

烯烃聚合单组分稀土催化剂

刘太奇¹, 王立成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:概述了烯烃聚合单组分稀土催化剂在烯烃均聚、烯烃与烯烃、苯乙烯共聚及烯烃与极性单体共聚等研究领域的最新进展。

关键词:单组分稀土催化剂; 烯烃聚合; 共聚

80年代中期以来, 烯烃气相聚合工艺的推广应用和茂金属催化剂研究开发促进了聚烯烃生产技术的发展, 推动了聚烯烃工业变革^[1,2], 但由于使用 MAO 等昂贵助催化剂, 使其在与制备聚烯烃产品的传统工业方法竞争中处于不利地位^[3,4]。如何在茂金属催化剂中降低或取消使用大量昂贵助催化剂是该领域科学工作者共同的目标。作为最新一代的烯烃聚合单组分稀土催化剂, 由于不用昂贵的助催化剂, 加之生成的烯烃聚合物有着优良的品性, 人们对它寄予厚望, 因此成了最近几年烯烃聚合催化剂研究开发领域的热点之一。

1 烯烃均聚

1.1 烯烃均聚催化剂

单组分稀土催化剂的组成不同于由过渡金属化合物与 I-III-A 组元素化合物组成的双组份 Ziegler-Natta 催化体系, 也不同于由茂金属与助催化剂 MAO 组成的单一活性中心 (Single-site) 的茂金属催化体系, 它是由单一金属有机化合物组成的。就催化剂的结构而言, 以中心金属原子数区分, 有单金属络合物、双金属络合物; 以中心金属原子价态数区分, 有二价金属络合物、三价金属络合物; 金属络合物的配体, 主要是环戊二烯的取代物。有代表性的乙烯单组分稀土催化剂列于表 1。

1.2 烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合进展

烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合是 Ballard 等人于 1978 年首次发现的。他们首次将含烷桥的双金属化合物 $[M(\eta^5-C_5H_4R)_2Me]_2$ (M 为 Y, Er; R 为 H, CH₃, SiMe₃; M 为 Yb; R 为 H, Me) 及 $[M(\eta^5-C_5H_4R)_2Me_2AlMe_2]_2$ (M 为 Y, Er, Ho, Yb; R 为 H, Me; M 为 Y; R 为 SiMe₃) 用于乙烯聚合, 发现这些化合物都可以催化乙烯聚合, 其聚合活性在 $5.1 \sim 8.1 \times 10^3 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa}^{[5]}$ 。1982 年, 杜邦公司的 Waston 较详细地研究了 $Ln(\eta^5-C_5Me_5)_2 \cdot CH_3 \cdot L$ (Ln 为 Yb, Lu; L 为 OEt₂, THF, AlMe₃) 和二价化合物 $Ln(\eta^5-C_5Me_5)_2 \cdot L$ (Ln 为 Eu, Yb, Sm; L 为 OEt₂, THF) 对乙烯的催化聚合。上述配体和物催化活性差别很大, 其中 $[Lu(\eta^5-C_5Me_5)_2Me_2AlMe_2]_2$ 聚合活性可达 $8.3 \times 10^6 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 而二价配合物活性较低。实验证明, 配合物中溶剂配体对聚合活性有影响, 其中过量的乙醚对聚合活

作者简介:刘太奇 副研究员。1995 年毕业于中国科学院长春应用化学研究所, 获高分子专业理学博士学位。1996~1997, 任韩国三星公司中央化学研究所高级研究员; 1997~1998, 日本东京工业大学资源化学研究所客座研究员。1999-现在, 中国科学院高级访问学者。专业特长: 有机化学、金属有机化学、高分子科学和农业化学;

