

限定几何构型催化剂的研究进展

柳忠阳¹, 王 军¹, 王立成², 贺大为¹, 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: 简单介绍了限定几何构型催化剂的合成, 催化剂结构与催化烯烃聚合活性的关系, 该系列催化剂在聚合过程中的特征, 以及该催化剂在目前的几个典型的发展方向。

关键词: 限定几何构型催化剂; 聚烯烃

与传统的多相催化剂相比, 茂金属催化剂具有无可比拟的优点: (1) 单活性中心性 (SSC), 茂金属化合物在 MAO 活化作用下具有超高活性, 其活性可达 10^7 g PE/gZr·h, MWD 多在 2~5, 甚至 1.5 以下; (2) 广泛的单体使用范围, 均相茂金属催化剂可以催化聚合所有乙烯基单体, 目前的报道来看, 所涉及的单体已近 70 余种, 其中包括乙烯 13 至 18 个碳原子的 α 烯烃以及含有极性基团的单体; (3) 茂金属催化剂易于调控, 通过对金属中心原子、配体、桥联基团及其取代基团的改变可得到不同对称性及不同电子效应和空间位阻的催化剂, 不同结构催化剂以适应不同的聚合体系, 最终得到不同的材料; (4) 多种助催化剂的匹配, 除最常用的助催化剂 MAO 以外, 还可用其它更便于合成的 EAO, 甚至使用普通的烷基代替 MAO, 还可以使用非有机铝化合物的阳离子生成剂 (CFA) 作为助催化剂。

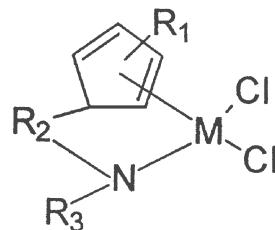
然而, 均相茂金属催化剂在应用于烯烃聚合过程中, 所得聚合物大多为相对分子质量较大、共聚单体分布较窄的均相无规共聚物。尽管这些材料的物理性能特别是机械性能得到提高, 成型加工却变得困难, 这个缺点一般通过树脂改性或添加高分子助剂来加以解决。

DOW 公司 89 年推出的“限定几何构型 (CGC) ”催化剂及相关 INSITE 技术。从聚合体系的角度出发, 得到了结构新颖兼具优良加工和物理机械性能的长链支化、分子量分布相对窄的聚乙烯、聚丙烯及与 α 烯烃的共聚物。

1 限定几何构型催化剂的合成

限定几何构型催化剂是 Bercaw 在 1989 年研究以钨为主体金属、单茂环戊二烯-胺结构为配体的催化剂的活性中心时提出来的^[1]。它具有合成简单、均聚和共聚性能优异等特点。该催化剂结构中金属配位的基团只有一个单茂环, 如四甲基环戊二烯, 另一端是由氮衍生物与金属配位。茂环与氮衍生物之间存在一个桥联基团, 因此, 由过渡金属与茂环、桥基和氮衍生物构成的四元环结构是该系列催化剂的特征, 结构如右:

合成这类催化多采用双质子法和胺(烷基)消除法两条路线。



基金项目: 国家自然科学基金和中石化集团公司联合资助项目 (No. 29 734 141);

* 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cn>

图 1 是利用双质子法合成茂金属,该路线是茂金属化合物合成中最常用的方法之一。其合成路线是首先对配体进行双质子化,配体与锂试剂或与其它格氏试剂反应形成双质子化的配体,而后与金属高价盐的反应,多采用下列两种方法:(1)用 $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ 与无干扰氧化剂如氧化银、氯化铅参与反应形成限定几何构型催化剂^[2,3];(2)直接用四价的金属卤化物与配体的双质子盐反应形成催化剂^[4,5]。采用不同的合成路线所得到的产率不相同,使用第一种方法较多,但这类方法其产率大多在 30% 左右,最高不超过 50%。

