

分子筛负载催化剂的烯烃配位聚合反应

杨科芳^{1,2} 徐 浩^{1,3} 郭存悦¹ 董金勇^{1*}

(1. 中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室工程塑料重点实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039;

3. 燕山大学材料学院 亚稳材料制备技术与科学国家重点实验室, 秦皇岛 066004)

摘要:分子筛是由 TO_4 ($\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$ 或 P , 少数情况下是 $\text{B}, \text{Ga}, \text{Be}$ 等其它原子)四面体之间通过共享顶点而形成的三维四连接骨架。烯烃配位聚合反应是一类重要的高分子化学反应, 将烯烃配位聚合催化剂负载于不同结构与孔径的分子筛后, 分子筛不仅能起载体的作用, 调变聚合反应的动力学行为, 改善聚烯烃的形态; 其纳米孔道更是烯烃聚合的反应器, 可以调节所得聚烯烃的分子量及其分布、加工流变性能、立构规整性和共聚物中共单体的含量。本文着重论述了分子筛负载催化剂的烯烃配位聚合反应新进展。

关键词: 分子筛; 负载; 催化剂; 烯烃聚合; 进展

引言

随着现代聚烯烃工业的快速发展, 聚烯烃(主要包括聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP))已成为当今世界上产量最大的合成树脂产品, 因其价廉物美, 在各行各业中发挥着日益重要的作用。过去三十多年里, 由于健康及环境危险的原因, 聚烯烃在低成本、高性能聚合物领域所占份额由 30% 猛增至 60% (1970^[1] ~ 2002^[2])。聚烯烃事业的发展也带动相关领域如高分子科学、工艺技术、催化、无机与金属有机化学领域取得突破性进展^[3]。

继 Ziegler^[4]、Natta^[5]、Zletz^[6] 和 Hogan 与 Banks^[7] 在聚烯烃领域开创性的工作后, 五十多年来几代高活性、立构规整的 Ziegler-Natta 催化剂相继问世, 免去聚合物脱灰、甚至造粒过程^[8]。虽然 Ziegler-Natta 催化剂有诸多优点, 但其多活性中心的特性导致所得聚烯烃材料性质的多样性, 要得到性质均一的聚合物, 需要采用单活性中心催化剂。自从甲基铝氧烷(MAO)^[9] 发现以后, 茂金属^[10]、后茂金属和非茂金属催化剂的研发蓬勃兴起^[11]。尤其是后过渡金属催化剂, 因其亲氧性弱, 可以进行极性单体聚合^[12], 并能使聚合反应在水乳液^[13]或超临界 CO_2 介质中进行^[14]。

许多商业化单活性中心催化剂用于烯烃溶液聚合, 其中或者是聚合物溶于聚合介质, 或者操作在聚合物熔点以上进行。后者对催化剂的热稳定性要求很高, 高温时难以获得高分子量和立构规整性的聚合物, 所以该方法主要用于合成低结晶性聚合物, 如 ULDPE、VLDPE、EPDM、弹性体和塑性弹性体等^[15]。目前绝大多数高密度或高结晶性聚烯烃(HDPE、iPP 和 sPP)的生产都采用气相或淤浆聚合工艺^[16], 其中的关键问题在于催化剂的形态。所以必须在保持均相催化剂的单催化活性中心特性的同时, 将其进行负载化。

目前, 在许多成功的商业化单活性中心载体催化剂实例中, 一般采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgCl_2 等载体^[17]。为深入研究新的载体/催化剂/助催化剂体系, 有必要尝试不同的载体, 以推动载体催化剂和聚烯烃工业的进一步发展。分子筛是具有均匀规整的一维或立体网状筛孔的材料, 表面活性较高、吸附性能好、具有明显的分子择形性能, 它允许一定尺寸的单体及其形成的聚合物插入分子筛的孔道中。尤其是有序介孔

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司资助项目(W050509-01-03);

作者简介: 杨科芳, 女, 在读博士, 主要从事聚烯烃复合材料的研究。

* 通讯作者: Email: jydong@iccas.ac.cn.

分子筛(孔径 = 2~50nm)^[18],与沸石分子筛相比,具有较大的比表面积和相对较大的孔径,可以处理较大的分子或基团,可使催化剂很好的发挥其应有的催化活性。

由于分子筛具有纳米孔道,聚合过程中单体的插入方式和链增长过程与自由空间不同,有限的空间在一定程度上减少了双基终止的机会,使聚合反应表现出“活性聚合”的特征^[19]。Bein 等利用沸石分子筛或介孔材料的纳米孔道实现了导电高分子材料的自组装^[20]。

将烯烃聚合催化剂负载于分子筛,具有如下特点:

- (1)人工合成的分子筛不含有易使聚合物降解的杂质,提高了聚烯烃材料的抗老化性能;
- (2)分子筛纳米孔道具有载体与反应器的双重功能,催化剂负载效率高,聚合过程容易控制,并且可以在聚合反应器的骨架中键入活性中心,加快反应进程,提高产率;
- (3)对单体插入与聚合反应有立体选择效应,能提高聚烯烃的分子量和熔点。

所以,分子筛负载烯烃聚合催化剂的出现为烯烃配位聚合开辟了一个新的领域,有望得到无支化、超高分子量、高熔点、高模量、高冲击强度和断裂伸长率的聚烯烃材料及聚烯烃/分子筛复合材料,免去凝胶纺丝、剪切应力诱导等纤维成型及共混等繁琐、高消耗的后加工过程,原位聚合实现聚烯烃的高性能化。

1 分子筛负载催化剂的方式

不同负载方式对聚合活性及聚烯烃的性质都有很大的影响,大部分文献认为活性中心负载于受限空间内结构不变。烯烃配位聚合催化剂的负载主要有两种方式;其一,催化剂通过与分子筛表面硅醇的作用直接负载于分子筛上^[21](见图 1);其二,先以处理剂活化载体,然后负载催化剂^[22~24],所用处理剂通常是甲基铝氧烷或烷基铝,示例见图 2。

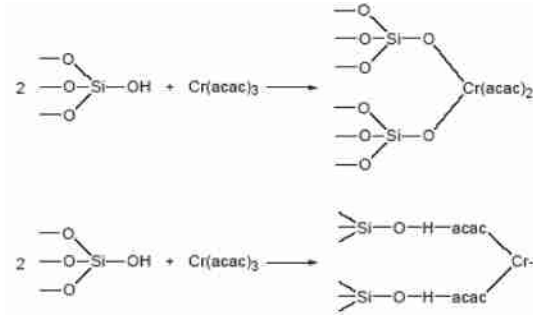


图 1 Cr(acac)₃@Al-MCM-41 的形成过程
Figure 1 The preparation of Cr(acac)₃@Al-MCM-41

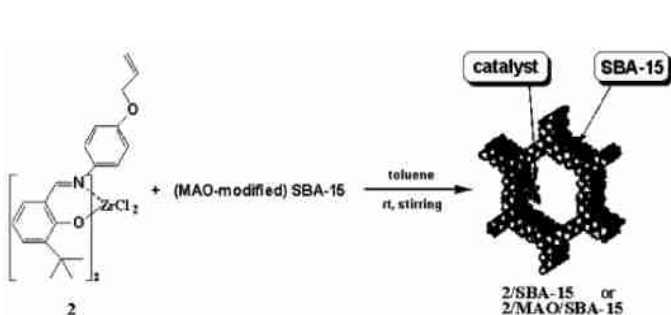


图 2 SBA-15 负载锆催化剂的过程
Figure 2 The preparation of Zr@SBA-15 modified by MAO

2 分子筛负载催化剂的烯烃聚合反应动力学

催化剂负载于分子筛后,由于分子筛孔道的限制作用,烯烃单体扩散受到影响,导致烯烃聚合反应的活性较均相催化时降低^[22]。受限空间在一定程度上抑制了链转移和链终止反应的发生,易于得到高分子量的聚烯烃。反应动力学研究表明,载体催化剂的活性中心比较稳定,它在分子筛孔道中失活速度远远小于活化速度,表现为反应初期聚合速度较低,随着反应的进行,聚合速度逐渐增大,最后趋于稳定,不同于均相体系时典型的衰减型动力学行为。与均相催化体系相比,外加助催化剂的用量大大减少。此外,聚合反应活性不仅与催化剂的负载方式有关,也与分子筛载体的孔径及其在聚合前的热处理温度有关。下面从分子筛负载催化剂催化乙烯均聚及其与 α -烯烃的共聚合反应、丙烯均聚以及其它烯烃的聚合反应等方面对分子筛负载催化剂的烯烃聚合反应动力学进行论述。

