

研究生规划教材

烯烃配位聚合 理论与实践

焦书科 编著



化学工业出版社
教材出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

烯烃配位聚合理论与实践/焦书科编著. —北京:化学工业出版社, 2004. 6

(研究生规划教材)

ISBN 7-5025-5757-1

I. 烯… II. 焦… III. 烯烃-配位聚合-研究生-教材 IV. O632.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2004) 第 059537 号

**研究生规划教材
烯烃配位聚合理论与实践**

焦书科 编著

责任编辑: 杨 菁

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 李 林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京红光印刷厂印刷

北京红光印刷厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 21¼ 字数 513 千字

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-5757-1/G · 1527

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前言

本书的前身是著者从1980~1998年积累的研究生课程教学资料。主要内容曾作为北京化工大学和青岛化工学院（现为青岛科技大学）高分子材料学科研究生课程的教材，进行过十多轮次的教学实践。部分内容于1986年编入潘祖仁主编的“高分子化学”一书的配位聚合一章（该书为高等学校教材，1986~2003年已出至第三版）。同年，青岛化工学院将著者多次讲学的录音、笔记整理汇集成“定向聚合原理及其进展”讲义；该讲义的主要内容曾在齐鲁石化公司、北京化工研究院和沧州石油化工总厂等举办的“烯烃聚合催化剂及其聚合物”培训班中进行过多次巡回讲演。2000年以来，著者又多方收集了近年来发现的茂金属催化剂和后过渡金属催化剂等的理论技术新成就，并结合本人的研究体验，编撰成“烯烃配位聚合理论与实践”一书，应多方需求由化学工业出版社出版。

目前聚烯烃塑料已成为塑料工业的第一大品种，全球产耗量达6500万吨/年左右，品种牌号多达上百种，这些聚烯烃除少量高压（低密度）聚乙烯外几乎都是用Ziegler-Natta型催化剂生产的。茂金属催化剂的发现和发展不仅为聚烯烃工业提供了超高活性催化剂（1g茂锆催化剂可催化100t乙烯聚合），而且也采用先进的气相聚合方法奠定了物质基础。后过渡金属催化剂的发现则为用一种乙烯单体制取多种结构和性能的聚烯烃开创出新的反应途径和方法。Ziegler-Natta催化剂和锂系（烷基锂）引发剂的发现和应用，不仅开创了二烯烃立构规整聚合的新纪元，而且也引发了橡胶结构和物性的大变革，如今立构规整聚二烯烃橡胶和饱和橡胶的产耗量已占据了合成橡胶生产总量的半壁江山（全球合成橡胶总产量约为1000万吨/年）。环烯烃的开环易位聚合是一类新的配位聚合反应，在这一领域有两个重要进展特别引人注目：一是开环聚合催化剂正在由低活性Ziegler-Natta催化剂演变出高活性碳-金属卡宾类催化剂；二是采用Ⅷ族后过渡金属卤化物（如 RuCl_3 ）或Ⅵ-Ⅷ族金属的卡宾配合物可在水相或水乳液中以高活性引发环烯烃的开环易位聚合，且有些聚合物已实现了批量化工业生产。

基于上述发展概况，本书是以各类催化剂的发现、发展和演进为主线，按照 α -烯烃配位均聚与共聚、二烯烃和环烯烃配位聚合的顺序，依次详细地论述由催化剂发现和发展所引起的配位聚合理论、聚合方法和聚合物结构、性能等的发展、演进和现状。以期使读者系统地了解烯烃配位聚合学科和产业的全貌及其演进发展过程。从而对读者的学习和工作有所裨益。为了便于有兴趣的读者进一步查证和深究，在各章节的相关部位还引用了较多的参考文献供读者参考和借鉴。

本书的第1章是在扼要介绍烯烃配位聚合性质与特点的基础上，较全面地介绍了该领域中常用的一些术语的含义及其与配位聚合概念的相关性。还从物理化学的角度详细讨论了研究和生产中常遇到的催化剂活性、催化效率、萃取分离、结晶与立构规整度等

