

高分子化 Si 桥联茂金属催化剂的合成及其 催化乙烯聚合反应

诸海滨^a 金国新^{*, a, b}

(^a中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

(^b复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 合成了硅桥上含乙烯基团的硅桥联茂金属催化剂 $[(CH_2=CH)CH_3Si(C_5H_4)_2]ZrCl_2$ (**3**), 并通过 IR, ¹H NMR 对化合物进行了表征, **3** 在 AIBN 的引发下与苯乙烯共聚形成高分子化的茂金属催化剂 **4**. 研究了 **3** 和 **4** 对乙烯聚合的能力, 考察了 $n(Al)/n(Zr)$ 、温度对催化剂活性的影响.

关键词 茂金属催化剂, 高分子化, 乙烯聚合

Silane Bridged Polymerized Metallocene Catalyst for Ethylene Polymerization

ZHU, Hai-Bin^a JIN, Guo-Xin^{*, a, b}

(^a Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(^b Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract The polymerized metallocene catalyst **4** was prepared by the co-polymerization of ansa-zirconocene complex $[(CH_2=CH)CH_3Si(C_5H_4)_2]ZrCl_2$ (**3**) containing vinyl substituted silane bridge with styrene in the presence of radical initiator. Catalyst **4** was found to display high ethylene polymerization activity of 2.28×10^6 g PE/(mol · h) with a viscosity average molecular weight (M_v) value of 61.6×10^3 using methylalumoxane (MAO) as a co-catalyst. The ethylene polymerization has been investigated under different conditions.

Key words metallocene catalyst, polymerized, ethylene polymerization

茂金属催化剂用于乙烯等烯烃的聚合是 20 世纪 90 年代世界聚烯烃工业最重要的技术进展之一. 茂金属催化剂具有活性高、活性中心单一、得到的聚合物分子量分布窄等特点, 其所占的市场份额越来越大.

尽管茂金属催化剂的发展前景令人乐观, 但仍有一些问题有待解决. 茂金属催化剂的均相体系在进行烯烃聚合时易发生粘釜现象, 所得聚合物形态差, 不适用于气相聚合和淤浆聚合工艺, 有必要固载

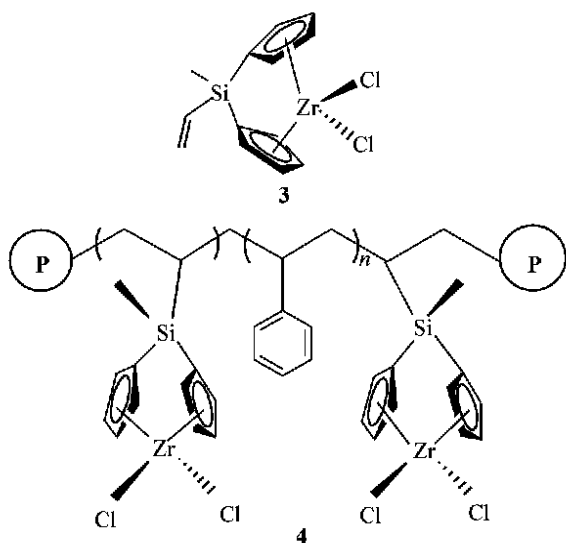
化以适应工业化生产的需要.

用于茂金属催化剂固载化的载体很多, 无机材料如 SiO₂, Al₂O₃ 和 MgCl₂ 等是常用的载体^[1,2], 而有机载体的报道较少, 但已经引起学术界和工业界的研究兴趣. Barrett 等^[3]利用固相有机反应制得含羟基功能团的聚苯乙烯载体, 再利用这种树脂作为载体获得 Ti 茂金属催化剂. Alt 等^[4]利用含烯烃基团的茂金属化合物作为共聚单体, 制得“自负载型”非均相催化剂.

* E-mail: gxjin@ciac.jl.cn

Received June 20, 2001; revised October 12, 2001; accepted December 12, 2001.