2.1 分子筛负载催化剂催化乙烯的均聚及其与 α -烯烃的共聚合反应

分子筛负载的茂金属催化剂、铬系催化剂及后过渡金属催化剂催化乙烯均聚时,可进行淤浆和气相聚合反应。研究表明,茂金属催化剂(如 Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrMe_2)负载于孔径小于 2nm 的沸石分子筛(如 HY,

NaY)催化乙烯的均聚反应时,与均相聚合相比可大幅度降低助催化剂的用量。MAO 和 AlMe_3 对聚合反应的影响较大,当采用 MAO 作为助催化剂时,聚合反应活性远远高于用 AlMe_3 时的情况。但是,如果 AlMe_3 作为处理剂预先处理沸石分子筛后再负载催化剂,在 MAO 的协同下催化乙烯均聚,可使活性大幅度提高^[25,26]。

同样,用这类负载催化剂可以催化乙烯与 α -烯烃(如丙烯、1-己烯、1-辛烯)的共聚合反应^[23,40]。由图 3-5 可知,随 α -烯烃碳链数的增加,共单体效应逐渐降低。 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$ 催化乙烯与丙烯共聚合反应时,随进料中丙烯含量的增加聚合反应活性增加(见图 3);共单体采用 1-己烯时,活性变化不显著(见图 4);而当采用 1-辛烯时,聚合反应活性较乙烯均聚明显降低(见图 5)。通过比较我们可以看出,共单体的结构对共聚合反应活性有显著影响^[23],从另一方面表明分子筛的受限空间影响了乙烯与 α -烯烃的共聚合反应动力学,从而导致共聚物中共单体的插入率下降^[40]。

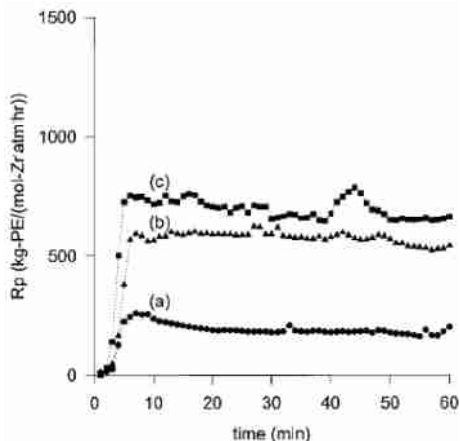


图 3 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$ 催化乙烯-丙烯共聚时
乙烯消耗速率图
聚合条件: 50°C , 0.12 MPa , $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$,
进料 C_3/C_2 摩尔比 = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

Figure 3 Profiles of ethylene consumption rate in
ethylene-propylene copolymerization catalyzed by $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$.
Polymerization condition: 50°C , 0.12 MPa ,
 $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$, C_3/C_2 molar ratio = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

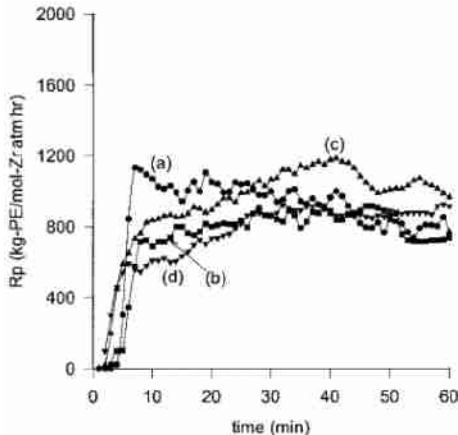


图 4 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$ 催化乙烯-1-己烯共聚时
单体消耗速率图
聚合条件: 50°C , 0.8 MPa , $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$,
进料 C_6/C_2 摩尔比 = (a) 0.0, (b) 0.25, (c) 0.5, (d) 1.0

Figure 4 Profiles of ethylene consumption rate in
ethylene-1-hexene copolymerization catalyzed by
 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$. Polymerization condition: 50°C , 0.8 MPa ,
 $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$, C_6/C_2 molar ratio = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

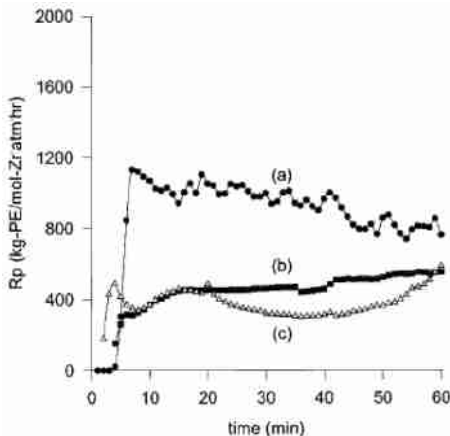


图 5 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$ 催化乙烯-1-辛烯共聚时单体消耗速率图
聚合条件: 50°C , 0.8 MPa , $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$, 进料 C_8/C_2 摩尔比 = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

Figure 5 Profiles of ethylene consumption rate in ethylene-1-octene copolymerization catalyzed by $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2@NaY/\text{MAO}$.
Polymerization condition: 50°C , 0.8 MPa , $\text{Al}/\text{Zr} = 1000$, C_8/C_2 molar ratio = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

孔径为 2~50 nm 的有序介孔分子筛(如 MCM-41、SBA-15、MSF 等)具有均一且可调的介孔孔径、稳定的骨架结构,具有一定壁厚且易于搀杂的无定形骨架和表面积大且可修饰的内表面^[18],与沸石分子筛相比,它不仅限制烯烃的聚合行为,又可以允许较大的催化剂负载于孔道中,使催化剂很好的发挥其应有的催化活性,所以,是迄今为止研究最为广泛的乙烯聚合用分子筛载体。其中,载体的孔径大小对乙烯聚合反应活性有很大影响^[27, 29, 31, 32, 35]。由图 6 可知,二维六方结构的 MCM-41(孔径 = 2.90 nm)和 SBA-15(孔径 = 5.46 nm)做载体负载 Cp_2ZrCl_2 催化乙烯聚合时,聚合反应表现出不同的动力学行为,温度对孔径较小的 MCM-41 有较为显著的影响^[31]。Kumkaew 等将 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 负载于经 MAO 预处理的有序介孔分子筛(孔径 = 2.5~50 nm),催化乙烯的气相聚合反应,研究结果进一步证实温度和压力对聚合活性的影响依赖于分子筛载体的孔径大小^[29]。乙烯气相聚合最快反应速率对应的孔径为 2~6 nm;催化剂在聚合过程中形成多活性中心,其种类和浓度与载体的孔径有关。如果 MCM-41 结构中的部分 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代,则能促进 Cp_2ZrCl_2 在分子筛孔道中形成活性位,提高反应的活性,尤其在较低 Al/Zr 摩尔比时, Cp_2ZrCl_2 @AlMCM-41 催化乙烯聚合的活性要高于均相聚合时的活性^[27]。