概念的物理含义和表征方法,以期为读者深入理解配合聚合本质和正确使用表征方法奠定科学基础。第2章是从Ziegler、Natta的重大发现开始,沿着Ziegler、Natta催化剂发展为Ziegler-Natta催化剂、再演进出茂金属催化剂直到后过渡金属催化剂的发展轨迹,详细地介绍了它们的发展过程和进步标志,并对由于催化剂进步所引起的聚合理论、聚合方法和聚合物结构性能的变化做出对比分析和评价。第3章是 α -烯烃的配位聚合,这一章是以乙烯和丙烯作 α -烯烃的代表,详细讨论了各类催化剂催化 α -烯烃配位聚合的机理、演进过程、实验证据、合理性和预见性以及尚待研究发展的问題。由于 α -烯烃与烯烃(包括 α -烯烃、二烯烃和环烯烃)的共聚和共聚物结构对催化剂组成和类型很敏感,且烯烃共聚物的生产在聚烯烃工业中已占重要地位,所以在第4章中分别论述了乙烯与丙烯及乙烯、丙烯与二烯烃、环烯烃共聚的催化剂、共聚反应的性质以及制取各类共聚物的聚合方法;最后还简要介绍了各类催化剂引发的烯烃活性配位聚合。

第5章和第6章分别是二烯烃和环烯烃的配位聚合,由于这两类烯烃经配位聚合后主要用以生产立构规整橡胶,因此在讨论各类催化剂催化聚合反应性质和立构规化成因的同时,还介绍了各种立构规整聚合物的生产和控制方法。第6章重点是介绍环烯烃开环易位聚合反应的催化剂、聚合反应的性质和机理、易位反应的应用以及用Ziegler-Natta催化剂合成开环聚烯烃橡胶的方法;还专辟一节讨论了这类聚烯烃橡胶的结构和性能特征。由于近年来发现一类高活性的、并可在水相中(或水乳胶)实现环烯烃开环易位聚合的碳-金属卡宾催化剂。而且这类催化剂催化的环烯烃开环聚合大都具备活性聚合特征,因此也作了梗概介绍。

著者特向将初稿汇编成讲义的黄宝琛教授、为本书提供部分资料的童身毅教授以及协助编撰和打印的夏宇正和范治群副教授表示深切谢意。

本书的出版得到了北京化工大学“研究生教育创新基金”的资助和化学工业出版社的大力支持,在此一并致谢。

由于水平所限,本书在内容选择和处理及文字表达上可能会有错误或欠妥之处,敬希读者指正。

焦书科于北京

2004年6月

内 容 提 要

本书以 Ziegler-Natta 催化剂的发现、发展和演进为主线，全面系统地论述了 α -烯烃、二烯烃和环烯烃的配位聚合理论和聚合方法的发展和现状。

本书共分 6 章，在第 1 章概论中，首先对烯烃配位聚合的性质和特点进行梗概描述，随后介绍了该领域中常用术语和概念的物理含义及其与配位聚合术语的相关性。还从物理化学的角度详细地讨论了研究和生产中常用术语，如催化活性、催化效率、萃取分离、结晶和立构规整度等的物理含义和表征方法，以期对深入理解配位聚合本质和正确使用表征方法奠定科学基础。

第 2 章是烯烃配位聚合催化剂，在该章中详细地论述了各类催化剂的发现、发展和演进过程。对重要的催化剂体系如 Ziegler-Natta 催化剂、茂金属催化剂和后过渡金属催化剂，一是客观地介绍了它们的发现、发展、演进过程和发展标志；二是依据催化剂各组分的反应推演出各类催化剂高（活性）（长）效化的思路和方法，以及由这些催化剂合成的聚烯烃结构和物性特征。

第 3、4、5、6 章分别是 α -烯烃配位均聚、 α -烯烃-烯烃配位共聚、二烯烃和环烯烃的配位聚合。各章中有关烯烃配位聚合理论的建立和发展的论述，是以催化剂的进步为脉络，较系统地讨论了各种理论的主要观点、实验证据、分子描述及其演进过程，并分析了它们的合理性和预见性。还对各类催化剂的结构异同点、聚合机理的完善程度和争论焦点进行了类比评述。

