

茂金属催化剂的负载化

张 雷 胡友良*

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

提要 负载化是茂金属催化剂发展的一个新方向。本文系统地描述了茂金属负载化催化剂的主要制备方法; 分析了活性中心的本质、结构以及生成机理; 并且讨论了负载化对茂金属催化剂催化烯烃聚合性能的影响。

关键词 茂金属, 负载化催化剂, 烯烃聚合

前言

茂金属配合物(Mc)是继 Ziegler-Natta 催化剂之后的最重要的新一代聚烯烃催化剂, 尤其是 1980 年 Kaminsky 催化剂体系 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 的诞生, 开创了聚烯烃领域的新纪元^[1]。与传统的 Z-N 催化剂体系相比, 均相茂金属催化剂具有诸多突出的性能, 如超高催化活性^[2,3], 聚合物分子量分布窄^[4,5], 共聚物的组成均匀^[6,7]以及聚烯烃微观结构的立体化学控制等。

尽管均相茂金属催化剂具有如此多的突出性能, 它在工业上的广泛应用还面临着两个亟待解决的问题, 一是聚合物的形态难于控制, 存在着严重的粘釜现象, 这使得它不适用于气相聚合和浆液聚合, 二是达到高的催化活性需要使用大量的助催化剂(主要是 MAO), 生产成本较高^[8]。

降低生产成本的一条途径是用具有强路易斯酸性的物质如 $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_5)_3$ ^[9]来活化催化剂分子, 减少 MAO 的用量。然而, 用这种方并不能改善聚合物的形态。研究人员从传统的 Z-N 型载体催化剂上得到启示, 着手进行茂金属催化剂负载化的研究。问题的关键在于寻找一种将茂金属配合物负载到载体上的方法, 要求在不损失均相催化剂优异性能的前提下能够改善聚合物的形态, 并且改进催化剂的活化步骤以满足工业应用上的要求。

1 负载化催化剂的主要制备途径

茂金属载体催化剂体系一般由下列组分组成: 主催化剂、助催化剂、载体、处理剂, 载体的性质和负载的方式对载体催化剂的性能有着十分关键的影响。载体一般是具有大比表面积的两性物质, 常用的多是一些无机载体如硅、铝、镁的化合物。还有一些不常见的物质如环糊精(Cyclodextrin)^[10]、聚苯乙烯(Polystyrene)^[11,12]、沸石(Zeolites)^[13~16]、蒙脱土(Montmorillon)^[17]以及聚硅氧烷的衍生物(Polysiloxane derivatives)^[18]等也可用作载体。载体在使用前常进行表面处理来提高载体催化剂的催化性能。这包括载体的热处理和用处理剂(如 SiCl_4 , SiMe_2Cl_2 等)进行化学处理。

负载化的形式可分为三类: (1) 助催化剂负载, 主催化剂不负载^[19]; (2) 催化剂体系各组分按一定的顺序或同时负载在载体上(单组分催化剂)^[20,21];



张雷 男, 24 岁, 1991 年 9 月进入南开大学化学系学习, 专业为物理化学。1995 年 9 月本科毕业后进入中科院化学所攻读硕士学位, 师从胡友良研究员, 进行烯烃聚合催化剂研究, 课题是茂金属

均相催化剂的负载化, 现已发表论文 3 篇。

* 国家自然科学基金重点资助项目(29734141)。

** 通信联系人。

(3) 主催化剂负载在载体上, 助催化剂不负载, 以液相形式参加反应(双组分催化剂)。这是茂金属催化剂负载化最常用的一种形式, 本文将作重点讨论。

双组分催化剂的制备方法文献上报道的较多, 大致可以分为以下三类:

- 方法 1 将茂金属配合物直接负载到载体上;
- 方法 2 载体先用 MAO 或烷基铝预处理, 然后负载茂金属配合物;
- 方法 3 在载体上就地合成茂金属配合物, 茂金属的制备和负载同时进行。

方法 1 是将茂金属配合物与载体物理混合, 常用的载体主要有 Al_2O_3 , SiO_2 和 $MgCl_2$ 。方法 2 大多用来制备 SiO_2 负载的载体催化剂。表 1 中列出了由方法 1 和方法 2 制备的茂金属载体催化剂。

