

用双过渡金属复合催化剂制备长链支化聚乙烯

张启兴* 范新刚 胡明鹏 王海华

(中山大学化学与工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 制备了以 TiCl_4 、乙酰丙酮(acac)改性的 TiCl_4 和 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 为主催化剂, $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 为载体的复合负载型催化剂($\text{TiCl}_4\text{-Co}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$, $\text{TiCl}_4\text{-acac}/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 和 $\text{TiCl}_4\text{-acac-Co}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$), 并以所制得的催化剂催化乙烯合成了支化聚乙烯。IR、DSC、 ^{13}C NMR 分析表明, 聚合产物具有低熔点、低结晶度和高支化度, 其己基以上长支链含量达 55.0% 以上。实验结果表明, Ti-Co 复合催化剂具有齐聚原位共聚性能。

关键词 复合催化剂, 乙烯聚合, 支化聚乙烯, 原位共聚

中图分类号: O632.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)09-0888-05

通过改变催化剂的活性种或使用 2 种助催化剂^[1], 在聚合反应过程中通过 $\beta\text{-H}$ 转移生成的高级 α -烯烃的聚合可形成长链支化聚乙烯; 以二亚胺合镍为代表的后过渡金属催化剂^[2,3], 催化乙烯齐聚生成 α -烯烃, 并立即与乙烯原位共聚生成支化聚乙烯, 可用单一乙烯单体制备出支化聚乙烯。这些方法中大多使用价昂的甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂。

本文用 $\text{TiCl}_4\text{-acac-Co}(\text{acac})_2$ 复合负载在 $\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$ 载体上形成新颖的负载型 Ti-Co 复合催化剂, 以烷基铝为助催化剂(不用 MAO), 催化乙烯单体聚合制得了以长支化链为主的支化聚乙烯。用 IR、DSC、 ^{13}C NMR 等分析方法, 对不同组成的 Ti-Co 复合催化剂制得的产物进行了分析和表征。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

MgCl_2 (抚顺炼铝厂); SiO_2 (美国 Davison 公司 955⁺); CoCl_2 (AR); TiCl_4 (CP); 乙酰丙酮(AR), 蒸馏后经 3A 分子筛干燥; 二氯甲烷(AR), 经 3A 分子筛干燥, 甲苯(AR), 用金属钠回流脱水蒸馏后使用。 Et_2AlCl 、 AlEt_3 、 $\text{Al}i\text{-Bu}_3$ 使用前均配成质量分数为 30% 的庚烷溶液。以上原料及试剂均为市售产品。

1.2 Ti-Co 复合负载催化剂的制备

$\text{Co}(\text{acac})_2$ 采用文献[4]方法合成。将 1.2 g MgCl_2 溶解于 2.2 mL 无水乙醇(EtOH)和 25 mL 四氢呋喃(THF)混合溶液中($n(\text{MgCl}_2):n(\text{EtOH})=1:3$), 65 °C 下回流搅拌溶解得均相溶液。将经 600 °C 煅烧 6 h 的 5.0 g SiO_2 固体加入该溶液中, 搅拌反应 2 h, 过滤除去母液, 60 °C 下抽真空, 除去四氢呋喃。搅拌条件下加入二氯甲烷, 同时加入 0.7 mL TiCl_4 、1.3 mL Acac 和 0.54 g $\text{Co}(\text{acac})_2$ ($n(\text{TiCl}_4):n(\text{Co}(\text{acac})_2)=3:1$, $n(\text{TiCl}_4):n(\text{Acac})=1:2$), 室温下搅拌反应 1 h, 过滤, 用己烷洗涤 3 次, 真空干燥得固体催化剂。整个过程在 N_2 气氛下进行。

1.3 乙烯聚合

将 100 mL 圆底烧瓶经加热抽真空, 彻底清除微量水、空气后, 在 N_2 气氛下, 加入 30 mL 甲苯或庚烷作为溶剂, 在磁力搅拌下油浴控制聚合温度 50 °C, 加入 0.041 mmol 主催化剂和 4.92 mmol 助催化剂 AlEt_2Cl , 通入乙烯, 用电磁阀维持 105.7 kPa 压力, 聚合反应 1.5 h。聚合产物用 20 mL $V(\text{乙醇}):V(\text{盐酸}(\text{体积比为 } 1:3))$ 为 1:1 的混合溶液搅拌洗涤, 过滤, 乙醇洗涤抽干, 真空干燥。

