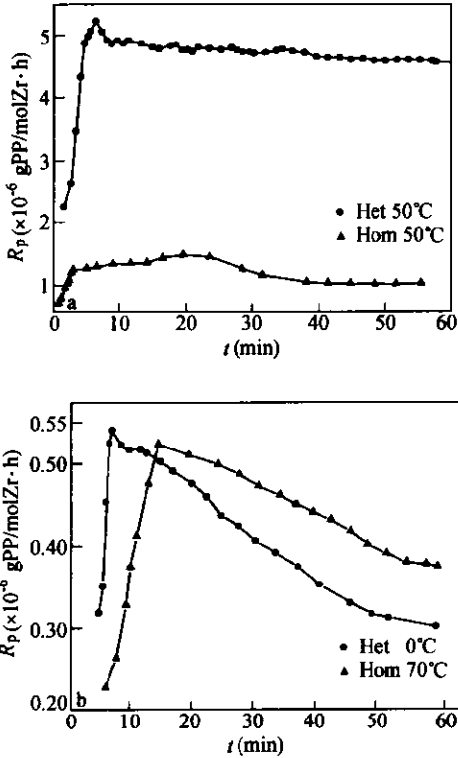


Fig.1 Kinetics curves of propylene polymerization in the presence of homo- and heterogeneous rac-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ catalysts at different polymerization temperatures (polymerization conditions are same as Table 2)
a) 50℃; b) 70℃

¹³C-NMR 谱图,由均相和负载型催化剂制备的 iPP 五元组立体序列列于表 3.通过比较发现,负载型催化剂制备的 iPP 其五元组等规立体序列 [mmmm] 为 86.3%,高于均相体系 iPP 的 82.0%.说明负载后所形成的全同立构活性中心,保持了茂金属催化剂本身的立构化学的手性特征,且立体选择性更高.

另外,从两种体系制得的 iPP 的¹³C-NMR 谱图上可发现许多次亚甲基峰.一般情况茂金属催化体系用 MAO 作助催化剂催化丙烯聚合时,除正常的 1,2-插入外可能还有 2,1-插入或 1,3-插入(见式 1),导致高分子链的区域不规整性.2,1-插入分为两类,一种是丙烯单体与增长链末端链节以内消旋体(meso)形式插入,另一种是以外消旋体(rac)形式插入.根据文献[8]对谱图上的峰进行归属,并计算出 2,1-插入、1,3-插入(见表 3).从中发现,负载催化体系制备的 iPP 2,1-插入、1,3-插入分别为 3.7%、0.5%,低于相应均相

体系的 4.4‰ 和 1.9‰, 表明由负载型茂金属催化剂制备的 *i*PP 区域规整性高于均相体系制备的 *i*PP. 与 *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂/MAO 体系的本体聚合相比较^[9], 发现在淤浆聚合中, 除 2,1-插入外, 还有 1,3-插入发生. 同时催化剂经负载后, 1,

3-插入下降的幅度远大于 2,1-插入下降的幅度, 由于 1,3-插入是由于 2,1-插入后 β -H 的链转移而产生的, 说明催化剂负载后减少了 β -H 的转移. 这与前面发现催化剂负载化后, 聚合物分子量有所提高的结果是一致的.

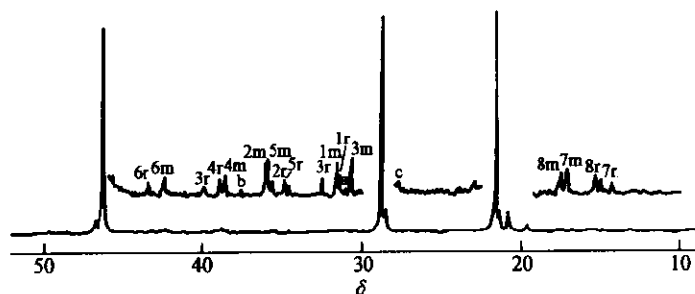
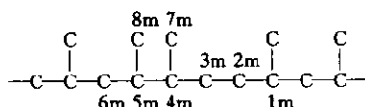


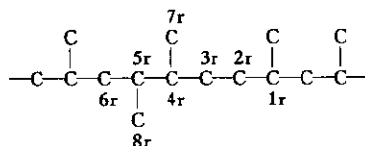
Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of *i*PP obtained with supported *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂ catalyst (polymerization conditions are same as Table 2; *T_p* = 50°C)

