



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20250037

网络首发日期: 2025-10-27; 网络首发地址: <http://link.cnki.net/urlid/12.1355.N.20251027.1127.003>

桥联茂金属催化乙烯/1-辛烯共聚合

杨华莹, 牟祥升, 李俊辰, 邵若星, 姜涛

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 设计并合成了5种桥联茂金属催化剂,采用核磁共振氢谱(^1H NMR)分析表征了它们的结构。研究反应温度、反应时间、乙烯压力、1-辛烯浓度、硼助催化剂浓度、三异丁基铝(TIBA)浓度等对其催化乙烯/1-辛烯共聚合的影响。通过高温凝胶渗透色谱仪(GPC)、差示扫描量热仪(DSC)、核磁共振波谱仪(NMR)对聚合物进行分析表征。研究表明:该系列催化剂表现出高温稳定性好和共聚性能好的特点,在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下催化活性可以达到 $2.36 \times 10^7\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$,共聚物的密度可以达到 $0.8752\text{ g}/\text{cm}^3$ 。随着反应温度或1-辛烯浓度的升高,催化剂活性均呈先升高再降低的趋势,聚合物密度则均呈下降趋势。

关键词: 茂金属催化剂; 聚烯烃弹性体; 乙烯; 1-辛烯; 共聚合

中图分类号: TQ325 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2026)02-0060-07

Bridged Metallocene Complexes for Ethylene/1-Octene Copolymerization

YANG Huaying, MU Xiangsheng, LI Junchen, SHAO Ruoxing, JIANG Tao

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: In the current study, five bridged metallocene catalysts were designed and synthesized, and their structures were characterized by H nuclear magnetic resonance spectra (^1H NMR) analysis. The effects of reaction temperature, reaction time, ethylene pressure, 1-octene concentration, boron cocatalyst concentration, and TIBA concentration on the copolymerization of ethylene and 1-octene were investigated. The polymerization products were comprehensively analyzed and characterized using high-temperature gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC), and nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR). The results indicated that the catalysts exhibited excellent thermal stability at elevated temperatures and superior copolymerization performance. Specifically, the catalytic activity reached $2.36 \times 10^7\text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$ at $100\text{ }^\circ\text{C}$, while the copolymer density was $0.8752\text{ g}/\text{cm}^3$. With the increase in reaction temperature or the concentration of 1-octene, the catalytic activity first increased and then decreased. Meanwhile, the density of the polymerization products decreased.

Key words: metallocene catalysts; polyolefin elastomers; ethylene; 1-octene; copolymerization

引文格式:

杨华莹, 牟祥升, 李俊辰, 等. 桥联茂金属催化乙烯/1-辛烯共聚合[J]. 天津科技大学学报, 2026, 41(2): 60-66.

YANG H Y, MU X S, LI J C, et al. Bridged metallocene complexes for ethylene/1-octene copolymerization[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2026, 41(2): 60-66.

聚烯烃弹性体(POE)作为一种重要的高分子材料,广泛应用于光伏、医疗、农业、建筑等领域。采用茂金属催化乙烯与线性 α -烯烃(1-丁烯、1-己烯和1-

辛烯等)共聚合是生产高性能POE的重要手段,相关的催化剂、生产工艺和产品开发越来越受到学术界与工业界的广泛关注^[1-3]。Soga等^[4]报道非桥联茂金属

收稿日期: 2025-03-03; 修回日期: 2025-05-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(22071178); 中国石油科技计划项目(2020B2512)

作者简介: 杨华莹(1998—),男,河北唐山人,硕士研究生; 通信作者: 姜涛,教授, jiangtao@tust.edu.cn

催化剂中茂基配体的移动,会导致活性中心与共聚单体接触不良,影响烯烃聚合。Shapiro 等^[5]报道的碳桥联茂金属催化剂,不仅在乙烯/1-己烯共聚反应中展现出较高的活性,对乙烯/1-辛烯的共聚也表现出优异的共聚性能。Kaminsky 等^[6]与 Kleinschmidt 等^[7]的研究结果表明:茂金属催化剂的结构、取代基的位阻和电子效应、中心金属的种类等对茂金属催化剂的催化性能以及共聚产物的相对分子质量和链结构有着重要的影响。