为了便于读者查证和探究，对重要的催化剂、制备方法和理论观点还引用了相应的参考文献，供有兴趣的读者进一步查询和参考。

本书可作为高分子合成、高分子材料专业本科生、研究生的教学参考资料，也可供从事烯烃聚合和材料加工的科研人员、企业开发和信息研究人员等参考。

目 录

第 1 章 概论	1
1.1 烯烃配位聚合的性质和特点	1
1.2 适于配位聚合的单体和催化剂	2
1.2.1 单体类型和聚合物结构	2
1.2.2 催化剂类型	6
1.3 配位聚合实施方法	7
1.3.1 溶液聚合	7
1.3.2 淤浆聚合	7
1.3.3 本体聚合	9
1.4 与配位聚合相关的术语和概念	11
1.4.1 各种聚合术语的含意及其与配位聚合的相关性	11
1.4.2 与配位聚合相关的物化概念	18
参考文献	20
第 2 章 Ziegler-Natta 催化剂及其演进	22
2.1 Ziegler-Natta 催化剂的发现和性质	22
2.1.1 Ziegler 催化剂和 Natta 催化剂的发现	22
2.1.2 Ziegler 和 Natta 催化剂的性质	24
2.1.3 Ziegler-Natta 催化剂的组分和性质	24
2.2 Ziegler-Natta 催化剂的演进	34
2.2.1 研磨法	35
2.2.2 负载法	37
2.3 茂金属催化剂	38
2.3.1 茂金属催化剂的命名和组成	38
2.3.2 茂金属催化剂的发现和特性	40
2.3.3 茂金属催化剂研发进展	43
2.3.4 工业专用茂金属催化剂举例	58
2.3.5 茂金属催化剂解析和评价	61
2.4 后过渡金属催化剂	63
2.4.1 后过渡金属催化剂的发现	63
2.4.2 后过渡金属催化剂组成及其催化 α -烯烃聚合特征	63
2.4.3 后过渡金属催化剂进展	66
参考文献	70
第 3 章 α -烯烃的配位聚合	75
3.1 乙烯的配位聚合	75

3.1.1	聚乙烯的类型和特性	75
3.1.2	乙烯配位聚合催化剂和聚合方法	76
3.1.3	配位聚合机理和聚合动力学	79
3.2	丙烯的立构规整聚合	85
3.2.1	Ti/Al 催化剂体系的优选和演进	85
3.2.2	丙烯配位聚合动力学	101
3.2.3	活性种浓度和活性种结构	107
3.2.4	Ziegler-Natta 催化剂催化 α -烯烃聚合机理	114
3.3	茂金属催化剂和后过渡金属催化剂催化 α -烯烃的配位聚合机理	135
3.3.1	茂金属催化剂催化 α -烯烃聚合机理	135
3.3.2	后过渡金属催化剂催化乙烯聚合机理	137
3.3.3	二亚胺-Pd(II) 配合物 / $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{BAr}_4^- \text{H}^+$ 催化乙烯/MA 共聚机理	139
	参考文献	140
第4章	乙烯-烯烃配位共聚	143
4.1	乙烯- α -烯烃无规共聚及其无规共聚物	145
4.1.1	乙烯-丙烯无规共聚与乙丙橡胶	145
4.1.2	乙烯-丙烯-非共轭二烯无规共聚与三元乙丙橡胶 (EPDM)	157
4.1.3	乙烯与长链 α -烯烃的无规共聚与聚烯烃弹性体 (POE)	159
4.2	乙烯-丙烯嵌段共聚及其嵌段共聚物	162
4.2.1	制备乙丙嵌段共聚物的催化剂和方法	162
4.2.2	乙-丙嵌段共聚物的表征和性能	164
4.2.3	乙烯-丙烯嵌段共聚反应讨论	165
4.3	乙烯-内烯烃交替共聚	167
4.3.1	乙烯与链状内烯烃 (2-丁烯) 的交替共聚及其结晶性共聚物	167
4.3.2	乙烯与环烯烃交替共聚	169
4.4	乙烯与丁二烯交替共聚	174
4.4.1	乙烯与丁二烯交替共聚及其结晶性交替共聚物	174
4.4.2	丙烯与丁二烯交替共聚及其无定形丙-丁橡胶	175
4.5	丙烯的活性配位聚合	182
4.5.1	丙烯活性配位聚合的发现	182
4.5.2	影响丙烯活性聚合的因素及配位聚合机理	183
4.5.3	嵌段共聚	184
4.5.4	非典型 Ziegler-Natta 催化剂催化 α -烯烃的活性配位聚合	186
	参考文献	187
第5章	二烯烃配位聚合	191
5.1	概论	191
5.1.1	历史的回顾	191
5.1.2	共轭二烯烃单体及其异构体	192
5.1.3	聚二烯烃的立构	194
5.1.4	聚二烯烃的结构分析	195

