

铬系乙烯齐聚和聚合催化剂

刘元霞¹, 方义群^{*1}, 宋炬伟², 李 伟², 胡友良¹

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

2 辽宁省营口市向阳化工总厂, 营口 115005)

摘要: 综述了近年来国内外铬系催化剂的最新研究进展。介绍了该类催化剂齐聚和聚合的性能研究和应用, 讨论了该催化剂长期引起争议的活性中心、活性价态, 以及反应机理, 并同时预测了铬系催化剂在工业和纳米技术方面的发展趋势。

关键词: 铬系催化剂; 乙烯; 齐聚; 聚合

工业化的两大乙烯聚合催化体系中, Ziegler-Natta 催化剂是由过渡金属盐和烷基金属化合物组成的二元体系。另一与 Ziegler-Natta 催化剂齐名的 Phillips^[1] 公司开发的铬系乙烯聚合催化剂占据了全球聚乙烯产量的 1/3, 其特点是无需助催化剂烷基铝。

铬系催化剂活性高, 合成简单, 助剂原料易得, 成本相对较低, 而且树脂产品中不含腐蚀性元素氯, 因而广受关注^[2]。

铬系催化剂在齐聚和聚合方面的性能都非常好。作为乙烯齐聚催化剂, Phillips 公司开发了独具特色的 2-乙基己酸铬 $\text{Cr}(\text{EH})_3$ 体系, 三聚产物的选择性高达 98%^[3a]。作为聚合催化剂, Theopold^[4~9] 和 Gibson^[10~14] 等为代表, 对均相聚合体系进行研究, 确定了反应活性中心, 合成了烷基铬催化剂, 催化活性和聚乙烯分子量分布取得了较大的突破, 将低活性的催化体系不断完善成已与茂金属活性相当的三齿氮配体铬系催化剂。

1 乙烯齐聚催化剂

α -烯烃是工业化学产品的重要原材料, 通过氢化、聚合等方法合成树脂、塑料、溶剂、表面活性剂。 α -烯烃可以通过乙烯齐聚制得, Shell 和 Ethyl Corporation 的齐聚常产生多分支的产物。由于己烯-1 和辛烯-1 是合成线性低密度聚乙烯 LLDPE 的重要共聚单体, 近年来 LLDPE 发展迅猛, 市场对己烯-1 和辛烯-1 的需求剧增, 使得国内外化学家不断研究乙烯齐聚催化剂, 期望开发新型高活性、高选择性乙烯齐聚催化剂, 同时, 通过研究反应机理为高聚反应提供依据, 从而为改进烯烃高聚催化剂的结构和组成奠定基础^[15]。

铬系催化剂作为新型乙烯齐聚催化剂, 具有极高的反应选择性, 这方面的文献多以专利形式出现^[3]。齐聚产物中, 己烯-1 的选择性很高, 表明铬系乙烯齐聚催化剂可能具有独特的齐聚反应机理。1989 年, 由 Briggs^[16] 根据反应的选择性和产物, 推出可能的反应机理为成环反应机理(图 1), 直

基金项目: 国家自然科学基金(NO. 29734141)和 SINOPEC 联合资助;

作者简介: 刘元霞(1975-), 女, 江苏省高邮人。1999~2002 年在中国科学院化学所工程塑料国家重点实验室攻读高分子化学和物理专业硕士学位。主要从事烯烃齐聚和聚合性能的研究;

* 通讯联系人。

至 1997 年, Emrich 等^[17] 通过实验合成了类似的模型化合物, 该模型化合物具有乙烯聚合的催化活性, 证明它可以是乙烯聚合反应过程中的过渡态, 为证明乙烯齐聚反应机理提供了一个有力的实验证据。化合物 $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ 在 MAO 助催化剂作用下, 乙烯聚合催化活性高达 $1660\text{kgPE}/\text{molCr}\cdot\text{h}$ 。

化学家们对乙烯三聚反应进行大量的研究, 包括铬的二价和三价化合物、2-氯乙基己酸铬、2-氧乙基己酸铬、月桂酸铬、 β -二酮铬、吡啶铬、 $\text{Cr}(\text{EH})_3$ 、含氮组分、含氯组分、以及烷基铝。通过对体系的改进, 当用 $\text{Cr}(\text{EH})_3$ 、2, 5-DMP、 GeCl_4 和 TEA 催化乙烯时, 获得选择性高达 98% 的己烯-1^[3a]。

由实验结果表明, 在乙烯齐聚过程中, 产生少量的聚合物, 这对产物的后处理工艺带来了困难, 从而仍需对乙烯齐聚工业化进行研究。

2 乙烯聚合催化剂

1951 年, Phillips 公司的 Hogan 和 Banks 发现了乙烯聚合用 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂^[1], Unide-Carbide^[19] 公司在 Phillips 公司的基础上, 开发了最著名的 Cp_2Cr 型催化剂, 从而开创了铬系作为乙烯聚合一个非常重要的领域。