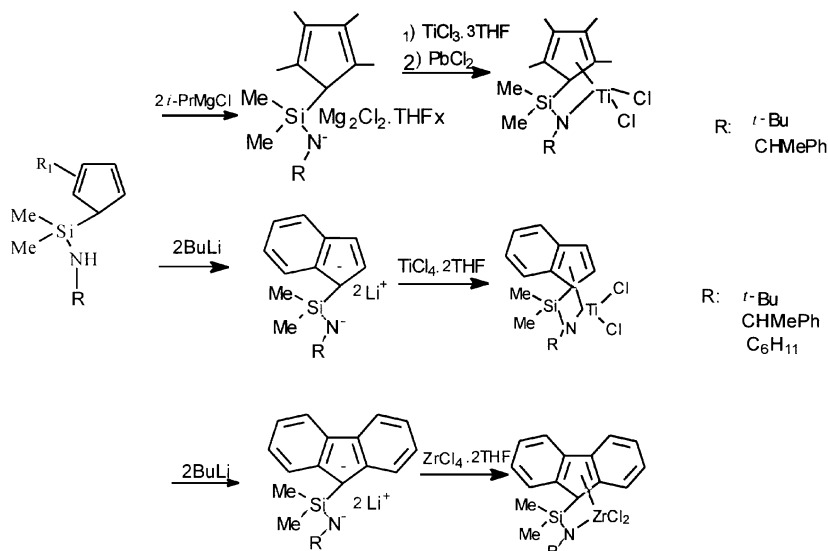


图 1 双质子法合成茂金属

在研究不同配体与金属形成配合物的过程中,茂环上的不同取代基直接影响其产率,其活性顺序为:苄基<茛基<环戊二烯基<甲基取代环戊二烯基;同样,氮的取代基也有很大影响,具有给电子效应的取代基可提高产率;对于配位金属而言,锆盐较钛盐的合成产率高。

为了进一步提高茂金属的产率,在配体和金属盐形成茂金属化合物时,可以不经配体的双质子化这一过程而采用胺消除反应^[6]或烷基消除反应的方法^[7],其反应如图 2、图 3 所示。

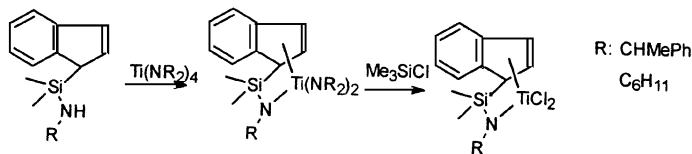


图 2 胺消除法反应生成茂金属

采用胺消除法反应合成茂金属的过程是首先将钛或锆的卤化物与二烷基胺锂进行反应生成 $\text{Ti}(\text{NR}_2)_4$, 作为反应的金属前体,避免了将配体进行双质子化反应,这样,既简化了合成步骤,又进一步提高了茂金属的产率。采用该方法可使在利用双质子化反应中产率很低的茛基茂金属的合成产率提高到 40%~50%。

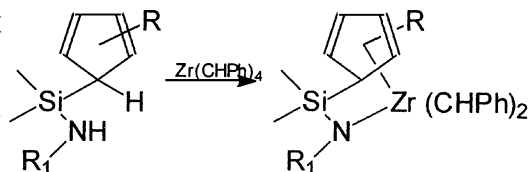


图 3 烷基消除法反应合成茂金属

图3是采用烷基消除法反应合成茂金属。由于茂金属中的两个卤基在催化烯烃聚合时首先被MAO烷基化,因此,采用这种方法可简化合成步骤,并提高合成产率,最高可达到90%左右。

2 限定几何构型催化剂的结构与其催化烯烃聚合性能的关系

在限定几何构型催化剂的结构中金属与非定域的茂基团形成 π 键合,并与相邻近的氮键合组成了假四元环结构。这种结构与其它茂金属化合物相一致,金属与茂环成键不具有对称性。由于配体中引进了具有共价性质的氮,通过桥连基团产生对茂环的作用,从而使桥连基团远离了茂环平面,组成了具有一定张力的假四元环结构。如 $C_p-M-N-Si$ 结构,其中描述该结构的常用的指标一般是以金属为中心的,茂环与胺的夹角,以夹角为 $100^\circ \sim 120^\circ$ 为佳。

改变催化剂结构中茂环的 R_1 、桥连基团 R_2 、氮上的取代基 R_3 以及配位金属的种类都能影响其催化聚合性能,其结果如表1所示。茂环的取代基的影响主要集中于取代基的给电子效应,其取代基分别为甲基、氢和苯基,由于取代基的给电子效应不同导致了金属周围的电子密度减弱,其催化活性降低。

表1 $C_p-Ti-N-Si$ 假四元环的取代基与催化乙烯聚合反应性能的关系^[8]