1.4 产物表征

相对分子质量用粘度法以十氢奈为溶剂, 135 °C 下测定。按下式计算^[5]:

$$\eta_{sp}/c=[\eta]+0.07[\eta]^2 \qquad [\eta]=6.67\times 10^{-4}\overline{M}_w^{0.67}$$

式中, η_{sp} 为增比粘度; c 为试样质量浓度 (10^{-2} g/mL), $[\eta]$ 为特性粘度。

熔点 (T_m)、结晶度 (X_c) 用美国 Perkin Elmer 公司 DSC 7A 热分析仪测定, 结晶度 X_c 以下式计算:

$$X_c=100\times\Delta H_f/\Delta H_f^0$$

式中, ΔH_f^0 为完全结晶的聚乙烯热容, 取文献值^[6] 288 J/g, ΔH_f 为由 DSC 测得的聚乙烯样品热容,。

密度用梯度法测定。

用日本 Nicolet 205 型红外光谱仪测定支化度, 采用位于 $1\,378\text{ cm}^{-1}$ 附近支链甲基的对称变形振动谱带为分析谱带, 以无支链的相对分子量为 3.0×10^6 的超高分子量聚乙烯作参照, 用差示光谱法测定试样在 $1\,378\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收强度, 依下式计算^[7]:

$$N=K\times(A/T)/D$$

式中, N 为支链浓度 (每 1 000 个碳原子所具有的支链数), A 为分析谱带的红外光谱吸收值, T 为薄膜样品厚度 (cm), D 为样品密度 (g/cm^3), K 为吸收系数, 对丁基和己基支链, $K=0.74$ 。

^{13}C NMR 用美国 Varian^{Unity} INOVA500NB 分析仪测定。溶剂为邻二氯苯, 聚乙烯质量分数为 10%, 90° 脉冲角, 延时时间 15 s, 采样时间 1 s, 光谱宽度 25 000 Hz, 双精度去偶, 测试温度 120°C 。

催化剂中 Ti、Co、Mg 用美国 Perkin Elmer 公司等离子体发射光谱仪 (ICP) 测定。

2 结果与讨论

2.1 Ti-Co 复合载体催化剂组成

3 种复合载体催化剂的基本组成及组分含量见表 1。

表 1 Ti-Co 复合催化剂的组成及组分含量

Table 1 The composition and component content of three Ti-Co combined catalysts

Catalyst	Com position	$\omega(\text{Component})/\%$		
		Ti	Co	M g
A	$\text{TiCl}_4\text{-Co}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$	2.72	1.21	2.20
B	$\text{TiCl}_4\text{-Aca}/\text{SiO}_2\text{-MgCl}_2$	4.45		2.60
C	$\text{TiCl}_4\text{-Acac-Co}(\text{acac})_2/\text{SiO}_2\text{-M gCl}_2$	2.56	1.17	2.62

B 型催化剂实际上是生成了 $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$, 然后负载在 SiO_2 、 MgCl_2 载体上; C 型催化剂实际上是 $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ 和 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 复合负载在载体上。由表 1 可见, TiCl_4 、 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 复合负载时 (Cat-A), 催化剂中 Ti、Co 含量与 C 型催化剂中相近, 而没有加入 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 的 B 型催化剂, Ti 含量略高。3 种催化剂中 Mg 含量则相近。由于 Ti、Co、Mg 离子半径相近 (各为 68、82 和 75 nm), 容易形成混晶, Ti、Co 均可以通过 MgCl_2 的氯桥形成 Ti-Cl-Mg 、 Co-Cl-Mg 进而负载在 SiO_2 表面, 形成 Ti-Cl-Mg-O-Si 、 Co-Cl-Mg-O-Si 的潜在活性中心。

2.2 Ti-Co 复合载体催化剂的乙烯聚合

用 A、B、C 催化剂进行乙烯聚合, 结果见表 2。由表 2 可看出, 当使用 B、C 催化剂时, 得到的产物密度、熔点、结晶度均较低, 相对分子量较小, 支化度较高。

