

烯烃聚合均相催化剂的特点及结构特征(上)

苏立明 贺大为

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

提要 烯烃聚合金属茂类均相催化体系是近十多年来发展的新领域。本文介绍了催化剂的结构特点及其突特性能, 并对均相催化剂的阳离子化与载体化研究进行了评述。

关键词 金属茂, 均相催化, 烯烃聚合

1 聚烯烃均相催化剂的突特性能

世界上不少有实力的聚烯烃厂家正加紧开发金属茂技术, 并使之工业化。Exxon 公司采用“Exxpol”溶液法第一个推出了用金属茂技术生产聚乙烯商品“Exact”树脂^[1]。预计在不久的将来, 大规模生产的均相催化烯烃聚合技术将在聚烯烃工业中占主导地位^[2]。本实验室承担国家“八五”攻关任务, 接触均相催化烯烃聚合这一研究领域相对较早, 进入 90 年代后, 我国科研、院校及石油化工行业研究机构纷纷立项或立项开发均相催化烯烃聚合技术, 由于均相催化剂主要为 metallocene, 我国产业界将其通称为“茂金属催化剂”。众多聚烯烃厂家之所以看好均相催化剂, 是由于它有许多突特的性能。

1.1 超高活性

由于均相催化剂分子均匀地分布在聚合体系中, 几乎所有催化剂分子都能受到助催化剂激活^[3]且易与烯烃分子配合, 而传统的多相催化剂只有处在表面及晶格点阵缺陷处的分子(约占总数的 1% ~ 3%)才能受到助催化剂激活, 烯烃扩散到活性中心处阻力也较大。

1.2 聚合物分子量分布窄

均相催化剂具有单一的活性中心^[4], 可制得高度立体规整产品, 且其分子量分布狭窄。多相催化剂由于其活性中心主要分布在表面及缺陷处, 活性中心有差异, 立体选择性差, 造成聚合物高度支化, 分子量分布宽。

1.3 共聚物组成分布均匀

当几种单体共聚时所得共聚物, 共单体在

不同的高分子链中含量基本一致, 在同一高分子链中可根据需要选择不同的催化剂使共单体达到无规、交替或嵌段分布的目标。

1.4 聚合物结构能有效的进行调控

通过改变催化剂结构和聚合条件, 可以得到各种特殊结构及性能的均聚物与共聚物。均相 Ziegler-Natta 催化剂的最大优点是可以对几乎所有的聚合参数进行控制, 如密度、分子量、分子量分布、组成分布、共单体含量、侧链支化度、晶体结构和熔点等等, 其优点来源于催化剂分子能全部活化及活性中心单一。

1.5 能使一些烯烃以特殊的方式聚合, 获得性能优异的新材料

空间位阻大的环烯烃用传统催化剂只能开环聚合^[5~7]。用均相催化剂则能发生双键加成聚合^[8], 与乙烯共聚时所得高度无定形材料可望用作性能优异的光学材料^[9,10]。苯乙烯用传统催化剂只能进行无规聚合, 均相催化剂则能获得高度结晶的间同立构聚苯乙烯(*s*-PS), 其熔点达 270℃ 三倍于 PS, 其性能在某些方面可



苏立明 1967 年 10 月生, 1989 年 6 月毕业于湖南湘潭大学化学系, 同年分配到湖南株洲化工总厂, 从事新产品开发与一碳化学研究工作, 参与过“一氧化碳与水一步法制甲酸”的“八五”攻关项目。1992 ~ 1995 年在中国科学院化学研究所攻读硕士学位, 从事金属茂类催化剂的合成和烯烃聚合反应研究, 毕业后继续在化学所从事该方面的研究工作。

与尼龙 66 和聚苯硫醚媲美,可用作工程塑料^[11]。

1.6 加工性能好

由于均相催化剂的高活性,所得聚合物灰低、不含氯,在造粒及加工时,不需加入添加剂以防机器磨损^[1]。

1.7 环保优势

均相催化剂生产的新型聚烯烃容易回收,减少了环境污染^[2]。

均相催化剂尽管有以上诸多优点,也存在一些不足之处有待克服:(1)催化剂一般是分子结构复杂的有机金属化合物,对空气敏感且合成困难;(2)所用助催化剂甲基铝氧烷(MAO)价格昂贵、用量多、难于合成、合成反应重现性差;(3)聚烯烃产品价格较高,聚合物形态不易控制^[12]。

