

新型 α -二亚胺合镍催化剂单一 乙烯单体合成支化聚乙烯*

祝方明, 徐 卫, 刘新星, 林尚安
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 用新型 α -二亚胺合镍氯化物[2, 6-(CH₃)₂C₆H₃-N=C(CH₃)C(CH₃)=N-2, 6-(CH₃)₂C₆H₃] NiCl₂ 和甲基铝氧烷(MAO)组成的催化剂进行乙烯均聚合, 催化活性高达 $7.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 并且可以合成含有大量长支链的支化聚乙烯。研究了聚合温度和 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 对催化活性以及聚乙烯相对分子质量、支化度和支链长度的影响。聚合物的支化度随聚合温度的升高而迅速增加, 得到具有不同结晶度及无定型的支化聚乙烯。外加适量三异丁基铝(TIBA)有助于提高催化剂活性, 减少MAO用量。

关键词: 后过渡金属催化剂; α -二亚胺合镍配合物; 聚乙烯; 支化聚乙烯; 甲基铝氧烷

中图分类号: O630.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2002) 02-0040-04

在聚乙烯分子中引入支链, 特别是长支链, 有利于提高树脂的加工性能。支化聚乙烯通常用乙烯与 α 烯烃共聚合来制备; 近年来, 一些特定结构的茂金属催化剂和后过渡金属催化剂通过乙烯均聚合成支化聚乙烯受到了广泛的重视^[1-5]。茂金属催化剂进行乙烯聚合同时可以原位产生 α 烯烃, 然后就地共聚合生成支化聚乙烯^[1, 2]。Brookhart等^[3]认为以二亚胺为配体的Ni及Pa配合物在MAO存在下首先形成金属阳离子活性中心, 然后进行乙烯插入的链增长反应; 与此同时, 由于 β -H的消除可能引起增长链的移位, 从而导致支链的生成。支化程度和支链长度与催化剂结构及聚合条件有关。

文献报道的 α -二亚胺合镍乙烯聚合催化剂都是溴化物^[3-5], 合成复杂, 成本高, 且MAO用量大, $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 通常在1 000以上。本文研制的新型 α -二亚胺合镍氯化物[2, 6-(CH₃)₂C₆H₃-N=C(CH₃)C(CH₃)=N-2, 6-(CH₃)₂C₆H₃] NiCl₂ (1) 合成简单, 成本低; 用较少的MAO就能激活高活性地催化乙烯均聚合。聚合产物用GPC, ¹³C NMR和DSC进行结构和性能表征, 发现目标聚合物主要含有甲基和长支链。选用TIBA部分替代MAO以提高1/MAO催化剂乙烯聚合活性, 进一步减少MAO用量, 这方面的研究也鲜有文献报道。

1 实验部分

1.1 主要试剂与单体

高纯N₂和聚合级乙烯单体使用前经分子筛除氧干燥。甲苯、乙醚, 分析纯, 在氮气保护下用金

属钠回流干燥, 使用前蒸出。丁二酮、2, 6-二甲基苯胺, 分析纯, 用分子筛干燥后减压蒸馏。三甲基铝(TMA)和TIBA从Ethyl公司购买, 直接使用。

1.2 催化剂合成

所有实验都在干燥的N₂保护下进行。丁二酮和2, 6-二甲基苯胺反应合成丁二酮双(2, 6-二甲基缩苯胺)希夫碱主配体化合物, 将该希夫碱配体化合物与无水氯化镍(II)反应制备主催化剂1。用Al₂(SO₄)₃·18H₂O部分水解甲苯中TMA, 反应产物过滤, 滤液经减压蒸发后, 得固体MAO。

1.3 乙烯聚合

将带有磁搅拌子和气体导入管的干燥反应瓶加热真空抽排除空气后, 用干燥的N₂置换2次, 抽真空再通入乙烯。然后依次加入MAO、甲苯、TIBA(需要时)和主催化剂1, 调节乙烯通入量使聚合体系维持一定压力, 在设定温度下聚合1 h, 用 $\varphi=5\%$ HCl的乙醇溶液终止反应。聚合产物用乙醇充分洗涤, 于333 K下真空干燥至恒质量, 并计算催化剂活性。

1.4 聚合产物表征

十蔡氢作溶剂, 采用乌氏粘度计于403 K下测定聚乙烯的特性粘度 $[\eta]$, 并按 $[\eta]=6.67 \times 10^{-4} M_v^{0.67}$ 计算其粘均相对分子质量 M_v 。聚合物粘均相对分子质量分布用美国Water Calc GPC仪表征, *o*-二氯苯作溶剂, 较窄相对分子质量分布的聚苯乙烯作为标样, 393 K下测定。INOVA 500 MHz核磁共振仪记录聚乙烯的¹³C NMR谱, *o*-二氯苯作溶剂, 样品 φ 为20%, 373 K下测定。用Modulated

