

负载型配位催化剂在烯烃双烯烃聚合中的应用

褚凤民, 宗成中^{*}, 王淑兰, 王春芙
(青岛科技大学高分子科学与工程学院, 青岛 266042)

摘要:综述了近年来负载型配位催化剂在烯烃、双烯烃聚合中的应用研究进展, 包括无机载体、有机载体、复合载体负载催化剂以及复合型主催化剂用于烯烃、双烯烃的聚合。

关键词:载体, 负载型催化剂, 配位催化剂, 烯烃聚合

20 世纪 50 年代 Ziegler-Natta(Z-N) 催化剂的发现, 开拓了高分子合成的新领域, 促进了乙烯低压聚合和丙烯定向聚合工业的建立和发展。70 年代聚烯烃工业中出现的高效催化剂更是给整个高分子材料的合成行业带来了巨大的变革。高效催化剂(即第二代 Z-N 催化剂)的特点之一是使用载体^[1], 载体的使用可以大大提高催化剂的催化活性。载体能将活性中心隔离, 阻止由于键合在相邻的金属中心上生长的高分子链的相互作用所引起的失活, 同时将金属中心在载体表面分散, 使其能很均匀地与反应物接近, 从而能得到分子量分布窄的高聚物。活性中心还可以与载体相互作用, 降低链增长的活化能, 提高催化剂的链增长反应活性。近年来, 在烯烃、双烯烃配位聚合催化剂负载化研究方面获得了一些新的成果。本文对近年来负载型配位催化剂在烯烃、双烯烃聚合中的应用研究进展进行综述。

1 无机物载体

传统乙烯、丙烯聚合的高效 Ti 催化剂一般以无机物作载体, 如 Mg、Al、Si 的化合物等, 特别是 $MgCl_2$, 对钛系催化剂有明显促活作用。近年来负载型催化剂用于双烯烃聚合以及茂金属催化剂的负载化方面的研究也取得了一些新的进展, 出现了许多专利报道, 说明在这方面的研究已经进入了实用阶段。

1.1 二烯烃聚合反应

Chaplin 等^[2]用 SiO_2 负载钴催化剂用于催化丁二烯聚合反应, 动力学数据显示聚合速度与催化剂及单体的浓度均呈一阶关系, 他们认为非均相体系的聚合机理与均相体系相同。负载钴催化剂的活性远高于均相体系 $[CoCl_2 \cdot 2Py-SiO_2]$ 的催化活性为 $22 Kg \text{ polymer} (gCo)^{-1} h^{-1}$, $Co(octate)_2-SiO_2$ 为 $34 Kg \text{ polymer} (gCo)^{-1} h^{-1}$, 而相应的均相体系只有 $2.5 Kg \text{ polymer} (gCo)^{-1} h^{-1}$ 及 $4 Kg \text{ polymer} (gCo)^{-1} h^{-1}$, 聚合活性的提高主要是由于活性中心浓度的提高。

Masaki Takeuchi 等^[3]用 $MgCl_2$, 负载 Co 系催化剂用于丁二烯的聚合, 发现以 $CoBr_2(PPh_3)_2/MgCl_2$ 体系为主催化剂, 烷基铝作助催化剂, 可生成 1,2-结构约为 80% 的聚丁二烯, 而以 $CoBr_2(C_5H_5N)_2$

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)(2001AA334040), 国家自然科学基金资助项目(20174020);

作者简介:褚凤民(1978—), 男, 山东邹平人, 2000 年进入青岛化工学院高分子科学与工程学院攻读硕士学位, 研究方向: 共轭二烯烃的配位聚合;

*** 通讯联系人**

为催化剂则生成顺式 1,4-聚丁二烯。向后一催化体系中添加三苯膦可使聚合物 1,2-结构的含量在 0%~80% 范围内调节。前一催化体系在加入 $\text{SiPh}_2(\text{OCH}_3)_2$ 时,可显示出非常高的催化活性而且可得到 1,2-结构在 90% 以上的聚丁二烯,1,2-结构和 1,4-结构的无规度比由均相 $\text{CoBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 制备的聚合物的无规度高。

Kaminsky 等^[4]用经 MAO(甲基铝氧烷)处理的硅胶负载 TiCl_4 形成三夹层型的催化体系,用气相聚合法生成了微观结构为反式 1,4-结构 81%,顺式 1,4-结构 1%,1,2-结构 18% 的聚丁二烯,非均相催化剂的活性要高于均相催化体系。