表 1 茂金属载体催化剂的制备条件

茂金属	载体	载体热处理条件	负载化处理条件	制备方法	制备条件	参考文献
$CpTiCl_3$	SiO_2	$800^{\circ}C, 3h$		1	$100^{\circ}C, 3h$	22
$CpTiCl_3$	Al_2O_3	$200^{\circ}C, 6h$		1	$100^{\circ}C, 3h$	23
$Et(IndH_4)_2ZrCl_2$	$Al_2O_3, MgCl_2$ or SiO_2	$400^{\circ}C, 6h$		1	rt, 10min	24
$i-Pr(Flu)CpZrCl_2$ or Cp^*ZrCl_2	$Al_2O_3, MgCl_2$ MgF_2, CaF_2, etc	$400^{\circ}C, 6h$		1	rt, 10min	25
Cp^*ZrCl_2	SiO_2	$400^{\circ}C, 6h$	$Cl_2SiMe_2/NaHCO_3$ and/or MAO	1, 2	rt, 30min	19
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	SiO_2	$500^{\circ}C, 3h$		1	$70^{\circ}C, 16h$	20
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	SiO_2	$500^{\circ}C, 3h$		1	$70^{\circ}C, 20h$	26
$Et(Ind)_2ZrCl_2$ or Cp^*ZrCl_2	SiO_2	$650^{\circ}C, 5h$		1	$70^{\circ}C, 16h$	27
$Et(Ind)_2ZrCl_2$ or Cp^*ZrCl_2	SiO_2	$650^{\circ}C, 5h$	MAO, $30^{\circ}C, 30min$	2	$30^{\circ}C, 30min$	27
$Et(Ind)_4ZrCl_2$	SiO_2	$400^{\circ}C, 6h$	MAO, rt, 30min	2	rt, 30min	25, 28
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	SiO_2	$350^{\circ}C, 18h$	MAO, $50^{\circ}C, 4h$	2		29
$Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$	SiO_2	$200^{\circ}C, 4h$	MAO	2	$50^{\circ}C, 2h$	30
Cp^*MeCl_2	SiO_2	$600^{\circ}C, 10h$	$AlEt_3$ or $EtMgCl$, $50^{\circ}C, 1h$	2	$40^{\circ}C, 30min$	31

rt—室温。

作者^[32]在用方法 2 制备载体催化剂 $SiO_2/MAO/Cp^*ZrCl_2$ 时发现, 制备条件对载体催化剂的载钨量有着规律性的影响。 Cp^*ZrCl_2 在硅胶上的负载具有明显的单分子层吸附的特征: 载钨量先是随着浸渍液中 Cp^*ZrCl_2 初始浓度的增加而增大, 然后逐渐达到一个稳定值, 相当于“吸附饱和”。载钨量随负载反应温度的升高在 $(50\sim 60)^{\circ}C$ 时达到最大值, 温度继续升高, 载钨量则呈现下降趋势。负载反应时间的延长有助于 Cp^*ZrCl_2 在硅胶上的负载, 一般以 10h 为宜。

在用 MAO 处理硅胶时, 加入少量的多官能团有机交联剂如多元醇、多元胺、多元酸等可以显著提高载体催化剂的载钨量和催化活性^[33, 34]。交联剂的引入使得 MAO 在载体上呈十分稳定的网状结构, 有利于载体催化剂的稳定。

Chang^[35]和 Lee^[36]报道了直接在载体上合成铝氧烷的方法。他们利用烷基铝与载体上的吸附水反应就地制备铝氧烷, 这种载体与铝氧烷的复合体再与茂金属配合物反应制备最终的载体催化剂。载体与烷基铝的加入次序和加入速度十分重要, 为得到高的催化活性, 必须缓慢地将载体加入

到烷基铝的溶液中去。

方法3是将茂金属的配体化学键合到载体(多为 SiO_2)上,在载体上合成茂金属配合物^[37~42]。这包括4个步骤:

第一步是用处理剂 SiCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, SOCl_2 或 Me_2SiCl_2 对硅胶表面进行处理;

第二步是将处理后的 SiO_2 与行将负载的芳香基衍生物的锂盐(茛基锂,茂基锂,茛基锂等)反应。这一步通常在较低的温度下在THF溶液中进行;

第三步是将得到的芳香基接枝的硅胶与丁基锂的己烷溶液在室温下反应,生成新的芳香基锂的衍生物;