* 通讯联系人。

性没有影响,过量的 THF 可降低催化剂聚合乙烯的活性,对于双金属化合物 $\text{Lu}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Me} \cdot \text{AlMe}_3$,加入过量的 AlMe_3 ,可以完全阻聚。二价配合物 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{L}$ (Ln 为 $\text{Eu}, \text{Yb}, \text{Sm}$; L 为 OEt_2, THF) 对乙烯的催化聚合的活性较低,而 Eu 和 Yb 相应的配合物的聚合活性远低于 Sm 配合物。 Waston 认为在这类体系中,真正的活性中心可能是通过原位氧化加成的三价化和物。由于 Eu 和 Yb 相应的配和物难以被氧化,故活性低于 Sm 的配合物^[6,7]。人们对这类不需助催化剂的烯烃聚合单组分稀土催化剂进行了广泛的研究,美国西北大学的 Marks 研究组作了很好的工作。他们发现了一种聚合活性可与非均相第三代 Ziegler-Natta 催化剂相媲美的聚乙烯均相催化剂 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MH}]_2$ (M 为 $\text{La}, \text{Nd}, \text{Lu}, \text{Sm}$)^[7,8],其聚合活性可达 $1.8 \times 10^8 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot \text{atm} \cdot$ 。相同配体的上述配合物随着中心原子半径的减小而活性降低。该催化剂在 -78°C 仍有活性。这类催化剂活性寿命很长,在室温下至少长达两周,但这种催化剂对高级 α 烯烃催化活性低且形成低聚物^[7]。桥联配和物 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)_2\text{MH}]_2$ (M 为 $\text{Nd}, \text{Sm}, \text{Lu}$) 对高级 α 烯烃有着比 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MH}]_2$ 高达近十倍的催化活性,对乙烯也有很高的活性,但由于其溶解性较差,容易被微量杂质毒化而失活^[9]。

表 1 乙烯聚合单组分稀土催化剂

催化剂	时间	温度/ $^\circ\text{C}$	活性 ($\text{kg/mol} \cdot 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{h}$)	$M_n/10^3$	M_w/M_n	文献
$[\text{Er}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Me}]_2$	100min	100	10.2	14	2.3	5
$[\text{Er}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{Me}]_2$	94min	100	26.7	4.7	2.5	5
$[\text{Er}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_2$	72min	100	81.2	1.5	2.5	5
$[\text{Er}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_2$	190min	70	25.3	4.1	2.6	5
$[\text{Y}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_2$	52min	100	16.4	2.1	2.1	5
$[\text{Y}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Me}]_2$	155min	70	5.1	10.5	2.5	5
$[\text{Er}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Bu}^n]_2$	40min	100	22.1	6.1	1.8	5
$[\text{Y}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)_2\text{Me}_2\text{AlMe}_2]_2$	—	100	23.5	1.7	1.8	5
$\text{C}_5\text{H}_3(\text{SiMe}_3)_2]_2\text{Sm} \cdot \text{THF}$	2.5h	室温	2.9×10^{-2}	—	—	2
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm} \cdot \text{THF}$	2.5h	室温	5.0×10^{-2}	—	—	2
$\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{ether}$	— h	—	65.1	—	—	6
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LaH}]_2$	5s	25	1.8×10^5	676	2.0	8
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdH}]_2$	5s	25	1.4×10^5	590	1.8	8
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{NdH}]_2$	600s	78	5.2×10^2	648	2.0	7
$[(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{LuH}]_2$	20s	25	1.0×10^4	96	1.4	8
$[\text{rac-BpYH}]_2$	20s	—	—	—	高	22
$\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{ether}$	60s	52	6.8×10^3	—	—	6
$\text{Yb}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{ether}$	60s	53	4.1×10^3	—	—	6
$[\text{Lu}(\text{ }^{\text{t}}\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MeAlMe}_2]_2$	120s	53	2.7×10^3	—	—	6
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Sm} \cdot \text{ether}$	60s	40	$1.2 \sim 6.5 \times 10^2$	—	—	6
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Eu} \cdot \text{ether}$	1000s	40	<0.6	—	—	4
$(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Yb} \cdot \text{ether}$	300s	40	<5.9	—	—	4

烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合不仅具有较高的聚合活性,而且有很高的立体规整性。Bercaw 报道的 $[rac\text{-BpYH}]_2$ 和 $[(R,S)\text{BnBpYH}]_2$ 催化聚合 α 烯烃,得到高等规度的聚烯烃,结果见表 2^[10,11]。

