文章编号：1001-3555(2017)06-0501-12

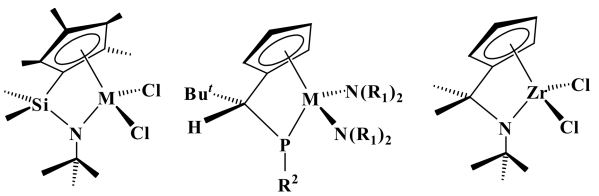
碳桥限制构型催化剂催化乙烯 1-己烯共聚和共聚物结构表征

米普科[1]，王建伟[1]，王立娟[3]，杨景倩[2]，许　胜[1,2*]
(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院 上海市先进聚合物材料重点研究室，上海 200237；
2. 华东理工大学 化学与分子工程学院，上海 200237；
3. 中石油石油化工研究院 大庆化工研究中心，黑龙江 大庆 163714)

摘要：为了碳桥限制构型催化剂(CpCN-CGC)的工业应用，为模试提供工艺参数，我们考察了用这种催化剂，以正庚烷为溶剂，甲基铝氧烷(MAO)为助催化剂的乙烯与 1-己烯共聚，考察因素包括聚合温度、乙烯压力、铝锆比、氢气压力和 1-己烯浓度. 研究发现聚合温度从 100 升高到 140 ℃，共聚活性先升高再降低，聚合物分子量持续降低；氢气分压从 0.1 增加到 0.8 MPa，共聚活性仍呈先升高再降低，聚合物分子量持续降低的趋势；乙烯压力从 0.4 升高到 1.8 MPa，共聚活性先升高再降低，但聚合物分子量逐步增大；Al/Zr 从 500 升高到 1 000，共聚活性逐步增大，但聚合物分子量趋向减小. 优化工艺条件为：催化剂用量为 10 μmol，Al/Zr = 700，聚合温度为 110 ~ 120 ℃，乙烯压力为 1.2 ~ 1.4 MPa，1-己烯加入量为 20 mL，聚合时间为 30 min. 此时共聚活性最高达到 10^6 g/(mol-Zr · h)，共聚物中 1-己烯插入率达到了 8.34%；用 ^{13}C-NMR、GPC、DSC 表征了聚合产物，计算了二单元组和三段组序列分布，并发现有交替共聚片段 HEHE 存在. 最后还讨论了在聚合物中发现的多种支链的形成机理.

关键词：碳桥 CGC；催化；乙烯/1-己烯共聚；表征
中图分类号：O643.32　　**文献标志码**：A

乙烯聚合过程中通过加入 1-己烯得到的线性低密度聚乙烯(LLDPE)具有较好的流变性、耐冲击、拉伸强度等特点，特别适合于广泛应用的薄膜，目前 94% 国外生产的 LLDPE 中采用共聚单体均为 1-己烯. 主流乙烯/1-己烯聚合催化剂是 Dow 公司[1]在 1990 年开发的限制构型催化剂(CpSiN-CGC)(图 1)，



CpSiN-CGC　　CpCP-CGC　　CpCN-CGC

图 1 限制几何构型催化剂的结构

Fig. 1 Comparison of the structure of non-carbon bridged and carbon bridged CGC

广泛应用于各种乙烯与 α-烯烃的共聚. 与普通茂金属催化剂相比，CpSiN-CGC 具有耐高温、α-烯烃插入率高等特点，特别适合乙烯/α-烯烃共聚，负载后已工业应用于淤浆法或者气相法聚合[2].

对经典的 CpSiN-CGC 结构有很多修饰方法，改变桥基团、茂环上取代基，配位基团及其取代基，都可以改变催化剂的聚合性能[3]. 图 1 所示 Erker 等[4-6]报道的第一个 C1 桥联 CGC 是 CpCP-CGC，与 CpSiN-CGC 不同，CpCP-CGC 因磷原子的手性，且非平面对称构型扭曲了催化剂分子的几何构型. Erker 等[7]随后发现亚甲基桥联能进一步改善聚合活性，超过 CpSiN-、CpSiP-、CpCN-等基团，“Cp(sp^2-C_1)O”ZrX_2 体系的二聚体在 MAO 作用下可以使乙烯与 α-辛烯共聚合时 1-辛烯的插入率高达 20%.

收稿日期：2017-08-28；**修回日期**：2017-09-30.
基金项目：国家重点研发计划资助(2017YFB0306701)，国家自然科学基金资助(U1362111)(National Key R&D Program of China (2017YFB0306701), National Natural Science Foundation of China (No. U1362111)).
作者简介：米普科(1964-)，男，研究生学历，教授级高工，从事高分子合成工作(Prof Mi Pu-ke(1964-), man, Master's degree. Engaged in the work of polymer synthesis).
* 通讯联系人，E-mail：xusheng@ecust.edu.cn.

在 CGC 体系中，连接非桥联基团的桥连基团作用非常重要，通过控制催化剂的结构可以改变催化活性(如图 2)．在 CGC 中，Cp-M-N 的咬合角比二茂桥联配合物Cp-M-Cp的夹角小25°～30°左右，进攻空间更大，便于大位阻烯烃单体插入，更适合乙烯与长链 α-烯烃共聚．Me_2Si 是目前 CGC 体系中用的最多的非碳桥基．Erker 等[4,8-9]用亚甲基碳桥联代替硅桥联化合物，咬合角 α 小 10°多，大位阻 α-烯烃更容易插入，所以与 α-烯烃共聚的催化活性超过了非碳桥 CGC.

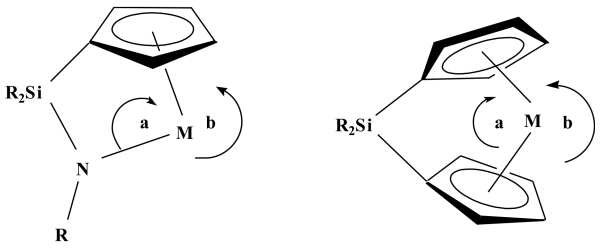
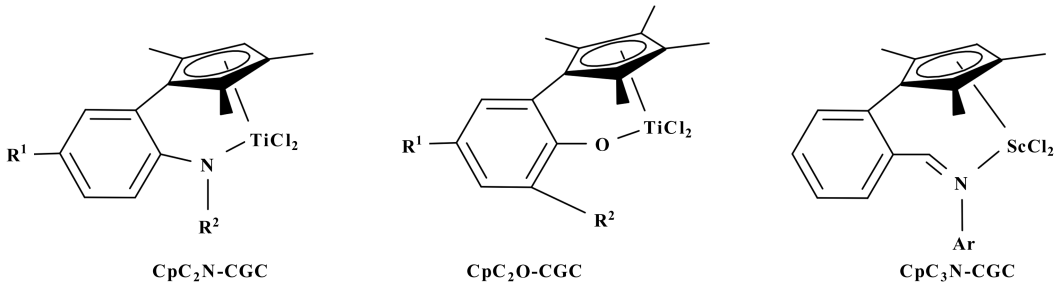