* 收稿日期: 2001-09-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29904010); 广东省自然科学基金资助项目(990270)

作者简介: 祝方明(1965-), 男, 博士, 副教授; E-mail: ceszm@zsu.edu.cn

DSC 2910 示差扫描量热计在氮气保护下测定聚乙烯的 DSC 曲线，升温 and 降温速率为 283 K/min。

2 结果与讨论

聚合温度对 1 MAO 催化乙烯聚合的影响见表 1。低温下该催化剂进行乙烯聚合活性较低；催化活性在 273 K 时出现最大值 ($7.3 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)；继续升高聚合温度，一方面，链转移速率加快，另一方面，乙烯在甲苯中的浓度降低，因此催化活性逐渐降低。很显然，聚合温度升高，所合成的聚乙烯分子量降低；从 GPC 测试结果可以看出，目标聚合物的相对分子质量分布较窄，说明 1 MAO 催化剂乙烯聚合反应在单一活性中心上进行。

表 1 聚合温度对 1 MAO 催化剂制备支化聚乙烯的影响¹⁾

Tab 1 Influences of polymerization temperature on preparing branched polyethylene with 1 MAO catalyst

组别	T/K	催化剂活性 ²⁾	$M_w \times 10^{-5}$	M_w/M_n	支化度 ³⁾	T_m/K
1	263	2.8	5.6	/	微量	408.2
2	273	7.3	4.8	2.3	12.6	398.8
3	283	7.0	4.3	/	21.2	391.5
4	293	6.1	4.0	2.6	39.1	339.5, 368.8
5	303	5.2	3.6	/	51.5	no
6	313	3.8	2.9	2.5	69.5	no

- 1) 聚合条件: $c(\text{Ni}) = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n(\text{AlMAO})/n(\text{Ni}) = 600$, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.13 \text{ MPa}$, $t = 1 \text{ h}$
- 2) 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$;
- 3) 支化度为每 1 000 个主链碳原子中所含的支链数目

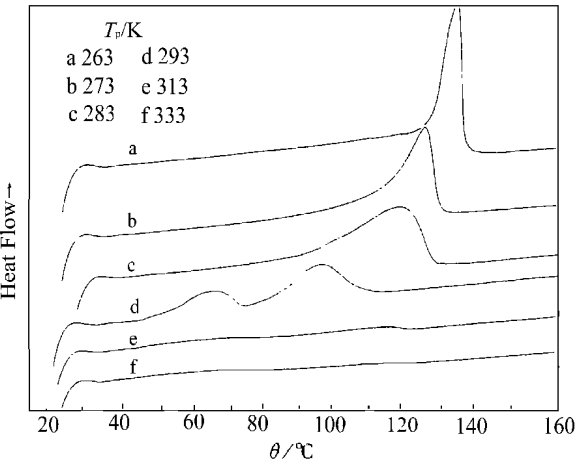


图 1 不同聚合温度得到的聚乙烯 DSC 图谱

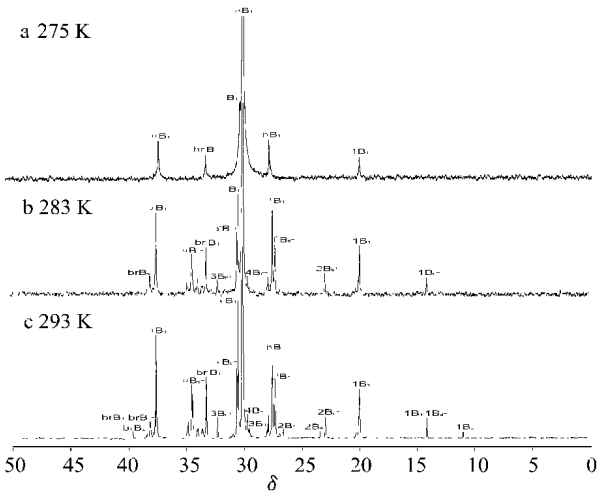


图 2 不同聚合温度得到的支化聚乙烯¹³C NMR 图谱
Fig 2 ¹³C NMR spectra of branched polyethylene obtained from different polymerization temperature