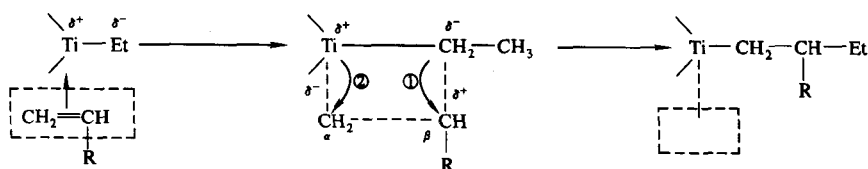
5.1.5 配位聚合催化剂	200
5.2 二烯烃用 Ziegler-Natta 催化剂聚合	200
5.2.1 Ziegler-Natta 催化剂的化学描述	201
5.2.2 配位聚合的引发、增长和立构控制	206
5.2.3 Ziegler-Natta 催化剂催化二烯烃聚合	217
5.3 二烯烃用 π -烯丙基型催化剂聚合	237
5.3.1 π -烯丙基镍系催化剂	238
5.3.2 π -烯丙基 U 系催化剂	249
5.3.3 VIII 族过渡金属卤化物催化剂	251
5.4 丁二烯用茂金属催化剂聚合	253
5.5 二烯烃用锂系引发剂聚合	254
5.5.1 立构规整聚二烯烃的合成	255
5.5.2 RLi 引发的二烯烃聚合动力学	258
5.5.3 RLi 引发的聚二烯烃增长链端结构	261
5.5.4 聚合历程	264
参考文献	271
第 6 章 环烯烃配位聚合	276
6.1 环烯烃单体	277
6.2 环烯烃的聚合能力和途径	278
6.2.1 环的张力和空间位阻	278
6.2.2 热力学推动力	279
6.2.3 催化剂与聚合反应	281
6.3 传统催化剂及其催化环烯烃 ROMP	287
6.3.1 传统催化剂	287
6.3.2 环烯烃的开环易位聚合	292
6.3.3 开环易位聚合机理	297
6.4 VIII 族过渡金属催化剂催化环烯烃 ROMP 和 σ -金属卡宾催化剂	304
6.4.1 VIII 族过渡金属催化剂催化环烯烃水相 ROMP	304
6.4.2 σ -金属卡宾或金属杂环丁烷类催化剂催化环烯或其衍生物 ROMP	306
6.4.3 其他类型 ROMP 催化剂	309
6.5 易位反应的应用	310
6.5.1 分子内双键发生易位反应	310
6.5.2 分子间双键发生易位反应	312
6.5.3 易位缩聚	313
6.5.4 利用多环单烯或多烯的 ROMP 制取共轭高分子和侧链液晶聚合物	314
6.6 聚环烯烃的结构和物性	315
6.6.1 聚环烯烃的结构	315
6.6.2 溶液性质	319
6.6.3 固体性质	320
6.7 聚环烯烃弹性体	323
参考文献	325

第 1 章 概 论

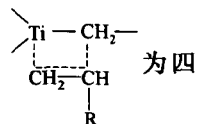
1.1 烯烃配位聚合的性质和特点

1953 年德国化学家 Ziegler 发现 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 在常压（或低压）下可使乙烯聚合形成线形高密度聚乙烯（HDPE）；1954 年意大利的 Natta 教授发现 $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ 可使丙烯聚合，形成结晶性固体聚丙烯。在此以前，乙烯只能在高温（约 200°C ）、高压（ $100\sim 300\text{MPa}$ ）下进行自由基聚合制得高分子量低密度聚乙烯（LDPE），而丙烯在 lewis 酸存在下进行阳离子聚合，只能形成黏稠状低聚物。因此 Ziegler 和 Natta 的上述重大发现就成为高分子科学和工业领域的开创性重大事件^[1,2]。

为了阐明 α -烯烃在过渡金属（IV-VII 族，如 Ti、V、Cr、Mo、Ni 等）催化剂上聚合的本质，Natta 于 20 世纪 50 年代中期提出了配位聚合概念^[3]，后经不断完善确立了配位聚合历程即： α -烯烃首先在显电正性的低价态过渡金属（ M_i ）上配位、经过四元环过渡态，随后插入 $\text{M}-\text{C}$ 键中进行增长。若以 Ti 系催化剂为例， α -烯烃的配位聚合可示意如下：