第四步是将上一步的产物与卤化锆、卤化钛或稀土元素的卤化物反应得到茂金属载体催化剂。

Nishida^[11]用这种方法制备了以聚苯乙烯为载体的茂金属载体催化剂。主要的合成步骤是相同的,唯一的不同是用聚苯乙烯的锂盐作为起始原料。

Soga^[18]也用类似的方法制备了以聚硅氧烷为载体的茂金属载体催化剂。它包括以下3步:(1)合成芳香基取代的有机硅;(2)等量的水和有机硅凝聚生成聚硅氧烷前体;(3)用前面的方法将茂金属固定在聚硅氧烷前体上。

除了上述的制备方法以外,将茂钛配合物负载在载体 MgCl_2 上的方法也值得一提^[43~45]。通过 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{THF}$ 和 Cp_2TiCl_2 在己烷中的共沉淀可以得到固态的载体催化剂。

另外,Janiak等^[46]制备了一种新的负载茂金属配合物的载体,交联型MAO。它具有很高的比表面积和三维网状结构,是由MAO与1,10-十二二醇或1,6-十二二醇反应得到的。初步的结果表明负载在交联型MAO上的二氯锆茂比负载在 SiO_2 上的具有较高的催化活性。

2 活性中心的本质和形成机理

众所周知,有机金属的分子吸附到载体表面上以后,其反应性能和催化活性会有所改变。但是,由于分析手段的限制,人们对吸附产物的结构和化学性质的认识还处于一个较低的水平。

在早期的研究中,Marks与其合作者^[47~49]综合使用化学和光谱的手段,以一系列的有机锆系物 Cp^*AnR_2 (Cp^* 为 $\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5$;An为Th,U;R为alkyl)为模型吸附物,考察了它们在诸多载体上的吸附情况,观察到负载后的 Cp^*AnR_2 复合物基本上存在着三种不同的结构模式(图1)。

对于具有强路易斯酸性的载体[去羟基化的 SiO_2 (DA), MgCl_2 ,去羟基化的 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (DSA)],吸附物为一种类似正离子的组分 $\text{Th}^+-\text{R}(\text{A})$;

在羟基化的载体[MgO ,部分去羟基化的 Al_2O_3 (PDA),部分去羟基化的 SiO_2 (PDS)]表面上,吸附物具有 μ 型氧合结构(B,C);

对于具有弱路易斯酸性的去羟基化的载体[去羟基化的 SiO_2 (DS),去羟基化的 SiO_2/MgO (DSM)],吸附物同时具有正离子结构和 μ 型氧合结构(D)。

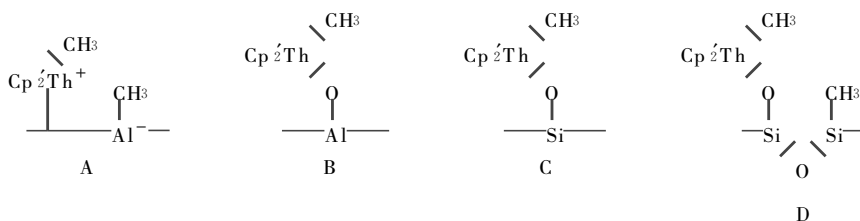


图1 不同无机载体表面上的吸附物结构

通过对红外光谱的分析, Ihm 等^[31]发现在市售硅胶上存在着不同的表面基团, 游离羟基、氢键羟基、缔合羟基和吸附水。经过热处理(N_2 气氛下 $600^\circ C$ 灼烧) 后, 表面只剩下游离羟基。可见, 经过适当的处理, 可以控制载体表面上各种羟基基团的比例。Collins 等^[52]研究了经过较好表征的具有不同表面羟基基团比例的载体: 羟基化的, 部分去羟基化的, 和完全去羟基化的 SiO_2 和 Al_2O_3 ($100\%OH-S$, PDS, DS 和 $100\%OH-A$, PDA, DA)。对于硅胶载体, $100\%OH-S$, PDS 具有较低的活性。据推测是因为在负载过程中茂金属配合物易与硅胶上的表面羟基反应脱去茂配体, 生成非活性组分, 如图 5 所示。用 $AlMe_3$ 预处理的硅胶载体具有较高催化活性, 这支持了上面的推测。于是, 化合物如 $SiCl_2(CH_3)_2$, $MeLi$ 被用来对硅胶进行预处理以避免茂锆与硅羟基反应而失活。