不同聚合温度所得的聚合产物经¹³C NMR 和 DSC 表征，发现：低温（如 263 K）聚合生成的聚合物¹³C NMR 谱图上只在 30.00 处有 1 个亚甲基的吸收峰，表明是线型聚乙烯，并且有较高的熔融温度（408.2 K）和结晶度。聚合温度 $\geq 273 \text{ K}$ ，聚合产物均为具有较低熔融温度的支化聚乙烯；而且聚合温度越高支化度（每 1 000 个主链上碳原子中所含的支链数目）越高，相应聚合物的熔融温度越低，熔融峰变宽或出现双峰，结晶度降低，甚至成为无定型聚合物（见图 1）。图 2 为不同聚合温度下聚乙烯的¹³C NMR 谱，参考文献[6]对所有吸收峰的化学位移进行归属。图 2a 为 273 K 合成的聚乙烯的¹³C NMR 谱，19.90，27.41，30.35 和 33.10 处的吸收峰分别归属于 1B₁，βB₁，βB₁，γB₁，brB₁ 和 αB₁ 碳原子的化学位移，表明其支链为孤立均匀分布的甲基（甲基之间的主链亚甲基数 ≥ 7 ）。聚合温度升高到 283 K，得到含均匀分布的侧甲基和长支链的支化聚乙烯，它的¹³C NMR 谱（图 2b）在 32.16 和 29.58 处出现长链支化聚乙烯的 3B_{n≥6} 和 4B_{n≥6} 碳原子的特征吸收峰。随着聚合温度升高所得到的聚合物不仅含有大量的侧甲基和长支链，而且逐渐出现其它的短支链。293 K 下 1 MAO 催化乙烯聚合，聚合物的¹³C NMR 谱（图 2c）上，在化学位移 11.13，26.52，39.46 和 23.36，29.40 处明显观察到 1B₂，βB₂，brB₂ 和 2B₄，3B₄ 碳原子的特征吸收峰，表明所合成的支化聚乙烯含有乙基和丁基。当聚合温度 $> 403 \text{ K}$ ，聚合物的¹³C NMR 谱将出现一系列复杂的吸收峰，支链的种类有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、异丁基和长支链，其含量高低顺序为甲基 $>$ 长支链 $>$ 丁基 $>$ 乙基 $>$ 戊基 $>$ 丙

基>异丁基。另外,聚合温度升高,聚合物支化度增加,支链不再都是孤立出现。

α -二亚胺合镍 MAO 催化剂进行乙烯聚合,要求有一个合适的 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$, 以获得理想的催化活性。文献[3]报道的溴化 α -二亚胺合镍催化剂催化乙烯聚合,催化活性达到最高值, $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 通常在 1 000 以上。

表 2 $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ 对 1/MAO/TIBA 催化体系进行乙烯聚合的影响¹⁾

Tab 2 Influences of $n(\text{Al})/n(\text{Ni})$ on ethylene polymerization with 1/MAO catalyst in the presence of TIBA

组别	$\frac{n(\text{Al}_{\text{MAO}})}{n(\text{Ni})}$	$\frac{n(\text{Al}_{\text{TIBA}})}{n(\text{Ni})}$	催化剂活性 ²⁾	$M_w \times 10^{-5}$	支化度	T_m/K
7	200	0	2.3	5.1	/	399.0
8	400	0	4.4	4.8	20.6	395.2
3	600	0	7.0	4.3	21.2	391.5
9	800	0	3.2	3.6	22.9	387.4
10	0	100	trace	/	/	/
11	400	50	6.2	4.6	/	398.6
12	400	100	7.9	4.2	21.8	394.8
13	400	200	6.5	3.8	21.5	390.3

1) 聚合条件: $c(\text{Ni}) = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $p(\text{C}_2\text{H}_4) = 0.13 \text{ MPa}$, $T = 283^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$;
2) 单位为 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$

表 2 例出了 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 不同时 1/MAO 催化乙烯聚合的结果,当 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni}) = 600$ 时,催化活性最高,说明与相应的 α -二亚胺合镍溴化物相比,MAO 更容易激活 α -二亚胺合镍氯化物形成镍的阳离子活性中心。 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 过低,不能形成足够的活性中心,催化活性较低; $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 过高,将导致部分活性中心失活,也会使催化活性降低。由于 MAO 有一定的链转移作用,聚乙烯的分子量随 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 的增加而有所降低。聚合物微观结构(包括支化度、支链长度和支链分布)受 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ 影响不明显,因此,所得聚合物的熔融温度也基本上没有变化。MAO 作为后过渡金属催化剂的助催化剂,起着烷基化的作用,同时它也是一种强的路易斯酸,能够与主催化剂反应生成具有乙烯催化能力的金属阳离子活性中心,另外 MAO 用以除去溶剂和单体中的杂质;因此 MAO 的用量