但是这些催化反应的活性中心及机理仍未得到证实, 反应体系为多相催化体系, 活性铬仅占不足 1%。为了提高反应活性, 确证反应机理, 化学家们致力于铬系催化剂的研究, 先后得到了“半-三明治”型、含 N 的单环戊二乙烯型、N-N、N-O 型均相催化体系, 这些反应的活性中心和价态都已得到证实, 催化活性已高达 $10^7\text{g}/(\text{gCr}\cdot\text{h})$ 。

2.1 无烷基铬系催化剂

Phillips 公司的催化剂是无机铬化合物负载在 SiO_2 上的聚合催化剂, 这里铬以六价存在, 与乙烯接触, 金属被还原为二价, 形成活性中心。聚乙烯生产大约有 1/3 来源与此, 而且非常重要是无须助催化剂。然而体系的化学结构、价态、活性中心形成的机理, 仍然引起争议。特别是价态问题。图 2 中给出了几种推测的结构, 铬的稳定氧化态有利于催化。

另一种铬系催化剂是 Karapinka 发现由 Karol 等发展的 Cp_2Cr Unide-Carbide 催化剂。现在还没有工业生产。与 Phillips 具有相同的特点, 即高活性且无助催化剂。不同之处在于 Cp_2Cr 的高选择性且能够控制反应分子量。反应结束后在硅表面形成一个 CpCr (图 3), 然而剩余的环戊烯基环未促进链增长, 这引起了与 Phillips 同样的问题, 即反应机理、结构、价态问题。

2.2 均相催化体系

尽管多相催化体系利用 IR、EXAFS、固态¹NMR 等分析手段进行表征, 但是直到现在仍然没有一个真正的模型化合物出现。事实证明均相催化体系对我们理解多相催化剂以及铬系催化剂的发展起着非常重要的作用。

在均相体系的研究中, 以 Theopold^[4~9] 和 Gibson^[10~14] 为代表, 进行了“半-三明治”型和 N-N、N-O 型的研究, 为铬系催化剂的应用开辟了领域。

2.2.1 “半-三明治”型铬系催化剂 由于发现 Cp_2Cr 催化剂反应结束后仍保持一个环戊烯基环, 所

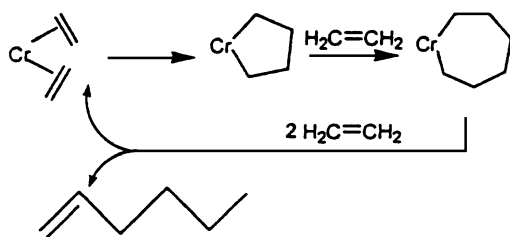
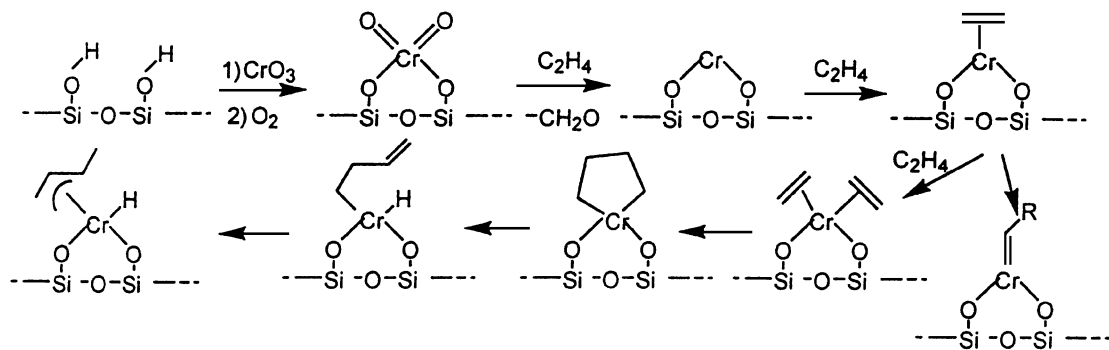
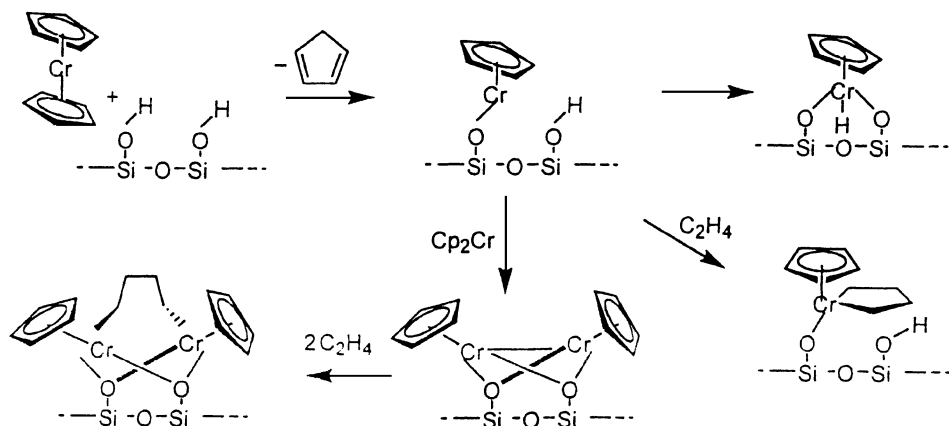