国家自然科学基金(Nos. 29925101, 29974029)和国家重点基础研究专项经费(No. 19990601)资助项目.



本文制备了一种新型的载体化催化剂,首先合成了一种硅桥上含乙烯基团的茂金属催化剂 **3**,在 AIBN 引发下与苯乙烯共聚形成高分子化的茂金属催化剂 **4**,并研究了不同条件下 **3**, **4** 与 MAO 组成催化体系催化乙烯聚合的反应.

1 实验部分

1.1 试剂的处理和纯化

所有反应操作都在氩气保护下,采用 Schlenk 技术进行. ZrCl_4 , $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$, $n\text{BuLi}$ (1.6 mol/L) 从 Aldrich 公司购得. 甲苯,乙二醇二甲醚 (DME) 等溶剂先用 4 Å 分子筛干燥数天,然后经二苯甲酮/钠回流至蓝色,氩气氛下蒸出使用. 环戊二烯基钠根据文献制得^[5].

1.2 分析与测试

红外光谱用 KBr 压片法在 Bio-Rad FT-IR135 型红外光谱仪上测定获得. 核磁共振谱样品溶于氘代苯中,在 Unity-400 型核磁共振仪上测定. 高分子化茂金属催化剂的金属 Zr 含量采用原子发射光谱 (ICP-AES),在 TJA 公司,POEMS 型等离子体-光/质谱仪上测定. 高分子化催化剂的分子量及其分布采用 Water410 GPC 测定 (流速:1.00 mL/min;温度:35 °C;浓度:0.3 %).

1.3 催化剂的合成

1.3.1 化合物 $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{ZrCl}_2$ (**3**) 的合成

环戊二烯基钠 (1.348 g, 15.32 mmol) 溶于 50 mL DME 中, -78 °C 下加入 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ (1.0

mL, 7.66 mmol), 室温下反应过夜. -78 °C 下加入 $n\text{BuLi}$ 己烷溶液 (9.45 mL, 1.6 mol/L, 15.32 mmol), 室温下反应 24 h 形成二锂盐. 将二锂盐用钢管转移到 ZrCl_4 (1.786 g, 7.66 mmol) 的 DME 溶液中, 70 °C 下反应 48 h. 真空抽除溶剂, 甲苯萃取, 过滤, 滤液冷冻结晶得到白色晶体 1.052 g, 产率 38 %; $^1\text{H NMR}$ (C_6D_6): 6.90 (t, 2H, $2\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$), 6.85 (t, 2H, $2\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$), 6.04 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.92 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 5.69 (t, 2H, $2\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$), 5.62 (t, 2H, $2\text{C}_5\text{H}_4\text{-H}$), 0.25 (s, 3H, SiCH_3); IR (KBr): 3115, 3095, 3070, 2948, 2830, 1632, 1400, 1367, 1320, 1256, 1169, 980, 902, 846 cm^{-1} .

1.3.2 高分子化茂金属催化剂 (**4**) 的合成

在无水无氧的条件下,将催化剂 **3** 2.5 mmol, 苯乙烯 10 mL, AIBN (偶氮二异丁腈) (苯乙烯质量的 5 %) 依次加入到甲苯中, 混合均匀, 然后在 80 °C 的水浴中共聚反应 12 h^[6], 采用无水己烷作为沉淀剂, 得到的沉淀用甲苯洗 3~5 次, 然后用己烷洗 3~5 次, 最后真空条件下干燥得到固体粉末.

1.4 乙烯的聚合反应

聚合反应在装有机械搅拌器、加料管、底部通气的气体聚合瓶中进行. 聚合时依次加入甲苯、MAO 和催化剂, 在搅拌条件下将反应瓶置于恒温水浴中, 反应期间连续通入气体, 聚合 1 h 后, 用含有少量浓盐酸的大量乙醇沉淀, 静置 1 d 后过滤, 产物在红外灯下烘干并在真空烘箱中干燥, 称重保存.

1.5 聚乙烯分子量的测定

聚合物的分子量采用粘度法测定.