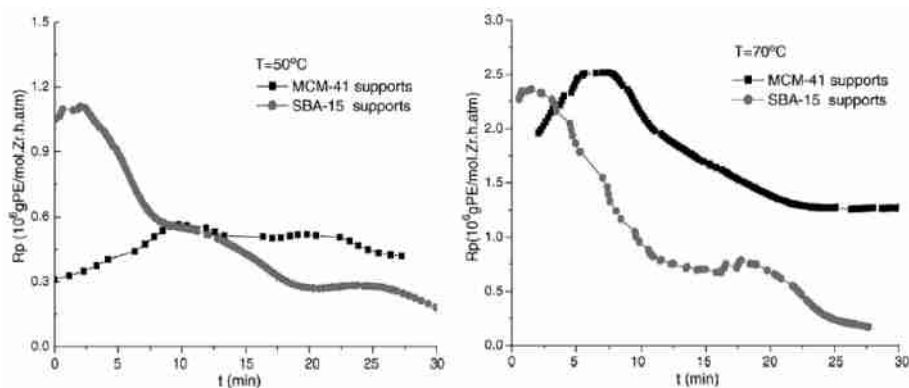


图 6 载体对乙烯聚合速率的影响·聚合条件: Al/Zr = 2000, 甲苯: 50 mL

Figure 6 The effect of support on ethylene consumption rate·

Polymerization condition: Al/Zr = 2000, toluene: 50 mL

以 4-三甲氧基硅苯胺改性介孔硅胶,将限定几何构型催化剂(CGC)的前驱体负载于功能化的硅胶孔道内,原位形成 $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_4\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NR})/\text{TiCl}_2$ ^[35]@介孔硅胶负载催化剂(见图 7)。随硅胶孔径不同,乙烯聚合活性在 5.5 ~ 43.7 kg PE/(mol Ti·h)内变化。

此外,有序介孔材料也能负载铬系催化剂和后过渡金属催化剂。 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ @MCM-41 或 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ @AlMCM-41 催化乙烯气相聚合时,随载铬量的增加,聚合活性先升高后降低, Cr^{3+} 的质量的含量为 1% (wt) 时活性最高,达 7.3×10^2 kg PE/(mol Zr h)^[30]。将 DMN 负载于经 MMAO 预处理后的棒状分子筛 MSF(孔径 = 2.7 nm)和三种不同孔径的 MCM-41(孔径 = 2.14, 2.27, 4.51 nm)中,催化乙烯聚合活性达 8.0×10^3 kg PE/(mol Ni·h),但反应温度升高活性反而降低,并且 MSF 负载的催化剂活性较 MCM-41 负载时低^[32]。将双亚胺吡啶铁催化剂或镍的络合物负载于 SBA-15 催化乙烯聚合,随温度升高或压力增大,聚合活性先升后降^[33]。若以 MAO 处理 MCM-41,分别负载双亚胺吡啶铁催化剂或酚酮胺型催化剂^[34],乙烯常压聚合均表现出平稳的动力学行为,活性都在 10^3 kg PE/(mol metal·h)以上。

当用 MCM-41 负载的茂金属催化剂 $(\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2, \text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2)$ 催化乙烯与 α -烯烃共聚时,与沸石分子筛一样,共单体效应随 α -烯烃碳链数的增加而减弱。三甲基铝(AlMe_3)在 MCM-41 孔道内原位水解形成 MAO 后负载 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$,能催化乙烯和丙烯的共齐聚反应。由于原位形成的 MAO 与 MCM-41 的孔壁之间通过化学键键合,避免了团聚的发生,且共聚反应无需外加助催化剂,在低催化剂浓度时,共聚活性高于均相催化、 SiO_2 /MAO 做载体及 AlMe_3 在 SiO_2 表面水解制备载体时的情况,说明纳米尺度的空间有效地抑制了活性中心的失活。但是孔径的减小又会使反应活性降低;聚合活性随反应温度升高先上升后降低。若在 MCM-41 合成过程中以四乙基正硅酸盐(TEOS)代替硅溶胶作为硅源, Al-O 结构中配位

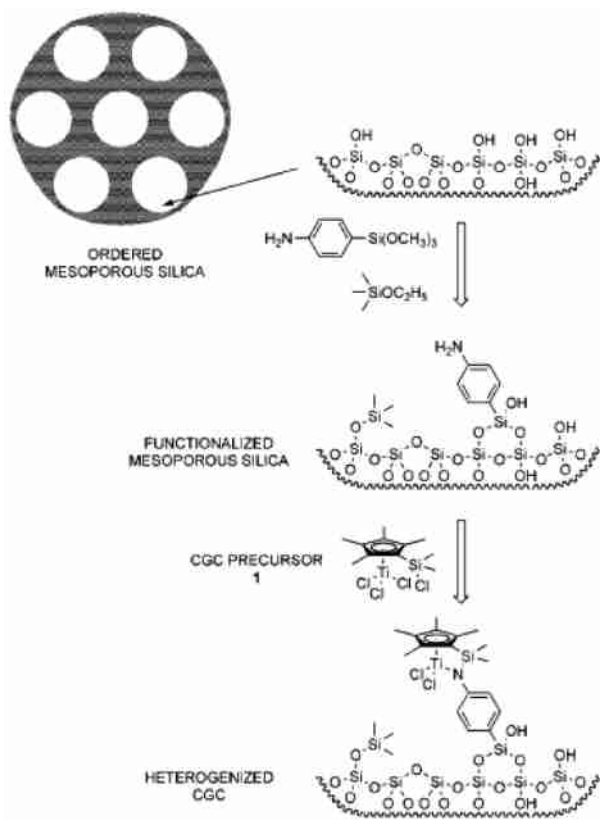


图 7 功能化载体与负载 CGC 的设计合成

Figure 7 The preparation of $(C_5(CH_3)_4Si(CH_3)_2NR)TiCl_2@mesoporous\ silica$ 

阴离子作用更弱, 齐聚活性增加; 随 Al/Zr 增大, 活性增大^[41]。 $Et(Ind)_2ZrCl_2@MCM-41/MAO$ 催化乙烯-丙烯共聚时, 共单体效应较均相催化剂更明显^[42]。 增加 α -烯烃碳链的长度, 用该负载催化剂催化乙烯-1-十八烯烃共聚时共单体效应变得不太明显, 表明分子尺寸较大的共单体不易扩散接近金属活性中心形成配合物(见图 8)。 当 $Et(Ind)_2ZrCl_2@MCM-41/MAO$ 催化乙烯-1-辛烯共聚时共单体效应就要明显的多^[23]。 继续增加分子筛的孔径至 $7.2\sim 15nm$, 乙烯-1-己烯共聚活性非常低, 原因尚不清楚^[29]。

迄今为止, 分子筛负载催化剂的乙烯-二烯烃共聚反应研究极少。 $MAO/MCM-41$ 能负载不同配体的茂金属催化剂: **1**-($BzCp$) $_2ZrCl_2$, **2**-($C_{18}H_{37}Cp$) $_2ZrCl_2$, **3**-(CH_3) $_2Si(Ind)_2ZrCl_2$, **4**- $\Phi_C(Cp, Flu)ZrCl_2$ ^[42]。 四种载体催化剂用于乙烯和-5, 7-二甲基-1, 6-辛二烯共聚时活性较低, 均未表现出共单体效应。 既然分子筛孔道中乙烯与分子尺寸较大的 α -烯烃共聚难出现共单体效应^[23], 不难理解分子尺寸更大的二烯烃与乙烯共聚出现类似的现象。

综上所述, 分子筛的孔径大小对乙烯的均聚及共聚反应都有显著的影响。 孔道及载体化对单体扩散及催化活性中心双分子失活的抑制作用使单活性中心催化剂表现出平稳的动力学行为, 不仅聚合过程容易控制, 而且降低了助催化剂的用量, 同时保持了较高的催化活性。 分子筛负载催化剂催化乙烯与 α -烯烃共聚时, 表现为单体形状与扩散控制的共聚机理, 共单体的分子结构与大小与共聚密切相关^[23]。 另外, 对沸石分子筛负载的茂金属催化体系而言, 催化剂尺寸及其在分子筛中的位置都影响共单体的插入^[40]。