Gerd 等^[5]将钨系催化剂负载到无机惰性粉末上,得到适合用于共轭二烯烃,特别是丁二烯气相聚合的催化剂,得到颗粒状的聚丁二烯,其顺式 1,4-结构的含量大于 95%。

黄宝琛等^[6,7]用 MgCl_2 负载 TiCl_4 ,以烷基铝为催化剂,催化异戊二烯、丁二烯均聚及共聚,通过控制聚合条件如催化剂组成、聚合温度、时间、Al/Ti 摩尔比等可实现溶液淤浆聚合。在适宜的聚合条件下,催化效率可达 66 kg 聚合物/gTi,聚合物反式 1,4-结构的含量可高达 99%。

1.2 烯烃及 α -烯烃的聚合

烯烃、 α -烯烃聚合方面近年来的研究主要集中在茂金属催化剂的负载化方面,茂金属催化剂经负载后可以降低达到高活性所需的 Al/Mt 摩尔比(从均相的 $10^3 \sim 10^4$ 降低到 $50 \sim 400$ 之间);载体催化剂的活性通常要低于均相催化剂,但基本上是在同一个数量级上^[8]。

Kazuo Soga 等^[9]用 SiO_2 负载茂金属催化剂,合成了 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ 催化体系,催化苯乙烯聚合生成高间同聚苯乙烯,产物分子量分布很窄,与此相对应的均相催化体系 $\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{MAO}$ 所生成的聚合物存在间同和无规两种微观结构,可以看出负载于 SiO_2 上的催化体系要比均相体系更稳定。他们还用 Al_2O_3 或 MgCl_2 负载茂金属催化剂^[10],由烷基铝活化后催化丙烯具有较高的活性,而负载于 SiO_2 的茂金属用烷基铝活化却几乎没有活性,只有使用 MAO 作助催化剂时才能显示出较高的催化活性。Kaminsky^[11]、Chien^[12]等认为是载体的路易斯酸性强弱不同导致活性组分的生成难易程度和稳定性不同,具有强路易斯酸性的载体有助于得到高活性的催化剂,而路易斯酸性弱的载体(SiO_2)上 Zr^+ 离子的生成和稳定非常困难,只有当助催化剂的酸性强到能够脱出茂金属的烷基配体时才能形成阳离子活性组分。

Janiak 等^[13]用硅胶负载 $\text{Zr}/\text{AlCl}_2\text{OCH}_3$,可以进行乙烯悬浮、气相聚合,当催化体系为三夹层结构时活性最高,但要低于均相体系,而所得聚合物的分子量相对增加,且分子量分布同样很窄。这种负载茂金属催化体可以控制所形成聚合物的形态。Lukasz Korach 等^[14]认为硅胶的预处理温度和修饰对催化剂的活性有较大的影响,当预处理温度在 200°C ,硅胶用 AlEt_2Cl 修饰后,催化体系的活性最高。

Tae Oan Ahn 等^[15]用茂金属催化体系修饰负载于 MgCl_2 的 TiCl_4 得到复合型催化剂,用于丙烯的聚合,可得到高全同聚丙烯,他们认为 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 会阻碍非全同位,并修饰钛活性中心生成高全同位。在烯烃聚合中联合两种催化剂时,烷基铝对茂金属起钝化作用。通过按顺序加入茂金属/MAO、三乙基铝和 Ti-V,可以钝化茂金属,从而可以用 Ziegler-Natta 型催化剂继续引发烯烃聚合,使聚合反应不但可以通过每种催化体系的用量来控制,而且可以通过每种催化剂的聚合时间来控制。

关晓等^[16,17]用球形 MgCl_2 为载体,先用 MAO 处理,制得 MgCl_2/MAO ,在聚合前将其与 $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ 混合陈化,在少量烷基铝的活化下引发乙烯聚合,催化体系的聚合活性很高,载体的预处理条件会影响聚合物的颗粒形态。