(a) 2,1-Insertion

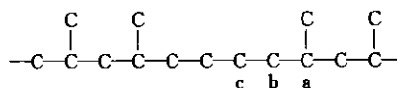
2,1-(m)



2,1-(r)



(b) 1,3-Insertion



Scheme 1 Stereo-irregular of *i*PP obtained with *rac*-Me₂Si(Ind)₂ZrCl₂-based catalyst

Table 3 Microstructure of *i*PP determined by ¹³C-NMR analysis

Catalyst	Methyl pentad distributions (%)									1,3-in	2,1-in	2,1 r-in
	mmmm	mmmr	rrrr	rrrr	rrrr	rrrr	rrrr	rrrr	rrrr	(%)	(%)	(%)
Homogeneous	82.0	9.1	0	5.2	1.6	0	0	0	2.1	1.9	4.4	1.0
Heterogeneous	86.3	6.4	0	4.2	1.3	0	0	0	1.8	0.5	3.7	0.6

Polymerization conditions are same as Table 1; [Al]/[Zr] = 2000

本文所采用的负载化方法是先将 MAO 与茂金属催化剂预络合, 可以认为此时形成阳离子活性中心 [Me₂Si(Ind)₂ZrCH₃]⁺[MAO·X]⁻, 然后此络合物负载在 SiO₂ 载体上. 因为预络合时, [Al]/[Zr] 比为 200 左右, 所以可以认为催化剂基本被 MAO 包围, 负载时茂金属催化剂不会与载

体表面的羟基直接反应. 主要靠 MAO 上的一 CH₃ 与 SiO₂ 表面的羟基反应而使预络合物键接到 SiO₂ 载体上, 因此活性中心的本质不会有很大变化, 载体对活性中心的影响应是微小的, 聚合物微结构的分析证明了这一点.

REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Kulper K, Brintzinger H H, Wild F R W P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24(6): 507~508
- 2 Spaleck W, Antberg M, Rohmann J, Winter A, Bachmann B, Kiprof P, Behm J, Herrmann W A. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1992, 31(10): 1347~1350
- 3 Kaminsky W, Renner F. *Makromol Chem Rapid Commu*, 1993, 14: 239~243
- 4 Collins S, Mark W K, Holden D A. *Macromolecules*, 1992, 25: 1780~1785
- 5 Chien J C W, He D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29: 1603~1607
- 6 Soga K, Kim H J, Shiono T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 3347~3360
- 7 Chen Y, Rauch M D, Chien J C W. *J Poly Sci*, 1995, 33: 2093~2108
- 8 Mizuno A, Abiru T, Motowoka M, Kioka M, Onda M. *J Appl Poly Sci, Appl Polym Symp*, 1993, 52: 159~172
- 9 Schupfner G, Kaminsky W. *J Mol Catal, A: Chem*, 1995, 102: 59~65

STUDY ON PROPYLENE ISOSPECIFIC POLYMERIZATION USING SUPPORTED METALLOCENE CATALYST $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$

ZHU Yinbang, XU Junting, FAN Zhiqiang, FENG Linxian

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

Abstract A highly active supported metallocene catalyst for propylene isospecific polymerization was prepared by immobilization of SiO_2 with precontacted compounds of $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ and methylaluminoxane (MAO). The influence of $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ ratio and polymerization temperature on the activity, molecular weight (M_w) and polymerization kinetics was investigated. The behavior of this catalyst was also compared with its corresponding homogeneous catalytic system. It was demonstrated that the active site of heterogeneous systems was more stable, and the M_w of the obtained polymer improved apparently in parallel. The microstructure of *i*PP produced by two types of catalysts was determined by ^{13}C -NMR spectra. It was found that the isotacticity of *i*PP obtained by heterogeneous systems was higher, its pentad sequence [mmmm] increased to 86.3% from 82.0% for homogeneous systems. Moreover, the regioselectivity of polymers produced by heterogeneous systems was also improved, the 2,1-insertion and 1,3-insertion decreased to 3.7‰ and 0.5‰ from the values of 4.4‰ and 1.9‰, respectively for those produced by homogeneous systems.

Key words Propylene isospecific polymerization, Metallocene catalyst, Supported catalyst, Stereoselectivity, Regioselectivity