本研究设计并合成了 5 种不同结构的桥联茂金属催化剂用于乙烯/1-辛烯共聚反应,研究反应温度、1-辛烯浓度、反应时间、乙烯压力、助催化剂用量等对其催化活性、共聚合产物性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

聚合级乙烯(体积分数 99.95%),天津市赛美特特种气体公司;乙醇、正己烷、甲苯、四氢呋喃、乙醚,分析纯,天津市江天化工技术股份有限公司;1-辛烯,分析纯,北京百灵威科技有限公司;三异丁基铝(TIBA, 1.0 mol/L 正己烷溶液)、正丁基锂(*n*-BuLi, 2.4 mol/L 正己烷溶液)、无水硫酸钠(质量分数 98%)、4,4'-二甲基二苯甲酮(质量分数 99%)、4,4'-二甲氧基二苯甲酮(质量分数 97%),北京百灵威科技有限公司;盐酸(质量分数 36%),天津市风船化学试剂科技有限公司;芴(质量分数 98%)、2,7-二叔丁基芴(质量分数 97%),北京伊诺凯科技有限公司;硼酸盐 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (后文简称为 B),分析纯, Sigma-Aldrich 公司;高纯氮气(体积分数 99.99%),天津飞林气体有限公司。正己烷、甲苯、四氢呋喃、乙醚、1-辛烯均经分子筛干燥、金属钠回流后使用。

PL-GPC220 型高温凝胶渗透色谱仪(GPC),美国安捷伦公司;DSC204F1Phoenix 型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司;AV III 400M 型核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;XF-120S 多功能电子密度计,上海力辰邦西仪器公司;WZ-100 型高温高压间歇聚合釜,北京五洲鼎创科技公司。

1.2 茂金属催化剂的合成

茂金属催化剂合成实验均在干燥的氮气氛围下,使用 Schlenk 技术或手套箱中进行。催化剂的合成方法参考文献[8-9]进行,合成了 5 种桥联茂金属催化剂,其结构如图 1 所示。

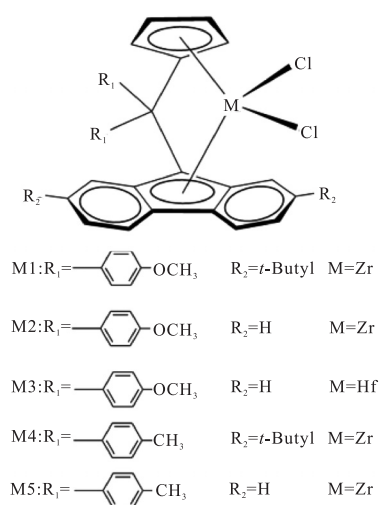


图 1 合成的 5 种催化剂的结构

Fig. 1 Structures of five synthesized catalysts

1.3 乙烯/1-辛烯共聚

以 100 mL 高温高压不锈钢间歇反应釜为容器进行乙烯/1-辛烯共聚,干燥后的反应釜用乙烯置换 5 次,之后通入乙烯。将反应釜温度控制为 40 °C,在持续搅拌下加入 20 mL 正己烷、一定量的 1-辛烯和一定量的 TIBA,搅拌 1 min,加入主催化剂和硼助催化剂,在特定反应条件下进行共聚反应。反应结束后用盐酸/乙醇体积比为 1:9 的酸化乙醇终止反应,将共聚物滤出后烘干。

1.4 聚合物的表征

共聚物的密度采用电子密度计进行测量。将制备好的样品放到天平顶部称量质量后按“SAMPLE”键,再将样品平稳转移至天平托盘中再次按“SAMPLE”键,即可获得样品的密度。

共聚物的熔点(T_m)由差示扫描量热仪(DSC)测定。将 5~10 mg 样品装入坩锅中,以 20 °C/min 的速率升温至 200 °C 之后,恒温 3 min,然后将样品以 10 °C/min 的速率降温至 80 °C,恒温 10 min,最后再将样品以 10 °C/min 的升温速率重新加热至 200 °C,即可得到样品的 T_m 。

