

专·论·与·综·述

稀土催化聚合最新进展

金鹰泰 李凤卓 王丕新 吴 越

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 随着聚合用稀土催化剂本质的深入研究, 不断出现新的催化剂和聚合物, 其中一些催化剂已实现工业化生产。

本文以稀土催化剂在烯烃、双烯烃和其它单体的聚合物领域中较为突出的主要成就为中心, 扼要地介绍稀土催化剂在分子科学和工业上的最新进展。

关键词 稀土催化剂、聚合机理、烯烃、双烯烃、聚合物评价

1 引言

自 60 年代初发现用于聚合反应的稀土催化剂以来, 已有十几种不同单体可用稀土催化剂进行均聚或共聚反应, 并已获得 20 多种均聚物和共聚物。其中有高立体选择性催化剂^[1,2]、高活性催化剂^[3]和获得高分子量聚合物的催化剂^[4,5], 还有一些催化剂已实现工业化生产, 直接为人类生活所利用^[6,7]。本文简略地介绍迄今为止在聚合物科学和工业化生产中, 普遍认为最突出的若干个主要成就。

2 烯烃聚合

稀土催化剂在烯烃聚合方面的研究, 已有许多文献报道, 实现了乙烯^[4]、辛烯-1^[8]等单体的聚合。其中作为高活性催化剂突出的例子是 1985 年 G. Jeske 等^[3]报道的 $[(C_5Me_5)_2LaH]_2$ 和 $[(C_5Me_5)_2NdH]_2$ 催化剂。在 25℃、0.1MPa 压力的乙烯中, 前者使乙烯聚合的转换数(N_t)达 1450/s, 后者达 1360/s。这一催化剂的最显著的特点之一是反应速度极快, 聚合反应一般在几秒钟之内完成。如, 前一催化剂在 5 s 时, 催化效率为 24080 g/mmole · min · MPa (表 1), 而在 10 s 时, 其催化效率下降至 1160 g/mmole · min · MPa。另一个特点是, 聚合反应温度较低, 25℃时 N_t 较高, 54℃时 N_t 明显下降, -78℃仍有可观的活性。但表 1 中其

它多数催化剂用于聚合烯烃一般在 80~90℃活性较高, -78℃下几乎无活性。鉴于以上结果, 作者认为这些催化剂的聚合活性, 比目前报道的活性最高的均相催化剂—— $Cp_2Zr(CH_3)_2/[(CH_3)_2AlO]_n$ (Cp 为环戊二烯基) 的活性还高^[9], 与非均相的第 3 代 Ziegler-Natta 催化剂的活性相近^[13]。

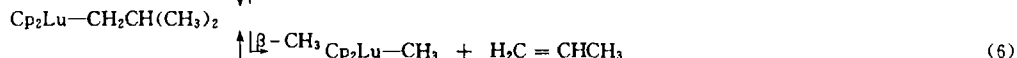
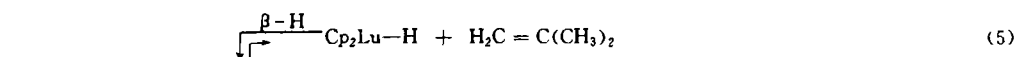
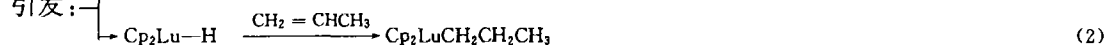
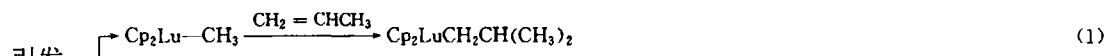
在烯烃聚合反应机理的研究中, 许多学者从不同的催化剂的研究结果提出了较明确的机理。其中有代表性的是由 P. L. Watson 等^[14]以 $(CH_3)_5C_5LuCH_3$ 、G. Jeske 等^[15]以 $[(CH_3)_5C_5LnH]_2$ (Ln 为 Nd、Sm、Lu) 作为模型化合物, 提出的如下较完整的 $Ln-C$ 和 $Ln-H$ 插入机理:



金鹰泰 副研究员, 1963 年毕业于吉林科大长春化学学院分子专业。曾获国家自然科学二等奖和中科院三等发明奖(集体), 1991 年获中科院自然科学二等奖(第一名), 已发表 60 余篇学术论文和两项专利, 多次参加重要的