图 1 乙烯齐聚机理

图2 $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$ 负载的可能反应机理图3 $\text{Cp}_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$ 负载的可能反应机理

以, Theopold^[4] 等对含有一个环戊烯基环的烷基铬催化剂进行合成, 通过 XRD 确证了反应活性中心为 $\text{Cr}(\text{III})$ 。但是, 由于催化活性较低, 催化剂易失活, Theopold^[4-9] 等随后又报道了一系列的乙烯聚合铬系催化剂, 证实 $[\text{Cp}^* \text{CrMe}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ ^[15] 是一种乙烯聚合活性催化剂, 其催化活性与 $\text{Cp}_2\text{Cr}/\text{SiO}_2$ ^[19] 活性相当。产物为高密度聚乙烯, GPC 显示较低的分子量 (M_w : 20000 ~ 143000; M_n : 6000 ~ 20000), 且长链聚乙烯的分子量分布较窄 (M_w/M_n : 3.0 ~ 7.0), 与 $[\text{Cp}^* \text{CrMe}(\text{THF})]^+$ (M_w : 22000 ~ 77000; M_n : 14000 ~ 20000; M_w/M_n : 1.9 ~ 4.6) 相比, 表明铬系催化体系既可以是阳离子, 也可以是中性化合物, 甚至可以是阴离子 $\text{Li}[\text{Cp}^* \text{Cr}(\text{CH}_2\text{Ph})_3]$ ^[6]。同时用 OR_2 代替 THF 时^[9], 令人惊奇地发现, $[\text{Cp}^* \text{Cr}(\text{OEt})\text{CH}_2\text{SiMe}_3]\text{BAR}'_4$ 既可以齐聚, 又可以共聚, 也是非常好的聚合催化剂。这一乙烯插入 $\text{M}-\text{C}$ 键 ($\text{Cr}(\text{III})$) 体系已由 Jensen 和 Børve^[20] 等通过计算模型 $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})\text{CH}_3]^+$ 得到理论证实。

有报道^[21] 显示苯基硼代替 Cp^* 能够改变电子密度和反应活性, Bazan 等^[22] 将 Cp^* 用 $\text{C}_5\text{H}_5\text{B-Ph}$ 代替, 制得 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-Ph})\text{Cr}(\text{PMe}_3)_2$ 和 $(\text{C}_5\text{H}_5\text{B-Me})\text{Cr}(\text{PMe}_3)_2$ 等几种络合物, 显出与第四族的茂金属络合物有相似的催化活性^[23], 使得“半-三明治”型铬系催化剂的反应活性有了更为显著的提高, 应用范围也更为广阔。

图4 中列出了半三明治型铬系催化剂的发展过程。

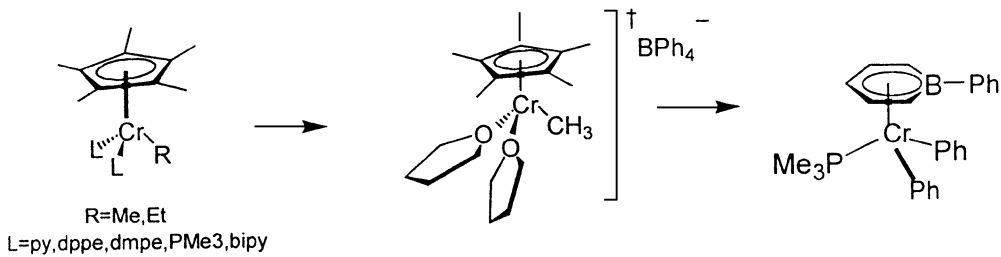


图 4 “半三明治”型催化剂

2.2.2 含 N 的环戊二烯基络合物 由于 MAO 活化的体系吸引了无数化学家们的注意, 铬系无须助催化剂的优点为人们所忽视。Verhovnik^[24] 等利用 N 的给电子性稳定金属过渡态的性质, 将其与环戊二烯基结合, 再利用 MAO 的活化作用, 制得了一系列高活性的含 N 环戊二烯基络合物。成为半三明治型和 N—N、N—O 型的铬系催化剂的一个过渡, 具有极其重要的作用。