图 2 桥基对 CGC 和双配体茂金属结构几何参数的影响

Fig. 2 Effect of the bridge in structure parameters of CGCs and ansa-metallocenes

除了上述 C_1 桥接化合物以外，图 3 所示 C_2、C_3 桥接化合物也是限制性构型催化剂(CGC)．如以邻位苯胺取代基为配体的 CpArN-CGC[10-12]，氮原子和苯环上取代基的电子效应也会对金属原子产生影响，在$[Ph_3C]^+[B(C_6F_5)_4]^-/Al(^iBu)_3$ 的作用下，乙烯与 1-己烯共聚物中 1-己烯的插入率高达 17%，CpC_2O-CGC 和 CpC_3N-CGC 也已用于 α-烯烃聚合[11-12]．



CpC_2N-CGC　　CpC_2O-CGC　　CpC_3N-CGC

图 3 C_2-N(O)-R 型以及 C_3-N-Ar 型桥联 CGC

Fig. 3 Type of indirect C_2-N-R and C_3-N-Ar bridged inderectly CGC

以前有关碳桥 CGC 催化剂的文献大多注重催化剂自身的合成和结构表征，我们则侧重考察碳桥 CGC 的共聚反应条件和产物中 α-烯烃插入率、共聚单体序列分布及聚合物基本性质的关系，有助于拓展碳桥 CGC 在低密度聚乙烯生产中的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂

正庚烷、四氢呋喃、乙醚、甲苯、正己烷、石油醚预先用钠丝干燥数天后，在氩气保护下，在装有溶剂的回流瓶中加入钠丝，以二苯甲酮为指示剂，回流至蓝色或蓝紫色，溶剂随用随蒸．二氯甲烷：在氩气保护下，用 P_2O_5 做干燥剂回流 12 h 至 P_2O_5 不结块或者用 CaH_2 回流处理，溶剂随用随蒸．三甲基铝，2.0 mol/L，浙江上虞华伦化工有限公司．MAO，1.5 mol/L，兰州石化研究院．1-己烯，98%，大庆石化分公司，3A 分子筛浸泡处理．乙烯和氢气采购自上海春雨公司，99.9%．实验过程中使用的惰性气体是氩气，氩气依次通过银分子筛(除氧柱)、分子筛(除水柱)，然后通过 U 型汞柱压力计、双排管和鼓泡器，构成高真空体系．氢气使用前未进一步处理．乙烯要通过固定床反应器净化，氧气通过锰分子筛吸除脱除，水蒸气通过 3 Å 和 5 Å 的分子筛吸附作用除去．而且所用的分子筛净化体系在使用一段时间后要重新活化.

1.2 催化剂 CpCN-CGC

合成方法见文献[13]．一克分子 6,6-二甲基富烯分别于一克分子的叔丁胺锂与正丁基锂反应，直接得到双负离子配体，与四氯化锆配合后得到粗产物，以正庚烷为溶剂，用索氏提取器提取，低温结晶后得到纯品(见 Scheme 1(this work))，$^{13}C\{^1H\}$ NMR 谱峰归属：137.2(C_5H_4)，131.4(C_5H_4)，115.5(C_5H_4)，115.2(C_5H_4)，114.2(C_5H_4)，64.6(N*C*$(CH_3)_3$))，54.7(N($C(CH_3)_2$)，28.5(NC(CH_3)$_3$)，22.0(CpC(CH_3)$_2$)，说明纯品结构为 CpCN-CGC(图 1)．C2 和 C3 依照文献合成，并进行了表征．C2 ^{13}C

{1H} NMR (150.8 MHz, d_6-benzene, 298 K): 114(C_{-}Cp), 110.9(C_{-}Cp), 110.5(C_{-}Cp), 110.3(C_{-}Cp), 109.2(C_{-}Cp), 68.9(Cp*C*N), 35.7(CpC*C*-$(Me)_3$), 29.5(C(Me)$_3$), 62.4(CpCN*C*), 29.0(NC(CH_3)$_3$); C3^{13}C{1H} NMR (150.8 MHz, d_6-benzene, 298 K): δ = 150.1 (PhO-*C*), 142.3 (C-Ph), 123.5 (C-Ph), 114.6 (C-Cp), 114.4 (C-Cp), 114.2 (C-Ph), 111.8 (C-Cp), 111.0 (C-Ph), 110.4 (C-Cp), 109.3 (C-Ph), 109.1 (C-Cp), 65.3 (Cp*C*N), 57.8 (Zr-*C*), 36.9(CpC*C*-$(Me)_3$), 30.3 (C(Me)$_3$), 30.3 (Zr-*C*), 29.6 (Ph-*C*). 与文献对比确认了结构.

1.3 乙烯与 1-己烯共聚

实验中，凡是涉及到对氧气、水蒸气敏感的试剂及实验操作均使用标准 Schlenk 技术和手套箱技术，均在经过除水、除氧后的氩气保护下进行. 乙烯与 1-己烯的共聚反应是在容量为 250 mL 的带有机械搅拌的高压反应釜中进行. 首先对反应釜预热，达到特定的温度后用乙烯冲洗反应釜 3 次，接着对反应釜抽真空，在手套箱中称量好催化剂，用溶剂对其进行溶解，依次往加料斗中加入溶剂、MAO、催化剂、1-己烯并启动搅拌，将加料斗中的混合液加入反应釜中. 乙烯与氢气分别用不同进气口加入反应釜，调节乙烯和氢气压力至设定值，打开搅拌开关，维持温度、压力反应 30 min 之后，关闭乙烯、氢气进气阀门，降温，打开反应釜，加入盐酸-乙醇溶液(V_{HCl} : $V_{C_2H_5OH}$ = 1 : 29)终止反应. 所得聚合物先用大量盐酸-乙醇溶液搅拌清洗过夜，接着用无水乙醇清洗 3 次(30 mL×3)直至滤液中性，再放入真空干燥箱 40 ℃ 干燥至恒重，计算产率.

1.4 分析测试仪器和聚合物结构表征方法

高温凝胶渗透色谱(GPC)：聚合物的分子量(Mw 和 Mn)及其分布指数(PDI)采用英国 Polymer Lab 公司的高温凝胶渗透色谱测定(PL-GPC220). 以 1,2,4-三氯苯为溶剂，在 150 ℃ 下配成 0.1% ~ 0.3% 的聚合物溶液，以窄分子量分布的聚苯乙烯为标样在 150 ℃ 下测定，溶剂流速 1.0 mL/min. 对所有 PS 标样使用参数 $k = 5.91\times10^{-4}$, $\alpha = 0.69$, PE 标样使用参数 $k = 1.21\times10^{-4}$, $\alpha = 0.707$. 差示扫描量热(DSC)：共聚物的熔点(Tm)由 TA Instruments Q200 测定. 取 5.0 ~ 7.0 mg 聚合物样品以 30 ℃ /min 的速度升温至 160 ℃，恒温 5 min 以消除热历史，然后以 10 ℃/min 降温到 −90 ℃，再恒温 3 min 后以 10 ℃/min 速度升温到 160 ℃，从第二次升温曲线中得到聚合物的熔点. 核磁共振(^{13}C-NMR)：采用瑞士布鲁克公司的 AVANCE III 400MHz 型核磁共振仪测定试样的^{13}C-NMR 谱图，以氘代邻二氯苯为溶剂，测试温度为 135 ℃. 聚合物结晶度和密度计算方法：聚乙烯的结晶度(Xc)由熔融热焓(ΔHm)按公式(1)计算[14].

