

茂锆催化剂催化乙烯/二十碳烯聚合及共聚物性能研究

卜 芑¹, 李宏亮^{2*}

(1. 湖南警察学院刑事科学技术系, 湖南 长沙 410083; 2. 中南大学化学化工学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以亚乙基桥联的反式二氯二茛锆($rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$)为催化剂,在改性甲基铝氧烷(MMAO)的活化下催化乙烯的均聚以及乙烯与正二十碳烯的共聚合反应。考察了反应温度、反应时间、MMAO用量、乙烯压力、二十碳烯浓度对聚合行为的影响。在乙烯均聚中,保持乙烯压力为0.1 MPa,当反应温度为50℃、反应时间为15 min、MMAO用量为催化剂的2 000倍时,催化剂活性最高,可达 $3.12 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$,聚乙烯分子质量为112 kDa,分子质量分布为1.7。 $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 所制备的聚乙烯熔点为133~135℃,为高密度聚乙烯。在乙烯与二十碳烯共聚中, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性低于乙烯均聚中的催化活性,随着二十碳烯浓度增加,所制备聚合物的支化度提高,熔点下降,结晶度下降,力学强度降低,断裂伸长率提高。

关键词: 乙烯; 二十碳烯; 茂锆催化剂; 烯烃聚合

中图分类号: O62

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)03-0182-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.03.036

Polymerization of ethylene/eicosene catalyzed by zirconocene catalyst and study on properties of copolymers

BU Peng¹, LI Hong-liang^{2*}

(1. Department of Criminal Science and Technology, Hunan Police Academy, Changsha 410083, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Under the activation of modified methylaluminumoxane (MMAO), the homopolymerization of ethylene and the copolymerization between ethylene and eicosene are catalyzed by $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$. The effects of reaction temperature, reaction time, dosage of MMAO, ethylene pressure and concentration of eicosene on the polymerization are studied. In the ethylene homopolymerization process, the catalyst shows the highest activity as $3.12 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ when reaction temperature maintains at 50℃, reaction lasts for 15 minutes, and the dosage of MMAO is 2,000 times that of the catalyst. The obtained polyethylene has a molecular weight of 112 kDa with a molecular weight distribution of 1.7, its melting points are in the range of 133–135℃, which is consistent with that of high-density polyethylene. In the copolymerization of ethylene and eicosene, the catalytic activity of $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ is lower than that in ethylene homopolymerization. With higher eicosene concentration, the branching degree and elongation at break of the prepared polymer increases, but the melting point, crystallinity and mechanical strength decrease.

Key words: ethylene; eicosene; zirconocene catalyst; olefins polymerization

聚乙烯以及乙烯共聚物是一种应用广泛的高分子材料,聚乙烯的微观结构不同或共聚单体不同会对聚乙烯或乙烯共聚物的性能影响较为显著。如当乙烯与环烯烃共聚时,相应共聚物力学强度较高、耐热性良好、不结晶,具有优异的光学性质^[1-3];当乙烯与 α -烯烃聚合时,相应聚合具有支链结构,结晶度降低,力学强度较低,但机械韧性有所提升^[4-6]。

在制备聚乙烯和乙烯共聚物时,催化剂的选用非常关键。按照金属中心分类,常用于乙烯聚合的催化剂有前过渡金属催化剂、后过渡金属催化剂和稀土金属催化剂^[7-10]。其中,由于前过渡金属中心

的亲电性较强,所以用于催化乙烯聚合时的活性较高,而且可用于制备结构明确的乙烯与 α -烯烃的共聚物。20世纪80年代之后,甲基铝氧烷的出现大幅提升了茂金属催化剂的催化活性,因此茂金属催化剂在制备乙烯/ α -烯烃共聚物中展现了优异的性能^[11-12]。

目前,常用于制备线性低密度聚乙烯的 α -烯烃单体为己烯和辛烯,然而关于支链长度对聚合行为及聚合物性能的影响较少。因此,笔者选用二十碳烯为共聚单体,以亚乙基桥联的反式二氯二茛锆($rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$)为催化剂,对乙烯/二十碳烯

收稿日期:2020-04-27;修回日期:2021-01-11

作者简介:卜芑(1987-),女,硕士,讲师,研究方向为化工与化学,53503292@qq.com;李宏亮(1985-),男,博士,研究方向为化工材料,通讯联系人,hlh82875@163.com。