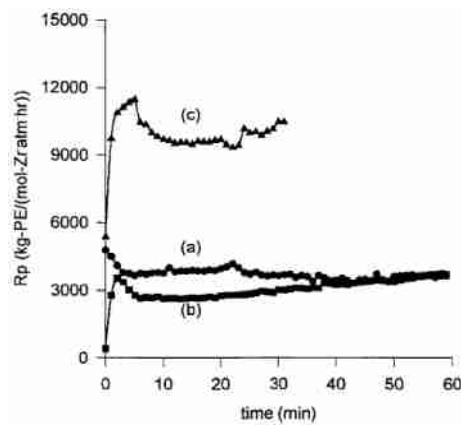
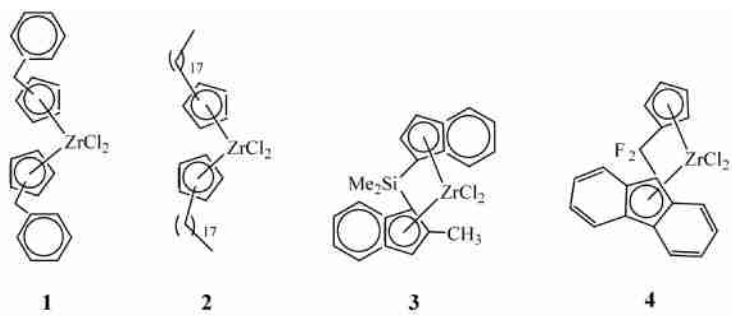


图 8 Et(Ind)₂ZrCl₂@MCM-41/MAO 催化乙烯-1-十八烯共聚时乙烯消耗速率曲线

聚合条件: 50℃, 0.12MPa, Al/Zr = 1000, 进料 C₁₈/C₂ 摩尔比 = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0

Figure 8 Profiles of ethylene consumption rate in ethylene-1-octadecene copolymerization catalyzed by Et(Ind)₂ZrCl₂@MCM-41/MAO.

Polymerization condition: 50℃, 0.12MPa, Al/Zr = 1000, C₁₈/C₂ molar ratio = (a) 0.0, (b) 0.5, (c) 1.0



2.2 分子筛负载催化剂的丙烯聚合反应

由于聚丙烯树脂的生产多采用 Ziegler-Natta 催化剂, 有关丙烯聚合催化剂负载于分子筛的研究报道较少。将茂金属催化剂和 Ziegler-Natta 催化剂负载于 MCM-41 或孔径较小的 VPI-5 分子筛能够催化丙烯聚合。与分子筛负载催化剂的乙烯聚合行为相似, 使用分子筛负载催化剂的丙烯聚合活性也略低于均相催化剂。以 MAO 作助催化剂时, 活性位的活化和失活速度都很慢; 而采用 AlMe₃ 为助催化剂时, 则相反。用 MAO 处理 MCM-41 后, 可减少孔道表面硅羟基的含量, 抑制活性中心的质子分解, 聚合反应时 MAO 用量为均相聚合时的十分之一^[36]。

rac-[ZrCl₂(EBI)]负载于分子筛后, 由于受扩散的影响, 接近孔道口的活性中心阻止孔道中部的活性中心与单体接触, 丙烯聚合活性从均相催化剂时的 4.941×10³ kg/(mol Zr·h) 下降至 1.163×10³ kg/(mol Zr·h), 低于蒙脱土为载体时的 3.0×10³ kg/(mol Zr·h)^[37]。

采用两种不同的 MCM-41, 一种骨架中含氧化铝, 另一种不含氧化铝。负载[Me₂C(Cp)(Flu)]ZrCl₂ 后得到两种载体催化剂, 它们催化丙烯聚合活性随体系中 AlMAO/Zr 摩尔比的增加而下降。不同寻常的是分子筛中不含氧化铝时的聚合活性高^[38]。

将 Ti 引入 MCM-41 分子筛骨架, 可采用环境友好氧化剂选择性氧化许多有机物, 同时这种含杂原子的 MCM-41 还能用作丙烯聚合催化剂的载体。Ti-MCM-41/Al(*i*-C₄H₉)₃ 体系催化丙烯聚合的活性较低, 只能达到 1.0kg PP/(mol Ti·h)左右^[39]。

2.3 分子筛负载催化剂催化二烯烃的聚合反应

关于分子筛负载催化剂用于二烯烃聚合的研究也少有报道。将[Nd{(μ-Me)₂AlMe₂}₃]负载于经 Et₂AlCl 处理的具有立方结构的 MCM-48 介孔分子筛, 直接进行异戊二烯聚合反应, 得到高顺式聚异戊二烯(*cis*>99%), 产率>99%。若先以 Et₂AlCl 处理[Nd{(μ-Me)₂AlMe₂}₃], 然后负载于 MCM-48, 虽然 *cis*>

99%, 产率只有 38%。活性降低的原因是分子筛孔道受阻导致反应单体不易接近 Nd 活性中心或者形成不具催化活性的[(=SiO)₂NdR](见图 9)^[43]。

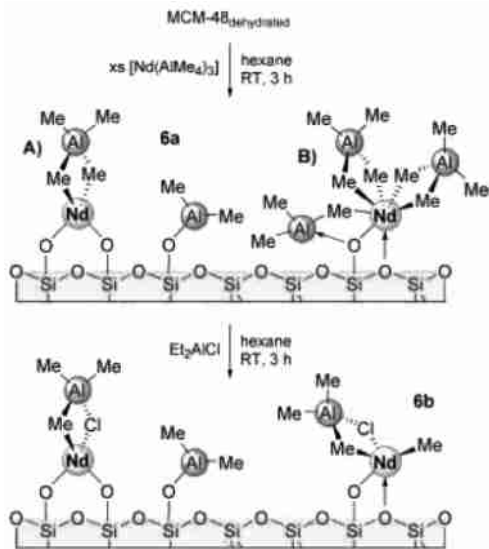


图 9 催化剂及 Et₂AlCl 负载于 MCM-48 形成杂化材料的可能表面物种

A 为无催化活性的[(=SiO)₂NdR], B 为共价键合的烷基化物种。

Figure 9 Proposed surface species of hybrid materials produced by [Nd{(μ-Me)₂AlMe₂}]₃@MCM-48/Et₂AlCl

A=catalytically inactive [(=SiO)₂NdR] surface sites, B=covalently bonded alkylated surface species.

3 分子筛受限空间聚合的聚烯烃链的微观结构与性能

如前所述,分子筛负载催化剂催化的烯烃聚合反应主要在分子筛孔道的受限空间内进行(并不排除物理吸附或化学键合在孔道外表面的催化活性中心引发的聚合反应),表现为挤出聚合的机理^[26]。受限空间不仅改变了烯烃聚合反应的动力学行为,也影响生成聚烯烃的分子量及其分布、熔点、链结构(主要指立构规整性)等。由于乙烯均聚及其与 α-烯烃共聚、丙烯聚合,及其它烯烃聚合产物各有其不同的特点,下面分别加以论述。

3.1 分子筛受限空间聚合的聚乙烯链的结构与性能

Aida 等的研究表明用孔径和长度之比较大的棒状分子筛 MSF 负载 Cp₂ZrCl₂, 在 MAO 助催化剂作用下催化乙烯聚合反应时遵循挤出聚合的机理^[44],即聚乙烯链平行于分子筛孔道轴向生长,得到伸直链结构的高结晶性聚乙烯,其黏均分子量 $M_v = 6,200,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,较相同反应条件下的均相体系提高一个数量级,密度超过完全结晶的聚乙烯,达到 $1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点高达 140°C(图 10)。