的国内外学术讨论会, 现与日、美、苏、朝等国家的近 50 名学者有联系。曾赴日、朝等国家讲学。现任“中国稀土学会”催化委员会委员兼秘书和《稀土》杂志编委。中国民主同盟盟员。

用铈系模型化合物表示的烯烃催化聚合关键步骤 (R 为 CH₃、*n*-C₃H₇、*i*-C₄H₉)



C-H 活化终止:

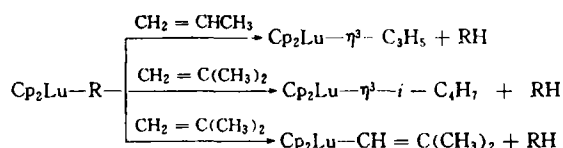


表 1 烯烃聚合催化剂活性的比较

催化剂	单体	产 率 kg 聚合物/gM ^①	催化效率 g 聚合物/mmol ^② · min · MPa	文献
[MgCl ₂ /(BuO) ₄ Ti/- SiCl ₄ /TiCl ₄]-Et ₃ Al-				
Et ₃ Al ₂ Cl ₃ -CH ₃ C ₆ H ₄ COOM	丙烯	21300	—	10
TiCl ₃ /AlCl ₃ /MgCl ₂	乙烯	—	32570	11
TiCl ₃ /AlCl ₃ /SiO ₂	乙烯	—	2470	12
Cp ₂ ZrCl ₂ /[(CH ₃) ₂ AlO] _n	丙烯	550	—	9
Cp ₂ ZrCl ₂ /[(CH ₃) ₂ AlO] _n	乙烯	250000	—	9
[(CH ₃) ₅ C ₅ LaH] ₂	乙烯	—	30000	3
[(CH ₃) ₅ C ₅ NdH] ₂	乙烯	—	22500	3
NdCl ₃ /EtOH/Et ₃ Al	乙烯	0.9 (M>8×10 ⁶)	—	4

① M 代表主催化剂中的金属原子。② 表示主催化剂毫摩尔数。

3 双烯烃聚合

自从我国学者首次发现稀土催化聚合双烯烃[主要指丁二烯(Bd)和异戊二烯(IP)]的立体规整性聚合以后,意大利、前苏联、日本、德国、美国等国家,相继发表了大量的论文、专利和评论^[2,23],其中日本就有 20 多篇专利。我国学者已发表几百篇论文,稀土-IP 和稀土-Bd

充油橡胶都取得了阶段性成果;前苏联也发表了几十篇论文^[2]。

在聚合反应的本质的研究中,HNdCl₂/NdCl₃^[16]、C₆H₅CH₂(C₅H₈)_nNdCl₂^[16]和 PrCl₂·0.4 THF^[17]3 种配合物是典型的例子。它们单独使用即可使 Bd 或 IP 聚合,获得高顺式-1,4(>82%) 聚合物。这些结果表明,不论含 Ln-H 和 Ln-C 键或者 Ln²⁺ 配合物,都可作为稀土

表2 各种 BR 特性的比较

催化剂	BUNA ^① 级						Ni - BR
	22	23	24	55	11	10	
	Nd	Nd	Nd	Li	Ti	Co	Ni
微观结构,%							
顺-1,4-	98	98	98	38	93	95	96
1,2-	<1	<1	<1	11	4	2	2
宏观结构							
M _w ,kg/mol	600	590	1000	290	710	510	700
M _n ,kg/mol	85	115	78	100	130	110	50
MWD	6	4	11	2	5	4	13
$\bar{\lambda}$,%	5	5	3	3	10	15	20
T _g ,℃	-109	-109	-109	-93	-105	-107	-107
T _c ,℃	-67	-67	-67	—	-51	-54	-65
T _m ,℃	-7	-7	-7	—	-23	-11	-10
ML-1+4/100℃	62	52	45	55	47	47	43
冷流,g/10 min(50℃)	12	20	10	14	4	8	4