表 1 中列出了这一体系部分催化剂等温条件下的聚合性能。表中明显可以看出两个趋势, 用烷基基团取代 H 原子或者甲基取代 Cl 原子, 活性都有相当大的增加。催化剂 (cyclo-C₄H₈NC₂H₄C₅Me₄) CrMe₂ (Cr: MAO = 1: 100) 在 21 °C 和 2 个大气压下, 催化活性高达 10500 kg PE / (mol Cr · h)。同时发现, 该催化剂可以进行乙烯和 1-己烯的共聚, 得到低分子量的弹性体 [活性 40000 kg polymer / (mol Cr · h)]。¹³C NMR 显示, 15% 的 1-己烯以自由的方式插入聚乙烯链中。相似的共聚行为也在 (cyclo-C₄H₈NC₂H₄-fluorenyl [H₈]) CrMe₂ 催化剂中发现。

表 1 中比较可见, 二甲基铬化合物与二氯相比的高活性可能由于较低的 Cr/MAO, 另一方面, 甲基替代的环戊烯基环加强了环与金属之间的连接, 这有利于 Me 和 Cl 向铝的转移, 从而大大提高了催化剂的活性, 表明可能是单活性中心的反应机理。

表 1 等温条件下的乙烯聚合

催化剂	Cr / μmol	PE / g	催化活性 / kg ° (mol Cr · h) ⁻¹	10 ⁻⁶ M _w	M _w / M _n	T _m / °C
(Me ₂ NC ₂ H ₄ C ₅ H ₄) CrCl ₂	5. 19	0. 66	1660	2. 18	4. 05	127
(cyclo-C ₄ H ₈ NC ₂ H ₄ C ₅ H ₄) CrCl ₂	11. 22	1. 37	1730	0. 90	13. 47	127
(cyclo-C ₄ H ₈ NC ₂ H ₄ C ₅ Me ₄) CrCl ₂	1. 71	0. 86	7170	1. 91	2. 11	131
(cyclo-C ₄ H ₈ NC ₂ H ₄ -fluorenyl [H ₈]) CrCl ₂	5. 95	1. 48	3640	0. 84	2. 73	127
(Me ₂ NC ₂ H ₄ C ₅ H ₄) CrMe ₂	5. 27	1. 87	4630	2. 50	3. 15	129
(cyclo-C ₄ H ₈ NC ₂ H ₄ C ₅ Me ₄) CrMe ₂	1. 05	0. 77	10480	3. 14	1. 58	129
(cyclo-C ₄ H ₈ NC ₂ H ₄ -fluorenyl [H ₈]) CrMe ₂	1. 23	1. 35	10680	1. 89	1. 56	133

溶剂—甲苯 (250mL); 反应压力—0.2MPa; Cr: MAO = 1: 100; 反应时间—4min

2.2.3 N—N、N—O 型的铬系催化剂 由于 N 和 O 键可以作为 π 给电子体稳定过渡金属的活性中心, Gibson^[10] 等研究了含有 N 和 O 键的单环戊二烯基衍生物, 因为这种 1σ + 2π 的电子相互作用可以扩展到非环戊烯基环, 所以出现了 N—N 型 Nb 和 Ta 型第六族金属络合物^[11]。

1994 年, Gibson^[12] 等合成了单中心铬系催化剂 Cr(NBu^t)₂Cl₂, 在助催化剂 MAO 的作用下, 其催化活性只有 9000 g / (mol · h), 而 Gibson^[13] 等制得二苯基 Cr(VI) 化合物 Cr(NR)₂(CH₂R')₂ (R = Bu^t,

$R' = \text{Ph}$), 其催化活性增为 $66000 \text{ g} / (\text{mol} \cdot \text{h})$ 。

由于 β -二酮酰亚胺或吡啶胺等一些大的烷基结构可以对活性中心起到很好的保护作用, 而且新型 N—N 链催化剂的稳定性已得到证实^[25], Gibson^[14] 等报道了含 β -二酮酰亚胺(“nacnac”链)的铬系催化剂, 在助催化剂 Et_2AlCl 作用下, 最高活性可达 $75000 \text{ g} / (\text{mol} \cdot \text{h})$ 这种新型的铬系催化剂拓展了非环戊二乙烯基铬系乙烯聚合的限制, 这一体系将是非常有用的铬系均相催化剂。

Theopold^[26] 等和 Budzelaar^[27] 等也相继报道了 $M(\text{III})$ 络合物($M = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{V}$) 的“nacnac”链催化乙烯及乙烯和 α -烯烃的共聚, 其中 $[(\text{Ph})_2\text{nacnac}] \text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ 的催化活性高达 $35000 \text{ g} / (\text{mol} \cdot \text{h})$, 这一催化体系最显著的特点是得到分子量分布高达 72.8 的长链聚乙烯。

N—N 型的铬系催化剂的理论研究由 Schmid 和 Ziegler^[28,29] 通过 d-轨道理论加以完善, 得出可能的反应机理见(图 5), 为铬系催化剂奠定了坚实的理论基础。