2 均相催化体系的类型

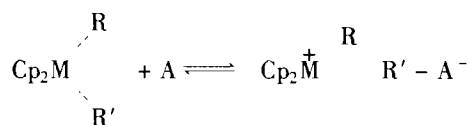
就目前的研究来看,均相催化剂主要有 3 种不同的催化体系。

2.1 过渡金属有机化合物/甲基铝氧烷体系

该体系中金属茂等过渡金属有机化合物为主催化剂,过量的 MAO 为助催化剂,也有人用改性的铝氧烷 MMAO^[13]代替 MAO,这种体系研究得最早,报道得较多,在此不在赘述。

2.2 阳离子化有机金属烷基化合物催化剂体系 (Cationic Organometallic Alkyl Compound Catalyst Systems)

这类体系是在对 MAO 的作用机理有了一定的认识后,由 Jordan 首先采用^[14]。MAO 本质上是一种强的路易斯酸,能使下述平衡向右移动,形成类阳离子活性中心 (Electron-deficient Coordinatively Unsaturated "Cationic" Metallocene Alkyl Species the Actual Catalysts)^[15]。



上述平衡中 A 表示具有强路易斯酸性的助催化剂,理论上只要助催化剂 A 的酸性强于

阳离子活性中心 $[(\text{Cp}_2\text{MR})^+]$ 的路易斯酸性,均能作为助催化剂使用,实际上只有那些在形成路易斯碱后亲核取代性低(即上述平衡生成的 $\text{R}'-\text{A}^-$ 与烯烃竞争中心金属原子上空的配位点的能力较低^[16]),以及热稳定性与化学稳定性高者才有可能作为助催化剂。

该类催化体系在催化烯烃聚合时,可通过向烷基化有机金属化合物中加入等当量的助催化剂就地 (In-situ) 形成阳离子化的活性中心催化烯烃聚合,即两组分催化体系。其中助催化剂可以是 $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+ [\text{BPh}_4]^-$ ^[17,18]、 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ ^[19,20]或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ^[21,22]等。助催化剂的作用在于捕获催化剂分子上的一个烷基,提供合适的对离子,促进形成阳离子活性中心,所以又可称之为离子型均相催化剂。这类催化剂不仅能使丙烯等规聚合,而且还可以使非共轭二烯烃、丙烯酸酯以及含有极性官能团的烯烃进行立体选择性聚合。

该类体系亦可通过阳离子化的烷基金属有机化合物与路易斯碱的加合物形式催化烯烃聚合^[23~25],这种加合物可以是茂类的,如 $[\text{Cp}_2\text{MCH}_3]^+ [\text{B}(\text{R})(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (其中 $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3$; Cp 为环戊二烯基),也可以是非茂类的,如 Zambelli 等首次分离得到的 $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]^+ [\text{B}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ^[30],它催化乙烯聚合活性为 $2.5 \times 10^4 \text{ g/molZr}$ 。此外,某些有机金属烷基(氢)化合物^[26~28],如 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MH}]_2$ ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Yb}$ 等) $\text{rac} \sim \text{Me}_2\text{Si}-(2-\text{SiMe}_3-4-\text{CMe}_3-\text{C}_5\text{H}_2)_2\text{YR}$ ^[29]不同其他助催化剂活化可直接催化烯烃聚合。

最近,Chien 等用不带烷基的催化剂 $\text{rac} - \text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Ind 为茚基),在 $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 与三乙基铝(TEA)助催化下,在 -20°C 与 -55°C 下催化丙烯聚合,活性分别为 2×10^9 与 $3 \times 10^8 \text{ g PP/mol Zr}$,等规度各为 93.8%与 99.4%^[4]。