的聚合行为以及相应共聚物的性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

乙烯,纯度为99.99%,大连安瑞森特种气体化学有限公司生产;二十碳烯,分析纯,百灵威科技有限公司生产; $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$,质量分数为98%,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司生产;改性甲基铝氧烷(MMAO)、质量分数为7%的正庚烷溶液,荷兰阿克苏诺贝尔公司生产;无水甲苯,水的质量分数低于0.005%,萨恩化学技术(上海)有限公司生产;无水乙醇、浓盐酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 设备与表征

利用英国PL公司生产的PL-GPC 220型凝胶渗透色谱仪测得聚合物的分子质量;利用德国Bruker公司生产的Bruker-400 MHz型核磁共振仪测得聚合物的结构;利用美国TA公司生产的TA Q2000型差式扫描量热仪测得聚合物的熔点;利用深圳三思纵横科技有限公司生产的UTM2000型电子万能试验机测得聚合物的拉伸性能。

1.3 聚合反应操作

在干燥的氮气氛围下,预先将不锈钢聚合釜加热到150℃,真空下烘烤6 h以上,然后降温至设定好的聚合温度。待温度稳定后,于真空下向聚合釜中加入无水甲苯、二十碳烯的甲苯溶液、MMAO,搅拌10 min。待温度再次稳定后,加入 $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$,并补加甲苯将聚合体系的总体积保持在80 mL。随后以预设的压力通入乙烯气体,在整个聚合过程中保持乙烯压力和聚合温度不变。反应经过特定时间后,关闭乙烯气阀,打开聚合釜,向其中加入少量酸化的乙醇。然后将聚合釜内的混合物导入到盛有500 mL酸化乙醇的烧杯中,边沉淀边搅拌,以保证聚合物完全沉淀出来。过滤收集白色聚合物,并用无水乙醇洗涤3次,置于60℃的真空烘箱中干燥24 h以上。

2 结果与讨论

2.1 乙烯均聚

乙烯均聚的相关实验结果如表1所示。研究结果表明,当实验条件发生变化时,聚合行为也会发生相应的变化, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性、聚乙烯的分子质量都会发生变化。因此,可以通过对聚合条件的改变实现对聚合物性能的调控。

表1 乙烯均聚相关数据

均聚反应	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度/℃	25	50	75	50	50	50	50	50	50
乙烯压力/MPa	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1
MMAO用量/ 化学当量	2000	2000	2000	2000	2000	1000	3000	2000	2000
聚合时间/min	15	15	15	15	15	15	15	10	20
催化活性/($10^7 g_{PE} \cdot$ $mol_{Zr}^{-1} \cdot h^{-1}$)	1.41	3.12	2.78	6.33	12.7	1.22	3.14	2.77	2.89
分子质量/kDa	220	112	86.3	235	317	186	77.2	102	134
分子质量分布	1.9	1.7	2.1	1.8	1.7	1.8	1.8	1.9	2.0
熔点/℃	133	135	135	133	134	134	135	135	135

如对比Run 1、2和3,随着聚合温度由25℃上升至75℃, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性出现先升高后降低的变化趋势。当聚合温度为50℃时, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性最高,为 $3.12 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ 。然而,随着聚合温度提升,聚乙烯的分子质量呈持续降低的变化,这是由于高温下链转移反应速率更快所致。25℃下制备的聚乙烯的分子质量最高,为220 kDa;对比Run 2、4和5发现,当保持其他反应条件不变时,随着聚乙烯压力的提升, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性持续升高,而且聚乙烯的分子质量也持续升高。当乙烯压力为0.4 MPa时, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性高达 $12.7 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$,比乙烯压力为0.1 MPa时的活性高1个数量级;相应聚乙烯的分子质量高达317 kDa;对比Run 2、6和7发现,当MMAO的用量由催化剂1000个化学当量提高至3000个化学当量的过程中, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性先升高然后保持不变。当MMAO用量为2000 equiv.(化学当量)和3000 equiv.时, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性相差不多,分别为 $3.12 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ 和 $3.14 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ 。然而,随着MMAO用量提升,聚乙烯的分子质量出现明显地降低,这是由于MMAO浓度提升导致链转移反应更为剧烈。当MMAO用量为催化剂的1000个化学当量时,聚乙烯的分子质量较高,为186 kDa;对比Run 2、8和9发现,聚合时间不同, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性也不一样。当聚合时间为10 min时, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性为 $2.77 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$;当聚合时间延长至15 min后, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性为 $3.12 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ 。这是由于聚合反应具有诱导期,因此聚合时间段会导致催化活性较低。当聚合时间进一步延长至20 min后, $rac-$