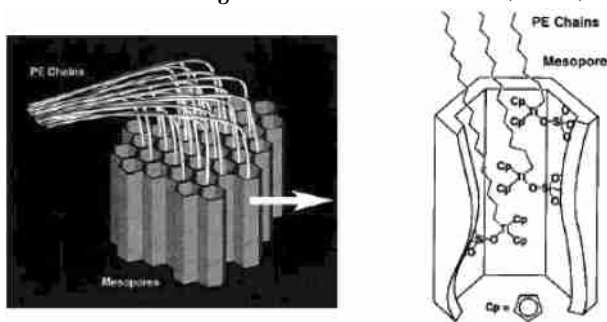


图 10 介孔硅胶中挤出聚合生成结晶性聚乙烯纤维

Figure 10 Conceptual scheme for the growth of crystalline fibers of polyethylene by mesoporous silica-assisted extrusion polymerization

(*n*-BuCp)₂ZrCl₂ 负载于 MAO 处理过的不同孔径的介孔分子筛(孔径 2.5~50nm)进行乙烯气相聚合研究表明, 聚乙烯的分子量及其分布与载体孔径无关; 但分子量随温度升高、压力降低而下降^[29]。Cp₂TiCl₂@MCM-41/MAO 体系催化乙烯聚合所得聚乙烯分子量达~10⁶ g·mol⁻¹, 较相同反应条件下的均相催化体系提高一个数量级, 表现出挤出聚合的特征^[45]。

采用的分子筛不同, 形成的聚乙烯结构与性能不尽相同。将双亚胺吡啶铁或镍的配合物负载于 SBA-15 催化乙烯聚合得到 PE 的分子量为均相催化剂形成 PE 的 3 倍^[33]。MCM-41 负载酞酰胺型催化剂所得聚乙烯数均分子量 *M_n*=174,000 g·mol⁻¹, 分子量分布 *M_w*/*M_n*>3^[34]。

(C₅(CH₃)₄Si(CH₃)₂NR)TiCl₂ 负载于介孔硅胶催化乙烯聚合结果表明, 孔道形状、尺寸等局部环境都影响聚合结果。随孔径减小, 聚乙烯的结晶度提高, 而孔径小时聚乙烯分子量也较低。所以不同孔径时依次形成结晶性聚乙烯、介于结晶与无定形之间的聚乙烯以及无定形聚乙烯, 表明受限空间乙烯聚合时存在“第二影响范围”^[35]。

但 DMN 负载于 MMAO 处理过的 MSF 和不同孔径的 MCM-41 后, 催化乙烯聚合得到的聚乙烯与该均相催化剂相比, 分子量变化不大, 不同于 SiO₂ 负载该催化剂得到的 PE 分子量反而小于使用均相催化剂时的情况^[32]。若以 Cr(NO₃)₃ 水溶液与 MCM-41 形成的负载催化剂催化乙烯淤浆聚合时得到结晶和无定形的 PE^[30]。

3.2 分子筛受限空间聚合的乙烯-α-烯烃共聚物链的结构与性能

由于 NaY 分子筛超笼中活性中心非常稳定, 并能长时间保持活性, Cp₂ZrCl₂@NaY/MAO 催化乙烯-丙烯共聚所得产物的分子量高于均相催化剂。由于丙烯单体通过分子筛孔道扩散受限, 进料中 C3/C2 的摩尔比分别为 0.5 和 1.0 时, 共聚物中丙烯单元摩尔的含量仅为 0.7 和 1.7%, 低于均相催化剂时的 3.0 和 3.9%。与均相催化剂相比, 载体催化剂形成的乙丙共聚物中丙烯单元的序列分布减少, [EEE] 序列分布增加, 更倾向于形成嵌段结构; 由于受限空间的作用, 共聚物退火处理时只出现一个熔融焓, 表明它具有均一的丙烯单元分布^[23](见图 11)。

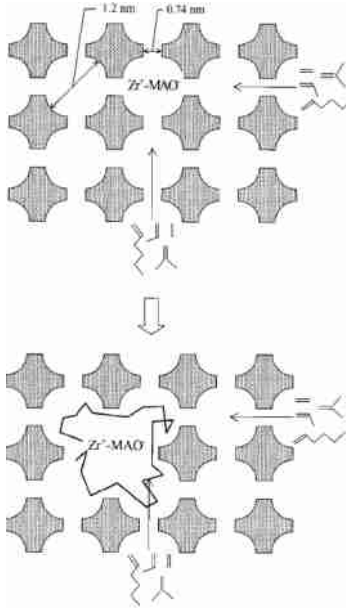


图 11 负载活性物种的可能结构及在 NaY 超笼中聚合示意图
Figure 11 Plausible structure of the supported active species and scheme of the polymerization inside the supercage of NaY

与均相催化剂相比, Et(Ind)₂ZrCl₂@MCM-41/MAO 形成的乙丙共聚物链中 EPP + PPE 与 PPP 链段含量上升, 说明 MCM-41 的介孔孔径反而提高了丙烯的插入率^[23,42]。

AlMe₃ 首先在 MCM-41 孔道内原位水解形成 MAO, 继而负载 Et(Ind)₂Zr(CH₃)₂ 进行乙烯-丙烯共

聚,产物数均分子量在 $790 \sim 5,590 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间,分子量分布为 2 左右。孔径较小时茂金属催化剂插入 MCM-41 孔内的量降低,共聚物分子量升高,由液体变为腊状物,但丙烯单元的含量下降(低 Al/Zr 摩尔比时尤其明显),表现出择型低聚的行为^[41]。

其它 α -烯烃的分子尺寸比丙烯更大,在分子筛受限空间内与乙烯共聚时扩散的影响更明显。与均相催化剂相比, $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 @ \text{HY/MAO}$ 催化乙烯-1-己烯共聚产物的分子量提高 8 倍,但共单体的摩尔的质量只有 8%,熔点为 112°C ;采用 $(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 @ \text{HY/MAO}$ 时,乙烯-1-己烯共聚物的分子量及熔点都相近,只是共单体含量不到均相催化体系的 1/4;催化体系为 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{HfCl}_2 @ \text{HY/MAO}$ 时,黏均分子量为 $132\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (均相催化剂时为 $81,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),熔点测试出现双峰, $T_{m1} = 94.7^\circ\text{C}$, $T_{m2} = 125.5^\circ\text{C}$ (均相催化剂时分别为 94.6 和 128.3°C),共单体的摩尔的含量均为 16%,表明共单体的分布不均匀;采用共聚性能更好的 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 时,负载前后共聚物中共单体的摩尔的含量均为 36mol%,分子量略有增加,熔点降低 5.4°C (均相催化剂时为 125.1°C)。 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 @ \text{HY/MAO}$ 催化乙烯与 1-辛烯、1-十二烯以及 4-甲基-1-戊烯共聚结果都表明,由于分子筛孔道的受限作用,所得共聚物共单体含量下降、分子量提高两个数量级、只出现一个熔点,共单体分子尺寸增加时更如此^[40]。

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 @ \text{NaY/MAO}$ 形成的乙烯-异丁烯、乙烯-1-己烯及乙烯-1-辛烯共聚物中,由于载体催化体系对 $\beta\text{-H}$ 消除有抑制作用,共聚物分子量均比均相催化体系时高。因为异丁烯的动力学直径较大,乙烯-异丁烯共聚物的熔点为 137.5°C ,与相同催化剂生成的聚乙烯接近(135°C);分子体积较小的 1-己烯及 1-辛烯所形成的共聚物熔点均在 120°C 左右。由于 MAO 处理后 NaY 分子筛孔道变得更小,产物中共单体含量降低^[23]。

为进一步考察不同孔径对乙烯- α -烯烃共聚反应的影响,以孔径 $2.5 \sim 50 \text{ nm}$ 的介孔分子筛(MMS)负载 $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ 进行乙烯-1-己烯气相共聚反应结果表明,共聚物分子量低于乙烯均聚物且随孔径变化不大,但随 1-己烯浓度增大而减小,分子量分布均在 $2.7 \sim 3.1$ 之间。有关共聚物的结构分析尚未给出^[29]。