① BUNA 为丁纳橡胶。

表3 Ni 系 BR 的混料和硫化胶性能与其它 BR 的比较

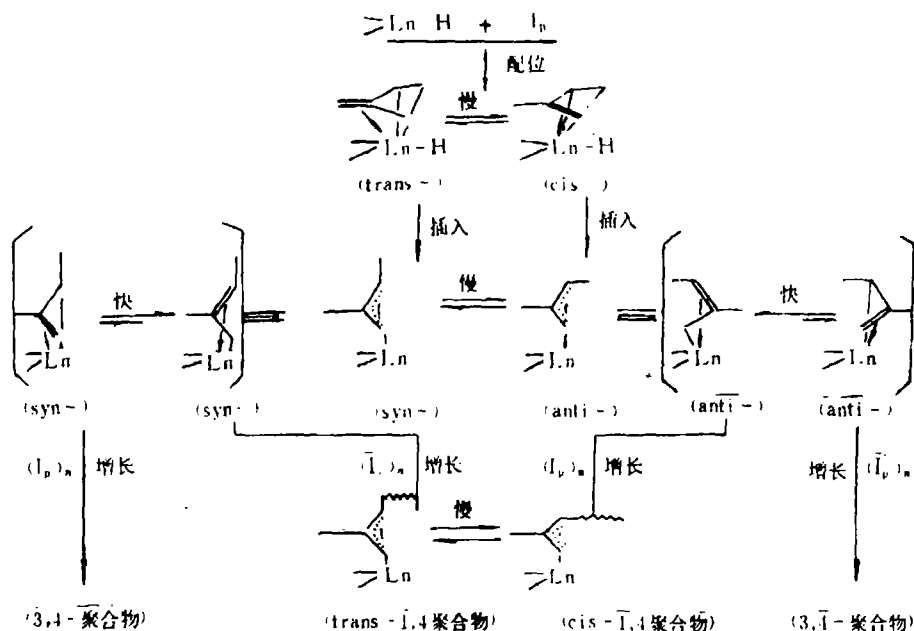
		基础聚合物 SBR 评定					基础聚合物 NR 评定				
		+----->-					+----->-				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
混料性能	混合料制备时加工	△◇	*○□				□◇*	△		○	
	可挤出性	△	◇*	○□			*◇	△□		○	
	外形稳定性	□	△○	◇*			□	○◇△		*	
	胶料强度	□	*◇△	○			□	◇△○*			
	粘着性	□	*△◇	○			□	*◇△○			
硫化胶性能	回弹性	□	△◇○	*			□	*◇△○			
	耐腐性	□	△	◇	○*		□	◇△		○*	
	动态应力下的生热性	□	△○◇	*			□	△◇		○*	
	耐疲劳性	□	△○◇	*			□	◇△		*○	

图表符号;Nd=□ Li=○ Ti=△ Co=◇ Ni=*

催化配位聚合双烯烃的模型化合物,并提示着 $\text{Ln}-\text{H}$ 、 $\text{Ln}-\text{C}$ 和 Ln^{2+} 都可作为配位聚合双烯烃的活性位置(active site)。

近年来,我们曾对 $(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{LnX} \cdot \text{EtOH} - \text{R}_n\text{AlH}_{3-n}$ (Ln 为 Sc、Y、La、Pr、Nd、Sm、Tb 和 Ho; X 为 Cl、Br、I; R 为 C_2H_5- 、 $i-\text{C}_4\text{H}_9-$; $n=3,2$) 配位聚合体系进行了详细地研究,并提出

了 η^4 -双烯烃(顺式 $\rightleftharpoons$ 反式)和 η^3 -烯丙基(同式 $\rightleftharpoons$ 对式)机理^[18,19](trans 为反式,cis 为顺式,syn 为同式,anti 为对式)(见下图)。然后再以含 $\text{Ln}-\text{H}$ 键和 π -烯丙基稀土模型化合物作进一步证实^[20,21]。用这一 π -烯丙基机理,对上述 3 种模型化合物^[16,17]催化聚合双烯烃机理,都可给予较圆满地解释。



值得提出的是,从分子结构上看,Ln 体系顺-Bd 橡胶(BR)比目前生产的 Co 和 Ni 体系顺-1,4 含量高,支化度小(表2),因此滚筒加工性、耐磨性、生热、耐疲劳等各加工性和物理性能方面,都具有优良的特征(表3)。正是因为这个原因,德国 Bayer 公司已开始生产 Buna-22、23、24 三种牌号 Nd 系 BR^[6]。从实际应用角度出发,以丁苯(SBR)和天然橡胶(NR)为基础胶,与 4 种 Ni 系 BR 橡胶的混合料和硫化胶性能的比较结果表明,除可挤出性和混合料制备时加工性较差之外,绝大多数性能优于其它体系 BR 橡胶(见表3)。

近年来,前苏联也在广泛开展基础研究的同时,积极开发高顺-1,4、低凝胶和窄分布的稀土催化异戊二烯橡胶(IR)(表4)。据 B. A.