由于辅助链的电子效应和立体效应控制着聚合物的分子量和微观结构, Gibson^[30] 等又在 N—N 型络合物基础上制得了 N—O 席夫碱(Schiff-base)型单电子络合物(见图 7b), 乙烯聚合催化活性显示了非环戊烯基环以来的最高活性 $130000 \text{ g} / (\text{mol} \cdot \text{h})$ (25°C , 0.1 MPa, Et_2AlCl 助催化剂作用下甲苯溶液)。

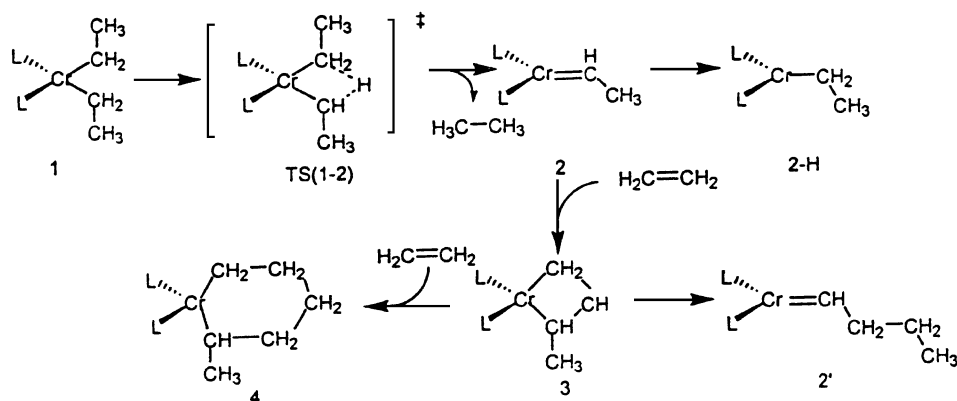


图 5 二烷基铬络合物乙烯聚合的可能反应机理

Köhn^[31] 等一直从事 1, 3, 5, -三氮环己烷的研究, 其结果表明有三齿氮的铬络合物可能进行乙烯聚合反应, 合成的铬的三齿氮配体^[32] 催化体系与其他催化剂相比, 不仅对立体结构的需求较小, 而且由于溶解性问题的解决, 所得产物的产率和催化活性都比 N—O Schiff-base 型的高得多。这一催化剂在 MAO: Cr = 300: 1, 40°C 和 0.1 MPa 作用下, 获得聚合物分子量为 40000, $M_w/M_n = 2 \sim 4$ 的聚乙烯。表明催化剂是典型的单中心催化剂。这样合成的三齿氮催化剂是 Phillips 催化剂产生许多重要性质的第一个真正的均相模型。另外, 1-己烯作为三聚产物也在溶液中发现, 这一体系又能够进行共聚, 为铬系乙烯齐聚催化剂的研究开辟了应用前景。

图 6 中将 N—O Schiff-base 型与 N—N、N—O 型进行了比较。

在 N—N 和 N—O 型的铬系催化剂中, 助催化剂活性最高的是 Et_2AlCl , 其他第四族金属络合物却是价格昂贵的 MAO, 为铬系工业化提供了良好的理论基础。

2.3 负载型铬系催化剂

铬系又一引人注目的特点是铬系催化剂负载后增加了催化剂的活性近 10 倍, 而第四族金属催

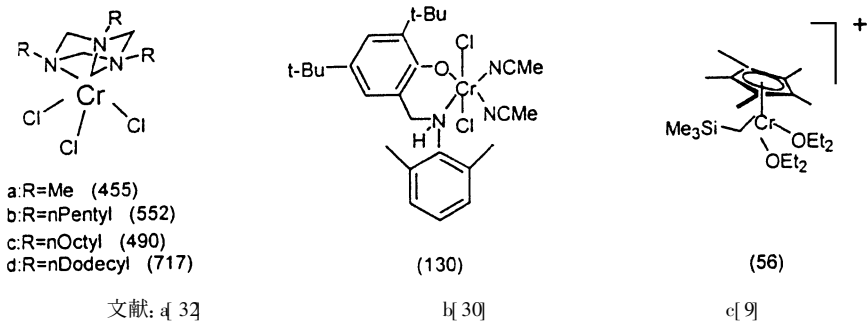


图 6 铬系催化剂的活性比较[催化活性单位为 kg/(mol·h)]

化剂负载后的催化活性通常为未负载的 $1/10^{[33]}$ 。

工业上重要的乙烯聚合过程很大一部分依靠表面负载的有机金属络合物作为催化剂, 首先负载的第六族金属催化剂是 Cp_2Cr/Si , 这被认为是多相催化剂且不是一种真正负载的单中心催化剂。活性中心在 25 年的研究中仍不清楚。由实验所得聚合物分子量分布较宽表明, 可能有多中心的存在。