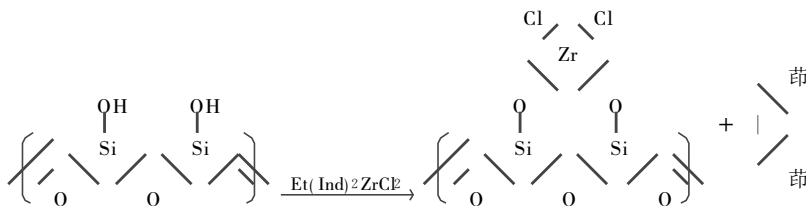


图 5 茂金属配合物与载体上表面羟基的反应

3 载体对茂金属催化剂催化性能的影响

从大量的文献结果可以看出, 茂金属催化剂负载化后催化烯烃聚合具有以下特点:

- (1) 达到高活性所需的 Al/Mt 摩尔比明显降低了(从均相时的 $10^3 \sim 10^4$ 降至 $50 \sim 400$);
- (2) 载体催化剂的活性通常要比均相催化剂的低一些, 但是基本保持在同一个数量级上;
- (3) 聚合物的分子量分布变宽(从均相时的 $1 \sim 2$ 增至 $2 \sim 5$);
- (4) 聚合物的形态明显改善, 堆密度大大提高, 并且可以通过预聚来控制聚合物的粒度分布^[40];
- (5) 茂金属催化剂的动力学性能有所改善^[15,16,42]。

4 结束语

到目前为止茂金属催化剂负载化的研究已经取得了重大的进展, 但仍需要加深对负载机理的理解, 搞清茂金属和不同载体之间的不同类型的作用, 以保证更好地控制活性组分的结构和聚合操作, 因为这两方面将直接关系到最后得到的聚烯烃的性能。我们相信在迅速发展的茂金属催化剂领域, 这些载体催化剂不久将能够在工业上用于生产通用级 PE 和 PP 以及具有特定性能的新型聚烯烃。

5 参考文献

- 1 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, 18:99
- 2 Kaminsky W, Kulper K, et al. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1986, 3:377
- 3 Tait P J T. *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization*. Berlin Heidelberg: Springer-verlag, 1988, 309
- 4 Chien J C W, Tsai M-W. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1993, 66:141
- 5 Fries R W, Bowles W A. *Metcon'93*, Catalyst Consultants Inc, Houston, TX, 1993
- 6 Uozumi T, Soga K. *Makromol Chem*, 1992, 193:823
- 7 Koivumarki J, Seppala J V. *Macromolecules*, 1993, 26:5535
- 8 SRI International. 1993, Vol 1

