

丁基改性的甲基铝氧烷助催化乙烯聚合

韦少义^{1,2}, 陈雪蓉², 吴江², 王霞², 赵旭涛², 徐贤伦¹

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 甘肃兰州 730000;

2. 中国石油兰州石化分公司石油化工研究院, 甘肃兰州 730060)

摘要: 采用丁基改性的甲基铝氧烷(MMAO-Bu)与茂金属或后过渡金属配合物组成催化体系并催化乙烯聚合或齐聚。考察了 MMAO-Bu 的助催化活性及其对聚乙烯分子量和齐聚产物分布的影响。结果表明, 适宜组成的 MMAO-Bu 可表现出比 MAO 更高的助催化活性; 在 MMAO-Bu 的助催化作用下, 所得聚乙烯具有较宽的分子量分布, 而齐聚产物分布向高碳数的方向移动。

关键词: 丁基改性的甲基铝氧烷; 茂金属; 后过渡金属配合物; 乙烯聚合

中图分类号: TQ426.98

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0035-03

Ethylene polymerization using butyl modified methylaluminumoxane as cocatalyst

WEI Shao-yi^{1,2}, CHEN Xue-rong², WU Jiang², WANG Xia², ZHAO Xu-tao², XU Xian-lun¹

(1. State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, The Chinese

Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Petrochemical Research Institute of Lanzhou Petrochemical Company,

PetroChina, Lanzhou 730060, China)

Abstract: Ethylene polymerization using metallocene with butyl-modified methylaluminumoxane (MMAO-Bu) or late transition metal complex with MMAO-Bu was studied. Effects of MMAO-Bu on cocatalytic activity of methylaluminumoxane(MAO) was investigated along with the molecular weight of polyethylene and oligomer distribution respectively. Results showed that MMAO-Bu had high cocatalytic activity compared to MAO, and the presence of MMAO-Bu gave polyethylene broader molecular weight distribution and led to the formation of oligomers with higher molecular weight.

Key words: butyl modified methylaluminumoxane; metallocene; late transition metal complex; ethylene polymerization

茂金属催化剂是功能聚烯烃材料合成中最重要的催化体系, 而甲基铝氧烷(MAO)又是茂金属催化体系中最重要助催化剂^[1-2]。为降低茂金属催化体系中助催化剂的成本, 研究者致力于研究其他烷基铝氧烷和改性烷基铝氧烷的合成与应用^[3-5], 对茂金属(或后过渡金属催化剂)/BuAO(或乙基铝氧烷)、铬系催化剂/MMAO 等催化体系催化乙烯聚合或齐聚进行了研究, 但是对 MMAO 与不同结构茂金属的催化作用以及 MMAO/后过渡金属催化体系催化乙烯齐聚的研究却很少报道。笔者考察了 MMAO-Bu/茂金属(或后过渡金属)催化剂对乙烯聚合或齐聚的催化作用, 发现 MMAO-Bu 具有比 MAO 更高的助催化活性和特殊的助催化性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

三甲基铝(TMA), 三异丁基铝(*i*-Bu₃Al), Albe-

marle 公司, 使用前用甲苯稀释至所需浓度备用; 2,6-二乙酰基吡啶, 2-甲基苯胺, Aldrich 公司; 甲苯, 兰州石化公司, 工业级, 使用前预先干燥, 使水含量小于 5 mg/kg; 四氢呋喃, 分析纯, 使用前经金属钠脱水。

1.2 试样的制备

所有操作均在高纯氮气保护下进行。(n-BuCp)₂ZrCl₂(1), 二(甲基甲硅烷氧基环戊二烯基)二氯化锆(2), $\{[(2-ArN=C(Me))_2-C_5H_3N]FeCl_2\}$ (Ar 为 2-C₆H₄CH₃)(3), MMAO-Bu, 参照文献[6-9]类似方法合成。

1.3 样品的分析表征与性能评价

1.3.1 铝含量及丁基与甲基摩尔比值 $[n(Bu):n(Me)]$ 的测定

TMA、*i*-Bu₃Al、n-Bu₃Al、*i*-BuAO、MAO 和各种改性 MAO 甲苯溶液中铝含量的测定: 将样品用稀酸分解后, 采用 EDTA 络合滴定法测定 Al³⁺ 浓度。