表 2 中列出了已经得到的其他铬系催化剂, 负载时提供了相对较窄的分子量分布。这些是基于 Theopold 等首先发现的单环戊二烯基铬系烷基络合物(半-三明治型)。Cr(II) 化合物如 $[Cp^*CrMe]_2^{[34]}$, Cr(III) O 的化合物如 $Cp^*Cr(O)Me_2^{[35]}$, 中性和阳离子型的 Cr(III) 化合物 $Cp^*CrMe_2(THF)$ 和 $[Cp^*CrMe(THF)_2][BPh_4]^{[36]}$, 以及混合价态的 $Cp^*Cr(\eta^1-Bz)(\mu-\eta^1:\eta^6Bz)CrCp^{*[37]}$, 甚至是阴离子型的化合物 $Li[Cp^*Cr(Bz)_3]^{[38]}$ 。由表 2 可见, 铬系中, Al—P 负载和 Al—Al—P 负载产生高活性的催化剂和相对较窄的分子量分布($M_w/M_n=2\sim4$), 而 Si 负载的催化剂提供很宽分子量分布的聚乙烯。

最近, Amor 等^[39]成功地制得了硅负载的烷基铬(IV) 体系, 这一体系尽管催化活性较低, 但是乙烯聚合反应可以在室温进行, 而通常聚合都在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}\sim120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行。这也为高价态铬系催化剂的研究做了初步的尝试。

表 2 铬系催化剂乙烯聚合

铬系络合物	载体	助催化剂	活性 /g° (g Cr° h) ⁻¹	$M_w\times10^{-3}$	MWD	文献
$[Cp^*CrMe]_2$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	无	94000	862	3.73	33
$[Cp^*CrMe]_2$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	638000	791	2.23	33
$[CpCrH]_4$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	516000	893	4.54	33
$Cr_4(CH_2SiMe_3)_8$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	145000	384	144	33
$[Cp^*CrMe_2]_2O$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	无	0			34
$[Cp^*CrMe_2]_2O$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	120000	1123	3.08	38
$Cp^*Cr(O)Me_2$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	34000	934	4.22	34
$Cp^*Cr(O)_2Me$	$Al_2O_3\cdot2AlPO_4$	IBAO	58000	961	13.58	34
$[Cp^*CrMe(THF)_2][BPh_4]$	无	无	510	125	5.8	35
$[Cp^*CrMe(THF)_2][BPh_4]$	硅	IBAO	48400	252	12.8	35
$[Cp^*CrMe(THF)_2][BPh_4]$	硅	$AlMe_3$	3700	236	34.2	35

续表 2

铬系络合物	载体	助催化剂	活性 /g ⁻¹ (g Cr ^o h) ⁻¹	<i>M_w</i> × 10 ⁻³	MWD	文献
[Cp [*] CrMe(THF) ₂] [BPh ₄]	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	233000	919	4.41	35
Cp [*] CrMe ₂ (THF)	硅	无	0			35
Cp [*] CrMe ₂ (THF)	硅	EAO	15200	306	18.2	35
Cp [*] CrMe ₂ (THF)	硅	IBAO	33000	293	19.2	35
Cp [*] CrMe ₂ (THF)	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	无	5400	805	2.68	35
Cp [*] CrMe ₂ (THF)	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	272000	1130	2.75	35
Cp [*] Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₂	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	无	2500	1124	2.02	35
Cp [*] Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₂	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	372000	1075	2.72	35
Cp [*] Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₂	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	BEt ₃	0			35
Cp [*] Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₂	硅	IBAO	356000	606	39.9	35
Cp [*] Cr(CH ₂ Ph) ₂ (Py)	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	794000	1414	1.72	35
Cp [*] CrMe ₂ (Me ₂ Npy)	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	317000	921	2.15	35
Cp [*] CrMe ₂ (Me ₂ Npy)	AlPO ₄	IBAO	401800	801	2.11	35
Cp [*] CrMe ₂ (PMe ₂ Ph)	AlPO ₄	IBAO	1229000	850	3.20	35
CpCrMe ₂ (PMe ₂ Ph)	AlPO ₄	IBAO	454000	882	2.83	35
CpCrMe ₂ (Py)	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	194000	740	2.82	35
Cp [*] Cr(η ¹ -Bz) (μ- η ¹ : η ⁶ Bz) CrCp [*]	AlPO ₄	IBAO	403000	897	2.68	36
Li[Cp [*] Cr(Bz) ₃]	无	无	5	171	9.54	37
Li[Cp [*] Cr(Bz) ₃]	Al ₂ O ₃ · 2AlPO ₄	IBAO	301000	1408	2.61	37
Li(TMEDA)[Cp [*] Cr(Bz) ₃]	硅	IBAO	137000	436	14.84	37