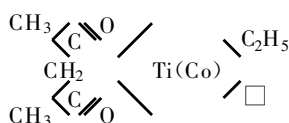
表 2 A、B 和 C 型催化剂的乙烯聚合结果

Table 2 The results of ethylene polymerization over A、B and C catalysts

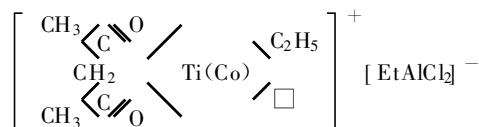
Catalyst	Catalytic activity/ $(\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{h}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$	Degree of branching	$10^{-5}\overline{M}_v$	Density/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
A	64.5	132.3	48.4	5.4	4.23	0.940
B	35.5	124.3	25.3	17.5	1.63	0.893
C	95.2	124.4	25.4	14.1	2.69	0.906

Polymerization condition: $\text{Ti}+\text{Co}=0.041\text{ mmol}$; cocatalyst: Et_2AlCl ; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}+\text{Co})=120$, $T_p: 50^\circ\text{C}$; $P: 105.7\text{ kPa}$; time: 1.5 h; Solvent: toluene.

B、C 型催化剂是加入乙酰丙酮改性四氯化钛, 具有

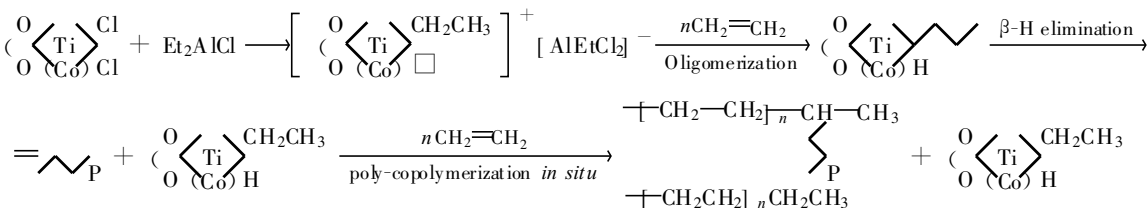


结构。由于乙酰丙酮 2 个氧原子与 $\text{Ti}(\text{Co})$ 配位, 氧的供电子能力大大改变了过渡金属活性中心金属离子配位环境, 有利于乙烯的齐聚和原位共聚。Ti-Co 复合催化剂在 Et_2AlCl 的作用下, 可形成活性中心离子对:



这一活性中心, 既催化乙烯齐聚生成 α -烯烃, 又催化乙烯原位共聚生成相对分子量较高的支化聚乙烯。A、B 和 C 3 种催化剂催化乙烯聚合反应表观动力学曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出, B 和 C 型催化剂的聚合动力学曲线均为速升衰减型, 而 A 型催化剂在整个聚合过程中基本无衰减, 属渐升平稳型。C 型催化剂与 B 型催化剂相比, 组分中多了 $\text{Co}(\text{acac})_2$, 其活性增大约为 B 的 200%。C 型催化剂与 A 型相比较, 组分中多了 Acac, 其支链浓度由 A 型催化剂的 5.4 上升到 14.1, 表明 Acac 的加入使得用 Ti-Co 复合催化剂制得的聚乙烯支化度大大提高。

根据以上结果和 Brookhart^[28] 乙烯齐聚原位共聚原理, 提出如下的反应机理: $\text{Ti}(\text{acac})_2\text{Cl}_2$ 首先与 Et_2AlCl 形成离子对活性中心, 然后进行齐聚反应并通过 β -H 消除反应生成 α -烯烃, 最后实现原位共聚生成支化聚乙烯:



2.3 聚合产物的 IR 和 DSC 分析

由 B 催化剂制得产物的 IR 谱图见图 2, 在 1378 cm^{-1} 附近的吸收峰是支化聚乙烯支链甲基对称变形振动的特征吸收峰, 它与聚乙烯链 $\text{---CH}_2\text{---}$ 面外摇摆振动谱带 1368 和 1353 cm^{-1} 产生重叠, 因此, 需用差减法测定支链甲基的吸收强度(见图 3)。结果表明, 差减后聚乙烯链 $\text{---CH}_2\text{---}$ 1368 和 1353 cm^{-1} 面外摇摆振动吸收峰完全消失, 出现了 1378 cm^{-1} 的支链甲基特征吸收峰, 即可由公式计算支链浓度(见实验部分)。