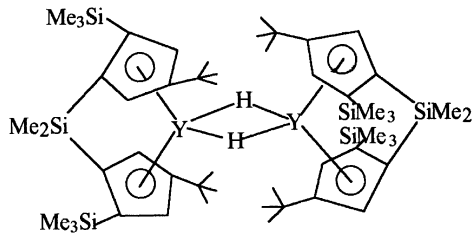


图 1 $[rac\text{-BpYH}]_2$ 的分子结构

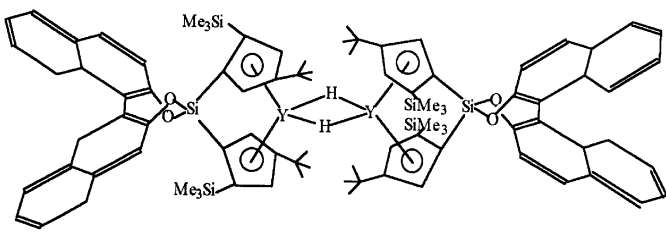


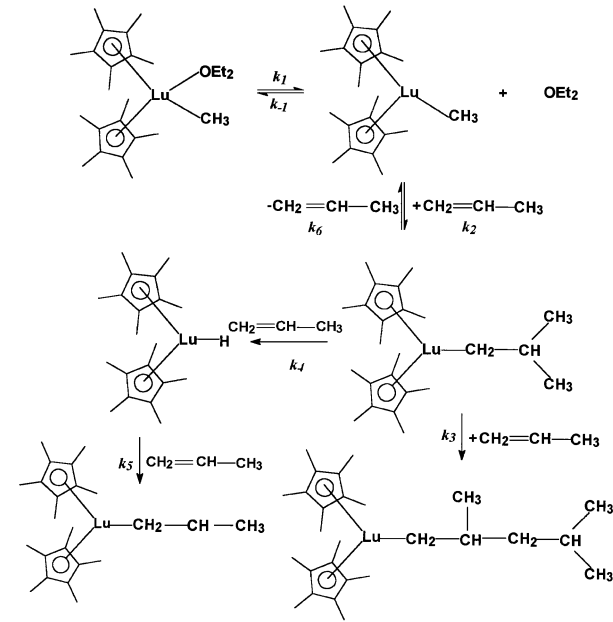
图 2 $[(R,S)\text{BnBpYH}]_2$ 的分子结构

表 2 $[rac\text{-BpYH}]_2$ 和 $[(R,S)\text{BnBpYH}]_2$ 催化聚合 α 烯烃

催化剂	单体	$M_n/10^3$	M_w/M_n	$T_m/^\circ\text{C}$	mmm	文献
$[rac\text{-BpYH}]_2$	丙烯	4.2	2.32	157	97%	10
$[rac\text{-BpYH}]_2$	丁烯	8.5	3.44	105	—	10
$[rac\text{-BpYH}]_2$	戊烯	20	1.99	73	—	10
$[rac\text{-BpYH}]_2$	己烯	24	1.75	<25	—	10
$[(R,S)\text{-BnBpYH}]_2$	戊烯	119	1.44	—	>95%	11

1.3 烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合机理

随着稀土金属有机配合物催化 α 烯烃聚合的进展,对这类聚合反应机理的认识也越来越深入。Watson 在利用 $^1\text{H-NMR}$ 研究丙烯和 $\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{ether}$ 的反应动力学时,追踪了丙烯