收稿日期: 2005-04-23

基金项目: 中国石油天然气集团公司资助项目(040402-17-00)

作者简介: 韦少义(1965-), 男, 博士生, 高级工程师, 主要从事茂金属催化剂方面的研究; 徐贤伦(1943-), 男, 大学, 研究员, 博士生导师, 主要从事催化化学方面的研究, 通讯联系人, 0931-4968217。

样品溶液中 $n(\text{Bu}):n(\text{Me})$ 的测定:采用气体排除法^[10]收集样品水解所产生的烷烃气体后,利用气相色谱仪进行测定。

1.3.2 改性 MAO 的助催化性能评价与聚合物的表征

用玻璃瓶评价装置进行乙烯聚合试验。装置经过高纯氮气充分置换后,加入 150 mL 己烷(或甲苯),40℃下加入(1)或(2)、或(3)和 MMAO-Bu(或 MAO)样品溶液,控制体系压力略高于 1.01×10^5 Pa,聚合一定时间后,用盐酸/甲醇终止反应(齐聚试验时,产物用 GC-MS 法进行分析),水洗聚合物 2 次,并在 90℃下真空干燥至恒重。聚合物的分子量分布采用 GPC(Alliance GPCV2000)进行测定,在 135℃时采用邻二氯苯为流动相溶剂。

2 结果与讨论

2.1 异丁基(i-Bu)改性的 MAO(MMAO-i-Bu)助催化乙烯聚合

按 1.2 所述方法制备 MMAO-i-Bu 样品溶液,分别测定 i-Bu/Me 后,按 1.3.2 所述方法分别进行(1)/MMAO-i-Bu 和(2)/MMAO-i-Bu 催化乙烯聚合试验,试验结果如表 1 所示。

表 1 茂金属和异丁基改性 MAO 催化作用下的
乙烯聚合结果

金属茂合物	(n-BuCp) ₂ ZrCl ₂					
$n(\text{i-Bu}):n(\text{Me})$	0	0.16	0.30	0.52	0.68	0.85
活性/ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	290	324	350	393	335	275
$M_w/10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	16.9	18.7	17.5	21.6	20.9	21.4
M_w/M_n	2.5	2.8	2.7	3.1	3.0	3.09
金属茂合物	[H ₂ Si(Me)O-Cp] ₂ ZrCl ₂					
$n(\text{i-Bu}):n(\text{Me})$	0	0.16	0.30	0.52	0.68	0.85
活性/ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	282	328	361	402	356	320
$M_w/10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	15.8	16.4	16.9	18.9	19.6	20.1
M_w/M_n	2.6	2.5	2.7	2.9	3.2	3.1

注:聚合条件为 $n(\text{Al}):n(\text{Zr}) = 350:1$,40℃,1 h,250 mL 烧瓶,己烷体积 150 mL;活性为折合每小时每摩尔 Zr 催化产生 PE 的质量。

表 1 数据表明:

(1)在 MMAO-i-Bu 助催化作用下,茂金属催化剂的活性最初随 i-Bu 含量的增加而升高,当 i-Bu 含量超过一定限度时,催化剂活性反而降低。根据拓朴学理论以及对 MAO 不同结构的热焓、熵和自由能值的计算结果^[11],MAO 笼状结构中主要是八面体和六边形结构,只含有很少量的正方形面,这种正方形面含有张力型的 Al—O 键,呈现出强的酸性而成为 MAO 分子结构中的活性部位。当 MAO 分子结构中插入体积较大的 i-Bu 时,致使 MAO 笼状结构中

正方形面所含 Al—O 键的张力加强,Al—O 键呈现出更强的酸性从而表现出更高的助催化活性。当 i-Bu 含量超过一定限度时,较大的空间位阻可能阻碍了含张力型 Al—O 键的正方形面的形成,使其转化为八面体或六边形结构,减少了 MAO 分子结构中的活性部位,因而致使助催化活性降低。

(2)在 MMAO-i-Bu 助催化作用下,(2)表现出较高的乙烯聚合活性,而且当 $n(\text{i-Bu}):n(\text{Me})$ 达到 0.85 时催化剂仍具有良好的催化活性。这可能是基于多方面的原因:甲基甲硅烷氧基中的氧原子易于与缺电子的铝原子相互作用,使助催化活性降低;i-Bu 较大的空间位阻和较强的给电子效应将会阻碍这种减活作用;甲基甲硅烷氧基中的氧原子具有较大的电负性,环戊二烯基上的共轭电子偏离锆原子,使(2)中的氯原子更容易与 i-Bu 改性的 MAO 发生烷基化作用而使催化活性升高。