$$Xc = \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_m^{\Theta}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中：ΔH_m^{Θ} 为 100% 结晶聚乙烯的熔融焓，286.3 J/g.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的改进

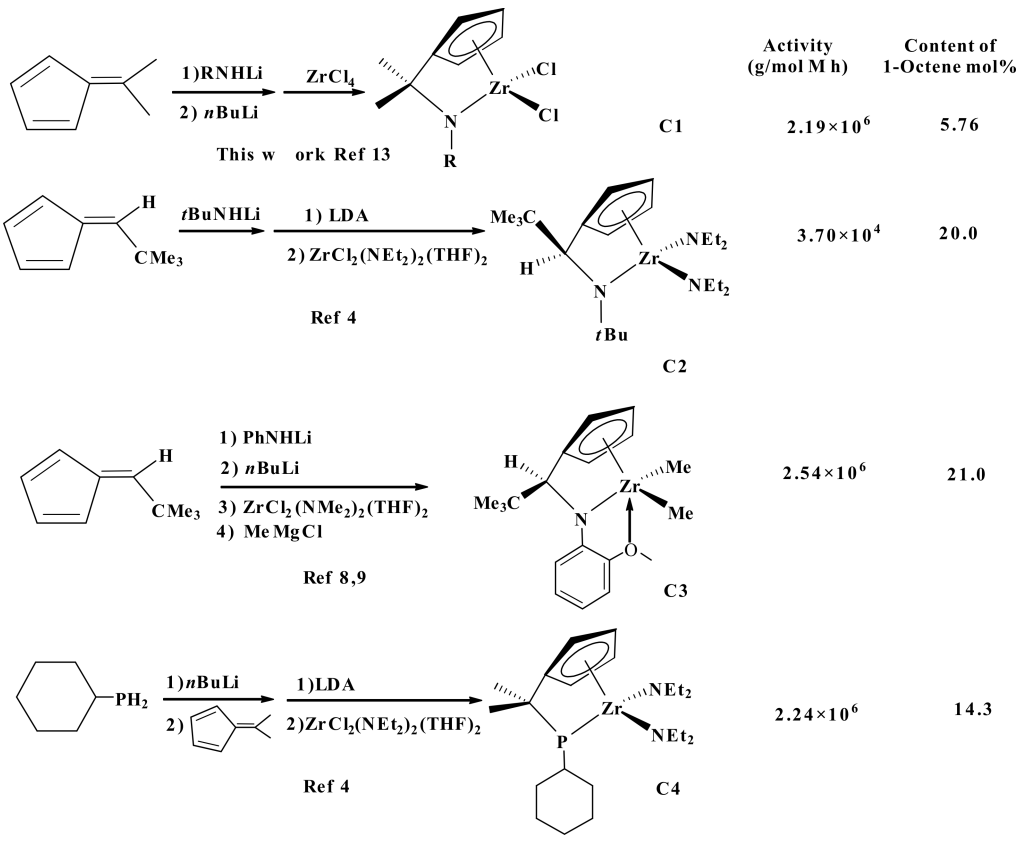
CpSiCGC 合成路线长，且使用价格昂贵的四甲基环戊二烯为原料，是 DOW 公司的专利技术. 而 C_1 桥联 CGC 的使用富烯为原料的合成方法主要有 3 种(见 Scheme 1).

如 Scheme 1 所示 C4(Ref 4)需要使用剧毒的膦为原料；C3(Ref 8 和 9)只能使用不含 β-H 的富烯为原料，甚至使用剧毒的硫酸二甲酯为原料制备含氮富烯，大大限制了这些方法的使用范围. 我们所用一种一锅法多米诺工艺(Ref 13)制备 C_1-CGC，不需分离，试剂廉价，工艺简单.

2.2 聚合反应条件对聚合产物结构的影响

2.2.1 聚合温度的影响　　考察了催化剂 CpCN-CGC 在不同的工艺条件下对乙烯/1-己烯共聚的催化作用，其中聚合温度对聚合反应以及聚合物性质的影响见表 1.

从表 1 发现，CpC_1-CGC 催化剂活性以及聚合物分子量达到了 DOW 催化剂 CpSiN-CGC 水平. **C2** 的活性太低没有工业价值，而 C3 得到的产品为半固态，显然不能作为常规塑料使用. 造成 **C2** 活性低的原因，其原因一是其不对称的桥基结构使整个分子处于扭曲状态[4]，因此被助催化剂活化以后极易分解，二是其中心原子连接的是 N(Me)$_2$，与 **C1** 相比，更难以被助催化剂 MAO 烷基化形成 Zr-Me 键；而 **C3** 催化活性虽然高，但是得到的聚合物分子量太低，我们认为，苯环上的 O 与中心金属 Zr 配位，虽然能够增加金属 Zr 电子云密度，提升其催化活性，但是同时导致聚合物链转移速率大幅提升溶解性能不好，此外主催化剂投放量为 10 μmol，



Scheme 1 The synthesis of sp^3C_1-CGC

表 1 聚合温度对共聚反应以及聚合物性质的影响

Table 1 The effect of the polymerization temperature on the activity of ethylene/1-hexene and copolymer's properties

Catylst	Temperature /℃	Activity /10^6(g/(mol-Zr·h))	M_n /(g·mol^{-1})	M_w /(g·mol^{-1})	PDI	Tm /℃	Tc /℃	X_c /%
C1-1	85	1.64				114.2	98.5	35.73
C1-2	100	1.92	5 818	45 409	7.80	113.8	101.2	42.16
C1-3	110	2.59	5 565	43 705	7.85	116.5	104.9	40.24
C1-4	120	1.84	5 225	38 543	7.38	116.6	105.2	52.49
C1-5	130	1.37	2 550	20 494	8.04	113.4	101.5	39.05
C1-6	140	0.57	–	–	–			
Si-7[a]	120	1.42	13 007	36 682	2.82			
C2-8[b]	120	0.02	[d]	[d]				
C3-9[c]	120	2.11		semisolid				

Conditions: [Cat] = 10 μmol; Volume = 100 mL; Pressure = 1.2 MPa; Time = 0.5 h; [1-hexene] = 15 mL; Al/Zr = 700. M_n, M_w, PDI come from GPC; Tm, Tc from DSC.

a. Catalyst is $[[\eta^5\text{-}C_5(Me)_4]Si(Me)_2N(tBu)]TiCl_2$; b. Catalyst is **C2**; c. Catalyst is **C3**, the product is semisolid, unsoluble in 1,2,4 trichloro-benzene, Mη=1 950; d. the polymer is too small to measure.