用 PL-GPC220 型高温凝胶渗透色谱仪测定共聚物的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和多分散性指数(PDI)。溶剂为 1,2,4-三氯苯,制备质量分数 0.1% 的共聚物溶液,在 150 °C、溶剂流量为 1.0 mL/min、参数 $k = 40.6$ 、参数 $\alpha = 0.727$ 的条件下,以窄相对分子质量分布的聚苯乙烯作为标准样进行测定。

2 结果与讨论

2.1 茂金属催化剂结构的表征结果

通过 ^1H NMR 表征确认了催化剂的结构, 表征结果如下。

络合物 M1: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) 7.67 (d, 2H), 7.56 (s, 2H), 7.39 (m, 2H), 7.04 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 6.62 (d, 2H), 6.26 (d, 2H), 3.82 (d, 6H), 1.38 (s, 18H)。

络合物 M2: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) 7.80 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.48 (d, 2H), 7.41 ~ 7.28 (m, 6H), 6.96 ~ 6.85 (m, 4H), 6.63 ~ 6.56 (m, 2H), 6.34 ~ 6.24 (m, 2H), 3.74 (s, 6H)。

络合物 M3: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) 7.80 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.37 (d, 2H), 7.17 (m, 6H), 6.95 ~ 6.82 (m, 4H), 6.67 ~ 6.50 (m, 2H), 6.18 (s, 2H), 3.89 (d, 6H)。

络合物 M4: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) 7.66 (d, 2H), 7.55 (d, 2H), 7.39 (d, 2H), 7.03 (d, 4H), 6.80 (d, 4H), 6.25 (d, 2H), 5.30 (s, 2H), 2.31 (s, 6H), 1.37 (s, 18H)。

络合物 M5: ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) 7.80 (d, 2H), 7.57 (d, 2H), 7.41 (d, 2H), 7.31 (d, 2H), 7.20 (m, 8H), 6.69 (d, 2H), 6.36 (d, 2H), 2.41 (s, 6H)。

2.2 催化体系的选择

在 1-辛烯浓度 1.5 mol/L、乙烯压力 2.0 MPa、反应温度 100 °C、溶液总体积 50 mL、主催化剂用量 $n(\text{M}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{B}) : n(\text{M}) = 150 : 1 : 1$ (M 表示 Zr 或 Hf)、反应时间 10 min 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应, 对 5 种催化剂进行性能评价, 结果见表 1。由表 1 可知: 带有甲氧基的催化剂 M1、M2 比带有甲基的催化剂 M4、M5 具有更高的催化活性, 这主要是因为苯环上的甲氧基对金属中心的给电子效应强于甲基, 有效抑制了金属中心与铝助催化剂

的反离子作用, 提高了链增长速率^[10]。M1 的催化活性 > M2 的催化活性, M4 的催化活性 > M5 的催化活性, 这主要是因为 2, 7-二叔丁基芴基配体空间位阻更大, 金属中心受到保护, 抑制了反离子对效应。对比 M2 和 M3 可知, 以 Zr 为中心金属的催化剂催化活性高于以 Hf 为中心的催化剂, 这主要是因为茂钆结构存在更短更稳定的金属中心-环戊二烯及其衍生物 (M-Cp) 键, 形成更小的咬合角, 导致空间位阻增大, 降低链增长的速率; 同时, TIBA 活化金属中心时, Hf 相较于 Zr 更难以活化^[11]。综合考虑催化剂活性、聚合产物密度, 选择 M1 为主催化剂进行后续研究。

表 1 不同催化体系催化乙烯/1-辛烯共聚的催化活性对比

Tab. 1 Comparison of catalytic activities for ethylene/1-octene copolymerization using different catalytic systems

催化体系	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)
M1/B/TIBA	7.89	2.36×10^7	0.875 2
M2/B/TIBA	5.52	1.65×10^7	0.897 7
M3/B/TIBA	1.37	0.41×10^7	0.895 2
M4/B/TIBA	6.97	2.09×10^7	0.871 8
M5/B/TIBA	4.31	1.29×10^7	0.889 2