Корнев 等^[7]报道,已生产出牌号为 CKH-3HTH 的 IR。无论在混料胶性能上,还是在硫化胶性能上,都明显优于 Ti 催化异戊二烯橡胶(CKH-3C),但仍不如 NR(表5)。

由于稀土催化剂合成的 BR 和 IR 的立体规整性高,聚合物链具较强的活性链性质,因而在双烯烃聚合领域里,以稀土催化剂开发高顺-1,4BR-IR 两元或者 IR-BR-IR 和 BR-IR-BR 三元无规或嵌段共聚物的研究是很有价值的。Phillips 石油公司的 H. L. Hsieh 等^[22]在系统地研究上述各种胶种的基础上(表6)指出,由 $\text{IP/Bd}=75/25$ (重量比)合成出的 BR-IR 无规共聚物,比 2 种均聚物具有高得多的拉伸强度和伸长率,且具优良的耐低温性能。工业上对 Bd-IP 嵌段共聚物也十分感兴趣,这是因为有

表4 各种 IR 的微观结构的比较

IR	微观结构, %		凝胶融溶 指数	M_w	M_n	MWD	凝胶 %
	顺-1,4-	3,4-	%	10^{-3}	10^{-3}		
NR	100	—	33	961	321	3.00	28.4
CKII-5HTII	98~99	0.5~2	145	1168	419	2.79	2.8
CKII-3C	96~98	2~4	64	1052	360	2.92	12.5

表5 稀土 IR 的混料和硫化胶性能
与其它 IR 的比较

指 标	天然橡胶	CKII-5HTII	CKII-3C
混料性能			
塑性	0.57	0.55	0.56
回弹性	0.59	0.64	0.62
门尼粘度	42	38	36
硫化胶性能(133℃, 20 min)			
定伸强度, MPa			
200%	1.48	1.36	1.43
300%	2.12	1.96	1.98
500%	4.59	2.75	2.68
硬度, MPa			
23℃	30.1	29.8	28.6
100℃	22.8	21.4	19.5
相对伸长率, %	848	912	895
残余变形, %	16	16	15

可能生产出一种具有人们所希望的、独特的均聚物性能的共聚物。

4 其它单体的聚合

沈之荃等^[23,5]用稀土催化剂首次合成出乙炔类和环氧乙烷类单体的聚合物,并进行了大量的研究。

最近,日本广岛大学安田源(Yasuda Hajime)教授在用稀土有机化合物催化合成丙烯酸酯类聚合物领域里作出了较突出的贡献^[24,25]。在他的实验室里,用 $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$ (1)、 $(C_5Me_5)_2YbMe(Et_2O)$ (2)、 $(C_5Me_5)_2YbMeAlMe_2$ (3)和 $(C_5Me_5)LuMe(Et_2O)$ (4)等稀土金属有机化合物作催化剂,成功地合成

表6 均聚和共聚双烯烃聚合物的性能比较

样 品	单体投料比	200%	应力应变300%			
	IP/Bd	模量	模量	拉伸强度	伸长率	T_g
	(重量比)	MPa	MPa	MPa	%	℃
IR	100/0	0.43	0.53	5.24	1570	-58
无规共聚物	75/25	0.79	1.00	21.07	1895	-73
	60/40	0.95	1.21	4.76	895	-80
	50/50	1.08	1.38	2.07	430	-85
	40/60	1.20	1.59	1.79	310	-90
	25/75	—	—	1.34	140	-96
嵌段共聚物	75/25	0.61	0.76	9.97	1530	-82, -62
	60/40	0.89	1.17	4.28	740	-90, -62
	50/50	—	—	1.24	185	-94, -63
	40/60	1.20	1.59	2.07	370	-95, -63
	25/75	1.71	—	2.48	280	-99, -62
BR	0/100	1.72	2.31	2.76	320	-100

出(表7):

a. 高间同(>82%)聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA);