由 A、B 和 C 催化剂制备的聚乙烯的 DSC 图(见图 4)可以看出, 这些聚合物的熔融峰较宽, 峰面积较小, 与无支链的聚乙烯⁹ DSC 峰形尖锐, 峰面

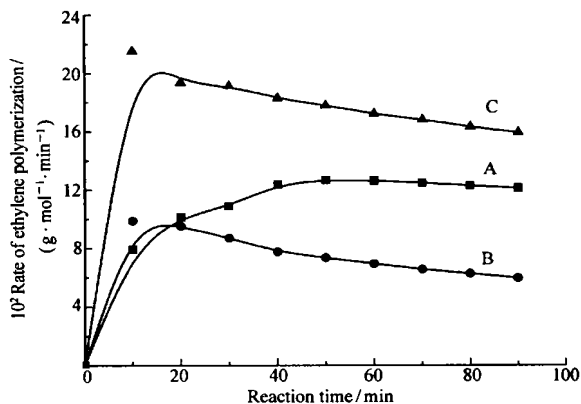


图 1 A、B 和 C 型催化剂的乙烯聚合动力学曲线

Fig. 1 Kinetics curves of ethylene polymerization over A, B and C catalysts

The polymerization conditions see Table 2

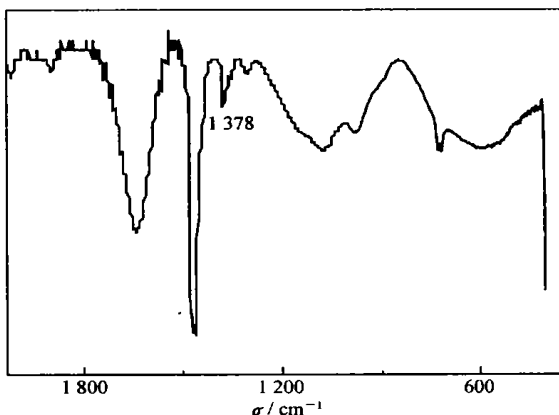


图 2 由 B 催化剂制得的聚乙烯红外光谱图

Fig. 2 The IR spectrum of PE obtained by using Cat B

积大形成鲜明对比, 由 B 催化剂制备的聚乙烯 DSC 曲线在 84 °C 附近出现 1 个熔融吸热峰, 说明其中含有一定的低分子量聚乙烯。表 2 中的数据表明, 由 A、B 和 C 催化剂制备的聚乙烯熔点、结晶度明显低于由纯粹 TiCl₄ 载体催化剂制得的聚乙烯(熔点为 135 °C, 结晶度为 51.1%)^[9]。

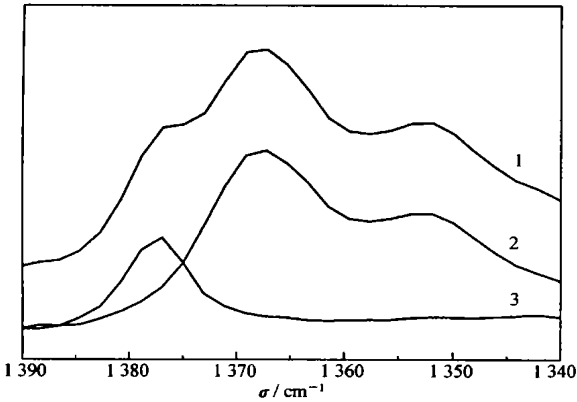


图 3 由 B 催化剂制得的聚乙烯(1)与超高分子量聚乙烯(2)的红外光谱及其差减谱(3)

Fig. 3 The IR spectra of (1)PE prepared with Cat B, (2)UHMWPE and (3)their differential spectrum