(3)当茂金属配合物的结构相同时,随着 MMAO-i-Bu 中异丁基含量升高,所得聚乙烯具有较宽的分子量分布。可能是因为在聚合过程中,MAO 分子结构中的甲基(Me)本身可以充当链转移剂而使所得聚合物的重均分子量减小;与 Me 相比较,i-Bu 的链转移作用要弱得多,当 MAO 分子结构中插入 i-Bu 时,由于链转移作用的减弱可获得重均分子量相对较大的聚合物,因此所得聚乙烯具有较宽的分子量分布。

2.2 正丁基(n-Bu)改性的 MAO(MMAO-n-Bu)助催化乙烯齐聚

按 1.3.1 所述方法制备 MMAO-n-Bu 样品溶液,分别测定 $n(\text{n-Bu}):n(\text{Me})$ 后,按 1.3.2 所述方法进行(3)/MMAO-n-Bu 催化乙烯聚合试验。表 2 列出了乙烯齐聚结果和聚合产物 α -烯烃的分布情况。

表 2 正丁基改性的 MAO 助催化乙烯齐聚结果

$n(\text{n-Bu}):n(\text{Me})$	活性/ $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	产物分布/%		
		C ₄	C ₄₋₁₀	> C ₁₀
0	360	46.3	88.5	11.4
0.15	367	45.4	88.0	11.8
0.28	381	44.0	87.3	12.6
0.55	437	43.2	86.9	12.8
0.69	403	42.9	86.7	13.1
0.83	346	42.6	86.4	13.4
n-BuAlO	28	41.8	84.8	14.9

注:聚合条件为 $n(\text{Al}):n(\text{Fe}) = 1\ 000:1$,40℃,30 min,250 mL 烧瓶,甲苯体积 150 mL;活性为折合每小时每摩尔铁催化产生低聚物的质量。

表 2 表明(3)/MMAO-n-Bu 用于催化乙烯齐聚时,具有良好的助催化活性,齐聚产物中 α -烯烃的

选择性达到 99%,其中碳数分布在 10 以下的产物含量达到 88%以上。另外随着 *n*-Bu 含量的增加,产物分布向高碳数的方向移动。这是因为当(3)/MMAO-*n*-Bu 催化剂催化乙烯齐聚时,可能形成了活性中间物种 $\text{LFeMe}^+ [12-13]$ 和 $\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$ (如图 1)。

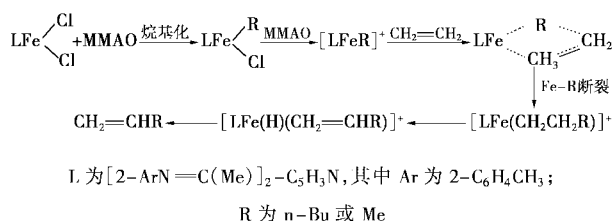


图 1 MMAO 助催化乙烯齐聚的反应历程

$\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$ 的形成将使产物分布向高碳数的方向移动。另外,与 LFeMe^+ 相比, $\text{LFe}(n\text{-Bu})^+$ 的形成使活性中心金属铁原子的电子云密度有所升高,导致铁诱导的 β -氢转移反应受到阻碍,也有利于高碳数 α -烯烃的形成。

3 结语

适宜组成的 MMAO-Bu 可表现出比 MAO 更高的助催化活性,在 MMAO-Bu 的助催化作用下,当 $n(i\text{-Bu}):n(\text{Me})$ 达到 0.85 时, $[\text{H}_2\text{Si}(\text{Me})\text{O-Cp}]_2\text{ZrCl}_2$ 仍具有良好的催化活性;随着 MMAO-Bu 中丁基含量的升高,相同结构茂金属配合物所形成的聚乙烯具有较宽的分子量分布。当 MMAO-Bu 和后过渡金属配合物用于催化乙烯齐聚时,随着 MMAO-Bu 中丁基含量的增加,产物分布向高碳数的方向移动。