R_1	R_2	R_3	M	活性 gPE/gTi	密度 g/cm^3	Mlg/min
CH ₃	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Ti	150000	0.8850	10.13
CH ₃	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Zr	110000	0.9571	>250
H	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Ti	59000	0.9070	2.92
Ph	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Ti	31000	0.9170	0.92
Ph	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Zr	30500	0.9427	9.34
CH ₃	-(SiMe ₂)-	Ph	Ti	27000	0.9087	6.37
CH ₃	-(SiMe ₂) ₂ -	4-F-Ph	Ti	15000	0.9400	10.13
CH ₃	-(SiMe ₂)-	<i>t</i> -Bu	Ti	23000	0.9441	6.14
CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	<i>t</i> -Bu	Ti	560000	0.9190	0.21
CH ₃	-(CH ₂) ₂ -	<i>t</i> -Bu	Zr	33000	0.9610	>250

催化剂 10 μ mol, 甲苯 1000 ml, 1-辛烯 2.00 ml, 乙烯 3.2 MPa, 温度 130 $^\circ$ C, 时间 10 min。

同样,配位基团的氮上的取代基的变化也说明了这一点, R_3 由叔丁基分别变为苯基,4F-Ph时,活性为150000gPE/gTi,27000gPE/gTi,15000gPE/gTi,其聚合物密度及熔融指数也随之降低。

配位金属不同,其催化剂效率也不同,中心原子是Ti时聚合活性及分子量均高于Zr、Hf,在催化烯烃共聚的过程中,其共聚单体插入率也较Zr、Hf的高。

同其它柄型催化剂一样,限定几何构型催化剂中的桥连基团对催化效率有很大的影响,其桥的不同主要决定了催化剂中的假四元环中 C_p-Ti-N 的夹角大小从而直接影响了烯烃在聚合过程中的单体插入速度及插入方式。如表1所示当桥基团由单硅桥变为两硅桥时其活性降低85%,共聚插入率也明显降低,而将双硅桥变为乙基桥时,其活性较单硅桥提高了近3倍。显然,桥连基团的作用不仅改变了其结构中的假四元环的夹角,而且对电子效应与空间效应均有影响。桥联基团的存在限制了金属绕茂环-氮中心的旋转,从而使配位体的位置向远离金属的位置发生偏转,从空间构型上使催化剂的活性中心只能向一个方向打开,从而在聚合过程中控制着形成的长链共聚单体插入。

3 限定几何构型催化剂的共聚合特性

限定几何构型催化剂可供选择的共聚单体类型很多,它既适合于 $C_2 \sim C_{20}$ 的 α 烯烃均聚得到线形聚合物,也适合于乙烯与 $C_3 \sim C_{20}$ 的 α 烯烃共聚产生的支化长链 PE。聚合过程遵循由助催化剂与催化剂复合后产生高活性阳离子的阳离子聚合机理,其失活机理也传统的催化剂相同。

3.1 高温聚合特性^[8]:

限定几何构型催化剂的催化共聚合是一个高温低压的溶液聚合过程。而传统的均相茂金属催化剂如典型的“Kaminsky”催化剂 (Cp_2ZrCl_2), 在常温的条件下才有高活性,它不适合于高温下的溶液聚合工艺^[9,10]。传统的 Z-N 催化剂存在着一个最佳的聚合温度范围,高于或低于此温度范围催化活性都降低,同时聚合物的分子量随聚合温度的升高而单调下降。这是由于在最佳的反应温度区域中,链增长速率较高,失活速率较低而获得较高的净聚合速率。随着聚合温度升高,失活速率常数对温度的变化很敏感,导致了净速率降低。

限定几何构型催化剂改变了这一特性,如表 2 所示。使用四甲基环戊二烯基叔丁胺基二甲基硅二氯钛催化剂,聚合温度达到 $160^\circ C$ 时其活性仍然很高。氢对分子量调节很敏感,随着聚合温度的升高,聚合物的熔融指数随之升高。显然,限定几何构型催化剂具有一定的耐温稳定性。

表 2 $[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)TiCl_2$ 催化乙-辛共聚与反应温度的关系^[8]

