

专·论·与·综·述

Kaminsky催化剂的发展对配位聚合实践和理论的影响

余鼎声

宋显细

(北京化工学院, 北京, 100029)

(北京化工研究院, 北京, 100013)

提要 本文介绍了Kaminsky可溶性配位催化剂的发展特点, 并在总结均相催化定向控制机理、 α -烯烃的间规聚合以及聚合活性种的性质等方面的最新研究成果基础上, 讨论了对配位聚合理论研究的意义。

关键词 配位聚合、Kaminsky催化剂、立体定向控制、聚合活性中心

50年代Ziegler-Natta催化剂的发现, 开创了高分子合成领域中配位聚合的新纪元。30多年来, 用这种催化剂的配位聚合, 不仅合成了许多新型的聚合物, 而且实现了低压聚乙烯、乙丙橡胶、顺丁橡胶等重要高分子品种的大规模工业生产。与高速发展的工业生产相比, 配位聚合的基础理论研究要缓慢得多。60年代初建立的Natta双金属中心模型和Cossee-Arlman单金属模型, 至今仍在理论研究中占主导地位。其后虽有Green的金属卡宾机理向传统观念提出过挑战^[1], 但总因实验证据单薄而未能博得更广泛的支持。

自从Kaminsky于1980年发现均相茂锆-铝氧烷催化剂体系以来^[2,3], 由于它具有超高活性, 并能制成几乎所有类型的聚烯烃产品, 包括高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、高全同聚丙烯、间同聚丙烯、高分子量无规聚丙烯、乙丙橡胶等, 引起了高分子界的极大兴趣和关注。更重要的是, 用Kaminsky催化剂的聚合实验结果, 改变了一些传统的有关 α -烯烃配位聚合立体化学的观点和结论, 进一步推动了配位聚合机理的发展, 其影响不可低估。目前这类催化剂的研究已成为配位聚合研究的热点, 一些著名学者, 如意大利的Zambelli、日本的曾我和雄、美国Exxon

公司的Ewen等也发表了不少研究成果, 丰富了Kaminsky催化剂的内涵。近年来, 有关这方面研究国内也有所报道^[4,5]。

一、Kaminsky催化剂的发展

Kaminsky催化剂(有些文献上也称Sinn-Kaminsky催化剂), 至今还没有公认的定义。从文献上概括来看, 它是一类可溶性配位聚合催化剂, 由主催化剂和助催化剂组成, 主催化剂的结构式为 $(R_1)_mM(R_2)_nCl_{2-m-n}$, M为Ti、Zr、Hf等过渡金属, R_1 主要为茂基(CP)或茚基(Ind), R_2 为 CH_3 、 OBu 等, $m+n=4$; 助催化剂的结构式为 $\{O-AlR\}_n$ (R 为 CH_3 、 C_2H_5 等, $n=10\sim20$) 的铝氧烷, 简称MAO, 它是烷基铝化物的部分水解产物。60年



余鼎声 副教授。1964年北京化工学院毕业, 1981年北京化工学院高分子化工专业硕士研究生毕业, 1986~1988年赴美国凯斯西方储备大学高分子系作访问学者。

目前研究领域为配位聚合机理、功能性乳液及聚合物表面改性等。已在国内外刊物上发表论文30余篇, 曾获中国化学会首届王葆仁高分子基础研究奖, 现为本刊编委

代初Natta就提出了 CP_2TiCl_2 和烷基铝组成的均相催化体系,但是这种体系对乙烯聚合活性很低,而且在聚合温度下不稳定,必须在低温下才有活性,因而限制了它们的应用。德国汉堡大学Kaminsky等用烷基铝的水解产物铝氧烷来代替烷基铝作助催化剂,取得了意想不到的效果。1980年他们首次披露,用双茂基氯化锆 (CP_2ZrCl_2) 和甲基铝氧烷 $[(\text{O}-\text{AlCH}_3)_n]$ 组成的均相催化剂使乙烯聚合,催化活性高达 $30 \times 10^5 \text{ gPE/gZr} \cdot \text{h}^{(2)}$,从而震动了高分子学术界,因为这个数值要比当时活性最高的 MgCl_2 载体催化剂高几十倍。Zr催化剂活性中心的浓度可高达100%,而乙烯高效载体催化剂的活性中心浓度一般只有50~70%。这意味着每个锆原子都形成一个活性络合物。经计算,一个锆络合中心每小时约生成15000个聚合物链,变换时间(turnover time)为 5×10^{-5} 秒,达到了生物酶的变换水平。这种催化剂的寿命最长可达5天。在低于 -20°C 下聚合时,实际上不发生转移反应,而形成活性聚合物体系,得到聚合物的分子量分布都很窄 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 2$),远远小于传统的 Ziegler-Natta 催化剂的水平^[6]。