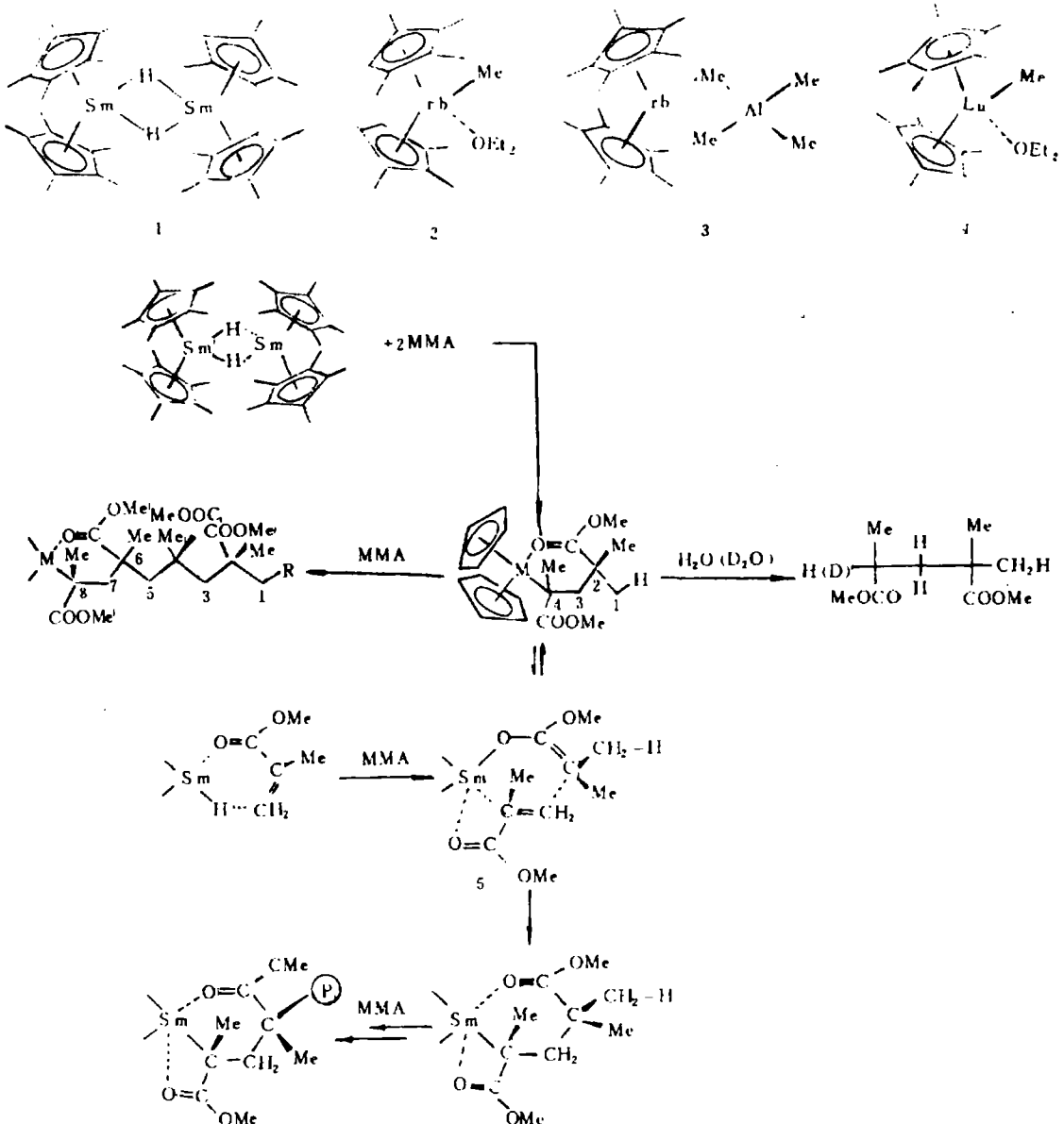
b. 高分子量($M_n > 150\,000$)的 PMMA;

c. 单分散($M_w/M_n < 1.08$)的 PMMA.