2.3 反应时间的影响

在以 M1 为主催化剂、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、乙烯压力 2.0 MPa、反应温度 100 °C、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{B}) : n(\text{Zr}) = 150 : 1 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应, 探讨反应时间对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响, 结果见表 2。由表 2 可知: 随着反应时间的延长, 催化剂活性逐渐降低; 聚合物的相对分子质量在 10 ~ 15 min 变化很小, 说明共聚反应主要发生在反应的前 10 min。从密度测试结果可以看出, 聚合物密度呈缓慢增长的趋势, 这是因为随着反应时间的延长, 反应体系内共聚单体 1-辛烯的浓度逐渐降低, 导致共聚物中共聚单体含量降低, 从而表现为密度随反应时间的延长呈增大的趋势^[12]。因此, 选择 10 min 为该催化体系的最佳反应时间。

表 2 反应时间对乙烯/1-辛烯共聚的影响

Tab. 2 Effects of reaction time on ethylene/1-octene copolymerization

时间/min	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	$T_m/^\circ\text{C}$	M_w	M_n	PDI
5	7.46	4.47×10^7	0.865 2	73.3	1.318×10^5	5.93×10^4	2.23
10	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
15	8.80	1.76×10^7	0.876 0	73.1	1.552×10^5	6.62×10^4	2.34
20	8.84	1.32×10^7	0.876 1	75.4	1.517×10^5	6.54×10^4	2.32
25	8.81	1.05×10^7	0.876 9	72.4	1.497×10^5	6.29×10^4	2.38

2.4 乙烯压力的影响

在以 M1 为主催化剂、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、反应温度 100 °C、反应时间 10 min、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{B}) : n(\text{Zr}) = 150 : 1 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应,探讨乙烯压力对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响,结果见表 3。由表 3 可知:随着乙烯压力的不断升高,催化剂活

性逐渐升高,这是因为乙烯压力增加后,乙烯在溶液中的溶解度增加,进而促使更多的乙烯单体参与到链增长过程中,从而导致聚合物相对分子质量呈现升高趋势。在此过程中,聚合物的多分散性指数稳定在 2.1 ~ 2.3,表明催化剂的活性中心较为单一且选择性良好^[13]。

表 3 乙烯压力对乙烯/1-辛烯共聚的影响

Tab. 3 Effects of ethylene pressures on ethylene/1-octene copolymerization

压力/MPa	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	T_m /°C	M_w	M_n	PDI
0.5	1.61	0.48×10^7	—	67.0	1.259×10^5	5.89×10^4	2.13
1.0	2.61	0.78×10^7	0.869 1	68.7	1.330×10^5	6.18×10^4	2.15
1.5	7.12	2.13×10^7	0.873 1	69.4	1.381×10^5	6.32×10^4	2.18
2.0	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
2.5	8.02	2.41×10^7	0.883 2	84.9	1.483×10^5	6.61×10^4	2.23

当乙烯压力为 0.5 MPa 时,产物呈黏稠状态,无法进行密度测试。这是因为低乙烯压力下,乙烯浓度过低,导致无法生成共聚物只能生成 1-辛烯的齐聚产物;然而,乙烯压力过高时,产物呈现低弹性和高硬度,物理性质接近聚乙烯。综合考虑共聚物的活性与物理性质,选择 2.0 MPa 为该催化体系的最佳乙烯压力。

2.5 反应温度的影响

在以 M1 为主催化剂、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、乙烯压力 2.0 MPa、反应时间 10 min、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{B}) : n(\text{Zr}) = 150 : 1 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应,探讨反应温度对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响,结果见表 4。由表 4 可知:随着反应温度的升高,催化

剂聚合活性先升高再降低,在 100 °C 时达到最高。这是因为温度升高促进链增长速率的提高,从而导致催化活性提高。当温度继续升高时,尽管链增长速率仍然增强,但链终止速率会显著提高,最终导致整体聚合活性下降^[14-15]。

密度测试结果显示,产物密度随着温度升高而降低,当温度高于 100 °C 时,密度变化趋于平缓,表明在高温条件下,温度变化对密度影响较小。相对分子质量随着温度升高而呈下降趋势,且聚合物的多分散性指数相对稳定,这可能是由于温度升高加速了聚合物链的 β -H 消除反应,或者是由于发生助催化剂的链转移反应^[16]。因此,选择 100 °C 为该催化体系的最佳反应温度。