向 $\text{Ln}-\text{C}$ 键的插入反应,并观查了插入产物 $\text{Lu}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 的生成^[6]。从而证明,稀土催化剂均相聚合乙烯的链增加反应就是乙烯不断向 $\text{Ln}-\text{C}$ 键的插入反应。他还利用核磁测定了 $\text{Ln}-\text{R}$ 不仅可以发生 $\beta\text{-H}$ 消去,而且还可能发生 β 烷基消去反应。因此,他们认为, $\beta\text{-H}$ 和 β 烷基消去反应都是使 α 烯烃聚合发生链转移的原因^[12]。烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合机理可详见图 3。 k_3 表示聚合链增长反应速率, k_4 、 k_6 为链转移反应速率,它们之间的比决定了所得高聚物分子量的大小。如 $\text{Lu}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{ether}$ 用于丙烯反应,由于最大的链增长/链转移速率比为 250~500,所以只能发生齐聚反应。而乙烯体系的这两个速率之比远大于丙烯,至少大 10^3 数量级,因此可得高分子量的聚乙烯。

图 3 烯烃聚合单组分稀土催化剂均相聚合烯烃机理

2 烯炔共聚合单组分稀土催化剂

2.1 催化烯炔与非极性单体共聚

许多烯炔聚合单组分稀土催化剂,主要是其中镧系金属相应配合物,催化乙烯有很高活性,但催化高级 α 烯炔,由于存在 $\text{Ln}-\text{R}$ 的 βH 和 β 烷基消去反应,聚合活性不高,但催化乙烯与高级 α 烯炔共聚,活性却很好。Marks 用 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{LuH}]_2$ 催化乙烯与 α 己烯共聚得到橡胶态(rubbery) 的乙烯/己烯共聚物。活性为 $2.80 \times 10^5 \text{ g/mol} \cdot \text{h} \cdot 10^5 \text{ Pa}^{-1}$ 。当用 PhSiH_3 做链转移试剂,用 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{LuH}]_2$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Nd}$) 催化乙烯与 α 己烯共聚得到的共聚物己烯链段含量为 26%,而相应乙烯与苯乙烯共聚物中聚苯乙烯链段含量为 60%^[13]。

2.2 催化烯炔与极性单体共聚

烯炔与极性单体嵌段共聚(表 3),在聚烯炔中引入功能基团,生产出功能化聚烯炔,使这种疏水物质具有很大的粘合性、印染性和润湿性。这在聚烯炔工业中是重要课题。尽管通过烯炔与 MMA 或乙酰乙酸酯无规共聚使烯炔功能化已投入应用,但由于产生的是复杂弹性体的混和物,且需要高温高压条件,这种方法的工业应用受到了限制^[14~16]。通过聚烯炔与 PMMA、聚丙烯腈接枝的方法使聚烯炔功能化得到的也是复杂的支链聚合物^[17]。烯炔单组分稀土催化剂可以说是第一例能很好控制嵌段共聚物中烯炔部分和极性单体部分组成的烯炔功能化催化剂^[18,19]。Yasuda 等人曾经报道的 $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{LnR}]_2$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}$) 催化乙烯与 MMA 嵌段共聚的反应是在甲苯中进行的。在催化剂引发乙烯均聚一定时间后,加入过量的 MMA。值得一提的是,在乙烯与极性单体共聚中,只能先引发乙烯聚合,后加入极性共聚单体,反之只能得到极性单体的均聚物,原因是乙烯与稀土的配位作用比相应的极性单体与稀土的配位作用弱^[18]。所生成的嵌段共聚物不溶于四氢呋喃和三氯甲烷,但可以溶于 100℃ 的 1,2-二氯苯和 1,2,4-三氯苯。嵌段共聚物中聚甲基丙烯酸甲酯链段的含量随着聚乙烯链段的含量的增加而减少,原因是活性中心被结晶聚乙烯封闭,限制了甲基丙烯酸甲

表 3 烯炔与极性单体嵌段共聚^a

极性单体	聚乙烯链段		极性聚合物链段	
	$M_n/10^3$	M_w/M_n	$M_n/10^3$ ^c	链段比
甲基丙烯酸甲酯	10.3	1.42	24.2	100/103
	26.9	1.39	12.8	100/13
	40.5 ^b	1.40	18.2	100/12
丙烯酸甲酯	6.6	1.40	15.0	100/71
	24.5	2.01	3.0	100/4
丙烯酸乙酯	10.1	1.44	30.8	100/85
	24.8	1.97	18.2	100/21
VL(δ 戊内酯)	10.1	1.44	7.4	100/20
	24.8	1.97	4.7	100/5
CL(ϵ 己内酯)	6.6	1.40	23.9	100/89
	24.5	2.01	6.9	100/7