称取一定量的聚合物溶解在十氢萘中, 在 135 °C 条件下使用乌氏粘度计测定溶剂和溶液流经毛细管的时间, 用一点法公式计算特性粘度, 再根据粘度-分子量经验公式 $[\eta] = KM^a$ ($K = 2.3 \times 10^{-4}$, $a = 0.82$) 计算聚合物的粘均分子量.

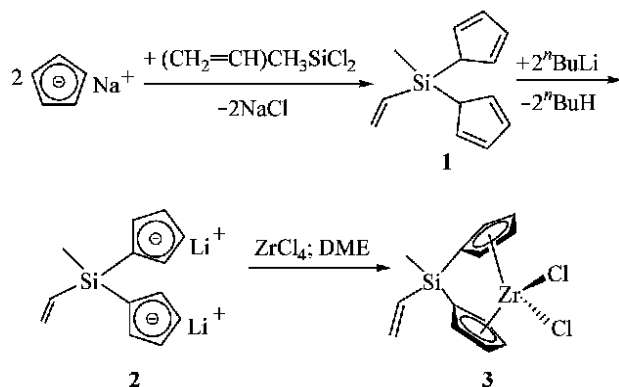
1.6 聚乙烯堆密度的测定

聚合物的堆密度采用标准的方法测定, 即将聚合物从表面上看 10 cm 的高处自由落体落入 100 mL 容器中, 称量聚合物的质量, 质量除以体积即为聚合物的堆密度 (g/cm^3).

2 结果与讨论

2.1 催化剂 **3** 和 **4** 的合成

新化合物 **3** 的合成按文献方法^[7,8]如下所示制备:



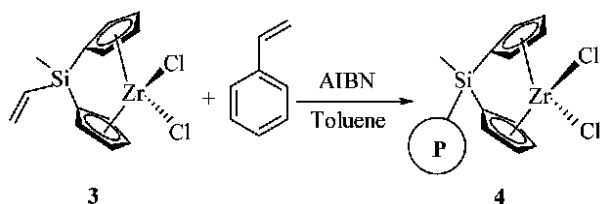
图式 1 化合物 3 的合成

Scheme 1 Synthesis of complex 3

在 -78°C 下采用直接法由 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 和 $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ 反应合成化合物 1, 产率很高, 通常不作分离直接进行下步反应。2 的合成要求在低温下进行, 否则配体上的乙烯基团极有可能在 $n\text{BuLi}$ 的引发下发生阴离子聚合, 催化剂 3 由 2 在 DME 中与 ZrCl_4 反应得到, 然后抽干溶剂, 甲苯萃取, 冷冻结晶, 得到无色晶体, 大量的晶体经浓缩母液冷冻结晶获得。

化合物 3 的 ^1H NMR 谱表明环戊二烯上的氢是典型的 A_2B_2 系统, 在化学位移 $5.5 \sim 6.0$ 和 $6.7 \sim 7.1$ 处分别对应环戊二烯上的四个 $-\text{H}$ 和四个 $-\text{H}$, 而桥基上的 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 则是典型的 ABX 系统, 在 $5.9 \sim 6.1$ 出现 14 重峰。

催化剂 4 的合成路线如下:



图式 2 催化剂 4 的合成

Scheme 2 Synthesis of catalyst 4

在制备高分子化的茂金属催化剂的过程中, 温度控制是一个重要因素。温度过高将加快苯乙烯的均聚, 所以温度通常控制在 $79 \sim 81^{\circ}\text{C}$ 。另外搅拌的效果和 AIBN 的用量对共聚也有很大的影响: 良好的搅拌将大大减小笼蔽效应带来的不利影响, 提高 AIBN 的引发效率; AIBN 的用量过小不能有效引发聚合, 本文的 AIBN 的用量是苯乙烯质量的 5% , 达到了预期的效果。在处理催化剂 4 时, 用己烷作为沉淀剂, 得到的沉淀用己烷反复洗涤 $2 \sim 3$ 次, 然后用甲苯重新溶解, 离心除去不溶物, 浓缩清液, 再用己