上述的Zr系催化剂体系用于丙烯聚合只能得到无规聚丙烯,而且活性比 MgCl_2 载体Ti系催化剂要低。

1985年Kaminsky等^[7]又报道了具有手性的双茱基结构的均相锆系催化剂(结构见图1),以MAO作助催化剂,可以得到等规度99%以上的全同立构聚丙烯。由于 $-\text{CH}_2-$ 桥键的存在,使两个茱基相对于Zr呈手性排布。在甲苯中于 35°C , 催化剂浓度 $7 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$, MAO浓度 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 条件下,丙烯聚合时的活性也达 $43000 \text{ kg/molZr} \cdot \text{h}$, 催化剂活性中心浓度为100%,聚合物的分子量分布 $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1.9 \sim 2.6$, 而且聚合温度越低分子量越高, -10°C 和 20°C 时的分子量分别为305000和4500。

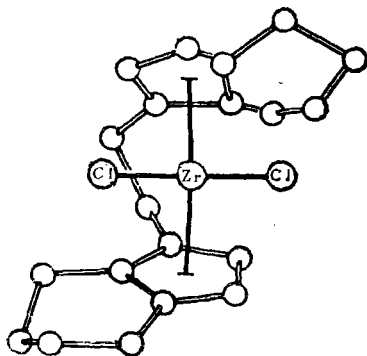


图1 手性二亚甲基双(四氢茱基)二氯化锆的结构

Kaminsky这一开创性的成果,突破了30年来 α -烯烃的定向聚合必须使用非均相催化剂的结论,可以说是配位聚合科学上的重大发展。

利用Kaminsky催化剂可以合成一系列具有新性能的聚烯烃,此即包裹聚合方法。一些天然物质如淀粉、纤维素和木质素等,或无机化合物如 CaCO_3 、 $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2O_3 等,由于其中的羟基或含有少量的水,它们与烷基铝反应生成类似MAO的结构。用这种催化剂使乙烯或其它烯烃的聚合反应在这些物质表面上进行,而形成包裹聚合物,使其兼有天然物质和合成聚合物的物理、化学性质,是一种新型的复合材料^[8]。

$\text{CP}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2/\text{MAO}$ 催化剂用于乙烯与1-己烯(或1-丁烯)共聚制备LLDPE(线性低密度聚乙烯)时也有很高的活性。与5% (mol) 1-己烯共聚时可得密度 0.92 g/cm^3 的聚乙烯,与9% (mol) 1-己烯共聚时密度可降至 0.89 g/cm^3 ^[9]。用乙叉降冰片烯作为双烯单体也可得到EPDM三元共聚物,在 20°C 时活性为 $100 \sim 1500 \text{ kgEPDM/molZr} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$ ^[10]。

载体催化剂的一个很大优点是用催化剂颗粒的形态和大小来控制聚合物的形态及大小,作者等在乙烯的聚合中验证过这种复现规律^[11]。现已有研究者将Kaminsky催化

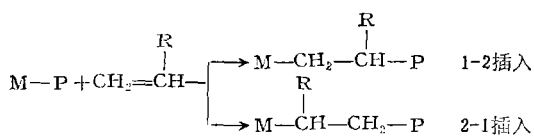
载体化,以改善聚合的形态,并保留其本身的特性,如将主催化剂负载于 SiO_2 上^[12],或主催化剂与MAO的反应产物负载于 SiO_2 上等^[13]。这方面的研究目前只是初步尝试,结果还不甚满意。