参考文献

[1] Mhoff D W, Simeral L S, Sangokoya S A, *et al.* [J]. *Organometallics*,

(上接第 34 页)

高的催化活性。催化臭氧氧化过程对有机物的 TOC 降解能力显著优于单独臭氧氧化(TOC 降解率分别为 32% 和 5%);但是通过理论计算,催化臭氧氧化过程中,降解的硝基苯并没有被完全矿化, MnO_x/GAC 催化剂的存在提高了臭氧的利用率,而且 MnO_x/GAC 催化臭氧氧化过程存在着催化剂最佳投量。硝基苯初始浓度与反应速率常数有良好的线性相关性,水质本底对 MnO_x/GAC 催化臭氧氧化效率也有一定影响。

参考文献

[1] 徐晓白,戴树柱,黄玉璐.典型化学污染物在环境中的变化及生

1998, 17(10):1941-1945

- [2] Zakharov V A, Zakharov I I, Panchenko V N. Structures of MAO: Experimental Data and Molecular Models According to DFT Quantum Chemical Simulations [A]. in: Blom R, Follestad A, Rytter E, *et al.* *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* [C]. Berlin: Springer, 2001. 63-71.
- [3] Tovarishchestvo S Ogranichenno. Method for Production of Polyalkyl Alumoxanes [P]. RU 2109765, 1998-04-27.
- [4] Sumitomo Chemical Company, Limited (Osaka, JP). Modified Aluminum oxy Compound, Polymerization Catalyst and Process for Producing Olefin Polymer and Alkenyl Aromatic Hydrocarbon Polymer [P]. US 6664208, 2003-12-16.
- [5] Haruhiko I, Takashi M, Keiji O, *et al.* [J]. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202:1806-1811.
- [6] Small B L, Brookhart M. [J]. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(28):7143-7144.
- [7] Borealis As. Heteroatom substituted metallocene compounds for olefin polymerization catalyst systems and methods for preparing them [P]. WO 9728170, 1997-08-07.
- [8] Borealis As. Substituted metallocene compounds for olefin polymerization catalyst systems, their intermediates and methods for preparing them [P]. WO 9846616, 1998-10-22.
- [9] Albemarle Corporation (Richmond, VA). Aluminoxane process and product [P]. US 5902891, 1999-05-11.
- [10] Reddy S S, Radhakrishnan K, Sivaram S. [J]. *Polymer Bulletin*, 1996, 36:165-171.
- [11] Zurek E, Woo T K, Firman T K, *et al.* Modeling Methylaluminoxane (MAO) [A]. in: Blom R, Follestad A, Rytter E, *et al.* *Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization* [C]. Berlin: Springer, 2001. 109-123.
- [12] Incoronata T, Maria C S, Paolo I, *et al.* Metallocenes/methylalumoxanes: $A^{13}\text{C}$ NMR study of the reaction equilibria and polymerization [A]. in: Sinn H, Kaminsky W. *Hamburger Makromolekulares Kolloquium 1994, Alumoxanes Especially MAO* [C]. Oxford: Hüthig & Wepf, 1995. 101-108
- [13] 黄葆同,陈伟.茂金属催化剂及其烯烃聚合物[M].北京:化学工业出版社,2000.68. ■
- 态效应[M].北京:科学出版社,1998.233.
- [2] Hoigné J, Bader H. [J]. *Water Research*, 1983, 17:173-185.
- [3] Mullet M, Fievet P, Szymczyk A, *et al.* [J]. *Desalination*, 1999, 121: 41-48.
- [4] 孙加飞,马军,隋军. [J]. *理化检验*, 1993, 29(5):275-276.
- [5] 美国公共卫生协会.水和废水标准检验法[M].宋任元,张亚杰,王惟一,等译.第15版.北京:中国建筑工业出版社,1985.368-370.
- [6] 王业耀,王占生. [J]. *中国给水排水*, 2003, 19(4):95-97.
- [7] Staehelin J, Hoigné J. [J]. *Environmental Science and Technology*, 1982, 16(10):676-681.
- [8] Hoigné J, Bader H. [J]. *Ozone Science and Engineering*, 1994, 16(2): 113-120.
- [9] Park H S, Hwang T M, Kang J W, *et al.* [J]. *Water Research*, 2001, 35 (11):2607-2614. ■