3 小结与展望

铬系催化剂是用来制备 HDPE 和 LLDPE 的主要催化体系。化学家们致力于乙烯齐聚和聚合的铬系催化剂的研究, 开发出了新型乙烯齐聚催化体系 Cr(EH)₃ + 2.5-DMP + GeCl₄ + TEA, 己烯-1 的选择性高达 98%。对半-三明治型、含 N 单环戊二烯基型、N—N、N—O 型聚合催化剂的研究, 通过光谱和产物的分析证实了 Cr 参与反应的活性中心, 得到了和第四族茂金属催化活性相当的三齿氮铬系聚合催化剂, 这是 Phillips 催化剂产生许多重要性质的第一个真正的均相模型。

同时, 得到了既有聚合性能又有共聚和齐聚性能的[Cp^{*} Cr(OE_t) CH₂SiMe₃] BA r⁺₄ · (cyclo-C₄H₈NC₂H₄C₅Me₄) CrMe₂] 和三齿氮铬系催化剂。这些催化剂提供了工业上就地共聚的极其广阔的应用前景。但催化乙烯聚合的铬络合物仍然很少, 高价态的烷基铬实际上仍不为众人所知。

近年来, 由于纳米材料作为新交叉学科的兴起, 将烯烃聚合催化剂进行纳米材料的改性研究也成为烯烃催化剂的新的热点^[40], Weckhuysen^[41] 等将 Cr(acac)₃ 负载在 Al—MCM-41 上, 纳米尺寸孔内形成聚乙烯, 段雪等^[42] 也对 MCM-41 催化剂的结构和聚合行为进行了研究, 在 XRD 下发现聚合反应后, MCM-41 的长程有序结构仍保持不变。铬系在这方面的文献报道^[43] 将为铬系催化剂开辟更广阔的应用领域。

参考文献:

- [1] Hogan J P. J Polym Sci, Polym Chem, Ed. 1970, 8; 2637.
- [2] 李留忠, 达建文. 石化技术, 1998, 5(1): 58.
- [3] (a) Reagen W K, Minn S, Pettijohn T M, et al. US 5, 523, 507, 1996.
(b) Roagen W K, Minn S, Conroy B K, et al. US 5, 331, 104, 1994.
(c) Mimura Hideyuki, Aoyama Takamitsu, Oguri Motohiro, et al. JP 07 330, 635, 1995.
(d) Araki Yoshitake, Nakamura Hirofumi, Aoshima Noryaki, et al. JP 08 239, 328, 1996.
(e) Reagen W K, Freeman J W, Conroy B K, et al. EP 608447, 1994.
- [4] Thomas B J, Theopold K H. J Am Chem Soc, 1988, 110(17): 5902.
- [5] Thomas B J, Noh S K, Theopold K H, et al. J Am Chem Soc, 1991, 113(3): 893.
- [6] Bhandari G, Kim Y, Theopold K H, et al. Organometallics, 1995, 14(2): 738.
- [7] Theopold K H, Heintz R A, Thomas B J, et al. Homogeneous Chromium Catalysts for Olefin Polymerisation, in Homogeneous Transition Metal Catalysed Reaction, ed. Washington, DC: Moser W R, Slocum ACS, 1992, 591.
- [8] Theopold K H. CHEMTECH, 1997, 27: 26.
- [9] White P A, Calabrese J, Theopold K H. Organometallics, 1996, 15(26): 5473.
- [10] (a) Gibson V C, Kee T P. J Chem Soc, Chem Commun, 1989, 10: 656.
(b) Gibson V C, Clegg W W, Hockless D C R. Polyhedron, 1989, 97: 200.
- [11] Williams D N, Mitchell J P, Gibson V C, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 1992, 5: 739.
- [12] Coles M P, Gibson V C. Polymer Bulletin, 1994, 33(5): 529.
- [13] Coles M P, Dalby C I, Gibson V C. J Chem Soc, Chem Commun, 1995, 16: 1709.
- [14] Gibson V C, Maddox P J, Newton C, et al. Chem Commun, 1998, 17: 1651.
- [15] 王梅, 何仁. 化学通报, 1998, 12: 5.
- [16] Briggs J R. J Chem Soc, Chem Commun, 1989, 11: 674.
- [17] Enrich R, Heinemann O. Organometallics, 1997, 16(8): 1511.
- [18] Manyik R M, Walker W E, Wilson T P. J Catal, 1977, 47: 197.
- [19] (a) Karol F J, Karapinak G L, Johnson, R. N. et al. J Polym Sci, Part A1, 1972, 10(9): 2621.
(b) Karol F J, Brown G L, Davison J M. J Polym Sci, Polym Chem, Ed. 1973, 11: 413.
- [20] Jensen V R, Børve K J. Organometallics, 1997, 16(12): 2514.
- [21] Rogers J S, Bazan G C, Sperry C K. J Am Chem Soc, 1997, 119(39): 9305.
- [22] Rogers J S, Xianhui Bu, Bazan G C. J Am Chem Soc, 2000, 122(4): 730.
- [23] Bochmann M. J Chem Soc, Dalton Trans, 1996, 3: 255.
- [24] Dhiring A, Ghre J, Verhovnik G P. J. Organometallics, 2000, 19(4): 388.
- [25] (a) Johnson L K, Killian L K, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1995, 117(23): 6414.
(b) Johnson L K, Meeking S, Brookhart M. J Am Chem Soc, 1996, 118(1): 267.
(c) Scollard J D, McConville D H. J Am Chem Soc, 1996, 118(41): 10008.
(d) Gibson V C, Kimberley B S, White A J P. Chem Commun, 1998, 4: 313.
- [26] Kim W K, Fevola M J, Theopold K H, et al. Organometallics, 1998, 17(22): 4541.
- [27] Budzelaar P H M, Van Oort A B, Orpen A G. Eur J Inorg Chem, 1998, 1485.
- [28] (a) Schmid R, Ziegler T. Organometallics, 2000, 19(14): 2756.
(b) Liqun Deng, Schmid R, Ziegler T. Organometallics, 2000, 19(16): 3069.
- [29] Schmid R, Ziegler T. Can J Chem, 2000, 78: 265.
- [30] Gibson V C, Newton C, Redshaw C, et al. J Chem Soc, Dalton Trans, 1999, 6: 827.
- [31] (a) Haufe M, Köhn R D, Kociok-Köhn G, et al. Inorg Chem Commun, 1998, 1: 263.
(b) Köhn R D, Kociok-Köhn G. Angew Chem, 1994, 106: 1958.