温度, $^\circ C$	辛烯, ml	H_2 , KPa	Al/Ti	产量, g	M_w	密度, g/ml^3	MI
110	150	345	250	98	161000	0.9140	0.15
130	150	345	250	147	136000	0.9197	0.15
140	150	345	500	128	66500	0.9174	3.34
160	150	345	500	90	53000	0.9317	10.66
140	300	0	500	182	—	0.9063	1.72
140	300	690	500	157	57500	0.9075	7.91

反应条件: $[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)TiCl_2$, $20 \mu mol$; 乙烯 $4.0 MPa$; 时间: 10 min 。

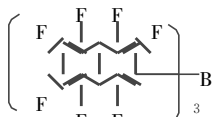
3.2 助催化剂体系

与其它柄型茂金属催化剂一样^[13~15], 限定几何构型催化剂除 MAO 外, 也可使用有机硼化合物作为助催化剂, Marks^[16] 等以 $B(C_6F_5)_3$ 和 PNB 作为助催化剂, 主催化剂为 $[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)MMe_2$ 对乙烯聚合进行了研究, 其结果如表 3 所示。

表 3 阳离子型限定几何构型催化剂催化乙烯聚合

催化剂体系	$A, 10^6 \text{ gPE/molM} \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$	$M_w \times 10^{-3}$	MWI
$[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)ZrMe^+B(C_6F_5)_3^-$	0	—	—
$[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)ZrMe^+MePNB^-$	0.037	1480	2.47
$[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)TiMe^+B(C_6F_5)_3^-$	0.84	1058	9.54
$[C_5M_{e4}]SiMe_2N(t-Bu)TiMe^+MePNB^-$	2.92	1330	3.20

PNB:



对于锆类茂金属,硼化合物的种类对催化剂活性影响很大, $[\text{C}_5\text{Me}_4]\text{SiMe}_2\text{N}(t\text{-Bu})\text{ZrMe}_2$ 以 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为助催化剂时,对乙烯聚合无活性,但 PNB 为助催化剂时则有活性;对于钛类茂金属而言用这两种有机硼均有很高活性。

$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作为助催化剂时活性比 PNB 低,但聚合物的分子量较高,对于采用茂钛金属催化剂催化乙烯聚合所得聚合物的分子量较锆类的高。

Shiomura^[17]等在研究限定几何构型催化剂(C_{13}H_6) $\text{SiMe}_2\text{N}(t\text{-Bu})\text{ZrCl}_2$ 催化丙烯聚合时发现,将助催化剂 MAO 变为 $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$,聚丙烯的规整性由高间规变为高等规。

4 限定几何构型催化剂在烯烃聚合中的应用

4.1 开发聚烯烃树脂新产品

由 DOW 公司开发的限定几何构型催化剂烯烃共聚物^[8,18]主要集中于两类产品,一类是乙-辛共聚物,另一类是乙-苯共聚物。DOW 公司推出 INSITE 技术近似于理想体系,人们对聚合物进行精确的设计、控制,使聚合物的加工性不再依赖于 MWD。目前该公司已经将这一成果推向工业化,生产从超低密度到高密度的聚乙烯,在医疗、包装、电线电缆及建筑结构材料方面具有很强竞争力。

Exxon 公司还开发了用于丙烯等规聚合^[19]的限定几何构型催化剂,聚合物的立体化学高度依赖茂金属的结构,特别是环戊二烯上和杂原子上的取代基。尽管这类催化剂含有几乎等量 *rac* 和 *meso* 异构体,但其催化丙烯聚合却可得到等规度为 23%~94% 的各种聚丙烯。特别值得一提的是芳基化合物,当杂原子的取代基为叔丁基时,得到高等规聚丙烯,而取代基变为环己基时得到是间规聚丙烯。这类体系的商业用途主要在于可控制均聚物的熔点和柔韧性,使之用于包装薄膜上。

限定几何构型催化剂由于其优越的共聚特性而被广泛关注,除了使用单一催化剂体系以外,作者在双功能化催化剂体系和聚烯烃树脂的功能化方面也展开了广泛的研究。

4.2 双功能催化体系

人们为了更简单的获得长链支化的聚烯烃,积极开发一种功能化催化体系,该体系中至少含有两种催化剂,在同一种助催化剂的作用下催化乙烯聚合,得到乙-辛烯共聚物。其中,限定几何构型催化剂是该系统的支柱,以充分利用该系列催化剂的优异的共聚性能。另一类催化剂则是二聚催化剂和齐聚催化剂,其作用是将乙烯二聚或齐聚为低碳 α -烯烃,然后利用共聚催化剂完成直接从乙烯合成长链支化的聚乙烯。