$\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 @ \text{MCM-41/MAO}$ 催化乙烯-1-辛烯形成的共聚物中 1-辛烯的含量低于均相催化剂^[23a],继续增大共单体的尺寸,乙烯-1-十八烯(O)在 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 @ \text{MCM-41/MAO}$ 作用下得到的共聚物链中 1-十八烯及 $\text{EOO} + \text{OOE}$ 的含量均低于 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$,原因是体积较大的 1-十八烯分子配位形成活性中心后,其它共单体更难插入,表现出无规共聚的行为^[23b]。

如上所述,分子筛负载催化剂对乙烯与分子尺寸较大的 α -烯烃共聚能力较低,孔径较小时更是如此^[40,23]。当乙烯与分子体积更大的 5,7-二甲基-1,6-辛二烯的共聚时,采用 MCM-41/MAO 负载非桥联茂金属化合物 $((\text{BzCp})_2\text{ZrCl}_2 \text{ (1)}, (\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2 \text{ (2)})$,只提高了共聚物的分子量,熔点基本没变。与均相催化体系相比, $1 @ \text{MCM-41/MAO}$ 所得产物分子量分布变窄,结晶度降低,共聚物中二烯的含量基本不变; $2 @ \text{MCM-41/MAO}$ 得到的产物分子量分布变窄,共聚物中二烯的含量降低,结晶度基本不变。

当催化剂为桥联茂金属化合物 $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2 \text{ (3)}, \phi_2\text{C}(\text{Cp}, \text{Flu})\text{-ZrCl}_2 \text{ (4)})$ 时,分子筛负载后形成的共聚物出现部分交联,分子量和结晶度都明显降低,分子量分布变窄。与均相催化体系相比, $3 @ \text{MCM-41/MAO}$ 形成的共聚物熔点基本不变,采用 $4 @ \text{MCM-41/MAO}$ 所得共聚物熔点降低,而且其熔点和结晶度在四种载体催化剂中最低^[42]。

3.3 分子筛受限空间聚合的聚丙烯链的结构与性能

由于分子筛孔道的限制作用, MCM-41 负载茂金属催化剂 $\text{rac}^-[\text{ZrCl}_2(\text{EBI})]$ 进行丙烯聚合得到的聚丙烯的分子量与熔点均大幅度提高,分别达到 M_n 为 $10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 数量级和熔点 141°C (类似条件下均相及层状硅酸盐负载的该催化剂所得聚丙烯的熔点分别为 128°C 和 135°C)。虽然产物分子量分布变化不大,等规度明显提高,表明分子筛负载催化剂中丙烯单体插入时具有高立体选择性^[37]。

对 MCM-41 的骨架化合物调变后负载 $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})] \text{ZrCl}_2$, 可以制得间规聚丙烯(*sPP*), 采用该催化体系有望体现分子筛受限空间与丙烯聚合催化剂的协同作用,在低丙烯浓度下得到高间规度和高熔点的聚丙烯^[38]。

引入 Ti 原子的 MCM-41 分子筛可以组成 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ 催化体系,分子筛孔道外的活性中心形成高分子量、宽分布的聚丙烯,孔道内所得聚丙烯的分子量则降低一个数量级。同时低分子量部分未表现出熔点,但除去 MCM-41 后又出现熔点,表明 MCM-41 孔道的受限空间限制了聚丙烯链的结晶行为^[39]。

3.4 分子筛受限空间聚合的聚二烯烃链的结构与性能

除乙烯、丙烯及其它 α -烯烃,分子筛负载催化剂也可进行二烯烃聚合反应。由于 MCM-48 三维立方孔道的限制作用, Nd 活性中心不存在任何烷基铝助催化剂的解离/再结合过程。MCM-48@[Nd(AlMe_4)₃]/ Et_2AlCl 催化异戊二烯所得产物中顺式结构的含量 > 99%, 重均分子量 M_w 高达 1,029,000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分子量分布很窄, 仅为 1.33, 而类似条件下 MCM-48/ Et_2AlCl 及 $\text{SiO}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ 负载催化剂生成产物的分子量较低, 分子量分布均 > 2。由于 $\text{Ln}(\text{AlR}_4)_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$ 是一类理想的 1,3-二烯烃聚合模型催化剂, 载体化不仅带来如上所述及容易保存的优点, 通过改变不同的镧系元素, 更有利于研究二烯烃在分子筛受限空间内立体选择性聚合的本质规律^[43]。

4 分子筛负载催化剂形成聚烯烃的形态与物理力学性能

4.1 聚烯烃的形态

目前关于分子筛负载催化剂烯烃聚合反应的研究主要集中在聚乙烯与聚丙烯方面, 而对分子筛纳米孔道内形成聚烯烃链聚集态的研究多为聚乙烯, 有关其它聚烯烃形态的报道非常少见。

聚烯烃的形态是载体形态的复制, 分子筛结构不同, 负载催化剂形成的聚烯烃的形态各异。介孔硅胶薄膜(MSF)负载 Cp_2TiCl_2 催化乙烯聚合得到无支化、表面光滑的伸直链结晶性聚乙烯纤维, 直径为 30 ~ 50 nm^[44] (图 12(a))。MCM-41/ Cp_2TiCl_2 形成的聚乙烯同样由许多平行排列的纳米纤维($\phi=60\text{nm}$)构成微纤, 无规微纤聚集成纤维束^[46] (见图 12 (b)-(d))。将催化剂负载于云母或玻璃表面上的介孔硅胶催化乙烯气相聚合得到不同形态的聚乙烯, 在云母表面形成聚乙烯/硅胶复合薄膜, 在玻璃表面则形成球形聚烯烃^[47] (见图 13)。

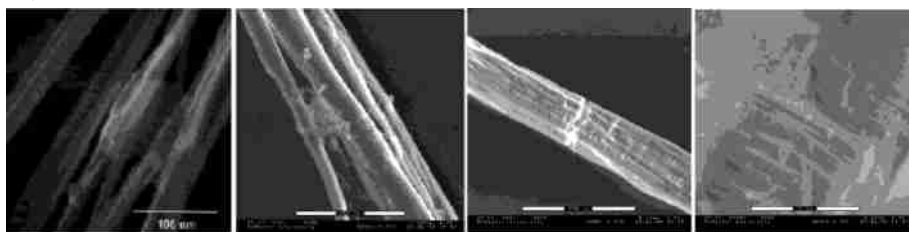


图 12 聚乙烯的 SEM 图像

(a) Cp_2TiCl_2 @MSF/MAO 形成的聚乙烯; (b) Cp_2TiCl_2 @MCM-41 形成的松散堆积的聚乙烯微米纤维;

(c) Cp_2TiCl_2 @MCM-41 形成的紧密堆积的聚乙烯微米纤维; (d) (c)中裂缝放大图

Figure 12 SEM images of the PE sample (a) PE produced by Cp_2TiCl_2 @MSF/MAO (b) a loosely packed bundle of

PE microfibers produced by Cp_2TiCl_2 @MCM-41 (c) a compactly packed bundle of PE microfibers produced by

Cp_2TiCl_2 @MCM-41 (d) a magnified image of the crack position shown in part (c)

$\text{rac-}[\text{ZrCl}_2(\text{EBI})]_2$ @MCM-41/MAO 催化丙烯聚合时聚丙烯链螺旋式生长, 形成从中心向各个方向延伸的片状微晶组成的球形聚丙烯, 直径为 10 μm ^[37] (见图 14)。

4.2 聚烯烃的物理力学性能

与传统的共混技术相比, 原位形成聚烯烃/无机物复合材料可使无机物在聚烯烃基体中以纳米尺度分散, 这样不仅使聚合物的强度、韧性和刚性得到了改善, 而且由于无机填充物的尺寸小, 可以增加聚烯烃的堆密度。