烷沉淀出聚合物, 用己烷洗涤 $2 \sim 3$ 次, 重复上述操作 $2 \sim 3$ 次, 尽可能除去未反应的苯乙烯和未共聚的催化剂 3。

自由基共聚时, 聚合物的组成取决于单体的投料比和单体的竞聚率, 而竞聚率又和单体的分子结构密切相关。在相同投料比的前提下, 由于催化剂 3 的乙烯基团和硅相连, 硅的空 d 轨道能与邻碳的电子发生共轭作用, 使催化剂 3 的单体自由基较稳定而单体却很活泼, 更易与苯乙烯共聚, 形成的高分子化催化剂 4 的金属 Zr 含量较高 (28 mg/g)。

2.2 催化剂 4 的分子量和分子量分布

高分子化催化剂 4 的分子量采用 Water 公司的 GPC 仪测定: $M_n = 6772$, $M_w = 8583$, Polydispersity $= 1.28$ 。数据表明高分子化催化剂分子量分布均一, 聚合物的链长度区别不大, 聚合度相似, 这种相似性表明催化剂 4 具有作为非均相催化剂的潜力, 作为非均相催化剂的载体要求在形态、组成等方面具有均一性。

2.3 乙烯聚合

表 1 列出了乙烯聚合的结果。

表中数据表明催化剂 3 和 4 与 MAO 组成的催化体系具有较高的催化活性, 得到的聚乙烯分子量在 $10^4 \sim 10^5$ 之间。 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 、温度对聚合物的分子量有影响: 若 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 增大, 加快了 MAO 作为受体的链转移反应, 使分子量降低; 而升高温度既增大了聚合速率, 也加快了链转移反应, 而且后者影响更大, 最终使分子量呈下降趋势。

表 1 乙烯聚合结果

Table 1 The result of ethylene polymerization^a

| Catalyst | $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ | $t/$ | $10^{-6} \text{ Activity/}$ (g PE/mol Zr·h) | $10^{-4} M$ |
|------------|-----------------------------|------|--|-------------|
| Cat. 3/MAO | 440 | 20 | 0.11 | 11.41 |
| | 880 | 20 | 0.35 | 11.32 |
| | 1320 | 20 | 0.79 | 3.39 |
| | 1760 | 20 | 0.95 | 4.56 |
| | 1760 | 40 | 1.22 | 3.56 |
| | 1760 | 50 | 1.43 | 1.11 |
| | 1760 | 60 | 0.81 | 1.96 |
| | 1320 | 20 | 0.11 | 7.41 |
| Cat. 4/MAO | 1760 | 20 | 0.12 | 3.98 |
| | 2200 | 20 | 0.14 | 2.72 |
| | 2640 | 20 | 0.27 | 1.60 |
| | 2640 | 40 | 0.40 | 4.56 |
| | 2640 | 50 | 0.69 | 2.90 |
| | 2640 | 60 | 0.28 | 6.16 |

^a polymerization time: 1 h; polymerization pressure: atmosphere; toluene: 50 mL.

图1和图2分别表明了 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 、温度对催化剂3的活性的影响. 图1显示随着 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 的增加, 聚合反应活性先随之增大, 然后又下降, 在 $n(\text{Al})/n(\text{Zr}) = 1400 \sim 1800$ 之间达到最佳活性. 这与 MAO 的作用有关: 茂金属催化剂先被 MAO 烷基化, 然后进一步在 MAO 的作用下失去一个烷基形成阳离子活性中心, 活性中心被夹在 MAO 的长链中间, 所以在 MAO 浓度较低时, 催化剂的活性很低, 这是因为没有足够的 MAO 将活性中心分离出来. 但当 MAO 的浓度增加到一定的程度时, 一方面环绕在活性中心周围的大量 MAO 会阻碍单体与活性中心的作用, 另一方面 MAO 中的 TMA 对活性中心有还原作用, 所以 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 过大将导致活性下降.

