

(n-Bu) Cp_2ZrCl_2 /MAO 催化 1-癸烯齐聚 合及其产物的结构与性能

盛亚平¹, 陈立国¹, 马力¹, 黄启谷^{1*}, 陈伟², 付志峰³, 杨万泰¹

1. 北京化工大学新型高分子材料的制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;
2. 中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013; 3. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

关键词: 茂金属催化剂, 1-癸烯, 齐聚合, 表征

1-癸烯的齐聚物可做高级润滑油的基础油。关于茂金属催化剂催化 1-癸烯齐聚合的报道较少。Ranwell¹ 采用茂金属催化剂、烷氧基铝或硼化物组成的催化体系研究了 1-癸烯的齐聚合。本文以茂金属催化剂(n-Bu) Cp_2ZrCl_2 /MAO 研究了 1-癸烯齐聚合, 催化剂活性较高, 1-癸烯的三、四聚体的产率高。该研究对茂金属催化剂催化高级 α -烯烃齐聚合的理论研究和工业开发都是有意义的。

1-癸烯齐聚: 抽真空, 除去反应器中的氧气和湿气。控制一定温度, 在 200 ml 的高压玻璃反应器中加入溶剂、单体和催化剂。用高纯氮气和氢气补充压力至 3 atm。维持恒温、恒压。反应完成后用乙醇盐酸溶液终止反应, 减压蒸馏除去未反应的单体, 升温至 160 , 减压蒸馏出齐聚物, 称重。

表征方法: ¹³C NMR 在 INOVA500 MHz 核磁共振仪上进行, 苯作溶剂, TMS 作参比; GC-MASS 在 HP-6890GC-5973MSD 色谱联用仪上进行, 柱长 30 m, 内径 = 0.25 mm, 膜厚 0.25 μ m, 柱温 300 ; 色谱分析在 AGILENT-6890 色谱仪上进行, 柱长 30 m, 内径 = 0.20 mm, 柱温 300 。

结果与讨论

齐聚合的主要条件的影响: 温度, Al/Zr 摩尔比值对 1-癸烯齐聚合的影响见表 1。

Table 1 The effect of conditions on the behaviors of oligomerization of 1-decene promoted by (n-Bu) Cp_2ZrCl_2/MAO catalyst

Run	T (°C)	Al/Zr mol/mol	Activity (kg PAO/molZr.h)	Activity (kg olig/molZr.h)	Oligomer (wt%)			
					Di-	Tri-	Tetra-	Pentad
1	40	110	165.3	125.3	9	28	32	31
2	50	110	185.6	140.4	14	36	39	11
3	60	110	206.6	152.5	14	45	31	10
4	70	110	197.1	143.1	25	43	29	3
5	60	80	171.3	121.9	16	26	35	23
6	60	100	194.0	136.8	19	42	35	4
7	60	120	188.3	138.8	22	44	30	4
8	60	150	185.6	130.7	25	43	29	3

oligomerization conditions: catalyst(Zr): 5.0×10^{-2} mmol; 1-decene: 20 ml (14.8 g); solvent, toluene, 20 ml; time: 1 hr.

由表 1 可知，温度升高有利于齐聚反应。温度升高，链转移速率增大，聚合速率也增大，二、三和四聚体的齐聚物的产率增大(runs 1-4)。60 时活性最大，达到 152.5 kg oligomer/mol Zr.hr。之后，催化活性随温度升高而降低。Al/Zr 比值的影响：固定反应温度，Al/Zr 摩尔比值较大时，有利于齐聚合；相反，Al/Zr 摩尔比值较小时，有利于得到相对分子质量更高的聚合物(runs 3, 5-8)。

结构与表征：图 1 是 1-癸烯齐聚物的 GC-MASS 谱图。由图 1 可知，所得的 1-癸烯齐聚物是一共混物，由二、三、四和五聚体组成，保留时间分别为 17.5 min, 30.2 min, 33.4 min 和 41.3 min；GC 分析的齐聚物各组分的重量百分含量列于表 1。