(CH₂)₂Cp₂ZrCl₂ 的催化活性又降低至 2.89 × 10⁷ g_{PE}/(mol_{Zr}·h), 这是由于聚合时间延长, 体系黏度增加, 催化中心被包埋, 引发效率降低。

除此之外, 所有聚乙烯的分子质量分布均处于 1.7~2.1 范围内, 成单峰分布, 说明聚合过程中 *rac*-(CH₂)₂Cp₂ZrCl₂ 没有分解成为多种活性中心。而且所制备聚乙烯的熔点均处于 133~135℃ 范围内, 与高密度聚乙烯的熔点一致, 说明聚乙烯是不含有支链或仅含有极少支链的线性结构。

2.2 乙烯/二十碳烯共聚

通过对乙烯均聚实验的聚合条件优化后, 在乙烯压力为 0.1 MPa、聚合物温度为 50℃、聚合时间为 15 min、MMAO 用量为 2 000 equiv. 的条件下, 进行乙烯/二十碳烯的共聚研究, 实验结果如表 2 所示。

表 2 乙烯/二十碳烯共聚相关结果

共聚反应	1	2	3	4	5
二十碳烯浓度/(mol·L ⁻¹)	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5
催化活性/(10 ⁷ g _{PE} ·mol _{Zr} ⁻¹ ·h ⁻¹)	2.01	1.57	1.22	0.80	0.67
分子质量/kDa	101	92.2	77.1	54.4	33.2
分子质量分布	2.1	1.9	2.2	2.2	1.8
熔点/℃	129	125	112	91	72
支化度/%	0.77	1.12	3.92	4.59	5.66

实验结果表明, 与乙烯均聚相比, 在乙烯/二十碳烯的共聚中, *rac*-(CH₂)₂Cp₂ZrCl₂ 表现出较低的催化活性, 所制备的聚合物的分子质量和熔点也较聚乙烯更低。但聚合物的分子质量分布依然保持在 1.8~2.2 范围内, 说明 *rac*-(CH₂)₂Cp₂ZrCl₂ 依然没有分解为多种活性中心。随着聚合体系中二十碳烯浓度的增加, *rac*-(CH₂)₂Cp₂ZrCl₂ 的催化活性呈持续降低的趋势, 这是由于二十碳烯的分子较大, 抑制了链增长反应所致。同样是由于这一原因, 聚合物的分子质量也出现了较为明显降低。

2.3 乙烯/二十碳烯共聚物结构

利用定量核磁共振谱对所制备的乙烯/二十碳烯共聚物的结构进行表征, 典型的谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 信号最强的共振峰 a 为乙烯上碳的信号峰以及二十碳烯侧链中不受链末端和支化点化学环境影响的碳的共振信号峰; 信号峰 b、c、d 和 e 则分别是二十碳烯侧链链末端第 1~第 4 个碳原子的核磁共振信号; 信号峰 f、g 和 h 分别为支化点附近 α 碳、β 碳和 γ 碳的核磁共振信号; 信号峰 i 为支化点碳的核磁共振信号。二十碳烯通过双键的配位插入到了聚合物主链中产生支链结构。另外,

根据核磁共振谱图信号峰的面积还可以计算出聚合物的支化度, 即二十碳烯单元的含量。计算结果表明, 随着聚合体系中二十碳烯浓度的增加, 聚合物的支化度响应提升。当二十碳烯浓度为 0.1~1.5 mol/L 时, 相应聚合物的支化度为 0.77%~5.66%。可利用 $6S_i/(3S_a+S_f+2S_g+2S_h-3S_i)$ 计算聚合物的支化度, 其中 S_a、S_f、S_g、S_h 和 S_i 分别代表图 1 中共振信号峰 a、f、g、h 和 i 的面积。