- 9 Yang X, Stern C L, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 3623
- 10 (a) Lee D-h, Yoon K-b. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15, 841; (b) Lee D-h, Yoon K-b. *Macromol Symp*, 1995, 97, 185
- 11 Nishida H, Uozumi T, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 821
- 12 Grubbs R H, Gillons C, et al. *J Am Chem Soc*, 1973, 95, 2373
- 13 Ismayel A, Sanchez G, et al. *Mat Eng*, 1993, 4, 267
- 14 Arribas G, Conti G, et al. *Proc Int Symp Synth Struct Ind Aspects Stereospec Polym. STEPOL 94*, 1994, 210
- 15 Ciaradelli F, Altomare A, et al. *Catalyst design for tailor-made polyolefins*. Tokyo: Elsevier-Kanazawa, 1994, 257
- 16 (a) Woo S I, Ko Y S, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 489
- (b) Ko Y S, Han T K, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17, 749
- 17 张雷, 柳忠阳, 胡友良. *石油化工*, 1998, 12, 890
- 18 Soga K, Arai T, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 905
- 19 Soga K, Shiono T, et al. *Makromol Chem*, 1993, 194, 3499
- 20 Kaminsky W, Renner F. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14, 239
- 21 Soga K, Nakatani H. *Macromolecules*, 1990, 23, 957
- 22 Soga K, Park J R, et al. *Polym Commun*, 1991, 32, 310
- 23 Soge K, Uozumi T, et al. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195, 1503
- 24 Kaminaka M, Soga K. *Macromol Rapid Commun*, 1991, 12, 367
- 25 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem*, 1993, 194, 1745
- 26 Chen Y X, Rausch M D, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33, 2093
- 27 Sacchi M C, Zucchi D, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 581
- 28 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1992, 13, 221
- 29 Chien J C, He D. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29, 1603
- 30 Bonini F, Fraaje V, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1995, 33, 2393
- 31 Ihm S-k, Chu K-j, et al. *Catalyst design for tailor-made polyolefins*. Tokyo: Elsevier-Kanazawa, 1994, 299
- 32 张雷, 胡友良. 中科院化学所烯烃聚合研究室内部报告
- 33 张雷, 陈金晖, 胡友良. *化学通报*, 1998, 10, 50
- 34 Ernst E, Reuher J, et al. *Metcon'96*, Houston, TX, 1996
- 35 (a) Chang M. US, 5006500. 1991; (b) Chang M. US, 5086025. 1992; (c) Chang M. US, 5238893. 1993
- 36 Lee D-h, Shin S-y. *Macromol Symp*, 1995, 97, 195
- 37 Soga K. *Catalyst design for tailor-made polyolefins*. Tokyo: Elsevier-Kanazawa, 1994, 307
- 38 Soga K. *Macromol Symp*, 1995, 89, 249
- 39 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195, 1396
- 40 Soga K, Kaminaka M. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15, 593
- 41 Soga K, Arai T, et al. *Macromol Symp*, 1995, 97, 53
- 42 Jin J, Soga K, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 317
- 43 Satyanaravara G, Sivaram S. *Macromolecules*, 1993, 26, 4712
- 44 Marathe S, Satyanaravara G, et al. *Polym Sci*, 1994, 1, 310
- 45 Sarma S S, Satyanaravara G, et al. *Polym Sci*, 1994, 1, 315
- 46 Janiak C, Rieger B, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1993, 31, 2959
- 47 He M Y, Xing G, et al. *J Am Chem Soc*, 1985, 107, 641
- 48 Hedden D, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1988, 110, 1647
- 49 Finch W C, Gillespie R D, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 6221
- 50 Kaminaka M, Soga K. *Polymer*, 1992, 33, 1105
- 51 Kaminsky W. *Macromol Symp*, 1995, 89, 203
- 52 Collins S, Kelly W M, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 1780

- 102 Vink P, Koster T P M, Fontijn H F N, et al. Polym Deg Stab, 1995, 48:155
103 Johnson B, McIntyre R. Prog Org Coat, 1996, 27:95
104 Carduner K R, Bauer D R, Gerlock J L. et al. Polym Deg Stab, 1992, 35:219
105 Carduner K R, Carter III R O, Gerlock J L. et al. Macromolecules, 1988, 21:1598
106 Gerlock J L, Prater T J, Kaberline S L. et al. Polym Deg Stab, 1995, 47:405
107 Martin J W. Prog Org Coat, 1993, 23:49
108 Decker C, Zahouilhy K, Biry S. Polym Deg Stab, 1995, 47:109
109 Jiangqing Pan, Wayne W Y Lau, J Lin, et al. Polym Deg Stab, 1994, 46:51
110 Jiangqing Pan, Wayne W Y Lau, J Lin. Polym Deg Stab, 1995, 49:379
111 Martin V S, Zaikov G E. Polym Deg Stab, 1993, 40:389
112 Kikkawa K. Polym Deg Stab, 1995, 49:135
113 Ghiggino K P. J M S Pure Appl Chem, 1996, A33(10):1541

Recent Developments in Photostabilization of Polymer Coatings

Liu Xiaoxuan, Chen Yonglie

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary Polymer coatings have been commonly employed to protect a large variety of materials against photo-aging, as well as to improve the surface properties. The stabilization technologies have been studied actively in material science and photochemistry of polymers. This paper reviews recent developments in photostabilization and photooxidation of polymer coatings. Especially the new trends of hindered amine light stabilizers (HALS) and UV absorbers (UVA), photoinitiators and multifunctional monomers applied for UV-cured coatings have been emphatically discussed in terms of the reaction characteristic and the photochemical mechanism of photostabilization.

Key words Photostabilization, Photooxidation, UV-cured coatings, Hindered amine light stabilizers (HALS), UV absorbers(UVA)

(上接第 82 页)

Study of Supported Metallocene Catalysts

Zhang Lei, Hu Youliang

(*State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Summary In this review, the main preparation methods for supported metallocene catalysts are systematized and described. The nature and structure of active sites as well as their formation mechanism are analyzed. The effects of supporting on the performances for olefin polymerization of metallocene catalysts are also discussed.

Key words Metallocene, Supported catalyst, Olefin Polymerization