2 高聚物载体

键合于高分子配体上的过渡金属络合物,作为多相催化剂的应用是高分子金属络合物最具吸引力的应用之一。聚合物负载的催化剂与相应的低分子均相催化剂相比具有以下特点^[18]:(1)降低了催化剂的使用成本,由于高聚物的引入使得反应中催化剂的损失率降低;(2)选择性增强,高分子骨架改变反应点的立体环境,使高分子催化剂的立体选择性发生变化;(3)增加催化性能,在同一种聚合物骨架上有可能连接两种不同功能的催化剂,使得多步催化反应有可能在同一催化体系内完成。近年来高分子金属络合物在烯烃、双烯烃聚合方面的研究有了很大的进展。

2.1 聚合物负载稀土催化剂

李玉良、于光谦等人用苯乙烯-丙烯酸(PSAA)^[19]、乙烯-丙烯酸(PEAA)^[20]、苯乙烯-甲基丙烯酸(甲基亚硫酸基)(PSM)^[21]等共聚物为载体负载钕、镧等催化体系并用于丁二烯、异戊二烯等二烯烃的聚合。钕分布于聚合物长链上,与聚合物中的功能团,如 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COONH}_2$ 、 $>\text{S}=\text{O}$ 等以共价键或配位键的形式形成类似于均相体系的络合物,聚合物中官能团含量、钕在聚合物中分散的密度、钕/功能团的比例、助催化剂的类型以及载体微观结构对体系的催化活性都有着重要的影响。产物聚丁二烯的微观结构,只与过渡金属的性质有关,与载体的结构无关。对聚合物金属钕络合物催化丁二烯聚合动力学的研究表明,负载后体系的表观活化能(18.7 kJ/mol)要低于未负载的(46.9 kJ/mol),钕的利用率大约是未负载时的5倍^[19],络合物中Nd的含量为 $4.5\times 10^{-4}\text{ mol/g}$ 时体系的催化活性最佳。

陈滇宝等^[22,23]用碳笼烯($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 及其衍生物)作载体和配体,在 C_{60} 分子上连接Nd、Al和Cl等组分,可以写成 $\text{Nd}_n\text{C}_{60}\text{Al}_m\text{Cl}_k$ (系数 n 、 m 、 k 待定),构成一个“微观分子反应器”,并用于催化丁二烯、异戊二烯的聚合反应。研究发现 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ 有提高聚合活性的作用,且合成的聚合物中包含了 $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$,使聚合物呈现与其相关的各种性能。

2.2 聚合物负载传统催化剂

李玉良等^[24]用苯乙烯-丙烯酸共聚物负载铁系催化剂用于丁二烯的聚合,发现其催化活性远高于铁的羧酸盐体系,催化效率可达 $9.9\times 10^4\text{ g}$ 聚丁二烯/ g 铁 $\cdot\text{h}$,所得产物分子量极大,顺式-1,4和1,2-结构分别为42%~44%和55%~57%,为等二元结构的聚丁二烯。曲雅焕等^[25]进一步改进此体系,合成苯乙烯丙烯酸共聚物负载的铁邻菲咯啉配合物($\text{SAAC}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Phen}$), $\text{SAAC}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Phen}-(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 二元体系的催化效率是 $\text{SAAC}\cdot\text{Fe}\cdot\text{Phen}-(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 三元体系的2倍,是小分子铁催化剂的400倍。

2.3 聚合物负载茂金属催化剂

Kitagawa等^[26]合成了苯乙烯-1-乙基基-4(亚环二戊烯基-1-苄基)乙苯共聚物,用来负载茂金属催化剂,MAO作助催化剂,合成了间同聚丙烯,催化效率(4010 kg PP/molZr)要小于均相催化体系(9130 kgpp/molZr),Matthias Koch报道^[27]将茂金属催化剂用醚桥键连在聚苯乙烯上,可以得到高分子量,窄分子量分布的聚内烯,催化效率可达 $8000\text{ kgPP}/(\text{molZr}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})$ 。

于光谦等^[28]用苯乙烯-丙烯酸共聚物负载茂钛催化剂用于合成高间同聚苯乙烯,催化活性受 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ 比影响很大,助催化剂的种类对催化活性的影响也很大; $\text{MAO}>\text{Et}_3\text{Al}>(i\text{-Bu})_3\text{Al}$ 。催化剂暴露在空气中19h后或在更高的聚合温度下也会表现很高的活性。他们研究了苯乙烯-4-乙基基吡啶共聚物负载的茂钛催化剂并用于乙烯的聚合^[29]。聚合条件如温度、时间、 Al/N 、 Al/Zr 等对催