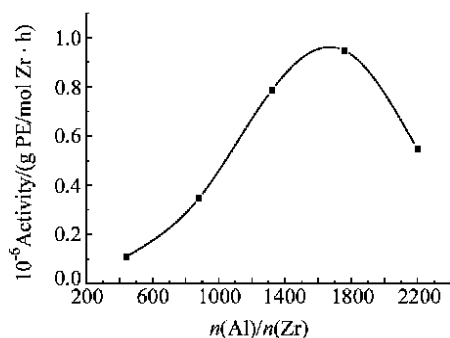


图1 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 对催化剂3活性的影响

Figure 1 Influence of $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ on activity of cat. 3

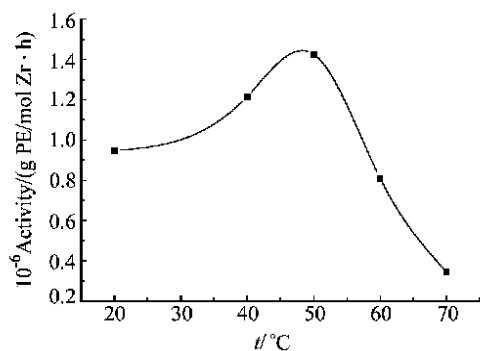


图2 温度对催化剂3活性的影响

Figure 2 Influence of temperature on activity of cat. 3

图2表明, 温度升高有利于热力学反应, 加快了乙烯单体的插入速率, 活性随之增加, 但同时也加快了催化剂的双分子失活反应. 两种因素的综合作用, 使催化剂3在50℃活性达到最高.

图3和图4给出了 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 、温度对催化剂4活性的影响. 其结果类似与催化剂3, 但活性低于催化剂3, 这可能是催化剂4的活性要同时受到本身结构和高分子链物理性能的影响, 催化剂3与

苯乙烯共聚连接到高分子链上, 由于硅上连接的是乙烯基团, 催化剂3被牢牢固定在高分子链上, 刚性较强, 活性中心被包容在长链中, 阻碍了活性中心与乙烯单体和 MAO 的作用, 使得催化剂4的活性下降, 且达到最佳活性所需的 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 大大高于催化剂3.