式中， $\text{Et}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{Ti}-\text{Et}$ 代表由 TiCl_4 （或 TiCl_3 ）与 AlEt_3 反应形成的活性种（活性中心）， $\text{---}\square\text{---}$ 代表空位（即 Ti 的 d 空轨道）， $\text{R}=\text{H}$ 、 CH_3 或直链烷基，



为四元环过渡态。

上述配位聚合的特点可表述如下。

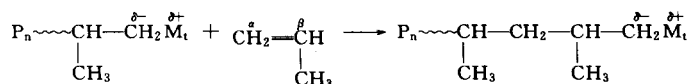
(1) 单体在正电性 Ti 的空位处配位。Ti（或其他 M_i ）一般低于其最高氧化态， $\text{Ti}-\text{C}$ 键为极性共价键、显部分极性（而非离子键），Ti 上需有供烯烃配位的空位（即 d 空轨）； $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ （单体）需带富电子基团，富电子 $\text{C}=\text{C}$ 对 Ti 配位后活化了 $\text{Ti}-\text{C}$ 键；单体对 Ti 的配位需具“介稳性”，即它能活化 $\text{Ti}-\text{C}$ 键以利于插入反应，但不能太稳定，否则将形成稳定的配位络合物（如与带独对电子的 $\ddot{\text{O}}$ 、 $\ddot{\text{N}}$ 、 $\ddot{\text{P}}$ 化合物配位），使之难以发生插入增长。

(2) 活性种经单体配位活化后形成四元环过渡态，随即单体与 $\text{Ti}-\text{C}$ 键发生顺式加成

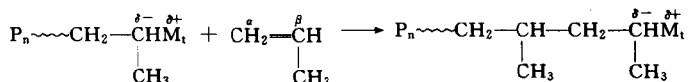
(自由基、阴、阳离子一般为反式加成)。在 Ti—C 键间插入增长。插入反应本身既有阴离子性质、又具阳离子性质^[4]，如上式所示，单体在 Ti—C 键间插入时既包括链端 $\sim\text{C}^{\delta-}$ 对丙烯(或 α -烯烃) β 碳的亲核进攻①，同时也是显正电性 $\text{Ti}^{\delta+}$ (对其他过渡金属为 $\text{M}_i^{\delta+}$) 对富电子 C=C 双键 α 碳的亲电攻击(途径②)。但插入反应过程却无明显的离子特征。单体在 Ti—C 键间插入的结果是：单体的 α 碳与 Ti 相连、而 $\sim\text{C}^{\delta-}$ 直接与单体的 β 碳原子键合，新形成的 $\text{Ti}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ 极性共价键始终控制着插入单体的加成方式和构型。这种增长特征显然不同于典型的自由基和阴、阳离子聚合。

(3) 单体在 Ti—C 键间插入后，腾出了原来的空位供下一个单体分子配位。为此又常称插入聚合(insertion polymerization)。

(4) α -烯烃对 M_i-C 键的插入可有两种形式即：一级插入和二级插入^[5,6]。以丙烯聚合为例，一级插入(primary insertion)是丙烯的 α -碳与 $\text{M}_i^{\delta+}$ 相连：



二级插入(secondary insertion)是丙烯的 β -碳与 M_i 键合：



一级插入和二级插入所得链结构虽完全相同，但其链端结构(瞬时裂解终止或 H 转移终止)却有所不同，一级插入形成 $\sim\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 端基，而后者却形成 $\sim\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ 端基。

据此可通过测定链端结构来估计增长链端的结构和性质。实验结果表明，丙烯的全同(等规)聚合和丁(二烯)-丙(烯)交替共聚均为一级插入，而丙烯的间同(间规)聚合和 π -烯丙基 NiX 引发的丁二烯聚合则为二级插入。

从以上的反应图式和简要分析可以看出，配位聚合是一类单体首先在活性种上配位、由配位导致聚合、活性种能控制增长的新型聚合反应。其引发、增长和终止历程完全不同于传统的自由基聚合和阳、阴离子聚合。