往往很大^[3,5]。然而,MAO 价格较贵,研究新的价廉的助催化剂替代或部分替代 MAO,对于后过渡金属催化剂的开发应用有非常重要的意义。试图用 TIBA 与 α -二亚胺合镍的氯化物 1 组成催化剂进行乙烯聚合,然而只能得到极少量的聚合物(见表 2 的组别 8)。但是,在较低的 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni})$ (如 400) 情况下,1/MAO 体系中加入适量的 TIBA [$n(\text{Al}_{\text{TIBA}})/n(\text{Ni}) = 100$],其催化活性显著提高到 $7.9 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,比组别 3 时 $n(\text{Al}_{\text{MAO}})/n(\text{Ni}) = 600$ 更高,而合成的聚乙烯相对分子质量和结构基本不变。很显然,TIBA 起到烷基化的作用,但不能与 α -二亚胺合镍的氯化物 1 形成镍的阳离子活性中心,也就是说只能部分替代 MAO,减少它的用量。应该注意到,TIBA 是一种链转移剂,加入的量太多,聚合物相对分子质量会降低,同时使 1/MAO 体系的催化活性增加到最大值后,也会有所下降。

参考文献:

[1] PELLECCIA C, PAPPALARDO D, GRUTER G J. Branched polyethylene produced by a half-titanocene catalyst[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 4491—4493.
[2] ZHU F M, HUANG Y, LIN S A, et al. Branched polyethylene prepared by *in situ* copolymerization of ethylene using monotitanocene and modified methyl-aluminoxane catalyst[J]. *Polym Sci Part A: Chem*, 2000, 38: 4258—4263.
[3] JOHNSON L K, KILLIAN C M, BROOKHART M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6414—6415.
[4] WANG C M, FRIEDRICH S, YOUNKIN T R, et al. Neutral nickel(II)-based catalysts for ethylene polymerization[J]. *Organometallics*, 1998, 17: 3149—3151.
[5] GATES D P, SVEJDA S A, BROOKHART M, et al. Synthesis of branched polyethylene using (α -diimine) nickel(II) catalysts: Influence of temperature, ethylene pressure, and ligand structure on polymer properties[J]. *Macromolecules*, 2000, 33: 2320—2334.
[6] GALLAND G B, SOUZA R F, MAULER R S, et al. ¹³C NMR determination of the composition of linear low-density polyethylene obtained with [η^3 -methylallyl-nickel diimine] PF₆ complex[J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 1620—1625.

Novel (α -Diimine) nickel Catalyst for Preparing Branched Polyethylene with Single Ethylene Monomer

ZHU Fang ming, XU Wei, LIU Xin xing, LIN Shang an

(School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Branched polyethylene containing primarily methyl and long branches was synthesized with a novel (α diimine) nickel (II) complex of 2, 3 bis (2, 6 dimethylphenyl) butanediimine nickel dichloride { [2, 6—(CH₃)₂C₆H₃—N=C(CH₃)C(CH₃)=N—2, 6—(CH₃)₂C₆H₃] NiCl₂ } (**1**) activated by methylaluminoxane (MAO) via ethylene homopolymerization. The influences of varying polymerization temperature and Al/Ni molar ratio on catalytic activity, as well as molecular weight, degree of branching and branch length of polyethylene were investigated. The results of GPC characterization, indicate that the resultant polymers have weight average molecular weight ranged from 1.7×10^5 to 6.0×10^5 and rather narrow molecular weight distributions, showing the characteristic of ethylene polymerization catalyzed by single active species. The degree of branching rapidly increased with increasing polymerization temperature, giving rise to polymers ranging from highly crystalline to amorphous. The addition of triisobutylaluminum (TIBA) to **1**/MAO system could reduce the amount of MAO and led to significant enhancement of polymerization activity, while the polymer microstructure and molecular weight was slightly changed.

Key words: late transition metal catalyst; (α -Diimine) nickel (II) complex; methylaluminoxane; polyethylene; branched polyethylene

(上接第 39 页)

Digitized Brushless DC Motor Intelligent Control Servo System

LI Xian xiang¹, MAI Yi jia¹, SI Yan yue²

(1. Engineering School, Foshan University, Foshan, Guangdong 528000, China;

2. Department of Automatic Control Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: A digitized brushless DC motor intelligent control system is designed by using DSP. It fully utilizes the wealthy periphery and high speed calculation function of DSP, and intelligent control strategy is employed in position control. Experimental results show that the system has a compact structure and good dynamic and static performances.

Key words: DSP; brushless DC motor; intelligent control