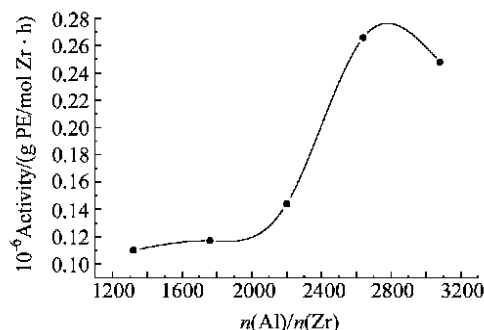


图3 $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ 对催化剂4活性的影响

Figure 3 Influence of $n(\text{Al})/n(\text{Zr})$ on activity of cat. 4

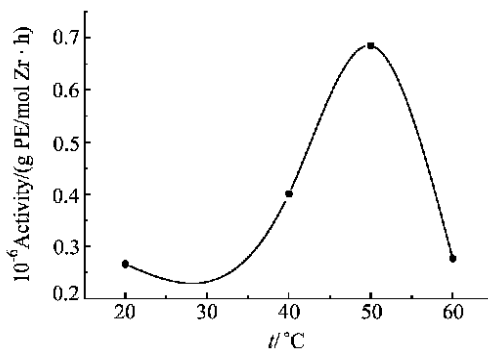


图4 温度对催化剂4活性的影响

Figure 4 Influence of temperature on activity of cat. 4

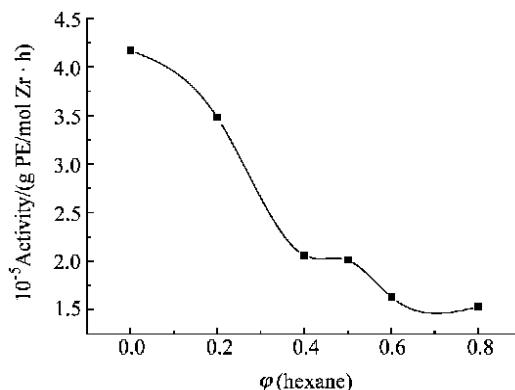


图5 溶剂对催化剂4活性的影响

Figure 5 Influence of solvent on activity of cat. 4

高分子化催化剂4的催化活性将受到聚合物结构和形态的影响, 即存在高分子效应. 我们通过改变

表 2 乙烯聚合的比较

Table 2 Comparison of ethylene polymerization

| Catalyst | Polymerization condition | | | Activity/ ($10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) | Bulky density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) |
|----------|-------------------------------|------|---------------------------------|---|---|
| | $n(\text{Al}) / n(\text{Zr})$ | $t/$ | Pressure/ (10^5 Pa) | | |
| Cat. 3 | 1 760 | 50 | 1.0 | 1.43 | 0.104 |
| Cat. 4 | 2 640 | 50 | 1.0 | 0.69 | 0.096 |
| Cat. 4 | 1 200 | 50 | 5.0 | 2.28 | 0.190 |

溶剂的极性来调节催化剂 4 的溶解状态,进而考察其高分子链处于不同物理状态时催化乙烯聚合的效果(图 5)

图 5 表明随着混合溶剂(己烷/甲苯)中己烷比例的增加,催化剂的溶解能力逐步减小.一方面高分子链的运动受到限制,使分子链缠绕成团甚至凝聚,连接在分子链上的活性中心的运动能力大大受阻;另一方面随着己烷的增加,催化剂 4 由在甲苯中充分可溶逐渐变为溶胀状态,甚至不溶,使乙烯单体和 MAO 难以扩散进入到活性中心.两者的综合结果使聚合活性明显下降.

为了研究聚合压力对催化剂 4 乙烯聚合活性的影响,我们进行了加压聚合实验,并和催化剂 3 和 4 常压聚合结果作了比较(表 2).

聚合结果表明乙烯聚合压力的提高加快了乙烯单体和 MAO 的扩散速率,大大提高了催化剂的催化活性和降低了铝锆比,同时所得聚合物的堆密度也有所提高.

本文制得的高分子化催化剂 4 可溶于甲苯溶剂中,催化剂分子被分散连接到线形高分子链上,乙烯聚合在均相环境中进行,其聚合机理和均相催化剂相同.在加压聚合的条件下获得了与均相催化剂 3 相同数量级的聚合活性,同时降低了 $n(\text{Al}) / n(\text{Zr})$.

综上所述,高分子化的茂金属催化剂保持较高的活性,同时兼有了均相和载体化催化剂的优点,这为茂金属催化剂运用于工业化生产提供了一种新的途径.