进一步将活性种1和2个摩尔的 MMA 反应得到结晶的配合物5.由此令人信服地提出如下生成间同聚合反应机理:

表7 3价稀土金属有机化合物对 MMA 聚合的影响

催化剂	聚合温度 ℃	$M_n/10^3$	M_w/M_n	等规度, %			转化率 %
				rr	rm	mm	
1	0	194	1.04	82.4	16.8	0.8	98(1h)
	-40	137	1.06	88.3	10.9	0.8	98(5h)
	-78	82	1.06	93.1	6.9	0	98(7.5h)
2	0	85	1.06	84.8	14.2	0.9	60(1h)
	-40	105	1.06	88.6	11.2	0.2	98(15h)
3	-40	53	1.09	85.6	13.1	0.3	99(15h)
	-40	78	1.10	88.3	11.3	0.4	99(15h)



在应用方面,利用上述催化剂的活性聚合特征,将乙烯和吡咯烷酮进行共聚,使聚乙烯明显改善了其染色和溶解性能^[25]。

近年来,在作者的实验室里,还发现了可使苯乙烯和 IR、苯乙烯和 Bd 二元共聚,及苯乙烯、IR、Bd 三元共聚的新型稀土催化剂^[26],也发现了可使四氢呋喃或环氧丙烷开环聚合的新型稀土催化剂^[27]。其中苯乙烯和 Bd 共聚物中,顺式-1,4含量高达97.7%,苯乙烯和 IP 共聚物中,则反式-1,4含量较高^[28]。

总之,以上研究结果,无疑对开发稀土催化剂的独特性质,发展高分子科学和新的高分子产品,都有着重大的科学和实际意义。预期今后稀土催化剂在高分子领域中的应用仍会不断扩大。

5 参考文献

- 1 金鹰泰等. 中国稀土学报. 1990(1):79
- 2 Марица И Г, ил. Высокомогл. Соед., 1984, 26(1):1123
- 3 Jeske G, et al. J. Am. Chem. Soc., 1985(107):8091
- 4 金鹰泰等. 石油化工, 1980(8):10
- 5 吴键等. 全国高分子学术讨论会预印集, 南京, 1988, 201
- 6 Lauretti E, et al. Rubber Plastics News, 1988, Mar. 7:18
- 7 Корнев В А, ил. Каучук и Резина, 1986(4):12
- 8 杨慕杰等. 中国稀土学会第二次年会会议论文集, 北京, 1990, 48
- 9 Kaminsky W, et al. Transit. met. catal. polym. Alkens Dienes, PT. A, MMI Press Symp Ser. 1984 (4):225
- 10 US 4551439
- 11 Yermakov Yu I, et al. Chien J. C. W. Ed. Coordn. polymn. Academic Press, New York, 1975, 91~133
- 12 ibid
- 13 Galli P, et al. Angew. Makromol. Chem, 1981 (94):63
- 14 Watson P L, et al. Acc. Chem. Res, 1985(18):51
- 15 Jeske, et al. J. Am. Chem. Soc, 1985(107):8103
- 16 Воллерштейн Е Л, ил. Д АИ, 1985(284):140
- 17 Санягин А А, ил. Д АИ, 1985(283):1209
- 18 Jin Yingtai. et al. Chin. J. Polym. Sci, 1990(8):121
- 19 张喜田等. 高分子学报, 1990(4):391
- 20 Jin Yingtai. et al. Chin. Sci. Bull, 1989(34):390
- 21 李凤阜等. 全国第六届金属有机化学学术讨论会, 长春, 1990, 169
- 22 Hsieh H L, et al. Rubb. Chem. Technol, 1985(58):117
- 23 Shen Zhiquan. et al. Handbook on the physics and chemistry of rare earth. Elsevier Science Publishers B. V, 1987, 395
- 24 Yasuda H, et al. J. Rare Earths (Special Issue), Proceed. 2nd Intern. Conf. RE Devel. Appl, 1991 (2):831
- 25 Yasuda H, et al. A manuscript speached in our institute, May, 1991
- 26 Jin Yingtai, et al. J. Rare Earth (Special Issue), Proceed. 2nd Intern. Conf. RE Devel. Appl, 1991, 860; 高分子学报, 1991(3):361
- 27 Jin Yingtai, et al. to be published
- 28 Fabris H J, et al. Rubb. Chem. Technol, 1987 (60):721.

Recent Progress in Rare Earth Metal Catalyzed in Polymerization

Jin Yingtai, Li Fengfu, Wang Pixin, Wu Yue

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

Summary New catalysts and polymers have been finding with the deepening researches on nature of rare earth catalysts, further more, some of these catalysts have been used in commercial productions for dienepolymers.

In this review, recent progresses of rare earth catalyst in polymer science and industry are briefly presented in which it is focused on the outstanding achievements in the field of polymer of olefin, diene and other monomers catalyzed by rare earth catalysts.

Key words rare earth catalyst, polymerization mechanism, olefin, diene, evaluation of polymer