表 4 反应温度对乙烯/1-辛烯共聚的影响

Tab. 4 Effects of polymerization temperature on ethylene/1-octene copolymerization

温度/°C	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	T_m /°C	M_w	M_n	PDI
60	3.07	0.92×10^7	0.892 8	72.3	1.732×10^5	6.66×10^4	2.60
80	6.42	1.92×10^7	0.887 7	72.2	1.625×10^5	6.53×10^4	2.49
100	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
120	5.79	1.74×10^7	0.874 8	73.3	1.180×10^5	4.85×10^4	2.43
140	4.12	1.24×10^7	0.874 2	72.1	1.203×10^5	4.70×10^4	2.56

2.6 硼助催化剂用量的影响

在以 M1 为主催化剂、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、乙烯压力 2.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 10 min、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 150 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应,探讨 $n(\text{B}) : n(\text{Zr})$ 对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响,结果见表 5。由表 5 可知:随着 $n(\text{B}) : n(\text{Zr})$

的增加,催化剂活性呈上升趋势。这是因为硼助催化剂能有效活化催化剂,提高催化活性,同时提高共聚单体的插入量。在 $n(\text{B}) : n(\text{Zr}) \leq 2.0$ 时,催化剂活性显著提升,但之后活性提升较小,趋于稳定。这说明提高 $n(\text{B}) : n(\text{Zr})$ 并不能显著提高催化剂活性。此外,产物的相对分子质量和密度无显著变化。综合考虑硼助催化剂的成本因素,选择 $n(\text{B}) : n(\text{Zr})$ 的最佳

值为 1.0。

表 5 $n(\text{B}) : n(\text{Zr})$ 对乙烯/1-辛烯共聚合的影响

Tab. 5 Effects of boron-zirconium molar ratio on ethylene/1-octene copolymerization

$n(\text{B}) : n(\text{Zr})$	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	$T_m/^\circ\text{C}$	M_w	M_n	PDI
1.0	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
2.0	8.35	2.49×10^7	0.867 5	69.9	1.452×10^5	5.89×10^4	2.46
3.0	8.33	2.51×10^7	0.876 2	69.8	1.364×10^5	5.82×10^4	2.34
4.0	8.61	2.57×10^7	0.870 0	68.3	1.332×10^5	5.75×10^4	2.32
5.0	8.67	2.60×10^7	0.866 1	70.2	1.305×10^5	5.39×10^4	2.42

2.7 TIBA 用量的影响

在以 M1 为主催化剂、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、乙烯压力 2.0 MPa、反应温度 100 °C、反应时间 10 min、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{B}) : n(\text{Zr}) = 1 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应, 探讨 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响, 结果见表 6。由表 6 可知: 随着 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的增大, 催化剂活性呈先升高再降低的趋势。在 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 150$ 时, 催化剂活性最高。这主要是因为, 当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 较小时, 不能充分烷基化催化

剂, 导致阳离子活性中心浓度不足, 且体系中的杂质未完全除去, 抑制了催化活性; 当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 过大时, TIBA 会表现出链转移剂的作用, 引起催化活性中心的过度还原, 导致催化剂活性降低, 并且过量的 TIBA 会消耗体系中的硼助催化剂^[17]。同时, 当 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 过大或过小时, 都会产生粉末状产物, 而在 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) = 150$ 时, 产物为透明高弹性体, 密度也符合 POE 的性能要求。综上所述, 选择 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 的最佳值为 150。

表 6 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$ 对乙烯/1-辛烯共聚合的影响

Tab. 6 Effects of aluminum-zirconium ratio on ethylene/1-octene copolymerization

$n(\text{Al}) : n(\text{Zr})$	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	$T_m/^\circ\text{C}$	M_w	M_n	PDI
100	6.40	1.92×10^7	0.863 0	73.6	1.233×10^5	4.91×10^4	2.51
150	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
200	5.96	1.78×10^7	0.872 3	70.6	1.425×10^5	6.49×10^4	2.20
250	5.73	1.72×10^7	0.873 1	72.5	1.423×10^5	6.52×10^4	2.18
300	5.49	1.64×10^7	0.877 0	78.9	1.422×10^5	6.62×10^4	2.15