Kaminsky催化剂迄今尚未能实现工业化,其主要原因据认为是按助催化剂计算聚烯烃的得率较低(即要求很高的 Al/M 比),致使生产成本较高。如进一步提高制备MAO的转化率和活性,降低 Al/M 比,其工业化前景仍是很乐观的^[14]。

二、配位聚合的立体化学问题

研究 α -烯烃等规聚合的控制机理时,首先要明确的立体化学问题有如下两个。

1. 单体插入 $\text{M}-\text{C}$ 键的配向性(Regio-specificity),可能存在两种插入方式:

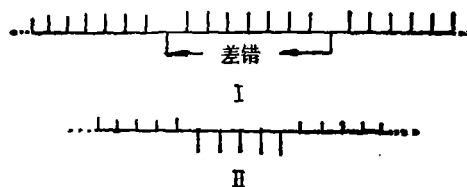


1-2和2-1插入又称为一级插入和二级插入。

2. 究竟是催化剂本身的手性,还是增长链最后一个单体单元的手征性对立体定向过程起主要作用。

大量的实验事实证明,丙烯的等规聚合几乎都按1-2插入的方式进行,无论从空间原因或极化过程来考虑,1-2插入都比较有利。作者等^[15]曾用 ^{13}C -NMR研究用丙烯调聚的均相Co系催化的聚丁二烯末端结构,发现丙烯也是1-2插入。

第二个问题的一个简单易行的判断方法就是测定聚合物分子链的构型排布。例如,对用 $\text{TiCl}_3-\text{AlR}_3$ 制得的全同聚丙烯进行 ^{13}C -NMR分析,发现分子链的构型排列如结构I所示^[16],这种构型是催化剂活性中心控制分子链构型的有力证明。聚合时,一旦进入分子链的丙烯分子构型出现“差错”就会立



刻更正。如果是进入的单体手性控制构型的话,一旦构型出现差错,就会一错再错,而形成如结构II那样的立体嵌段型排列。

对于非均相催化剂来说,催化剂活性中心的手征性主要和 TiCl_3 等晶面上的特殊环境有关,因而长期以来,人们认为只有非均相的Ziegler-Natta型催化剂才能制备等规的聚丙烯(α -烯烃)。

如前所述,Kaminsky用具有立体刚性(Stereorigid)手性配位基的Zr系可溶性催化体系合成了高等规度的全同聚丙烯,突破了必须用非均相催化剂合成等规(全同)聚合物的结论。与此同时,Ewen^[16]也用立体刚性的亚乙基双(1-茚基)二氯化钛/MAO催化体系,得到了全同聚丙烯,不过等规度稍低(63%)。聚合物的 ^{13}C -NMR分析表明,其构型排列(结构I)和非均相Ti系催化剂得到的聚合物相同,这说明是活性中心的手性控制单体的定向。这种均相催化剂活性中心的手性,显然不是晶面环境造成,只能是来自配位基的手性,因为Zr采用无手性的茂配位基,只能得到无规聚丙烯。这一结论可认为是对配位聚合定向控制机理的一个重要发展。

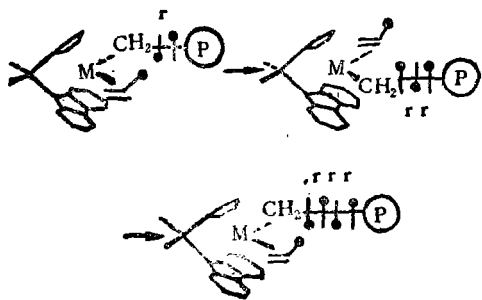
有意思的是,Ewen^[16]用无手性的Ti络合物 $\text{CP}_2\text{Ti}(\text{Ph})_2$ 和MAO组成的Kaminsky催化剂在低温($-85\sim 0^\circ\text{C}$)下却制得了全同等规的聚丙烯。所得聚合物的 ^{13}C -NMR解析表明,其构型排列如结构II,是一种立体嵌段的全同聚丙烯。如前所述,这意味着聚合物的定向是由进入分子链最后一个单体的手性来控制的。Ewen并发现 ^{13}C -NMR谱上各五单元组分的数据完全符合Bernollian模型