- (c) Köhn R D, Kociok-Köhn G, Haufe M. *J Organomet Chem*, 1995, 501: 303.
- (d) Haufe M, Köhn R D, Weimann R, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 520: 121.
- [32] Köhn R D, Haufe M, Mihan S, et al. *Chem Commun*, 2000, 19: 1927.
- [33] Hlatky G G. *Chem Rev*, 2000, 100: 1347.
- [34] Carney M J, Beach D L. *US Pat*, 5, 240, 895, 1993.
- [35] Carney M J, Beach D L. *US Pat*, 5, 320, 996, 1994.
- [36] Carney M J, Beach D L. *US Pat*, 5, 418, 200, 1995.
- [37] Beach D L, Carney M J, Mora J M. *US Pat*, 5, 593, 931, 1997.
- [38] Beach D L, Carney M J, Mora J M. *PCT. Int. Appl*, 96/23006, 1996.
- [39] (a) Amor Nait Ajjou J, Scott S L. *Organometallics*, 1997, 16(1): 86.
- (b) Amor Nait Ajjou J, Scott S L, Paquet V. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(2): 415.
- (c) Amor Nait Ajjou J, Rice G L, Scott S L. *J Am Chem Soc*, 1998, 120(51): 13436.
- [40] (a) Suga Yoshinori, Manyama Yasuo, Isobe Eiji, et al. *Ep* 511665, 1992.
- (b) Takahashi Tatsuhiro, Kobayashi Shunichi, Kadoma Tsuneshi, et al. *JP* 10 130, 434, 1998.
- (c) Hamura Satoshi, Yasuda Hisami, Yoshida Toru, et al. *EP* 849288 A1, 1998.
- (d) Heinemann J. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 423.
- [41] Ramachandra R R, Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Chem Commun*, 1999, 445.
- [42] (a) 何静, 段雪. *化学学报*, 1999, 57(2): 125.
- (b) 何静, 李峰, 段雪, 等. *催化学报*, 1998, 19: 588
- [43] (a) Isobe Eiji, Ishihama Yoshiyuki, Fujioka Kiyotoshi, et al. *JP* 09132613, 1997;
- (b) Isobe Eiji, Yomada Fumiyoshi, Kanno Toshihiko, et al. *JP* 10182737, 1998.

Chromium-based catalyst for Ethylene Oligomerization and Polymerization

LIU Yuan-xia¹, FANG Yi-qun¹, SONG Ju-wei², LI Wei², HU You-liang¹
(1. *State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 10080, China;*
2. *Xiangyang Chemical Group, Yingkou City Liaoning Province, Yingkou 115005, China*)

Abstract: In this Paper, recent advances of the chromium-based catalysts developed, at home and abroad, were reviewed. From the incisive analysis based on the documents collected, and a longstanding debate over questions about chemical nature of the active site(s), the oxidation state of active chromium, and the mechanism of initiation has been resolved, it was concluded that chromium-based catalysts would continue to play an important role in ethylene industry and take up some fields in nanocomposite materials in coming years.

Key words: Chromium based catalyst; Ethylene; Oligomerization; Polymerization