2.8 1-辛烯浓度的影响

在以 M1 为主催化剂、反应温度 100 °C、乙烯压力 2.0 MPa、反应时间 10 min、溶液总体积 50 mL、主催化剂中 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、 $n(\text{Al}) : n(\text{B}) : n(\text{Zr}) = 150 : 1 : 1$ 的条件下进行乙烯/1-辛烯共聚反应, 探讨 1-辛烯浓度对乙烯/1-辛烯共聚性能的影响, 结果见表 7。由表 7 可知: 随着 1-辛烯浓度的提高, 催化活性先升高再降低。这是因为: 1-辛烯浓度较低时, 催化剂活性中心很快被乙烯聚合物包围, 乙烯单体无法接触催化剂活性中心; 1-辛烯浓度升高时, 1-辛烯通过 π -配位与金属中心结合, 通过其给电子效应降低

金属正电荷密度, 增强乙烯单体 σ -键合的稳定性, 进而提升链增长速率, 并使聚合物链支链减少, β -H 链转移速率下降, 延长了链增长时间, 进而提升了催化活性。在 1-辛烯浓度过高时, 乙烯插入速率减弱, 聚合物链支链增多且支链空间位阻增大, 容易发生 β -H 链转移, 使活性降低^[18]; 同时, 相对分子质量也随着 1-辛烯浓度的升高呈先增大后减小的趋势, 这主要是因为随着 1-辛烯浓度的升高, 共单体效应抵消了链转移效应, 使得相对分子质量增大。在 1-辛烯浓度过高时, 活性中心附近的乙烯浓度降低, 促进了链转移反应, 从而导致相对分子质量减小。

表 7 1-辛烯浓度对乙烯/1-辛烯共聚合的影响

Tab. 7 Effects of 1-octene concentration on ethylene/1-octene copolymerization

1-辛烯浓度/(mol/L)	产物质量/g	活性/[g/(mol·h)]	密度/(g/cm ³)	$T_m/^\circ\text{C}$	M_w	M_n	PDI
1.0	6.17	1.85×10^7	0.876 9	85.0	1.384×10^5	5.95×10^4	2.25
1.5	7.89	2.36×10^7	0.875 2	70.4	1.424×10^5	6.42×10^4	2.22
2.0	8.61	2.58×10^7	0.870 0	57.6	1.438×10^5	6.74×10^4	2.13
2.5	9.65	2.89×10^7	0.869 7	48.3	1.148×10^5	6.15×10^4	2.04
3.0	9.27	2.78×10^7	0.868 8	35.5	1.115×10^5	5.88×10^4	2.06

随着 1-辛烯浓度的升高,聚合物的密度呈降低趋势,这主要是因为 1-辛烯的插入会破坏共聚物链的结晶结构,并使聚合物向橡胶态偏移^[19]。综上所述,选择 1.5 mol/L 为 1-辛烯最佳浓度。

通过上述条件筛选之后,确定的最佳条件为: M1 为主催化剂且 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$, TIBA 与 B 为助催化剂, $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) : n(\text{B}) = 150 : 1 : 1$, 1-辛烯浓度为 1.5 mol/L, 反应温度为 100 °C, 反应时间为 10 min, 乙烯压力为 2.0 MPa。在此条件下,催化活性可以达到 $2.36 \times 10^7 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$, 共聚物的密度可以达到 $0.8752 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

2.9 聚合物结构的表征

对 M1 催化剂在上述最佳反应条件下催化乙烯/1-辛烯共聚的产物进行高温核磁共振碳谱 (^{13}C NMR) 表征, 结果如图 2 所示。依据文献^[20]计算得到的 1-辛烯摩尔分数为 14.43%, 共聚产物具有较高的 1-辛烯插入率, 说明 M1 催化剂具有良好的催化乙烯/1-辛烯共聚制 POE 的性能。