的统计分析结果,这也是由末端链节控制聚合过程的判据。这个事实证明了 α -烯烃的全等规聚合可以存在催化剂控制及末端链节控制两种不同的机理。

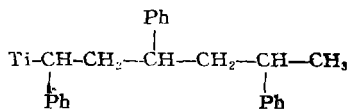
α -烯烃的间规聚合也是配位聚合定向理论中一个令人感兴趣的课题。自从1962年Natta、Zambelli等^[17]首次用可溶性的 $\text{VCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 催化体系在 -78°C 下合成出高间规的聚丙烯以来,尚未见有第二个 α -烯烃单体或其它的催化体系合成出间规聚合物的报道。根据颇为公认的Boor-Youngman间规聚合模型^[18],这种聚合必须在低温下(-78°C)进行,以使V—C键冻结而不能自由旋转。所以长期以来,人们似乎认为低温聚合是间规聚合的必要条件。

自从Kaminsky催化剂发现以来,一系列的实验事实推翻了这种观念。1986年Ishihara等^[19]率先将Ti系Kaminsky催化剂用于苯乙烯聚合,在常温下得到高结晶度的间规聚苯乙烯,这种聚合物熔点为 270°C (比 ist-PS 高 40°C)。接着Zambelli^[20]、Pellecchia^[21]等相继用Ti和Zr系的Kaminsky催化剂合成出高间规度聚苯乙烯。Ewen^[22]最近报道了用异丙基(茂基-1-芴基)二氯化钛/MAO催化体系,在 25°C 用于丙烯聚合,得到高间规的聚丙烯($[\text{rrrr}] = 96\%$),分子量 1.3×10^3 , $M_w/M_n = 1.9$ 。

有关常温间规聚合机理,尚未见有圆满的模式提出,Ewen在解释茂芴基配位的钛催化剂间规聚合时认为链增长的过程如下:



空配位位置是交替变化的,基本上还是Boor的观点,况且按这个模型,丙烯是按1-2插入方式增长,并没有实验证据。Zambelli等^[20]在用 $\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_4/\text{MAO}$ 催化剂制备 syn-PS 时加入链转移剂 $\text{Al} (^{13}\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$,然后用 ^{13}C -NMR研究所得聚合物的末端结构,发现单体全部是以2-1插入方式增长的,并认为2-1插入是间同聚合的一个共同特点:



曾我和雄用制得 syn-PS 的 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}$ 催化剂进行苯乙烯的共聚合,发现一些通常很容易进行共聚合的烯烃单体却不聚合,而阳离子聚合活性高的茚却容易与苯乙烯共聚,这意味着苯乙烯间规聚合可能是阳离子的聚合机理^[23]。最近,他又将可溶性催化剂载体化,制成了 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ 型催化剂,使苯乙烯聚合得到几乎100%间规的聚合物,而且产物分子量分布都比较窄^[24]。

现在看来,低温及催化剂体系的相态(可溶与否)已不是间规聚合的必要条件,显然有另外一些因素在起作用。摆在配位聚合理论研究者面前的任务就是提出合理的反应机理模型,对这些实验事实做出满意的解释。

三、有关Kaminsky催化剂

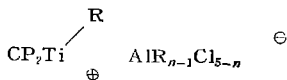
活性中心性质的认识

配位聚合是以配位阴离子机理引发聚合,已被学术界所公认。早在60年代初,对于 $\text{CP}_2\text{TiX}_2/\text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ 型可溶性催化体系,虽有人提出活性种为阳离子的假设^[25],但是由于缺乏足够的实验证据而没有被人们所接受。

自从Kaminsky推出高效均相催化剂以来,认为这类催化剂活性中心是阳离子型络合物的理论又被重新提出,由于新的实验结

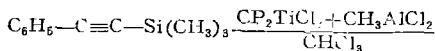
果不断出现, 这种看法已得到颇为广泛的支持。现将近年来一些最新的研究成果介绍如下。