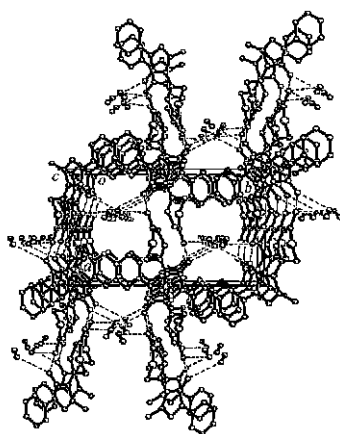
References

- 1 Soga, K.; Kaminaka, M. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1991**, 12, 367.
- 2 Soga, K.; Kaminaka, M. *Macromol. Chem. Rapid. Commun.* **1992**, 13, 221.
- 3 Barrett, A. G. M.; Miguel, Y. R. *Chem. Commun.* **1998**, 19, 2079.
- 4 Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
- 5 Stone, F. G. A. *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, 2, 365.
- 6 (a) Jin, G.-X.; Zhou, G.-Y.; Liu, Y. *Chinese Patent* 98125651. 1, **1998**.
(金国新,周光远,刘宁,中国专利, 98125651. 1, **1998**.)
(b) Zhou, G.-Y.; Jin G.-X.; Huang, B.-T. *Chem. J. Chin. Univ.* **2000**, 21, 1489 (in Chinese).
(周光远,金国新,黄葆同,高等学校化学学报, **2000**, 21, 1489.)
- 7 Hunh, T.; Suzuki, N.; Yamaguchi, Y.; Mise, T.; Chihara, T.; Wakatsuki, Y. *Chem. Lett.* **1997**, 12, 1201.
- 8 Chandrasekhar, S. B.; Wayne, R. T.; Jeffrey, L. P. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2539.

(A0106205 PAN, B. F.; DONG, H. Z.)

Synthesis, Crystal Structure and Photochromism Properties of 1-Phenyl-3-methyl-4-(6-hydroxy-4-amino-5-sulfo-2,3-pyrazine)-pyrazole-5-one

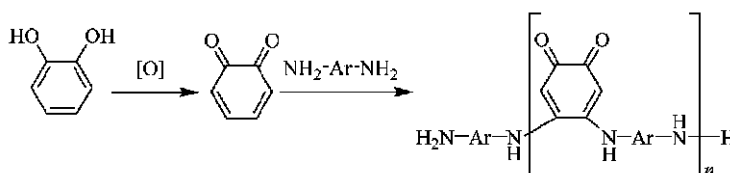
LIU, Lang; JIA, Dian-Zeng; YU, Kai-Bei
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 493



A novel supramolecular compound with photochromism was synthesized and characterized by elemental analysis, IR, MS, ^1H NMR, UV, X-ray diffraction. The photochromic properties and photochemical kinetics of the title compound were discussed.

A Novel Arylamine- σ -quinone Polymer: Synthesis and Application as a Nano-support for Immobilized Enzymes

GUO, Gang-Jun; MA, Lin; MAO, Xue-Pu;
 GU, Liang-Quan; WANG, Jun
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 499



A novel arylamine- σ -quinone polymer was synthesized from 1,2-dihydroxybenzene and 4,4'-methylene dianiline by an oxidation-Michael addition. Owing to its aromatic backbone, amino and carbonyl groups, and its characteristic in nano-sized surface structure, the polymer can be used as an ideal support for immobilized enzymes by absorption.

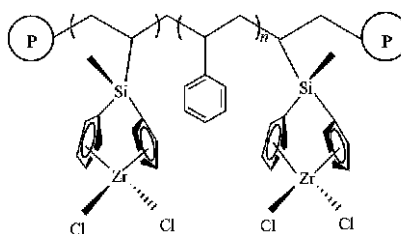
The Studies on Synthesis and Properties of Glycidyl Methacrylate- N,N -methylene-bis(acrylamide) Copolymer Supports of Enzyme Catalyst

WUYUN, Gao-Wa; LU, Guan-Zhong; GUO, Yang-Long; WANG, Yur-Song; WEI, Dong-Zhi
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 504

Reactive, macroporous and beaded glycidyl methacrylate- N,N -methylene-bis(acrylamide) copolymers of widely varying crosslink densities were synthesized with formamide as porogenic agent by inverse suspension copolymerization. The effects of crosslink density on structure properties and apparent activity of immobilized penicillin G acylase were investigated. Immobilized enzyme activity of 254.8 U/g was obtained with a polymer with $\approx 60\%$ crosslinking.

Silane Bridged Polymerized Metallocene Catalyst for Ethylene Polymerization

ZHU, Hai-Bin; JIN, Guo-Xin
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(3), 509



Ansatz-zirconocene complex $[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{CH}_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{ZrCl}_2$ (**3**) and its polymerized metallocene catalyst (**4**) have been synthesized and characterized. The result of ethylene polymerization showed that the polymerized metallocene catalyst kept high activity and was a potential supported catalyst for olefin polymerization.