在更高，使聚合物分子量过低，失去了工业价值. 因此，C2 和 C3 类不对称桥基结构 C_1-CGC 不太适合催化乙烯与 1-己烯共聚. 从 GPC 结果发现，与 DOW 催化剂 CpSiN-CGC 相比，我们使用的 C_1CGC 得到的聚合物分子量分布(PDI)变宽，我们认为其原因是助催化剂 MAO 是溶解在甲苯中的，在庚烷

中没有完全溶解，呈现为悬浮颗粒存在，导致呈现多中心催化剂特性.

从表 1 的结果可以看出，催化剂活性随着聚合温度的上升而逐步增加，当温度为 110 ℃时催化活性达到最大值 2.59×10^6 g/(mol-Zr · h)，继续升温导致催化活性逐步降低，这是由于聚合速率常数 kp 与温度 T 之间遵循阿伦尼乌斯方程 $k = Ae^{-Ea/RT}$，随着温度的增加，体系中达到活化能的分子逐渐增多，即化学反应速率随着温度的上升而不断增大，因此催化活性增大. 而另一方面，乙烯单体在正庚烷中的溶解度随温度升高逐渐降低，引起催化活性下降，更为严重的是温度升高还导致催化剂不稳定，引起催化剂活性大幅下降. 当温度为 140 ℃时，活性大幅降低，继续升温已无必要.

从总体上看，聚合物分子量随着聚合温度升高而降低，这说明随着温度提高，链转移速率增长快于链增长速率. 值得注意的是，聚合物 Tm 和 Tc 对聚合温度变化并不敏感，聚合温度从 85 ~ 130 ℃时 Tm 区间段为 113.4 ~ 116.6 ℃，Tc 区间段为 98.5 ~ 105.2 ℃，结晶度 Xc 变化范围比较大(从 35.73% 到 50.49%)，120 ℃结晶度 Xc 达到最大值，130 ℃时结晶度大幅下降，这表明温度升高有利于支链在聚合物中无规分布，破坏了 PE 结晶区结构导致聚合物结晶度大幅下降.

2.2.2 乙烯压力的影响　聚合反应时乙烯压力对催化剂聚合活性和聚合物性质都有显著影响，我们考察了乙烯压力对聚合反应以及聚合物性质的影响，实验结果见表 2.

表 2 乙烯压力对聚合反应和聚合物性质的影响

Table 2 The effect of the ethylene pressure on the copolymerization reaction and polymer's properties

Run	Pressure /MPa	Activity /(10^5g/(mol-Zr · h))	M_n /(g · mol^{-1})	M_w /(g · mol^{-1})	PDI	Tm /℃	Tc /℃	X_c /%
7-2	0.4	0.21	–	–	–	–	–	–
7-3	0.8	2.23	5 111	19 247	3.77	115.8	102.1	30.58
7-4	1.2	7.83				117.9	104.4	46.70
7-5	1.4	7.19	9 976	39 298	3.94	117.8	105.4	51.24
7-6	1.8	4.06	11 368	59 544	5.24	118.9	106.8	45.93

Conditions: [Cat] = 3.5 μmol; Volume = 100 mL; Temperture = 120 ℃; Time = 0.5 h; [1-hexene] = 20 mL; Al/Zr = 700. M_n, M_w, PDI come from GPC; Tm, Tc, X_c from DSC. Note: - Too few samples to detect.

从表 2 的反应结果可以看出，降低催化剂使用量，使之在正庚烷中溶解条件改善，催化体系逐渐呈现单中心体系性质，导致聚合物的 PDI 变小；但是随着乙烯压力增大导致乙烯在溶液中溶解度加大，造成助催化剂溶解度相对变小，部分析出，又导致 PDI 增加到 5.24.

在烯烃配位聚合反应中，聚合反应速率(R_p)与单体浓度([M])存在以下依赖关系：

$$R_p = K_p[C*][M]^n \quad (4)$$

一般认为，聚合反应速率(R_p)与单体浓度([M])之间成一级线性关系[15]，即式(4)中 n = 1，但 Dornik 等[16]用茂金属催化剂催化聚合乙烯时，发现聚合反应速率对单体浓度的依赖性为二级反应，Chakravarti[15]和 Kissin 等[17]也分别认为聚合反应速率对乙烯浓度的关系并非一级反应级数，分别为 1.24 和 1.8. Chien 等[18]则认为茂金属催化剂聚合反应速率与单体浓度之间的非一级反应级数是由于单体和活性位之间会形成配合物，虽然在各文献中烯烃聚合动力学研究结果存在各种差异，但基本动力学规律并不改变. 因此，增加乙烯浓度可以有效提高反应速率，与我们以前的结果类似[19].

从表 2 中可以看出催化活性随着乙烯压力升高依次上升，这主要归因于乙烯在溶剂中的溶解度增大，当乙烯压力超过 1.4 MPa 之后，催化活性反而下降，推测原因是当乙烯压力过高时，溶液中过多的乙烯会增大体系的粘度，催化剂活性中心周围的乙烯分子趋于饱和，不利于聚合物链扩散，从而影响聚合反应的进行. 另一方面，聚合物分子量随着乙烯压力升高而持续增大，这表明该条件下链增长速率要高于链转移速率；从实验结果还可以发现，聚合物 Tm 和 Tc 对乙烯压力变化并不敏感，令人感兴趣的是聚合物的 Xc 随着乙烯压力升高而增大，

直到在1.4 MPa时最高达到51.24%，这表明乙烯浓度增大更有利于PE结晶区的形成；但是继续升高乙烯压力，聚合物的Xc反而下降，推测其原因可能是高浓度乙烯与中心金属不规则配位-插入，导致聚合物支链度增加.

2.2.3 Al/Zr的影响 MAO作为茂金属催化剂的助催化剂使用，不仅对催化剂催化性能有影响，对聚合物结构也有显著的影响，我们考察了Al/Zr对聚合反应以及聚合物性质影响，实验结果见表3.

表3 铝锆比对共聚反应以及聚合物性质的影响

Table 3 The effect of the ratio of Al/Zr on the copolymerization reaction and polymer's properties

Run	Al/Zr	Activity /(10^6g/(mol-Zr·h))	M_n /(g·mol^{-1})	M_w /(g·mol^{-1})	PDI	Tm /℃	Tc /℃	X_c /%
2-1	1 000	2.53	–	–	–	–	–	–
2-2	800	1.73	4 571	37 343	8.17	117.8	104.2	44.74
2-3	700	1.48	4 963	35 336	7.12	116.0	101.3	46.91
2-4	600	0.82	5 129	36 201	7.06	116.3	104.4	45.95
2-5	500	0.16	9 199	46 951	5.10	119.7	105.1	40.52

Conditions: [Cat] = 10 μmol; Volume = 100 mL; Temperture = 120 ℃; Time = 0.5 h; [1-hexene] = 20 mL; Pressure = 1.40 MPa. M_n, M_w, PDI come from GPC; Tm, Tc, X_c from DSC.

Note: - The sample is insoluble and can not be detected.

从表3可以看出，随着Al/Zr从800降到500，聚合物PDI从8.17降到5.10，其原因是过多的助催化剂导致催化剂溶解度变差，部分颗粒析出形成悬浮液，催化体系呈现出多活性中心体系特征，因此聚合物的PDI随着Al/Zr降低而减小，聚合物的PDI与催化剂溶解性能相关联.