图 2 是 1-癸烯齐聚物的 ^{13}C NMR 谱图。由图 2 可知，1-癸烯齐聚时存在键接异构，主要是头-尾键接的 1,2 插入，也存在头-头、尾-尾键接的 2,1 插入。 $T_{\beta\omega}$ (LL) 和 $T_{\alpha\beta}$ (LL) 的化学位移 δ 为 33.32 和 45.25 ppm。三聚体的 $T_{\beta\beta}$ 和 $T_{\beta\omega}$ δ 分别为 30.96 和 36.15 ppm， $T_{\omega\omega}$ (LLL) 为 δ 38.10 ppm； $T_{\alpha\omega}$ 和 $T_{\alpha\beta}$ (LL) δ 为 46.31 and 49.30 ppm； $T_{\beta\alpha}$ ， $T'_{\alpha\beta}$ 和 $T'_{\beta\beta}$ (LL) δ 分别为 45.25, 46.31 和 30.96 ppm。四聚体 (LLLL) $T_{\omega\beta}$ ， $T_{\beta\beta}$ 和 $T'_{\beta\beta}$ 的 δ 分别为 39.75, 33.32 和 30.95 ppm。

结论：以茂金属催化剂体系(n-Bu)₂ZrCl₂/MAO 研究了 1-癸烯的齐聚行为。最佳齐聚温度为 60 ，最佳 Al/Zr 摩尔比值为 110，对液体齐聚物的催化活性为 152.5 kg oligo/molZr.hr。齐聚物是一混合物，由二、三、四和五聚体组成，重量百分含量分别为 14%，45%，31%和 10%。

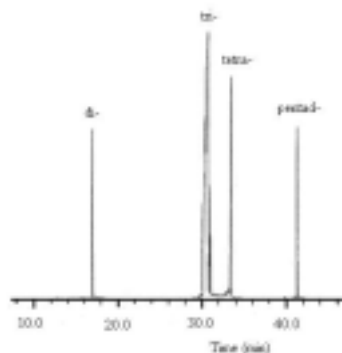


Figure 1 the GC-Mass spectra of oligomer of 1-decene from run 3 in table 1

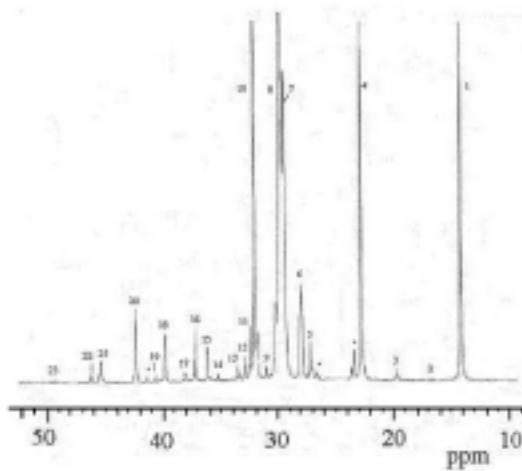


Figure 2 the ¹³C NMR spectra of oligomer of 1-decene from run 3 in table 1

参考文献

- 1 Ranwell A, De W H, Sitetyana P. Production of Oligomers, WO 9 852 888, Nov 1998.

Synthesis and Characterization of Oligomer from 1-Decene Catalyzed by (n-Bu) Cp_2ZrCl_2 /MAO Catalyst

Yaping Sheng¹, Liguo Chen¹, Li Ma¹, Qigu Huang^{1*}, Wei Chen², Zhifeng Fu³,
Wantai Yang¹

1 The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2 Beijing Research Institute of Chemical Industry, SINOPEC, Beijing 100013, China;

3 College of Materials Science and Technology, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China

Abstract: Oligomer of 1-decene was synthesized by (n-Bu) Cp_2ZrCl_2 /MAO catalyst system. The effects of oligomerization temperature, the ratio of Al/Zr (mol/mol), co-catalyst, time, and concentration of the catalyst on oligomerization behaviors were investigated. The oligomer obtained was characterized with GC-MASS, GC and ^{13}C NMR. The results indicated that the oligomer was of a mixture consisting of di-, tri-, tetra- and pentad-mer. The ^{13}C NMR data also implied that chain propagation of oligomer involved primarily head-to-tail 1, 2-insertions, as well as head-to-head and tail-to-tail 2, 1-insertions.

Keywords: metallocene catalyst, 1-decene, oligomerization, characterization