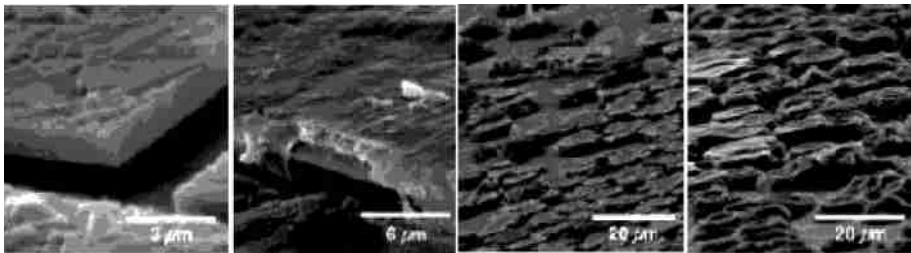


图 13 SEM 图像

(a) 云母板上的介孔硅胶膜; (b) 负载茂钛的介孔硅酸盐层涂覆云母板后乙烯气相聚合产物;
(c) 玻璃板上的介孔硅胶膜; (d) 负载茂钛的介孔硅酸盐层涂覆玻璃板后乙烯气相聚合产物

Figure 12 SEM images of (a) a mesoporous silica film on a mica plate (b) PE produced by Cp_2TiCl_2 @mesoporous silica film coated on mica plate (c) a mesoporous silica film on a glass plate (d) PE produced by Cp_2TiCl_2 @mesoporous silica film coated on glass plate

一般聚合物复合材料中掺入 SiO_2 等无机颗粒后会增强聚合物的强度、模量和热稳定性, 但会降低材料的韧性, 但是, 如果聚合物和无机填充物之间存在强烈的物理相互作用或化学键作用, 而且这种无机填充物具有稳定、均一、有序的结构, 则能在提高聚合物的拉伸模量和强度的同时, 提高聚合物的断裂伸长率和韧性, 而且这种结构受环境的影响较小, 纳米粒子不容易团聚在一起。Poly(TMSPMA)/介孔 SiO_2 纳米复合材料与纯聚合物相比, 明显提高了材料的拉伸强度和模量, 与通常无机颗粒的掺入会降低材料的断裂伸长率和韧性不同, 当介孔 SiO_2 含量为 8.4%(wt) 时, 断裂伸长率和韧性分别提高 14% 和 32kJ/m^3 。纳米复合材料无玻璃化转变温度, 增加介孔 SiO_2 的掺入量, 材料的热稳定性提高^[48]。

分子筛载体催化剂形成的聚烯烃材料不同于通常复合材料。由于分子筛受限空间内烯烃聚合反应形成的高分子链沿轴向生长为伸直链晶体, $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MMAO}$ 催化体系催化乙烯聚合得到低模量、高拉伸强度、高断裂伸长率的纤维状 PE^[46]。

5 展望

综上所述, 分子筛负载催化剂催化烯烃聚合反应时不仅保持了均相和大孔载体中的行为, 又有其自身的特征。分子筛受限空间在降低聚合反应活性的同时抑制了活性中心的失活, 表现出“活性聚合”的特征。受限空间内聚合明显影响聚烯烃的性质, 改变了聚合物链的结构及结晶行为, 有效的控制了聚合物的形态, 提高了聚合物的分子量、熔点, 改善了聚烯烃的力学性质。

在能有效控制聚烯烃分子量和立构规整性后, 控制聚烯烃的形态和改善其作为材料的性能是目前所面临的主要问题。从上述报道中发现具有受限空间的载体的应用使这些问题一定程度上得到了解决, 但目前对于烯烃在受限空间的配位聚合反应只限于对聚合反应活性、聚烯烃基本物性的研究, 对于受限空间载体的性质如何影响催化剂的聚合活性和聚烯烃的加工流变性能、无机载体纳米粒子在复合材料中的均匀分散及其与聚烯烃基体的界面作用机理等方面尚无系统深入的研究。所以, 深入探索烯烃在分子筛受限空间中的聚合规律, 研究烯烃配位聚合催化剂在受限空间里的负载过程, 从分子设计的角度确立分子筛-催化剂-聚烯烃三者的相互关系, 定量描述受限空间形成聚烯烃的物理力学性能, 实现聚烯烃材料的高性能化势必会成为分子筛负载烯烃聚合催化剂应用基础研究的一个重要方向。

参考文献:

[1] Schaah H. Kunststoffe, 1970, 61, 717.
(C) 1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

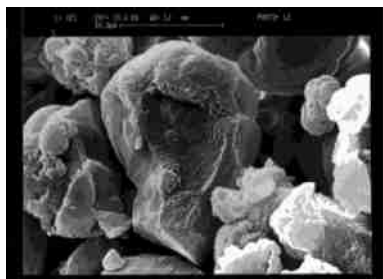


图 14 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ @MCM-41 形成聚丙烯的 SEM 图像

Figure 14 SEM images of isotactic polypropylene produced by $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ @MCM-41