从表3还可以看出，催化活性随着Al/Zr的下降而不断降低，这符合单中心茂金属催化剂一般规律；聚合物分子量随着Al/Zr升高而降低，这是由于链转移速率随着Al/Zr升高而升高导致，因此聚合物分子量最大值（M_w = 46 951 g/mol）出现在Al/Zr = 500，这表明较低的Al/Zr有助于链增长. 聚合物的Tm以及Tc对助催化剂比例变化不敏感. 结晶度随着Al/Zr增长先增加后降低，Al/Zr = 700时达到最大值46.91%，这表明助催化剂的增加更有利于乙烯分子插入聚合，结晶区长度增加；当Al/Zr继续增加时，催化剂活性增加导致烯烃分子无规插入几率增大，结晶区变小，结晶度下降.

2.2.4 氢气压力影响 工业上进行LLDPE生产时常常采用加入氢气的方法调节聚合物分子量，我们对聚合反应中氢气压力的影响进行了研究，结果见表4.

表4 氢气压力对共聚反应以及聚合物性质的影响

Table 4 The effect of the hydrogen pressure on the copolymerization reaction and polymer's properties

Run	H_2 Pressure /MPa	Activity /(10^5 g/(mol-Zr·h))	M_n /(g·mol^{-1})	M_w /(g·mol^{-1})	PDI	Tm /℃	Tc /℃	X_c /%
8-1	0.1	8.33	6 327	35 172	5.56	123.8[a]	104.6	51.44
8-2	0.2	9.87	5 993	27 495	4.59	125.2[a]	107.5	52.57
8-3	0.4	23.5	2 702	12 713	4.70	115.8[a]	102.1	52.74
8-4	0.6	8.62	2 662	8 676	3.26	122.8[b]	103.1	54.24
8-5	0.8	6.94	2 260	7 144	3.16	122.4[b]	101.0	48.52

Conditions: [Cat] = 3 μmol; Volume = 100 mL; Temperture = 120 ℃; Time = 0.5 h; [1-hexene] = 20 mL; Al/Zr = 700; Total Pressure = 1.40 MPa. M_n, M_w, PDI come from GPC; Tm, Tc, X_c from DSC. a. bipeak PDI; b. multipeak PDI

发现随着氢气压力增加，催化活性先增加再降低，聚合物分子量呈现单向递减趋势，这些结果可用氢化机理解释. 根据文献[20]，提出以下机理(图 4)解释实验结果：

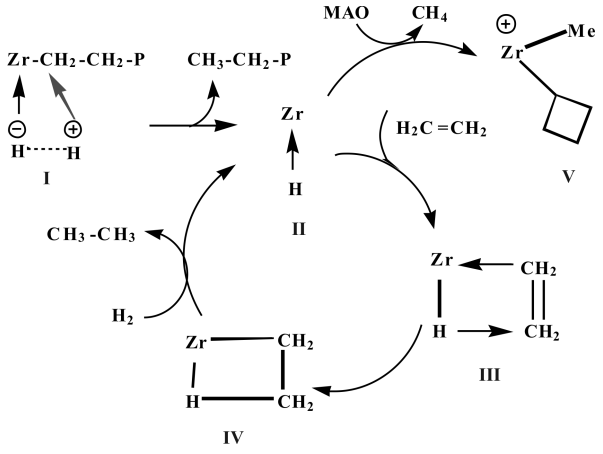


图 4 氢气对乙烯聚合作用机理

Fig. 4 Mechanism of hydrogen to ethylene polymerization reaction

在聚合过程中随着氢气的加入，氢分子被极化后与 Zr 形成中间体 I，随后结束聚合反应释放出聚合物分子，其中质子氢主要作用是对长链大分子进行封端，电子氢则与锆形成中间体 II，因此由于乙烯分子自身的空间结构对称，双键上的电子云不会自动极化，在被锆极化之后形成中间体Ⅲ，随后乙烯分子的不饱和键被打开，吸收电子氢后与锆形成中间体Ⅳ，接受被极化之后的氢分子后以乙烷分子的形式脱离出去，电子氢与锆结合回到中间体 II，完成催化循环. 可见，因此少量的氢气加入虽然降低了聚合物分子量，但是在 MAO 作用下使得活性中心快速再生为 V，聚合活性因此随着反应体系中氢气压力增大而增大，当氢气压力为 0.4 MPa 是活性达到最大值 23.5×10^5 g/(mol-Zr · h)；继续增加氢气压力导致氢化催化循环加快，释放大量乙烷，聚合物收率降低.

分子量分布与聚合体系中活性种的类型多少有关系，随着氢气压力增加，反应体系中活性种变得单一，因此 PDI 呈现单调递减趋势.

值得注意的是当氢气压力从 0.1 MPa 增加到 0.6 MPa 时，Xc 基本维持不变，但是继续增加氢气压力，高分子链增长受到限制，结晶区变小导致结晶度下降. Tm 与氢气压力变化呈现典型的“V”形状. 这表明在该条件下结晶区在聚乙烯链中分布更加均匀.

2.2.5 共聚单体 1-己烯浓度的影响　1-己烯作为共聚单体对聚合物微观结构有着重要影响，我们考察了 1-己烯浓度对共聚反应和聚合物性质的影响，结果见表 5.

表 5 1-己烯浓度对催化剂共聚乙烯/1-己烯活性的影响

Table 5 The effect of the concentration of 1-hexene on the copolymerization reaction and polymer's properties

Run	1-hexene /mL	Activity /(10^6 g/(mol-Zr · h))	M_n /(g · mol^{-1})	M_w /(g · mol^{-1})	PDI	Tm /℃	T_C /℃	X_c /%
6-1	5	1.15				116.8	107.1	45.7
6-2	7.5	1.48				114.8[a]	104.9	35.5
6-3	15	3.22	9 507	40 192	4.23	106.8[b]	95.3	15.6
6-4	20	1.33	8 908	32 578	3.66	106.4[b]	95.7	5.76
6-5	25	0.99	9 083	31 706	3.49	107.3[b]	96.3	13.6

Conditions: [Cat] = 10 μmol; Volume = 100 mL; Temperture = 120 ℃; Time = 0.5 h; Al/Zr = 1 000; Pressure = 1.0 MPa. M_n, M_w, PDI come from GPC; Tm, Tc, X_c from DSC.

Note: a. bimodal DSC curve; b. multimodal DSC curve

从表 5 中可以看出，随着 1-己烯浓度的增大催化活性先逐渐升高再降低，扩散理论认为，当乙烯链中加入长链的 α-烯烃之后，使得比较规整的聚乙烯链遭到破坏，这时候的高分子链相对与 α-烯烃插入之前来说就显得膨松，使得反应中心的空间不断扩增，相应的乙烯分子插入过程中的位阻就减小，这些因素都使得聚合更加容易进行，因此催化能力就有所增强. 但是如果聚合体系中 α-烯烃的浓度非

常大时，过多的长支链插入在分子链中反而使得活性中心很难移动，使乙烯分子(也包括1-己烯分子)的再插入过程变得非常困难，因此在体系中当1-己烯的浓度增大到一定后，催化剂的活性反而会降低[21]. 另一方面，由于大量1-己烯的插入导致结晶区被破坏，造成Xc剧烈下降，同样的原因使得聚合物的Tm和Tc也随着支链增加而下降. 随着聚合物中1-己烯的浓度增大，链转移速率加快，导致聚合物分子量逐渐降低.