化剂的活性影响不大,而载体的自身的状态,如聚合物的交联度、4-乙烯基吡啶的含量对催化活性的影响却很大。

此外,金属粒子的粒径可以在聚合物的保护下达到纳米级,其催化性能要远好于普通均相催化剂,在不对称合成中已经得到应用^[30],但未见有用于聚合反应的报道,非均相催化剂粒子的纳米化可以大大改善其催化活性,是 Z-N 催化剂研究的方向之一。

3 复合载体及复合催化剂

几种不同物质的复合物作载体,既可以克服各种单一载体的缺点,又可以综合各种单一载体的优点。复合载体可以是无机物与无机物的复合,也可以是无机物与有机物的复合,这方面的研究近几年也取得了很大的进展。

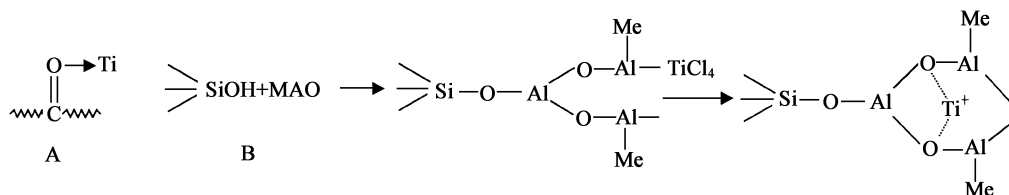
3.1 无机物与无机物的复合

Wang 报道^[31]用 $\text{NdCl}_2/\text{MgCl}_2$ 双载体负载 TiCl_4 ,并用于烯烃的聚合。结果表明,双载体的结构与氯化钕或氯化镁单一的载体不同,聚合反应的动力学曲线也不同于这两者单独使用时的动力学曲线。

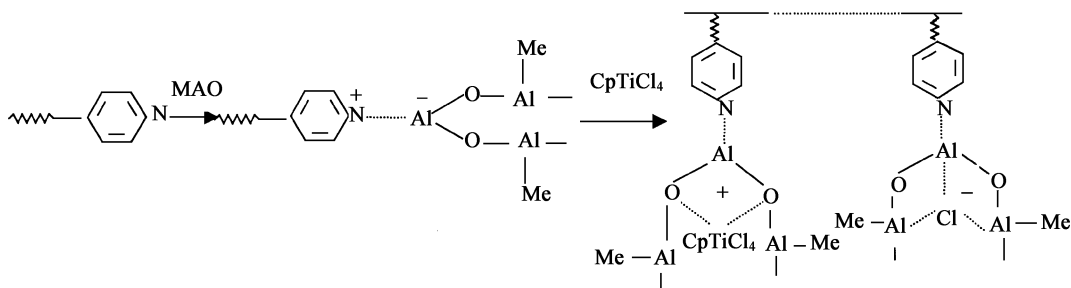
3.2 有机物与无机物的复合

无机和有机载体各自具有特殊的优点,但同时也都存在一些不利的因素,将有机与无机载体复配以得到性能更优良的复合载体,是烯烃聚合催化剂研究的一个重要方面。复合载体既可以避免无机物为载体而引入过多的灰分,又能克服仅用聚合物为载体而造成的负载率不高的缺点,同时保留了无机载体固有的刚性和有机载体官能团多分布性的特点。

近年来朱宁等^[32~34]合成多种无机有机复合载体催化剂用于烯烃的聚合,例如聚丙烯接枝马来酸酐(PMA)/ SiO_2 ^[32]、苯乙烯-4-乙烯基吡啶无规共聚物(PSt-*s*-VP)/ SiO_2 ^[33]、聚 4-乙烯基吡啶(PVP)/ SiO_2 等^[34],用于负载茂钛催化剂,用 XPS、FTIR 等来表征催化剂,并结合其它文献,认为载体的有机相和无机相可以通过偶联剂氨丙基三乙氧基硅烷的作用关联在一起。催化体系中存在两个活性中心,对聚丙烯接枝马来酸酐/ SiO_2 结构如下:



对苯乙烯-4-乙烯基吡啶无规共聚物/ SiO_2 催化体系 A 为:



催化剂杂化材料是透明的,说明其中的无机相和有机相是以亚微米尺寸分散的,而且随着无机

物组分的增加,两组分颗粒趋于变小,当 SiO_2 质量分数为 30% 时,两相颗粒大小十分接近粒相间的距离为 8nm 左右。聚合物的引入使 SiO_2 的团聚现象得到减弱,聚合物起分散作用,使催化剂更好地与 SiO_2 作用;另一方面吡啶基团经 MAO 处理后与催化剂相互作用,使负载率增加。

3.3 复合催化剂研究进展

单一功能的催化体系催化所得的聚物品种比较单一,而使用复合多功能催化剂可以得到综合性能优良的产物。一种方法是利用复合催化剂实现化学共混,生成嵌段或无规共聚物;另一种方法是复合催化剂中的一种组分先催化烯烃齐聚,然后再原位实现烯烃的共聚,生成支链低密度共聚物。

嵇忠忠等^[35]用共沉法制备了不同钕、铁含量的 NdCl_3 和 FeCl_3 邻菲咯啉(phen)络合物,与 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 组成 Z-N 型催化剂,在合适的 Fe/Nd 比范围内,对丁二烯的聚合活性高于单一稀土或铁催化体系,而且产物的微观结构可随铁、钕含量的不同而有较大幅度的变化(顺式-1,4 含量 40%~98%,1,2 含量 1%~49%左右)。李玉良^[36]在研究聚合物负载稀土体系催化丁二烯聚合时^[30],用聚合物同时负载 Fe 和 Nd,分析指出可以使 Fe、Nd 均形成活性中心,从而可以通过调整铁、钕含量来实现对聚丁二烯微观结构的控制。

柳忠阳等^[37,38]用 SiO_2 为载体,负载 MAO 和茂金属 $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 、 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ 作为共聚催化剂,以 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为乙烯二聚催化剂,使用同一种助催化剂,齐聚催化体系先将乙烯聚合为乙烯齐聚物,共聚催化剂再将乙烯的齐聚物就地与乙烯共聚生成支化聚乙烯,达到用乙烯一种单体制备一系列乙烯共聚物的目的。调节反应条件,如齐聚/共聚催化剂的比例就能得到不同性能的聚合物。在催化剂的制备过程中将 MAO 与茂金属催化剂负载于无机载体上,使二聚的助催化剂烷基铝与 MAO 形成物理方式的分隔,可以减少聚合体系中两种催化剂的相互干扰。

胡锦涛^[39]用新型后过渡金属催化剂钴、铁的二亚胺配位物与高效的 Z-N 催化剂结合,用 $\text{MgCl}_2-\text{SiO}_2$ 为复合载体,制备负载型后过渡金属配位物/ TiCl_4 复合体系,以烷基铝为助催化剂用于乙烯/1-丁烯共聚合制备高支化聚乙烯,产物的物理性能和加工性能均十分优良。

4 小结

负载化是对配位催化剂进行修饰的重要手段之一,可以改善均相催化剂某些缺陷,尤其对容易团聚的催化剂,载体可以帮助改善其分散性,使活性中心分布于载体表面,增加活性中心的数目。催化剂与载体配合适当可降低聚合反应的活化能,从而使催化活性得到提高。催化剂的复合化是催化剂发展的一个重要方向,是制备新一代高性能催化剂的重要途径。催化体系中各种组分的存在可以改善单一组分的某些不足,以利于制备差别化、精细化的产品。载体的使用可分隔各催化体系,使它们不相互影响,因而负载化是实现催化剂复合的重要途径之一。

参考文献:

[1] 林尚安,于同隐,杨士林,等.配位聚合.上海:上海科学技术出版社,1988;28~32.

[2] Chaplin R P, Burford R R, Tory C J. Polymer, 1987, 28(6): 1418~1422.

[3] Takeuchi Masaki, Shiono Takeshi, Soga Kazuo. Polym Inter, 1995, 36: 42~45.

[4] Kaminsky W, Struebel C. Macromolecules, 2000, 201(17): 2519~2531.

[5] Gerd S, Hugo V. Katalysator. Euro Pat. App. Eu064657A1.