Jordan^[26]合成了离析的Zr的阳离子络合物: $\text{CPZrR}(\text{THF})^+(\text{BPh}_4)^-(\text{R}=\text{甲基或苯基})$, 发现在 CH_2Cl_2 溶剂中单独使用可以使乙烯聚合, 得到线型聚合物, 但聚合活性比较低, 约 $0.2\text{gPE}/\text{mmol催化剂}\cdot\text{min}\cdot 10^5\text{Pa}$ 。聚合物 $M_w=18400$, $M_w/M_n=2.58$ 。Jordan解释活性低的原因是由于存在THF配位基, THF是聚合的阻聚剂。这个实验提供了阳离子络合物可以进行烯烃配位聚合的直接证据。按照早期的理论, $\text{CP}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_{n-1}\text{Cl}_{3-n}$ 聚合的活性种为^[25]:

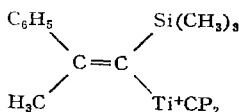


Jordan的结果和这种假设是相符的。

Eisch等^[27]设计了一种乙烯替代物, 三甲基(苯基乙炔基)硅烷(1), 与催化剂 $\text{CP}_2\text{TiCl}_2/\text{CH}_3\text{AlCl}_2$ 作用, 离析出第一步插入产物, 结构分析证实结构如(2)所示, 是一种阳离子络合物:

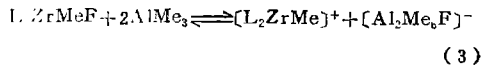
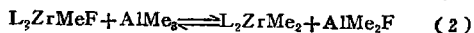
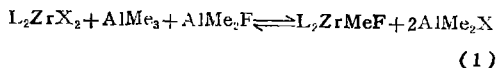


(1)



(2) AlCl_4^-

Zambelli等^[28]用 $\text{Et}[\text{H}_4\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 作主催化剂, 用 AlMe_2F 和 AlMe_3 的混合物代替MAO作助催化剂, 在甲苯中使丙烯聚合, 活性比MAO体系要小得多, 而得到聚丙烯的微观结构却基本相同。若用氯甲烷代替甲苯作溶剂, 则聚合活性可以大幅度提高。据此, 他们提出如下的活性种生成机理^[29]:



式中 L_2 为 $\text{Et}[\text{Ind}]_2$ 或 $\text{Et}[\text{H}_4\text{Ind}]_2$,

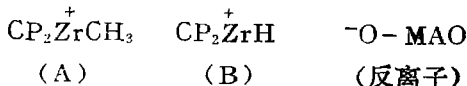
Ewen最近也合成了阳离子络合物 $\{\text{Et}[\text{H}_4\text{Ind}]_2\text{ZrMe}\}[\text{BPh}_4]$, 用它对丙烯聚合, 显示很高的活性, 聚合初期的活性可以达到MAO体系的水平, 而且生成聚合物的微观结构也相同^[30]。这个实验结果要比Jordan的工作更具说服力。

1987年Gassman等^[31]在用X射线光电子能谱(XPS)来表征均相锆茂系Kaminsky催化剂的电子性质时发现一些有趣的现象。如表1所示, 三种锆茂络合物, 即二氯二茂锆、一氯甲基二茂锆和二甲基二茂锆, 虽然具有不同的锆(IV)结合能, 但在甲苯溶液中和MAO反应后形成具有相同锆(IV)结合能的物质, 当在催化体系中加入乙烯后, 锆络合物的结合能变化又完全相同, 均为 182.1eV , 他们认为此物种显然为聚合时的活性中心。

表1 锆茂催化体系结合能的变化

化合物	Zr($3d_{5/2}$)结合能($\pm 0.1\text{eV}$)		
	未与MAO反应	与MAO在甲苯中	加入乙烯后的催化体系
CP_2ZrCl_2	181.7	182.4	182.1
$\text{CP}_2\text{ZrClCH}_3$	181.2	182.4	182.1
$\text{CP}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$	180.7	182.4	182.1