2.2.6 共聚单体序列分布 ^{13}C-NMR是对共聚物序列结构分析的一种重要手段，可用来定量分析共聚物中的共单体含量，平均序列分布以及共聚反应的竞聚率等. 使用Seger等[22]的方法并结合吕春胜等[23]的方法对共聚物谱峰进行了归属并计算二单元组和三单元组含量，竞聚率乘积用式子 $rE \cdot rH = 4[EE][HH]/[EH]^2$ 算出. 乙烯和1-己烯的平均序列长度由式(5)分别算出：

$$n_E = [E]/\{[HEH]+1/2[EEH]\};\ n_H = [H]/\{[EHE]+1/2[EHH]\} \quad (5)$$

对表4中不同1-己烯浓度聚合实验得到的聚合物进行了表征，计算结果见表6.

6-5样品的^{13}C-NMR谱峰归属结果如图5.

表6 共聚物结构参数

Table 6 Structural parameters characterizing the ethylene/1-hexene copolymers

Structural parameters		Sample			
		6-2	6-3	6-4	6-5
Triad sequence distribution	HHH	0.000	0.000	0.000	0.000
	HHE	0.000	0.005	0.007	0.008
	HEH	0.002	0.008	0.013	0.016
	EHE	0.027	0.059	0.070	0.074
	EEH	0.060	0.120	0.137	0.143
	EEE	0.911	0.807	0.773	0.759
Dyads sequence distribution	HH	0.000	0.003	0.004	0.004
	HE	0.053	0.124	0.148	0.158
	EE	0.948	0.873	0.848	0.838
Mole fraction of ethylene: [E]		0.975	0.936	0.923	0.917
Mole fraction of 1-hexene: [H]		0.027	0.064	0.077	0.083
1-hexene incorporation/%		2.682	6.876	8.340	8.993
Average sequence length of ethylene, L_E		30.141	13.664	11.282	10.537
Average sequence length of 1-hexene, L_H		1.001	1.042	1.047	1.053
rE * rH		0.000	0.585	0.540	0.562
Degree of branching /‰		40.5	77.2	87.1	111.0

从图5可以看出，使用的C_1-CGC催化剂得到的乙烯与1-己烯共聚物中，除了有正常的1-己烯插入形成的C4支链，还有甲基、乙基、丙基以及长支链存在，长支链含量超过1.5% mol，根据Zh等[24]的理论，高分子链通过“链行走”形成了长支链(见Scheme 2).

从Scheme 2可以看出，高分子链上的β-H转移到金属上形成α-烯烃，该烯烃能够重新与金属配位并插入增长着的聚乙烯链中形成长支链，其原因在于，与硅原子相比，碳原子体积更小，C_1-CGC构型呈现更加“open”的结构，允许大位阻的α-烯烃对中心金属配位和插入，形成支化度为111‰的聚烯烃产品.

从表6中可以看出随着1-己烯投料量的增大，

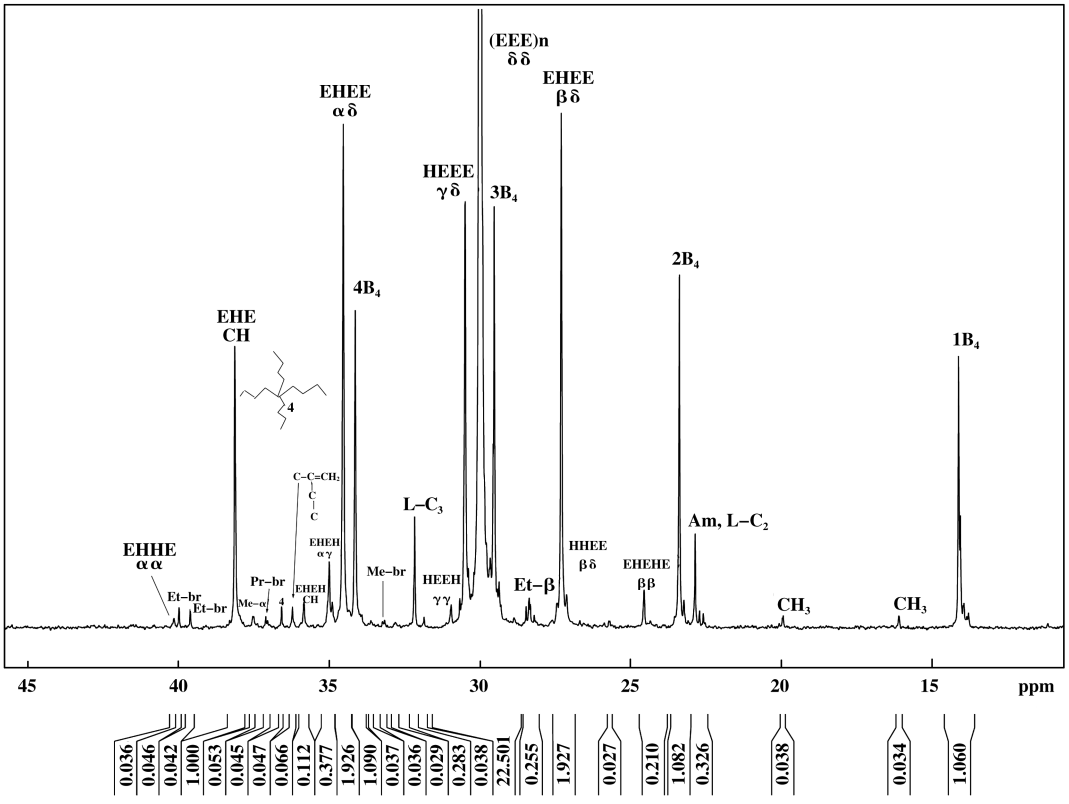
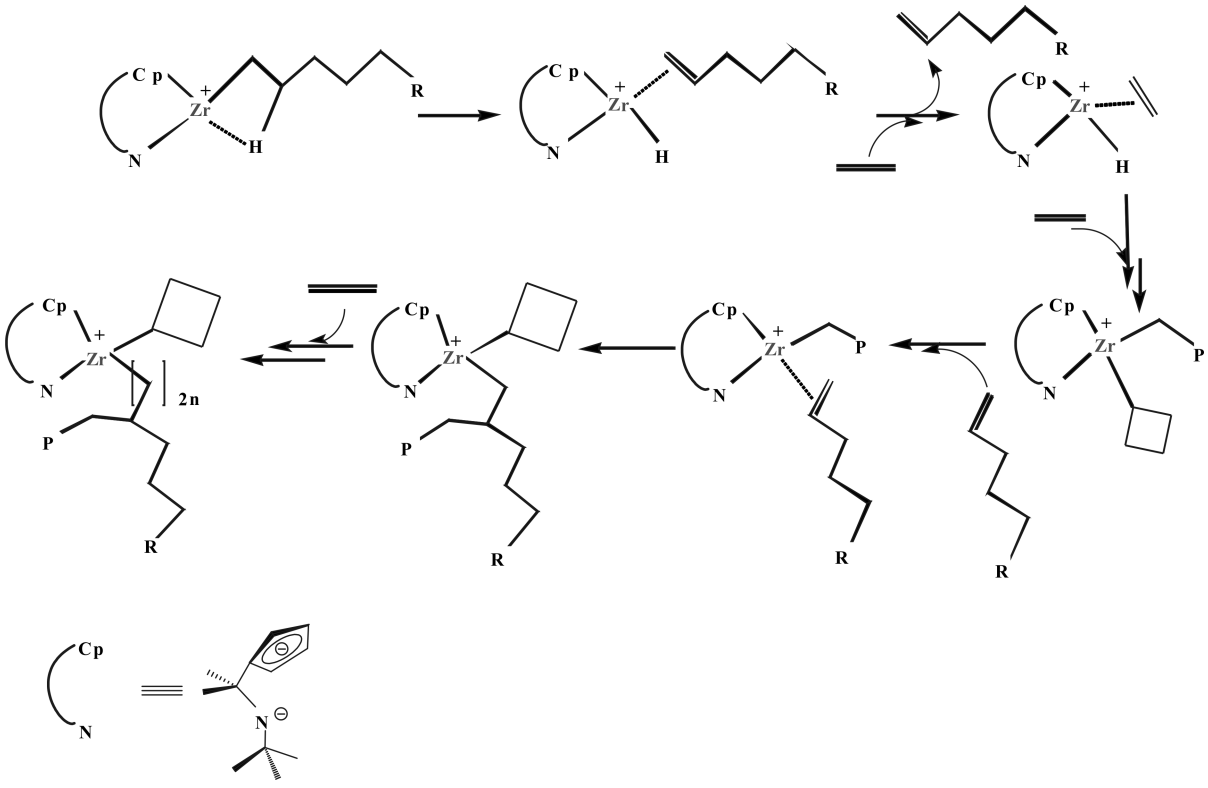