- [2] Galli P, Vecellio G J. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004, 42, 396.
- [3] Galli P, Vecellio G. *Prog Polym Sci*, 2001, 26, 1287.
- [4] (a) Ziegler K, Gellert H G, Zosel K, et al. *Angew Chem*, 1955, 67, 424. (b) Ziegler K, Holzkamp E, Breil H, et al. *Angew Chem*, 1955, 67, 541. (c) Wilke G. *Angew Chem, Int Ed*, 2003, 42, 5000.
- [5] (a) Natta G. *J Polym Sci*, 1955, 16, 143. (b) Natta G, Pino P, Corradini P, et al. *J Am Chem Soc*, 1955, 77, 1708. (c) Porri L. *Macromol Symp*, 2004, 213, 1.
- [6] Zletz A. *USP* 2,692,257, 1954; *Chem Abstr*, 1955, 49, 14221.
- [7] (a) Hogan J P, Banks R L, Belg. Patent 530617, 1953. (b) Groppo E, Lamberti C, Bordiga S, et al. *Chem Rev*, 2005, 105, 115. (c) Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Catal Today*, 1999, 51, 215. (d) Pullukat T J, Hoff R E. *Catal Rev, Sci Eng*, 1999, 41, 389.
- [8] (a) Chadwick J C. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley, New York, 2003. (b) Cecchin G, Morini G, Piemontesi F. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Kirk-Othmer, 2003. (c) Kashiwa N J. *Polym Sci, Polym Chem*, 2004, 42, 1.
- [9] (a) Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, et al. *Angew Chem*, 1980, 92, 396. (b) Kaminsky W, Miri M, Sinn H, et al. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1983, 4, 417. (c) Kaminsky W. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2004, 42, 3911.
- [10] (a) Scheirs J, Kaminsky W. *Metallocene-Based Polyolefins, Preparation, Properties and Techniques*. New York: Wiley, 1999. (b) Togni A, Halterman R L. *Metallocenes: Synthesis, Reactivity, Application*. New York: Wiley, 2000. (c) Hlatky G G. *Coord Chem Rev*, 1999, 181, 243. (d) Shapiro P J. *Coord Chem Rev*, 2002, 231, 67.
- [11] (a) Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. *J Am Chem Soc*, 1995, 117, 6414. (b) Mecking S. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, 40, 534. (c) Luinstra G A, Queisser J, Bildstein B, et al. *Late Transition Metal Polymerization Catalysts*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003. (d) Gibson V C, Waas D F. *Chem Ber*, 1874, 7, 20. (e) Bennett A M A. *Chemtech*, 1999, 29, 24. (f) Small B L, Brookhart M, Bennett A M A. *J Am Chem Soc*, 1998, 120, 4049. (g) Britovsek G J P, Gibson V C, Kimberley B S, et al. *Chem Commun*, 1998, 849. (h) Britovsek G J P, Cohen S A, Gibson V C, et al. *J Am Chem Soc*, 2004, 126, 10701. (i) Britovsek G J P, Cohen S A, Gibson V C, et al. *Angew Chem, Int Ed*, 2002, 41, 489.
- [12] Boffa L S, Novak B M. *Chem Rev*, 2000, 100, 1479.
- [13] (a) Soula R, Saillard B, Spitz R, et al. *Macromolecules*, 2002, 35, 1513. (b) Soula R, Broyer J P, Llauro M F, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 2438. (c) Soula R, Novat C, Tomov A, et al. *Macromolecules*, 2001, 34, 2022. (d) Younkin T R, Connor E F, Henderson J I, et al. *Science*, 2000, 287, 460. (e) Bauers F M, Mecking S. *Angew Chem, Int Ed*, 2001, 40, 3020. (f) Saudemont T, Drujon X, Spitz R, et al. *USP* 6,737,483, 2004; *Chem Abstr* 2000, 132, 279651.
- [14] (a) Vries T J, Kemmere M F, Keurentjes J T F. *Macromolecules*, 2004, 37, 4241. (b) Vries T J, Vorstman M A G, Keurentjes J T F, et al. *Chem Commun*, 2000, 263.
- [15] Illustrative examples of commercial single-site polymerization technologies utilizing a solution based process; INSITE, (Dow), XCAT (formerly EXXPOL, ExxonMobil).
- [16] Knuuttila H, Lehtinen A, Nummila-Pakarinen A. *Adv Polym Sci*, 2004, 169, 13.
- [17] (a) Illustrative examples of commercial single-site polymerization catalyst technologies utilizing a particle forming process; MPACT (ChevronPhillips), METOCENE (Basell), BORECENE (Borealis). (b) Chien C W, He D W. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1991, 29, 1603. (c) Kaminsky W, Renner F. *Macromol Chem Rapid Commun*, 1993, 14, 239. (d) Sacchi M C, Zucchi D, Tritto I, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16, 581.
- [18] (a) Tudor J, Willington L, O'Hare D, et al. *Chem Commun*, 1996, 17, 2031. (b) Bergman J S, Chen H, Giannelis E P, et al. *Chem Commun*, 1999, 21, 2179. (c) Beck J S, Vartuli J C, Roth W J, et al. *J Am Chem Soc*, 1992, 114, 10834. (d) Coma A. *Chem Rev*, 1997, 97, 2373. (e) Ying J Y, Mehnert C P, Wong M S. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38, 56. (f) 徐如人. 分子筛与多孔材料化学, 北京: 科学出版社, 2004.
- [19] (a) Ng S M, Ogino S, Aida T, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18, 991. (b) Kageyama K, Ng S M, Ichikawa H, et al. *Macromol Symp*, 2000, 157, 137. (c) Kageyama K, Ogino S, Tatsumi T, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 1320. (d) Kageyama K, Ogino S, Aida T, *Macromolecules*, 1998, 31, 4069.
- [20] (a) Wu C G, Bein T. *Science*, 1994, 266, 1013. (b) Enzel P, Bein T. *J Phys Chem*, 1989, 93, 6270. (c) Wu C G, Bein T. *Science*, 1994, 264, 1757. (d) Márquez F, Malherbe R R, Duong J, et al. *Surface and Interface Analysis*, 2004, 36, 1060. (e) Balcar H, Sedláček J, Cejka J, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23, 32. (f) Enzel P, Bein T. *J Chem Soc, Chem Commun*, 1989, 1326. (g) Bein T, Enzel P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1989, 28, 1692.
- [21] Ferreira P, Gon C, Alves I S, Kühn F E, et al. *J Mater Chem*, 2000, 10, 1395.
- [22] (a) Woo S I, Ko Y S. *USP* 5,869,417, 1999; *Chem Abstr* 1999, 130, 168778.
- [23] (a) Ko Y S, Woo S I. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2003, 41, 2171. (b) Ko Y S, Woo S I. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202, 739.
- [24] Guo C, Zhang D, Wang F S, et al. *J Catal*, 2005, 234, 356.
- [25] 肖士镜, 余赋生. 烯烃配位聚合催化剂及聚烯烃. 北京: 北京工业大学出版社, 2002, 143.

- [26] Woo S I, Ko Y S, Han T K. *Macromol Rapid Commun*, 1995, 16; 489.
- [27] Lee K S, Oh C G, Yim J H, et al. *J Mol Catal A; Chem*, 2000, 159; 301.
- [28] Rahiala H, Beurroies I, Eklund T, et al. *J Catal*, 1999, 188; 14.
- [29] (a) Kumkaew P, Wanke S E, Praserttham P, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 87; 1161. (b) Kumkaew P, Wu L, Praserttham P, et al. *Polymer*, 2003, 44; 4791.
- [30] (a) Weckhuysen B M, Rao R R, Pelgrims J, et al. *Chem Eur J*, 2000, 6; 2960. (b) Rao R R, Weckhuysen B M, Schoonheydt R A. *Chem Commun*, 1999, 445.
- [31] Dong Xiaochen, Wang Li, Jiang Guohua, et al. *J Mol Catal A; Chem*, 2005, 240; 239.
- [32] Ye Z, Alsayouri H, Zhu S, et al. *Polymer*, 2003, 44; 969.
- [33] (a) Guo C, Jin G X, Wang F S. *J Polym Sci A; Polym Chem*, 2004, 42; 4830. (b) Guo C, Zhang D, Jin G X, *Chin Sci Bull*, 2004, 49; 249.
- [34] Chen S T, Guo C Y, Lei L, et al. *Polymer*, 2005, 46; 11093.
- [35] Burkett S L, Soukasene S, Milton K L, et al. *Chem Mater*, 2005, 17; 2716.
- [36] Ko Y S, Han T K, Park J W, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17; 749.
- [37] Tudor J, O'Hare D. *Chem Commun*, 1997, 603.
- [38] Kaminsky W, Strübel C, Lechert H, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21; 909.
- [39] Nakajima H, Yamada K, Iseki Y, et al. *J Polym Sci B; Polym Phys*, 2003, 41; 3324.
- [40] Michelotti M, Altomare A, Ciardelli F, et al. *J Mol Catal A*, 1998, 129; 241.
- [41] Looveren L K V, Geysen D F, Vercruysse K A, et al. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37; 517.
- [42] Lopes D E B, Marques M F V, Dias M L, et al. *European Polymer Journal*, 2004, 40; 2555.
- [43] Fischbach A, Klimpel M G, Widenmeyer M, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43; 2234.
- [44] Kageyama K, Tamazawa J, Aida T. *Science*, 1999, 285; 2113.
- [45] Kageyama K, Ng S M, Ichikawa H, et al. *Macromol Symp*, 2000, 157; 137.
- [46] Tajima K, Ogawa G, Aida T. *J Polym Sci A; Polym Chem*, 2000, 38; 4821.
- [47] Ji X L, Hampsey J E, Hu QY, et al. *Chem Mater*, 2003, 15; 3656.
- [48] Ye Z B, Zhu S P, Wang W J, et al. *J Polym Sci B; Polym Phys*, 2003, 41; 2433.

Research in Olefin Polymerization with Catalysts Immobilized onto Molecular Sieves

YANG Ke-fang^{1,2}, XU Hao^{1,3}, GUO Cun-yue¹, DONG Jin-Yong^{1*}

(1. *Key Laboratory of Engineering Plastics, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*

3. *State Key Laboratory of Metastable Materials Science & Technology, College of Materials, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China)*

Abstract: Zeolites are crystalline aluminosilicates with a framework structure based on the three-dimensional arrangement of TO_4 ($T = \text{Al, Si, P, B, Ga, Be, etc.}$). Molecular sieves play both the role of supports of catalysts and nanoreactor for the olefin polymerization to proceed. The olefin polymerization process is more controllable due to the immobilization and the resulting polyolefin exhibits adjustable molecular weights, polydispersity index, rheology, stereoregularity, comonomer content, and improved morphology. A review focused on the research and development of olefin polymerization with catalysts immobilized onto molecular sieves is presented herein.

Key words: Molecular sieves; Immobilization; Catalysts; Olefin polymerization; Development