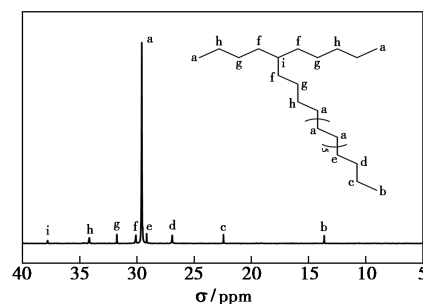


图 1 典型的乙烯/二十碳烯共聚物核磁共振碳谱

2.4 乙烯/二十碳烯共聚物性能

由于支链的引入导致聚合物结晶结构的破坏。随着聚合物支化度的提高, 其熔点和焓变均出现了明显的下降。当支化度为 0.77% 时, 相应乙烯/二十碳烯共聚物的熔点为 125℃, 明显低于高密度聚乙烯的熔点(约为 133~135℃); 随着支化度进一步升高, 乙烯/二十碳烯共聚物的熔点进一步降低, 且支化度大于 3.92% 后下降更为明显。当支化度为 4.59% 和 5.66% 时, 相应乙烯/二十碳烯的熔点仅为 91℃ 和 72℃。聚乙烯的标准焓变(ΔH_m) 为 220 kJ/mol, 利用 ΔH/ΔH_m 可求得聚合物的结晶度, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 当聚合物的支化度由 0.77% 提高至 5.66% 后, 相应聚合物的结晶度由 57% 下降至 31%。当支化度为 0.77% 时, 相应乙烯/二十碳烯共聚物的结晶度为 57%, 明显低于高密度聚乙烯的结晶度(约为 65%); 随着支化度的进一步升高, 乙烯/二十碳烯共聚物的结晶度进一步降低, 且支化度大于 3.92% 后下降更为明显。当支化度为 4.59% 和 5.66% 时, 相应乙烯/二十碳烯的结晶度仅为 42% 和 31%, 约为高密度聚乙烯结晶度的 65% 和 49%。

表 3 聚乙烯样品的 DSC 测试结果

样品	1	2	3	4	5
支化度/%	0.77	1.12	3.92	4.59	5.66
熔点/℃	129	125	112	91	72
焓变/(kJ·mol ⁻¹)	125	119	108	92.4	70.4
结晶度/%	57	54	49	42	32

另外,支链结构的引入也使得乙烯/二十碳烯共聚物的力学性能与高密度聚乙烯之间产生较大的差别,如表4所示。由表4中可以看出,不含支链的高密度聚乙烯的屈服强度为24 MPa,拉伸强度为27 MPa,杨氏模量为1.3 GPa,断裂伸长率为180%。在受到外界载荷时,乙烯/二十碳烯共聚物展现与高密度聚乙烯类似的拉伸行为,出现典型的屈服及拉伸平台和应变硬化现象。不过,与高密度聚乙烯相比,乙烯/二十碳烯共聚物的屈服强度、拉伸强度和杨氏模量均出现明显的降低。当支化度仅为0.77%时,相应乙烯/二十碳烯共聚物的屈服强度、拉伸强度和杨氏模量分别降低至19 MPa、21 MPa和1.0 GPa;随着支化度的进一步提高,乙烯/二十碳烯共聚物的屈服强度、拉伸强度和杨氏模量降低更为显著。当支化度为5.66%时,相应乙烯/二十碳烯共聚物的屈服强度、拉伸强度和杨氏模量分别为10 MPa、13 MPa和0.7 GPa。但是,随着支链结构的引入,较长的侧链提高了分子链的缠结程度,因此乙烯/二十碳烯共聚物的断裂伸长率明显高于高密度聚乙烯。当支化度仅为0.77%时,相应乙烯/二十碳烯共聚物的断裂伸长率就高达340%,为高密度聚乙烯的1.9倍;随着支化度的进一步升高,乙烯/二十碳烯共聚物的断裂伸长率得到了更为明显的提升,当支化度为5.66%,相应乙烯/二十碳烯共聚物的断裂伸长率就高达620%,为高密度聚乙烯的3.4倍。乙烯/二十碳烯的共聚物的拉伸性能与常见的线性低密度聚乙烯类似,说明当 α -烯烃的碳链处于20个碳以内时,由于侧链长度未达到缠结长度(约70个碳),不会对其力学性能产生明显影响。