图 5 样品 6-5 ^{13}C-NMR 的化学位移归属

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of sample 6-5 in Table 5



Scheme 2 Schematic representation of Long Branch formation by chain walking

EEE 含量逐渐降低，EEH、EHE、HEH 含量逐渐增加，但是1-己烯投料量超过 20 mL 时，EEH、EHE、HEH 的增量变小. 对于同一样品，三元序列分布中各组分大小排布 EEE > EEH > EHE > HEH > EHH > HHH，且 HHH 组分含量均为0，说明共聚物中不存在1-己烯均聚物以及聚1-己烯嵌段；EEH 序列随着1-己烯投料量的增大，在三元序列组分的百分比不断升高，说明随着 1-己烯浓度的增大，1-己烯更易独立分布在聚合物链中. 随着 1-己烯投料量的增加1-己烯插入率逐渐增加，但是增加幅度变小，当 1-己烯投料量为 25 mL 时 1-己烯插入率达到最大值 8.99%，这说明当1-己烯浓度达到一定值之后，该共聚体系中单体含量达到饱和. 另一方面，当1-己烯投料量为 15 mL 时，HH 二元序列开始出现在结构中，作为参考的 Cp_2ZrCl_2 催化乙烯/1-己烯共聚所得的聚合物并不含有 HH 二元序列[25]，相对于 Cp_2ZrCl_2 催化剂，我们的催化剂更有利于 1-己烯的插入，甚至能形成交替共聚结构单元. 从表 6 还能发现，随着 1-己烯投料量的增大，二元序列中 EE 含量逐渐降低，而 EH 含量逐渐增加，这表明随着1-己烯浓度的增大，乙烯在分子链中的平均序列长度不断降低，而 1-己烯在分子链中的平均序列长度则逐渐增大，说明 1-己烯浓度的增大有利于 1-己烯片段的插入.

3 结论

所述乙烯/1-己烯共聚反应，以 CpCN-CGC 为催化剂（C_1-CGC）、MAO 为助催化剂，庚烷为溶剂最优聚合条件下，催化活性达到 10^6 g/(mol-Zr · h)，分子量 M_w 达到 3.5×10^4 g · mol^{-1}，PDI ≥ 7.0，Tm = 116 ℃，Tc = 96 ~ 101 ℃，Xc ≤ 46%，1-己烯插入率达到8.34%. 氢气压力、助催化剂比例、乙烯压力等可有效调节聚合物分子量. 乙烯与1-己烯聚合物中除了己烯形成的 C4 支链以外，还含有数量超过 1.5% 的长支链以及甲基、乙基、丙基支链，共聚物为高支化聚合物. 根据活性、分子量和 α-烯烃插入率，在本文考察的四种非碳桥（Si）和碳桥（**C1**、**C2**、**C3**）催化剂中，C_1-CGC 最适合合成低密度聚乙烯.

参考文献：

[1] Martin A Z, Stefan M. Post-Metallocene in der industriellen polyolefinproduktion [J]. *Angew Chemie*, 2014, **126**(**37**): 9878-9902.

[2] Choi Y, Soares J B P. Supported single-site catalysts for slurry and gas-phase olefin polymerization [J]. *Cana J Chem Engineer*, 2012, **90**(3): 646-671.

[3] Jesus C, Klaus K. How to synthesize a constrained geometry catalyst (CGC)-A survey [J]. *J Org Chem*, 2007, **692**: 4411-4423.

[4] Kunz K, Erker G, Doring S, *et al.* Generation of homogeneous (SP^3-C1)-Bridged Cp/Amido and Cp/Phosphido group 4 metal ziegler-Natta catalyst systems [J]. *J Am Chem Soc*, 2001, **123**(25): 6181-6182.

[5] Altenhoff G, Erker G, Kehr G, *et al.* Structural features of Me_2Si-Bridged Cp/Phosphido group 4 metal complexes "CpSiP" constrained-geometry ziegler-natta catalyst precursors [J]. *Organometallics*, 2002, **21**(20): 4084-4089.

[6] Bredeau S, Altenhoff G, Kunz K, *et al.* Synthesis of alkylidene- bridged Cp/Phosphido group 4 metal complexes-precursors of the "(CpCPR)M- constrained- geometry "catalyst family[J]. *Organometallics*, 2004, **23**(8): 1836-1844.

[7] Kunz K, Erker G, Kehr G, *et al.* Formation of cyclodimeric(SP^2-C1)-Bridged Cp/-Oxido("CpC1O" $MIVX_2$) group 4 metal ziegler- natta catalyst systems-how important is the "constraned geometry"effect [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, **124**(13): 3316-3326.

[8] Kunz M, Erker G, Doring S, *et al.* Formation of (SP^3-C1)-Bridged Cp/Amido titanium and zirconium "CpCN" constrained- geometry ziegler- natta catalyst systems [J]. *Organometallics*, 2002, **21**(6): 1031-1341.