钛基催化剂是当今研究最多的二聚催化剂,该催化体系包括 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 、 TiCl_4 、 Cp_2TiCl_2 等。而钛基催化剂中研究最多的为 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlR}_3$ (R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基),随着钛原子周围烷基的不同,二聚催化活性依次为 $\text{Ti}(\text{OBu})_4 > \text{Ti}(\text{OEt})_4 > \text{Ti}(\text{OC}_5\text{H}_{11})_4 \approx \text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_5\text{H}_{11})_4 > \text{Ti}(\text{CO}_6\text{H}_5)_4$,其中 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{AlR}_3$ 体系随着 AlR_3 的不同,活性依次为 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3 > \text{Al}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 > \text{AlEt}_3 > \text{Al}(\text{Bu})_2\text{H}$ 。

镍基催化剂也是研究较多的二聚催化剂, Tomov^[20]研究的 Ni Ylide 复合物,它可作为一种高效的乙烯齐聚催化剂,所得的乙烯齐聚物为 $\text{C}_4\sim\text{C}_{20}$,分子量分布不符合 Schultz-Flory 分布,故有很高的选择性。Beach 和 Kissin^[21]提出了以碘化的 Ni Ylide 复合物与 AlEt_2Cl 作为乙烯二聚催化剂。

锆系化合物也可作为乙烯二聚反应催化剂。 $\text{ZrCl}_4-\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 用于乙烯二聚,适当增加 AlEt_2Cl 用量,减少反应时间和降低反应温度,有利于得到直链的低碳 α -烯烃^[22]。Bazan^[23]设计合成的

(C₆H₅B-OEt)₂ZrCl₂ 可在常压的条件下进行齐-共聚反应,其反应示意图如图 4。

4.3 聚烯烃树脂的功能化

以聚烯烃为基体材料进行功能化研究是聚烯烃化学的一个重要研究方向,然而多年来一直进展不大,这主要是由于在聚烯烃链上接枝或嵌段很困难,即在聚烯烃上引入活性点非常困难,限定几何构型催化剂的出现为解决这一难题提供了可行性。限定几何构型催化剂具有很好的共聚特性,可以在聚合链上引入一定量所需的“活性”基团^[24,25],来设计所需性能的聚烯烃基质的材料。Chung^[26]开发的乙烯与甲基苯乙烯共聚物是功能化聚乙烯的典型,其反应示意图如图 5

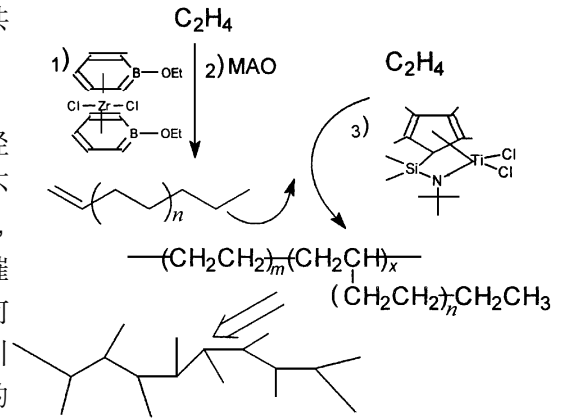


图 4 双功能催化体系(齐聚共聚催化体系)