表4 聚乙烯样品的拉伸测试结果

样品	1	2	3	4	5	6
支化度/%	0	0.77	1.12	3.92	4.59	5.66
屈服强度/MPa	24	19	17	15	12	10
拉伸强度/MPa	27	21	20	19	15	13
杨氏模量/GPa	1.3	1.0	0.9	0.8	0.7	0.7
断裂伸长率/%	180	340	400	520	550	620

3 结论

利用 $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2/MMAO$ 体系催化了乙烯的均聚和乙烯与二十碳烯的共聚。 $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 在乙烯均聚中展现了高达 $1.22 \sim 12.7 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$ 的催化活性,聚合产物的分

子质量为 77.2 ~ 317 kDa, 分子质量分布为 1.7 ~ 2.1, 熔点为 133 ~ 135 °C, 为单峰分布的线性聚乙烯。在催化乙烯/二十碳烯共聚时, $rac-(CH_2)_2Cp_2ZrCl_2$ 的催化活性为 $0.67 \sim 2.01 \times 10^7 g_{PE}/(mol_{Zr} \cdot h)$, 聚合物的分子质量为 33.2 ~ 101 kDa, 分子质量分布为 1.8 ~ 2.2。随着聚合体系中二十碳烯浓度由 0.1 mol/L 提高至 1.5 mol/L, 聚合物的支化度由 0.77% 提高至 5.66%。另外, 具有较高支化度的乙烯/二十碳烯共聚物的熔点、焓变和结晶度较低, 且拉伸强度较低, 但断裂伸长率较高。

参考文献

- [1] Roy S, Das T, Yue C Y. High performance of cyclic olefin copolymer-based capillary electrophoretic chips [J]. ACS Appl Mater Interf, 2013, 5(12): 5683-5689.
- [2] Brisset F, Vieillard J, Berton B, et al. Surface functionalization of cyclic olefin copolymer with aryldiazonium salts: A covalent grafting method [J]. Appl Surf Sci, 2015, 329(28): 337-346.
- [3] Chen Z, Zeng C, Yao Z, et al. Solid-state foaming of cyclic olefin copolymer by carbon dioxide [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(27): 9381-9396.
- [4] Tan Chen, Qasim M, Pang Wenmin, et al. Ligand-metal secondary interactions in phosphine-sulfonate palladium and nickel catalyzed ethylene (co) polymerization [J]. Polym Chem, 2020, 11: 411-416.
- [5] Liang Tao, Chen Changle. Side-arm control in phosphine-sulfonate palladium- and nickel-catalyzed ethylene polymerization and copolymerization [J]. Organometallics, 2017, 36(12): 2338-2344.
- [6] Qian Liu, Richard F J. Sterically controlled self-assembly of a robust multinuclear palladium catalyst for ethylene polymerization [J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(17): 6827-6831.
- [7] Sattler A, Aluthge D C, Winkler J R, et al. Enhanced productivity of a supported olefin trimerization catalyst [J]. ACS Catal, 2016, 6(1): 19-22.
- [8] Yang B, Truhlar D G. Computational design of an iron catalyst for olefin metathesis [J]. Organometallics, 2018, 37(21): 3917-3927.
- [9] Nishiura M, Guo F, Hou Z. Half-sandwich rare-earth-catalyzed olefin polymerization, carbometalation, and hydroarylation [J]. Acc Chem Res, 2015, 48(8): 2209-2220.
- [10] Wang X, Zhou G, Liu B, et al. Effects of ligand, metal, and solvation on the structure and stability of contact ion pairs relevant to olefin polymerization catalyzed by rare-earth-metal complexes: A DFT study [J]. Organometallics, 2018, 37(6): 882-890.
- [11] Rowley C N, Woo T K. Reaction dynamics of β -hydrogen transfer in the zirconocene olefin polymerization catalyst: A DFT path sampling study [J]. Organometallics, 2008, 27(24): 6405-6407.
- [12] Gao Yanshan, Christianson M D, Wang Yang, et al. Unexpected precatalyst σ -ligand effects in phenoximine Zr-catalyzed ethylene/1-octene copolymerizations [J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(19): 7822-7830. ■