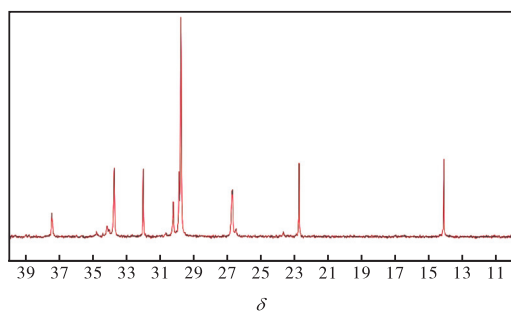


图 2 聚合物的 ^{13}C NMR
Fig. 2 ^{13}C NMR of polymer

3 结论

(1) 设计并合成了 5 种桥联茂金属催化剂, 用于乙烯/1-辛烯共聚反应。取代基的空间位阻与给电子效应均能影响催化活性, 最终确定活性最佳的 M1 作为主催化剂。

(2) 通过考察乙烯/1-辛烯共聚工艺条件(反应温度、1-辛烯浓度、反应时间、乙烯压力、硼助催化剂用量及 TIBA 用量)对乙烯/1-辛烯共聚反应的影响, 同时结合 GPC、DSC 和电子密度计等表征手段, 得出最佳反应条件为: M1 为主催化剂且主催化剂用量 $n(\text{Zr}) = 2 \mu\text{mol}$ 、TIBA 与 B 为助催化剂、 $n(\text{Al}) : n(\text{Zr}) : n(\text{B}) = 150 : 1 : 1$ 、1-辛烯浓度 1.5 mol/L、反应温度 100 °C、反应时间 10 min、乙烯压力 2.0 MPa。M1 催化体系在此条件下, 催化活性可以达到 $2.36 \times$

$10^7 \text{ g}/(\text{mol}\cdot\text{h})$, 共聚物的密度可以达到 $0.8752 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

参考文献:

- [1] CÁRDENAS M A, VILLARREAL N, GOBERNADO-MITRE I, et al. Characterization of electron beam irradiation blends based on metallocene ethylene-1-octene copolymer[J]. Journal of polymer science part B: polymer physics, 2007, 45 (17) : 2432-2440.
- [2] 安泽胜, 陈昶乐, 何军坡, 等. 中国高分子合成化学的研究与发展动态[J]. 高分子学报, 2019, 50(10) : 1083-1132.
- [3] 管炳伟. 聚烯烃单活性中心催化剂的研究及应用进展[J]. 石油化工, 2020, 49(7) : 708-713.
- [4] SOGA K, UOZUMI T, NAKAMURA S, et al. Structures of polyethylene and copolymers of ethylene with 1-octene and oligoethylene produced with the Cp_2ZrCl_2 and $[(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}(\text{t-Bu})]\text{TiCl}_2$ catalysts[J]. Macromolecular chemistry and physics, 1996, 197(12) : 4237-4251.
- [5] SHAPIRO P J, BUNEL E, SCHAEFER W P, et al. Scandium complex $[\{\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_4\}\text{Me}_2\text{Si}(\eta^1\text{-NCMe}_3)\}(\text{PMe}_3)\text{ScH}]_2$: a unique example of a single-component α -olefin polymerization catalyst[J]. Organometallics, 1990, 9(3) : 867-869.
- [6] KAMINSKY W, HOPF A, PIEL C. Cs-symmetric hafnocene complexes for synthesis of syndiotactic polypropylene[J]. Journal of organometallic chemistry, 2003, 684(1/2) : 200-205.
- [7] KLEINSCHMIDT R, REFFKE M, FINK G. Investigation of the microstructure of poly(propylene) in dependence of the polymerization temperature for the systems $^i\text{Pr}[3\text{-RCpFlu}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, with $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, ^i\text{Pr}, ^i\text{Bu}$, and $^i\text{Pr}[\text{IndFlu}]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [J]. Macromolecular rapid communications, 1999, 20(5) : 284-288.
- [8] RAU D, BEHRENS U. Übergangsmetall-fulvenkomplexe XXX III. Synthese und struktur von fulvenkomplexen des cobalts und rhodiums[J]. Journal of organometallic chemistry, 1990, 387(2) : 219-231.
- [9] HUANG J L, ZHANG Y, YANG X X, et al. Propylene polymerization of ansa-complexes $(\text{R}^X\text{Ph})_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{MCl}_2$ ($\text{M} = \text{Zr}$ or Hf) with halogen substituents on phenyl groups[J]. Journal of molecular catalysis A: chemical, 2005, 227(1/2) : 147-152.
- [10] SIEDLE A R, NEWMARK R A, DUERR B F, et al. Synthesis of unsymmetrical ansa-fluorenyl metallocenes