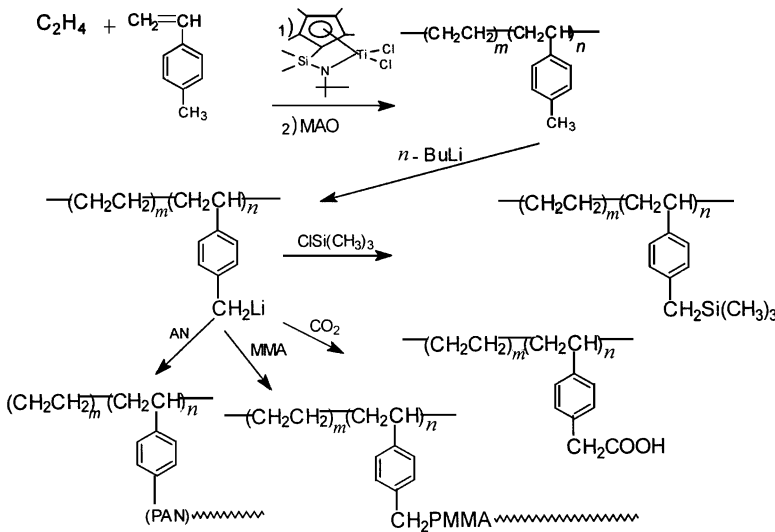


图 5 聚烯烃的功能化反应示意图

所示。首先利用限定几何构型催化剂将对甲基苯乙烯与乙烯或丙烯共聚,形成具有一定含量和结构组成的含有对甲基苯结构的聚烯烃,然后,通过丁基锂将苯甲基中的甲基质子化,以此为阴离子引发剂引发具有极性基团的单体聚合,在 PE 的支链上引入活性基团。

5 小结

限定几何构型催化剂的出现,为茂金属化合物的合成提供了一种简单易行的方法。由于它具有优异的共聚性能和高温聚合特性,可开发性能优异的聚烯烃新品种。另外,限定几何构型催化剂还为建立双功能催化体系和促使聚烯烃树脂的功能化提供了必要条件。

参考文献:

[1] Shapiro P J, et al. Organometallics, 1990, 9, 867.

- [2] Francisco A, et al. *J Organomet Chem*, 1996, 520:245.
- [3] Luinstra G A, et al. *J Chem Soc. Chem Commun*, 1990, 1470.
- [4] Mcknight A L, et al. *Organomet*, 1997, 16:28079.
- [5] DOW Chemical Company. WO, 97/15602. 1997.
- [6] Herrmann W A. *J Organomet Chem*, 1994, 482:169.
- [7] Chen Y X, et al. *Organomet Chem*, 1997, 16:3649.
- [8] Soga K. *Stud Surf Sci Cata*, 1989, 277.
- [9] Chien J C W, et al. *J Poly Sci Part A. Poly Chem*, 1988, 26:3089.
- [10] Kaminsky. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1987, 4:103.
- [11] Bizzarri P C, et al. *J Poly Sci Part A. Poly Sci*, 1988, 26:255.
- [12] Tosniaki Kitano, et al. *J Poly Sci Part A. Poly Sci*, 1987, 34:977.
- [13] Jordan R F. *Adv Organomet Chem*, 1991, 32:325.
- [14] Chien J C W. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1996, 14:109.
- [15] Bochmann M. *Organometallics*, 1994, 13:2235.
- [16] Marks T J. *J Am Soc Chem*, 1998, 120:3996.
- [17] Shiomura T. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1996, 9:17.
- [18] DOW Chemical. EP, 416815. 1991.
- [19] Exxon Chemical. EP, 420436. 1991.
- [20] Tomov A, et al. *J Mol Catal*, 1995, 103:95.
- [21] a) Beach D L, et al. *J Polym Chem Ed*, 1984, 22:3027.
b) Kissin D L, et al. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 1986, 24:1069.
- [22] 何仁, 等. *分子催化*, 1993, 4:75.
- [23] Richard W B. *J Am Chem Soc*, 1998, 120:1082.
- [24] Encycl V S. *Polym Sci Eng*, 1986, 6:522.
- [25] Canich J M. UPS, 5026798.
- [26] Lu H L. *Macromol*, 1998, 31:2028.

The Research Achievement and Development of Constrained Geometry Catalyst Technology (CGCT) on Polyolefins

LIU Zhong-yang¹, WANG Jun¹, WANG Li-cheng², HE Da-wei¹, HU You-liang¹

(¹. State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

². Xiangyang Chemical Group, Yingkou City Liaoning Province, Yingko 115005, China)

Abstract: In this paper, the research achievement and development of Constrained Geometry Catalyst Technology (CGCT) on polyolefins were reviewed. Several methods of synthesis on CGCT catalysts were introduced. The relationships between structures and activities of the family of CGCT catalysts which gives rise to long-chain branch polymers were discussed. Dual-functional catalysts for ethylene polymerization and functional polymers were made by CGCT.

Key words: Constrained Geometry Catalysis Technology (CGCT); Functional polymers.