根据这些数据, 他们提出最初形成的催化活性种为(A), 引发聚合后由于 β 氢转移而形成的第二活性种为(B), 这两种活性种的反离子均为甲基铝氧烷阴离子。支持(B)



作为第二活性中心的证据是, 当把第一活性种(A)暴露在氢气中, 得到物质的Zr($3d_{5/2}$)的结合能是 182.2eV 。

综上所述, Kaminsky催化剂不仅以其超高活性、高稳定性以及所得聚合物的高定

向、窄分布等特征而著称,而且能用以合成出几十年来未曾合成出的定向聚合物;在均相等规聚合、间规聚合、活性中心性质等理论问题方面取得新的突破,无疑给几十年来缓慢不前的配位聚合理论研究提供了新的起点,其发展前景是不可估量的。

参 考 文 献

- [1] 余鼎声、焦书科,合成橡胶工业,1984,7(6),463.
- [2] Sinn, H., Kaminsky, W., Vollmer, H-J and Woldt, R., *Angew. Chem.*, 1980, 19, 390.
- [3] Sinn, H. and Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, 18, 99.
- [4] 于波、唐士培,高分子材料科学与工程,1988,4(2),23.
- [5] 于波、唐士培,高分子学术论文报告会预印集,成都,1989,99.
- [6] Kaminsky, W., in "Transition Metal Catalyzed Polymerization", Quirk, R. P. Ed., Harwood Academic Press, New York, 1983, 225.
- [7] Kaminsky, W., et al, *Angew. Chem.* 1985, 97, 507.
- [8] Kaminsky, W., et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1983, 4, 464.
- [9] Dutschke, J., Kaminsky, W. and Luker, H., in "Polymer Reactive Engineering", Reichert, K. H. and Geiselder, W., Hanser Publ., Munich, 1983, 207.
- [10] Kaminsky, W. and Miri, M., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 1985, 23, 2151.
- [11] 宋显纲、谢仪,石油化工,1984,4,235.

- [12] J. P., 63-51405.
- [13] E. P., 0206797.
- [14] 肖士镜,合成树脂及塑料,1989,3,71.
- [15] 余鼎声、焦书科、胡力平,合成橡胶工业,1986,93,184.
- [16] Ewen, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106, 6355.
- [17] Natta, G., Pasguon, I. and Zambelli, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 1488.
- [18] Boor, J. and Youngman, E. A., *J. Polym. Sci. Part-1*, 1966, 4, 1861.
- [19] Ishihara, N., et al., *Macromolecules*, 1986, 19, 2465.
- [20] Zambelli, A., et al., *ibid.* 1987, 20, 2937.
- [21] Pellicchia, C., et al., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 8, 277.
- [22] Ewen, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 625.
- [23] Soga, K., et al., *Macromolecules*, 1989, 22, 3823.
- [24] Soga, K. and Nakatani, H., *ibid.* 1990, 23, 957.
- [25] Long, W. P., Breslow, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* 1960, 82, 1953.
- [26] Jordan, R. F., et al., *ibid.* 1986, 108, 1718; 1987, 109, 4111.
- [27] Eisch, J. J., et al., *ibid.* 1985, 107, 7219.
- [28] Zambelli, A., et al., *Macromolecules*, 1989, 22, 2196.
- [29] Longo, P., et al., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 2357.
- [30] Ewen, J. A., "Workshop on Present Status and Trends in Olefin and Diolefin Polymerization", 1989, May, 23, Como (Italy).
- [31] Gassman, P. G., and Callstrom, M. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 7875.

The Development of Kaminsky Catalyst Has an Effect on the Theory and Practise of Coordination Polymerization

Yu Dingsheng

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

Song Xianyin

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Summary This review covered the development and the major characteristics about the soluble coordination catalysts discovered by Kaminsky. Its meaning to the theory research of coordination polymerization had been described through recent research progress in the stereo-control mechanism of homogeneous catalysis, the syndiotactic polymerization of α -olefins as well as the properties of polymeric active centers.

Key words Coordination polymerization, Kaminsky catalyst, Stereo-control, Polymeric active centers.