2.3 载体化均相催化剂体系

Soga 等人将催化剂负载到 Al_2O_3 , SiO_2 ,

MgCl_2 , CaF_2 , MgF_2 , AlF_3 等载体上,得到了新型的负载型催化剂,严格地讲它已不属于均相催化剂范畴,但由于它的活性中心保留了均相催化剂单分散性这一本质特征,不同于传统催化剂,仍将其视为均相催化剂来研究。载体化的目的在于探讨减少助催化剂 MAO 的用量或以烷基铝取代的可能性以及便于在现有装置上工业化生产。此外,还可以便于对生成的聚合物颗粒形态进行控制(均相催化时常产生 $100\ \mu\text{m}$ 以下的聚合物颗粒,对聚合釜粘附严重,不利于分离)^[12,31]。

Soga 等在载体催化剂方面作过非常细致的研究,旨在探讨用烷基铝取代 MAO 的可能性。发现将金属茂直接载在 Al_2O_3 、 MgCl_2 等载体上^[32,33],以烷基铝为助催化剂进行丙烯聚合,活性可达 $5 \times 10^5\ \text{g/molZr.h}$ 。而金属茂直接载在 SiO_2 上,在烷基铝助催化下对丙烯无活性,先用少量 MAO 预处理 SiO_2 ,再载金属茂,在烷基铝助催化下使丙烯等规聚合,活性近 10^5 数量级,等规度达 90%,分子量则在 10000 以下^[34~36]。将 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 载在用少量 MAO 预处理的 SiO_2 或 Al_2O_3 上,以烷基铝为助催化剂催化苯乙烯可进行间规聚合^[37]。

由于金属茂直接载在 SiO_2 上,在烷基铝助催化下无活性^[34,35],Soga 采取了一些其他方式预处理 SiO_2 载体^[38,39],如将 SiO_2 经 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 等处理后得改性的 SiO_2 ,可将金属茂直接载在改性 SiO_2 上亦可经少量 MAO 处理后再行负载,二者均以烷基铝为助催化剂,结果发现前者活性仅略低于后者(其活性均在 $4 \times 10^4\ \text{g/molZr.h}$ 左右)。值得一提的是 Soga 创造性地将催化剂合成及负载同时进行,合成了如图 1 所示催化剂^[40],该载体催化剂与 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 结构相似,但并不是由它直接负载所得。其大致路线是将 SiCl_4 与 SiO_2 的表面羟基作用合成如图 1 所示中间产物,后者再经与茚锂盐、丁基锂及 ZrCl_4 反应即得。该催化剂可在 MAO 或烷基铝助催化下进行丙烯等规聚合,

分子量 3×10^5 ,等规指数 94%,然而其活性不高($3 \times 10^2\ \text{g/molZr.h}$)。

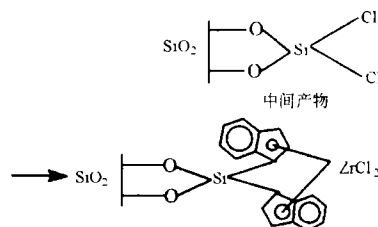


图 1 反应法负载催化剂

总的来看,Soga 旨在不用 MAO 的探索效果不太理想,然而其一系列处理载体方式不乏可取之处。

在探索减少 MAO 用量方面,贺大为与钱庆文(J.C.W.Chien),采用将 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 负载在经少量 MAO 预处理过的 SiO_2 上,以 MAO 为助催化剂,进行乙烯-丙烯共聚合研究,结果发现载体化后 Al/Zr 比降到 670 后,活性仍能达到均相时 Al/Zr 比近 5000 的水平,接近 10^7 数量级^[41,42]。