- [J]. Journal of molecular catalysis A:chemical, 2004, 214(2): 187-198.
- [11] JORDAN R F. Chemistry of cationic dicyclopentadienyl group 4 metal-alkyl complexes[J]. Advances in organometallic chemistry, 1991, 32(2): 325-387.
- [12] 谢长兵, 金茂筑. 茂金属/Ziegler-Natta 复合催化剂催化乙烯/己烯共聚合[J]. 石油化工, 2000, 29(4): 255-259.
- [13] YANG X M, STERN C L, MARKS T J. Cation-like homogeneous olefin polymerization catalysts based upon zirconocene alkyls and tris(pentafluorophenyl) borane[J]. Journal of the American chemical society, 1991, 113(9): 3623-3625.
- [14] RIEGER B, TROLL C, PREUSCHEN J. Ultrahigh molecular weight polypropene elastomers by high activity "Dual-Side" hafnocene catalysts[J]. Macromolecules, 2002, 35(15): 5742-5743.
- [15] DI MARTINO A, BROYER J P, SCHWEICH D, et al. Design and implementation of a novel quench flow reactor for the study of nascent olefin polymerisation[J]. Macromolecular reaction engineering, 2007, 1(2): 284-294.
- [16] 陈志康, 毛远洪, 蒋文军, 等. 乙烯和 1-辛烯聚合催化体系的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2020, 59(5): 679-701.
- [17] RAHIALA H, BEURROIES I, EKLUND T, et al. Preparation and characterization of MCM-41 supported metallocene catalysts for olefin polymerization[J]. Journal of catalysis, 1999, 188(1): 14-23.
- [18] WANG H J, CHENG H L, TANAKA R, et al. Efficient control of ethylene-norbornene copolymerization behavior of a fluorenylamido-ligated titanium complex: substituent effects of the amido ligand and copolymer properties[J]. Polymer chemistry, 2018, 9(35): 4492-4497.
- [19] RUCHATZ D, FINK G. Ethene-norbornene copolymerization using homogenous metallocene and half-sandwich catalysts: kinetics and relationships between catalyst structure and polymer structure. 1. kinetics of the ethene-norbornene copolymerization using the [(isopropylidene)(η^5 -inden-1-ylidene- η^5 -cyclopentadienyl)] zirconium dichloride/methylaluminoxane catalyst[J]. Macromolecules, 1998, 31(15): 4669-4673.
- [20] DE POOTER M, SMITH P B, DOHRER K K, et al. Determination of the composition of common linear low density polyethylene copolymers by ^{13}C -NMR spectroscopy[J]. Journal of applied polymer science, 1991, 42(2): 399-408.

责任编辑: 周建军

(上接第 59 页)

- ture-induced intermediate of chloride for sodium-ion batteries[J]. Advanced science, 2018, 5(6): 1800080.
- [11] ZHAO W J, LI M J, QI Y B, et al. Ultrasound sonochemical synthesis of amorphous Sb_2S_3 -graphene composites for sodium-ion batteries[J]. Journal of colloid and interface science, 2021, 586: 404-411.
- [12] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) [J]. Pure and applied chemistry, 1985, 57(4): 603-619.
- [13] FU Y S, ZHOU Y, PENG Q, et al. Hollow mesoporous carbon spheres wrapped by small-sized and ultrathin nickel hydroxide nanosheets for high-performance hybrid supercapacitors[J]. Journal of power sources, 2018, 402: 43-52.
- [14] WANG S J, LIU S S, LI X M, et al. $\text{SnS}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ heterostructures anchored on reduced graphene oxide nanosheets with superior rate capability for sodium-ion batteries[J]. Chemistry-a European journal, 2018, 24(15): 3873-3881.
- [15] SUN W B, XU H, LI B, et al. A pre-sodiumable and high structural stability electrochemical capacitor cathode electrode[J]. Journal of alloys and compounds, 2025, 1014: 178735.

责任编辑: 周建军