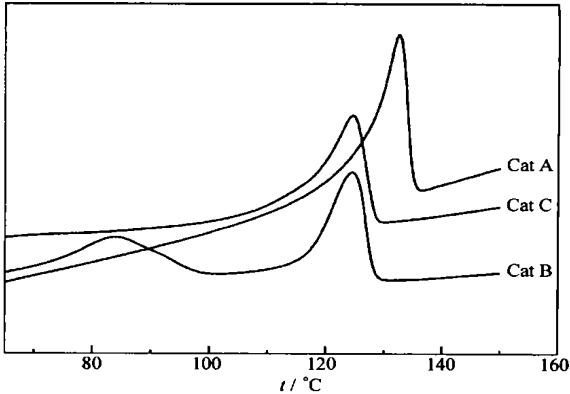


图 4 由 A、B 和 C 催化剂制得的聚乙烯 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of polyethylene obtained using catalyst A, B and C

2.4 聚合产物的¹³C NMR 表征

B、C 型催化剂聚合产物的¹³C NMR 分别如图 5、图 6 所示。结果表明, B 型催化剂所得聚合物中有丁基支链特征吸收 δ13.61 (1B₄), 戊基支链特征吸收 δ32.96 (3B₅)和己基或己基以上特征吸收 δ22.42 (2B₆), 31.73 (3B₆), 29.2 (4B₆), 38.2 (brB_{4-n})等。C 型催化剂所得聚合物中有丁基支链特征吸收 δ13.61 (1B₄)和己基或己基以上特征吸收 δ22.44 (2B₆), 31.74 (3B₆), 38.2 (brB_{4-n})等。

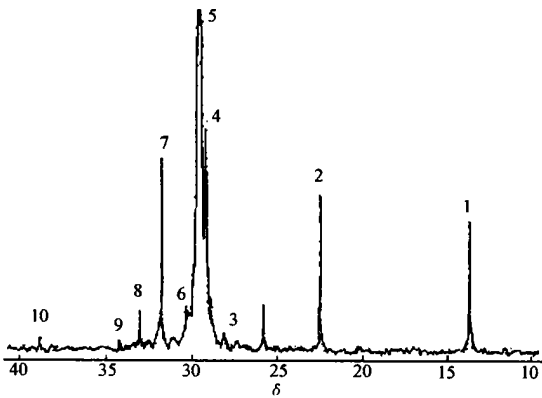


图 5 由催化剂 B 制得的聚乙烯¹³C NMR 谱图

Fig. 5 ¹³C NMR spectrum of PE obtained using Cat B

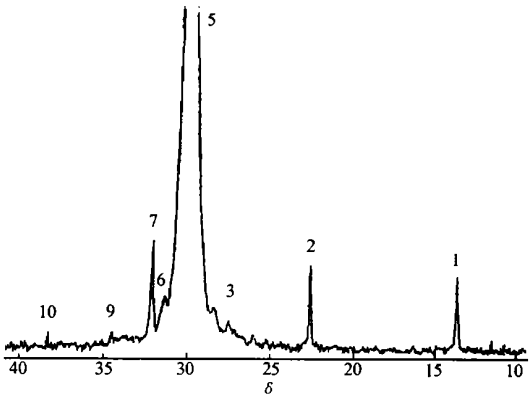


图 6 由催化剂 C 制得的聚乙烯¹³C NMR 谱图

Fig. 6 ¹³C NMR spectrum of PE obtained using Cat C

采用 Usami^[10] 支化聚乙烯的命名法, ¹³C NMR 各吸收峰归属结果列于表 3。
由文献 7)^[7]:

$$N = \frac{1\,000(\text{I}_{\text{Me}}/0.90 + \text{I}_{\text{Et}}/0.84 + \text{I}_{\text{Pr}}/0.83 + \text{I}_{\text{Bu}}/0.90 + \text{I}_{\text{Pe}}/0.90 + \text{I}_{\text{Lg}}/0.80)}{\text{I}_{\text{main}} + 5.5(\text{I}_{\text{Et}}/0.84) + \text{I}_{\text{Pr}}/0.83 + 8.0(\text{I}_{\text{Bu}}/0.90 + \text{I}_{\text{Pe}}/0.90 + \text{I}_{\text{Lg}}/0.80)}$$