Kaminsky 采取 3 种方式将 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 载在 SiO_2 上,以 MAO 为助催化剂,进行丙烯、乙烯聚合研究^[43]:(1)将锆茂载在经 MAO 预处理过的 SiO_2 上,在 MAO 助催化下进行聚合研究,发现能减少 MAO 用量,且所得聚合物性能没有改变;(2)将锆茂直接载在 SiO_2 上,用 MAO 作助催化剂;(3)将锆茂直接载在 SiO_2 上再用 MAO 处理,催化烯烃聚合时不再加 MAO。结果发现方式(2)(3)聚合所得 PP,粘均分子量高达 $5 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$,比均相时的 2×10^4 高 30 倍,熔点 $157 \sim 160^\circ\text{C}$ 较均相时的 122°C 高 36°C , Al/Zr 比可由 10000 ~ 1000 降至 100 ~ 200 而活性不变,所得 PE 分子量近 10^6 ,较均相时高 5 倍,熔点 138°C ,活性变化不大。世界上许多著名实验室[如美国科学院院士 Marks(Prof. of Northwestern Univ.)实验室]试图重现该结果,然而迄今未见相近报道。

(下转第 93 页)

Polymer Gels Driven by Electric Field

Xu Meixuan, Liu Wenguang, Xue Puxing

(Department of Applied Chemistry, Tianjin University, Tianjin, 300072)

Yao Kangde

(Department of Material Science and Engineering, Tianjin University)

Summary This article systematically evaluated the response mechanisms of polymer hydrogels, organogels driven by electric field, the recent advances in their applications were also presented briefly.

Key words Electric field driving, Hydrogel, Organogel

(上接第 86 页)

均相催化剂载体化大致可归纳为以下几种方式:(1)催化剂分子直接负载于载体上,在 MAO 或在 MAO 或其他试剂活化下,催化烯烃聚合;(3)载体与有机金属化合物及助催化剂同时作用,直接用于催化烯烃聚合;(4)反应法负载,在载体化的同时合成预定结构的催化剂分子^[40]。

最近,有人从另外的角度使均相金属茂/MAO 体系多相化。Hoechst 公司合成了如图 2 所示一系列环外带游离乙烯基的金属茂,金茂基上的乙烯基聚合成为金属茂聚合物,在 MAO 助催化下进行乙烯聚合活性在 10^7 数量级以上^[44]。

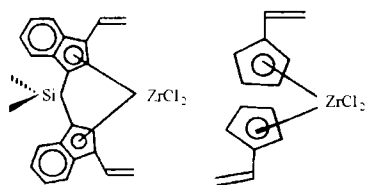


图 2 聚合物金属茂的前体

Rieger 等人通过将 1,5-己二醇、1,9-癸二醇或水凝胶与 MAO 作用使玻璃态的 MAO 成为

孔隙率高、比表面积大的聚铝氧烷固体物质 (Polymeric Alurminoxane), 作为金属茂的载体使用, 兼具助催化剂的作用^[31]。

总之, 聚烯烃均相催化剂, 不管采用何种体系进行烯烃聚合, 其活性中心单分散性这一本质特征并没有改变, 主要区别在于 MAO 中存在 Al-CH₃ 键能使金属卤素键烷基化, 同时其强的路易斯酸性能使催化剂分子阳离子化形成活性中心, 其抗衡离子则能稳定活性中心; 而双组份的阳离子催化体系中所用路易斯酸不能使催化剂分子烷基化, 故催化剂分子中一般至少存在一个金属烷基(氢)键或者用路易斯酸与烷基铝一起作为助催化剂^[4], 能用 MAO 活化的催化剂分子一般均可以通过格氏试剂烷基化后采用阳离子化体系催化烯烃聚合。之所以采用不同体系聚合在于探索用廉价易得安全的路易斯酸取代昂贵、危险、合成反应重现性差的 MAO。

采用不同的体系进行聚合时, 还有可能对聚合物立体结构加以调控, 如 $Zr[\eta^5: \eta^1 - C_{13}H_8SiMe_2NCMe_3]Cl_2$ 以 MAO 为助催化剂聚合丙烯得 *i*-PP 而将主催化剂分子烷基化后采用离子对形式 $[Zr(\eta^5: \eta^1 - C_{13}H_8SiMe_2NCMe_3)Me]^+ [B(C_6F_5)_4]^-$ 催化丙烯聚合时则得到间规聚丙烯^[45], 其中 C₁₃H₈ 为茚基。