^a, 引发剂: $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{SmMe} \cdot \text{THF}$; 聚合温度: 室温; ^b, 引发剂: $[\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)]_2$; ^c, 由 $^1\text{H NMR}$ 测定。

酯向活性中心的扩散,从而阻止了进一步的共聚。稀土催化剂嵌段聚合乙烯和极性单体可以得到分子量很大,分子量分布很窄的共聚物。例如, $(C_5Me_5)_2Yb(C_2H_5)_3Al(THF)$ 引发聚甲基丙烯酸甲酯与乙烯嵌段共聚,得到的共聚物分子量为 122 万,分子量分布为 2.2。^[20]

参考文献:

- [1] Soga K. Proceedings of Worldwide Metallocene Conference- MetCon'93, Catalyst Consultant Inc. (Ed.), Spring House, TX, 1993, 112.
- [2] Chundury D, Mecoy R, Maclever B. Ibid. MetCon'94, 1994, 201.
- [3] Moore S. Mod Plast, 1993, 70(11):18.
- [4] Moore S. Mod Plast Int, 1993, 23(11):12.
- [5] Ballard D G H, Courtis A, Holton J, Mcmeeking J, et al. J Chem Soc Chem Commun, 1978, 994.
- [6] a) Watson P L. J Am Chem Soc, 1982, 104:337; b) Watson P L, Herkoritz T, Initiation of Polymerization, Ed Frederick E Bailey, New York: Plenum Press, 1983, 459.
- [7] Jeske G, Lauke H, Mauermann H, et al. J Am Chem Soc, 1985, 107:8091.
- [8] Marks T J. US. 4668773, 1987.
- [9] Jeske G, Schock L E, Swepston P N, et al. J Am Chem Soc, 1985, 107:8103.
- [10] Coughlin E B, Bercaw J. J Am Chem Soc, 1992, 114:7606.
- [11] Mitchell J P, Hajela S, Brookhart S K, et al. J Am Chem Soc, 1996, 118:1045.
- [12] Watson P L, Roe D C. J Am Chem Soc, 1982, 104:6471.
- [13] Fu P-F, Marks T J. J Am Chem Soc, 1985, 117:10747.
- [14] Tatsukami Y. Poly Bull, 1981, 3:1.
- [15] Logothetis A L, McKenna J M. J Polym Sci Polym Chem, 1977, Ed15:1431.
- [16] Ratzsch M, Schneider W, Musche D. J Polym Sci A1, 1971, 785; b) Wu T K. Macromolecules, 1969, 2:520.
- [17] Ambrose R J, Aggarwal S L. J Polym Sci Polym Symp, 1997, 60:1.
- [18] Yasuda H, Tamai H. Prog Polym Sci, 1993, 18:1097.
- [19] Yasuda H, Furo M, Kibino N, et al. Macromolecules, 1992, 25:5115.
- [20] 安田源, 山本仁, 横田清彦等. 高分子学会予稿集(日), 1989, 38(6):1736.
- [21] Evans W J, Keyer R A, Ziller J W. J Organomet Chem, 1990, 394:87.
- [22] Coughlin E B, Shapiro P J, Bercaw J E. Polym Preprints, 1992, 33:1226.

Single-Composition Rare Earth Catalysts for Olefin Polymerization

LIU Ti-qi¹, WANG Li-cheng², HU You-liang¹

(1. State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China; 2. Xiangyang Chemical Group, Yingkou City Liaoning Province, Yingko 115005, China)

Abstract: New development of single-composition rare earth catalysts for α -olefin polymerization, olefin/olefin copolymerization, olefin/styrene copolymerization, and block polymerization of α -olefin and polar monomers was reviewed.

Key words: Single-composition rare earth catalyst; Olefin polymerization; Copolymerization