计算得 B 催化剂聚合产物丁基支链 33.5%、戊基支链 11.5%、己基或己基以上长支链 55.0%。
C 催化剂聚合产物丁基支链 32.1%、己基或己基以上长支链 67.9%。表明 Ti-Co 复合催化剂在 Et₂AlCl 作助催化剂条件下(不用 MAO), 催化单一乙烯聚合制得了己基以上为主的支化聚乙烯。

表 3 B, C 型催化剂的支化聚乙烯¹³C NMR 谱化学位移归属

Table 3 The chemical shift assignment for ¹³C NMR spectrum of branched polyethylene obtained using Cat-B and Cat-C

Peak No	Chemical shift/ δ experimental(reference ^[11])	Assignment	Peak No	Chemical shift/ δ experimental(reference ^[11])	Assignment
1	13. 61(14. 08)	1B _{4-n}	6	30. 2(30. 5)	γ B ₆
2	22. 42(22. 84)	2B ₆	7	31. 73(32. 18)	3B ₆
3	27. 26(27. 33)	β B _{4-n}	8	32. 96(33. 26)	3B ₅
4	29. 2(29. 54)	4B ₆	9	34. 1(34. 6)	α B _{4-n}
5	29. 5(30. 0)	Backbone CH ₂	10	38. 2(38. 23)	brB _{4-n}

参 考 文 献

1 LIU Zhong-Yang(柳忠阳), JIA Ming(贾明), GUO Cun-Yue(郭存悦), *et al.* *Acta Polym Sin* (高分子学报)[J], 2001, (6): 751

2 Killian C M, Johnson L K, Brookhart M. *Organometallics*[J], 1997, **16**: 2 005

3 Gates D P, Svejda S A, Onate E, *et al.* *Macromolecules*[J], 2000, **33**: 2 320

4 William L J, Auth(著). LI Shi-Qi(李士琦), CHEN Hui-Xuan(陈惠萱) Trans(译). SHEN Pan-Wen(申泮文)Proof(校). *Inorganic Synthesis*(无机合成)[M]. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1975: 70

5 Francis P S, Cooke R C, Elliott J H. *J Polym Sci*[J], 1958, **31**: 453

6 Takayanagi M, Kijima T, Imada K, *et al.* *Proceedings 4th International Conference High Pressure*[C], Kyoto Gakuin Publ. Co., 1974: 51

7 Usami T, Takayama S. *Polymer J*[J], 1984, **16**(10): 731

8 Svejada S A, Brookhart M. *Organometallics*[J], 1999, **18**: 65

9 ZHANG Qi-Xing(张启兴), YANG Xuan(杨萱), WU Gao(吴昊), *et al.* *Synth Resin Plast* (合成树脂及塑料)[J], 2002, **19**(2): 11

10 Usami T, Takayama S. *Macromolecules*[J], 1984, **17**: 1 756

11 Galland G B, Souza R F D, Mauler R S, *et al.* *Macromolecules*[J], 1999, **32**: 1 620

Preparation of Long-Branching Chain Polyethylene Using Double Transition Metal TiCl₄-Co(acac)₂ Combined Catalyst

ZHANG Qi-Xing^{*}, FAN Xin-Gang, HU Ming-Peng, WANG Hai-Hua
(*Institute of Polymer Science, Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Abstract The novel catalysts of TiCl₄-acac-Co(acac)₂, TiCl₄-Co(acac)₂ and TiCl₄-acac supported on SiO₂-MgCl₂ carrier(Ti-Co combined catalyst) were prepared. They catalyze polymerimerization of ethylene giving branched polyethylene when Et₂AlCl was used as a cocatalyst. The polymerization products have low melting point, low crystallinity and high degree of branching as evaluated by FTIR, DSC and ¹³C NMR spectrum. The results of ¹³C NMR suggested more than 55.0% of the polyethylene contain long branch chain($n\geq 6$). Experimental results showed that the Ti-Co combined catalyst exhibites an excellent catalytic property for oligomerization and *in situ* copolymerization of ethylene.

Keywords Ti-Co combined catalyst, ethylene polymerization, branched polyethylene, copolymerization *in situ*