[9] Wang C, Erker G, Kehr G, *et al.* Synthesis structural features and formation of organometallic derivates of C1-Bridged Cp/Amido titanium and zirconium "CpCN- constrained geometry" systems[J]. *Organometallics*, 2005, **24**(20): 4760-4773.

[10] Cho D J, Wu C J, Sujith S, *et al.* *o*-Phenyl-Bridged Cp/Amido titanium complexes for ethylene/1-hexene copolymerizations[J]. *Organometallics*, 2006, **25**(9): 2133-2144.

[11] Xin Tao, Wei Gao, Hang Huo, *et al.* Achiral Cs-Symmetric Half-Sandwich scandium (III) complexes with imine-cyclopentadienyl ligands catalyze isotactic polymerization of 1hexene [J]. *Organometallics*, 2013, **32**: 1287-1294.

[12] Yuetao Zhang, Ying Mu. Highly efficient one-step direct synthesis of monocyclopentadienyltitanium complexes [J], *Organometallics*, 2006, **25**: 631-634.

[13] Mi Pu-ke(米普科), Kong Xiao-juan(孔晓娟), Xu Sheng(许 胜), *et al.* Synthesis of sp^3C1-bridged constrained geometry complexes and their application for ethylene copolymerization with 1-octene. (sp^3C1-桥联 CGC 的合成以及催化乙烯与 1-辛烯共聚应用)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2012, **26**(6): 493-501.

[14] Janimak J J, Stevens G C. Inter-relationships between tiemolecule concentrations, molecular characteristics and mechanical properties in metallocene catalysed medium density polyethylenes[J]. *J Mater Sci*, 2001, **36**(8): 1879-1884.

[15] Chakravarti S, HarARmonray W. Kinetic study of olefin polymerization with a supported metallocene catalyst. II. Ethylene/1-hexene copolymerization in gas phase[J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **80**: 1096-1119.

[16] Dornik H P, Luft G, Rau A , *et al.* Metallocene-catalyzed solution polymerization of ethene at elevated pressure[J]. *Macro Mater Eng*, 2003, **288**: 558-561.

[17] Kissin Y V, Mink R I, Nowlin T E, *et al.* Kinetics and mechanism of ethylene homopolymerization and copolymerization reactions with heterogeneous Ti-based Ziegler-Natta catalysts[J]. *Top Catal*, 1999, **7**(1/4): 69-88.

[18] Chien J C W, Yu Z, Marques M M, *et al.* Polymerizations of olefins and diolefins catalyzed by monocyclopentadienyltitanium complexes containing a (dimethylamino) et -hyl substituent and comparison with ansa-zirconocene systems[J]. *J Polym Sci Part A*: *Polym Chem*, 1998, **36**: 319-328.

[19] Mi Pu-ke, Xu Sheng, Liu Min, *et al.* Study on kinetic of ethylene polymwerization catalyzed supported binuclear metallocene[J], *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2012, **26**(6): 537-545.

[20] Liu Yi(柳 翼). The different functional mechanism of hydrogen polymerization ethylene and propylene(加氢对乙烯和丙烯聚合不同的机理)[J]. *GuangDong Chem Engineer*(广东化工), 2013, **40**(21): 95-96, 110.

[21] Xie Chang-bin(谢长兵), Jin Zhu-mao(金茂筑). Ethylene hexene copolymerization with metallocene//ziegler-natta combined catalyst[J](茂金属和 Ziegler-Natta 组合催化剂催化乙烯 1-己烯共聚)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2000, **29**(4): 255-259.

[22] Seger M R, Maciel G E. Quantitative ^{13}C NMR analysis of sequence distributions in poly (ethylene-co-1-hexene)[J]. *Analytical Chem*, 2004, **76**(19): 5734-5747.

[23] Lu Cheng-sheng (吕春胜), Yang Yang(杨阳), Li Dong-kai(李东凯), *et al.* Copol ymerization of ethylene and 1-Hexene and the microstructure of 1-Hexene copolyme rs (乙烯与 1-己烯共聚及其共聚物的微观结构)[J]. *Acta Petrolei Sin* (*Petro Proce*)(石油学报(石油加工)), 2015, **31**(**1**): 153-159.

[24] Zh M Dong, Zh B Ye. Hyperbranched polyethylenes by chain walking polymerization: synthesis, properties, functionalization, and applications[J]. *Polym Chem*, **2012**, 3: 286-301.

[25] Chao Li(晁 丽), Wang Jian-wei(王建伟), Mi Pu-ke(米普科), *et al.* Ethelene homopolymerization and ethelene /α-olefin copolymerization catalyzed by supported metallocene catalyst with Boron activator(硼助催化剂乙烯均聚和乙烯与 α-烯烃共聚研究)[J]. *J Mol Catal*(*China*)(分子催化), 2015, 29(**3**): 197-206.

Synthesis and Characterization of Copolymer of Ethylene and 1-Hexene by Carbon Bridge CpCN-CGC

MI Pu-ke[1], WANG Jian-wei[1], WANG Li-juan[3], YANG Jing-qian[2], XU Sheng[1,2*]

(1. *School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*;

2. *School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*;

3. *Petrochemical Research Institute, Da Qing centre, Da Qing* 163714)

Abstract: In order to provide technical parameters for industrial model test, methylaluminoxane (MAO) is used as co-catalyst, ethylene/1-hexene copolymerization reaction is carried out catalyzed by CpCN - CGC in *n*-heptane. The effects of temperature, ethylene pressure, ratio of aluminum to zirconium, hydrogen pressure, and the concentration of 1-hexene on the catalytic behavir and polymer's properties are also studied. It is found that the catalytic activity increase first and then reduce as the temperature increase from 100 to 140 ℃, but the molecular weight of polymer decrease continuously. When the pressure of hydrogen increased from 0.1 to 0.8 MPa, the similar situations happen again. When the pressure of ethylene increase from 0.4 to 1.8 MPa, the catalytic activity increase first and then reduced but the molecular weight of polymer increase contuinually. However, when the ratio of Al/Zr augmented from 500 times to 1 000 times, the catalytic activity increase contuinually but the molecular weight of polymer tends to decrease in general. The optimum technological conditions are obtained: catalyst dosage is 10 μmol, the ratio of Al/Zr = 700, polymerization temperature is 110 ~ 120 ℃, the pressure of ethylene is 1.2 ~ 1.4 MPa, the dosage of 1-hexene is 20 mL, and the polymerization time is 30 min, as a result, the catalytic activity reaches up to 10^6 g/(mol-Zr · h) and the insertion of 1-hexene in copolymer reaches up to 8.34%. The copolymer is characterized by ^{13}C NMR, DSC and GPC, and the dyad and triad distribution and number-average sequence length of these copolymers are quantitatively determined, and found that there are many types branch chain in polymer and the mechanism was offered, however, it is also found there are alternating copolymer HEHE fragment exists in copolymer.

Key words: carbon bridged CGC; catalysis; ethylene/1-hexene; copolymerization; characterization