- [6] 贺继东, 黄宝琛, 许玲, 等. 高分子学报, 1992, (1): 116.
- [7] 冯玉红, 宋景社, 黄宝琛. 合成橡胶工业, 1999, 22(4): 243.
- [8] 张雷, 胡友良. 高分子通报, 1999, (4): 77~82.
- [9] Soga Kazuo, Nakatani Hisayuki. Macromolecules. 1990, 23: 957~959.
- [10] Soga K, Kaminaka M. Chem Rapid Commun, 1992, 13: 221.
- [11] Kaminsky M, Renner F. Macromol Chem Rapid Commun, 1993, 14: 239.
- [12] Chien J C, He D. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1991, 29: 1603.
- [13] Janiak C, Rieger B. Angew Makromol Chem, 1994, 215: 47~57.
- [14] Lukasz Korach, Krystyna Czaja. Polym Bull, 2001, 46: 67~74.
- [15] Tae Oan Ahn, Sung Chul Hong, Wan Soo Hui, et al. Polym Eng and Sci, 1999, 39(7): 1257~1264.
- [16] 关晓, 郑莹, 焦书科. 高分子学报, 2001, 6: 779~782.
- [17] 关晓, 郑莹, 焦书科. 高分子学报, 2001, 6: 799~802.
- [18] 赵文元, 王亦军. 功能高分子材料化学. 北京: 化学工业出版社, 61~63.
- [19] 李玉民, 逢东芬, 薛大为, 等. 高分子通讯, 1985, 11~16.
- [20] 于光谦, 李玉良. 催化学报, 1988, 9(2): 190~196.
- [21] 朱永楷, 李玉良, 于光谦. 合成橡胶工业, 1993, 16(6): 340~343.
- [22] 赵春英, 陈滇宝, 仲崇祺, 等. 高分子学报, 1996, 1: 102~105.
- [23] 赵春英, 陈滇宝, 仲崇祺等. 高分子学报, 1996, 3: 361~364.
- [24] Yu Guangqian, Li Yuliang. Polym Mater Sci & Eng, 1989, 61: 447~480.
- [25] 曲雅焕, 王晓菊, 陈瑞战. 合成橡胶工业, 2000, 23(2): 117.
- [26] Kitagawa T, Uozumi T, Takara T. Polymer, 1997, 38(3): 615~620.
- [27] Matthias Koch, Martin Stork, Markus Klapper, et al. Macromolecules, 2000, 33: 7713~7717.
- [28] Yu Guangqian, Chen Hui, Zhang Xuequan, et al. J Polym Sci: Polym Chem, 1996, 34: 2237~2241.
- [29] Meng Fenghua, Yu Guangqian, Huan Baotong. J Polym Sci: Polym Chem, 1999, 37: 37~46.
- [30] Mayer A B R, Mark J E. J Polym Sci Polym Chem, 1997, 35(15): 3151~3160.
- [31] Wang H, Xiao S. Chin J Polym Sci, 1993, 11(4): 354~357.
- [32] 朱宁, 孙文华, 胡友良, 等. 高分子学报, 2001, 6: 814~817.
- [33] 朱宁, 唐涛, 崔冬梅, 等. 高等学校化学学报, 2001, 22(12): 2117~2119.
- [34] 朱宁, 唐涛, 黄葆同, 等. 化学学报, 2001, 59(3): 426~432.
- [35] 嵇显忠, 孙涛, 单成基, 等. 催化学报, 1988, 9(6): 197~201.
- [36] 李玉良, 于光谦, 姚健. 高分子学报, 1992, 5: 572~575.
- [37] 柳忠阳, 贾明, 胡友良, 等. 高分子学报, 2001, 6: 751~754.
- [38] 柳忠阳, 王军, 胡友良, 等. 高分子学报, 2001, 4: 509~510.
- [39] 胡锦民, 林少全, 王海华. 高分子学报, 2001, (4): 437~440.

Supported Coordinate Catalysts Used in the Polymerization of Olefins and Diolefins

CHU Feng-min, ZONG Cheng-zhong, WANG Shu-lan, WANG Chun-fu

(College of Polymer Science and Engineering, Qingdao Institute of Chemical Technology,
Qingdao 266042, China)

Abstract: Recent progress of Supported catalysts used in polymerization of olefins and diolefins were reviewed. The supports include inorganic material, organic material and their composite.

Key words: Supports, Supported catalysts, Coordinate catalysts, Olefin polymerization