1.2 适于配位聚合的单体和催化剂

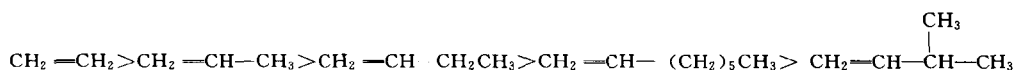
1.2.1 单体类型和聚合物结构

根据 1.1 节所示的配位聚合历程，适于配位聚合的单体其首要条件是必须含有富电子基团或供电子原子，以利于与 $\text{M}_i^{\delta+}$ 配位。符合这一条件的单体主要有以下三类：①烯烃如 α -烯烃、二烯烃和环烯烃等；②乙烯基(或称烯类)单体，如(甲基)丙烯酸酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酰胺和氯乙烯等；③含 O、S 杂原子的杂环化合物，如环醚、环硫醚、环亚胺、环酰胺和环内酯等。第②类单体虽含有 C=C 双键但分子中同时含有更易与 $\text{M}_i^{\delta+}$ 配位的一C=O、 $\ddot{\text{O}}$ 、 $\ddot{\text{N}}$ 或 Cl 原子或基团，它们往往形成比较稳定的配位络合物，故一般只能停留在配位络合阶段，难以进行插入增长；而第③类单体同样也存在容易与 $\text{M}_i^{\delta+}$ 配位的杂原子，同时由于活性种的非离子($\text{M}_i^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$ 极性共价键)特性，也不能诱发碳-杂原子弱

键的断裂而开环。所以②③类单体一般都不能(或很难)进行配位聚合。而①类烯烃单体的配位聚合是目前研究最多、应用最广且已具工业化实效的重要单体。

重要的烯烃单体有如下几种。

(1) α -烯烃 即 $C=C$ 双键位于分子首端的开链烯烃, 主要有: 乙烯 ($CH_2=CH_2$), 丙烯 ($CH_2=CH-CH_3$), 1-丁烯 ($CH_2=CH-CH_2-CH_3$) 和 1-辛烯 ($CH_2=CH-(CH_2)_5CH_3$) 等。当采用 Ziegler-Natta 型催化剂进行配位聚合时, 单体的聚合活性按以下顺序递降:



即聚合活性(或速度)随 $C=C$ 双键 α -碳的分支多而下降, 当 α -碳上带有三个甲基即叔丁基乙烯时, 尽管其 $C=C$ 双键的富电子程度较高(有利于配位), 但由于空阻太大不仅阻碍了 $C=C$ 进入空位, 而且形成分子链时会产生张力, 致使其不能进行配位聚合。

当 α -烯烃采用 Ziegler-Natta 型催化剂进行配位聚合时, 由于活性种 ($M^{s+}-C^{\delta-}$) 具有很强的控制增长能力, 一般可形成立构规整聚合物。对于乙烯, 由于其分子为对称结构, 进入分子链后不产生手性碳原子 (C^*), 故其立构规整度(或线形性)只用甲基数/1 000 碳原子来表示(一般是 1~3); 对于取代的 α -烯烃如丙烯、1-丁烯等, 由于聚合前无手性碳(称预手性碳原子), 而聚合后却产生了手性碳原子(常用 C^* 表示), 这样就产生了手性碳原子的规整排布问题(即光学异构体)。众所周知, 当分子链中的手性碳原子的构型相同时, 称为全同立构(isotactic, 或称等规)聚合物; 当分子链中的手性碳原子的构型相间排列时, 则称做间同立构(syndiotactic, 或称间规)聚合物; 若分子链中的手性碳的排列杂乱无章时, 相应地称无规聚合物(atactic polymer, 或 atactic chains)。聚合物分子链的立构规整程度即等规度(isotacticity)或间规度(syndiotacticity)等。常用专门的方法(萃取法或光谱法)测定, 例如聚丙烯的全同立构规整度或称全同立构指数(等规度)(isotacticity index of polypropylene, IIP)常用沸腾正庚烷萃取法测定:

$$IIP = \frac{\text{沸腾正庚烷萃取剩余物质量}}{\text{萃取前聚合物总质量}} \times 100\%$$

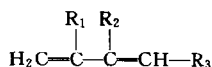
或用红外光谱(IR)测定:

$$IIP = K \times \frac{A_{975}}{A_{1460}}$$

式中, A 为吸收强度或峰面积; 975 是全同分子螺旋结构的甲基的特征吸收峰位; 1460 是表征分子链中所有甲基的吸收峰位; K 是仪器常数, 一般情况下 $K=3.85$ 。

α -烯烃配位聚合时形成何种立构规整聚合物以及聚合物分子链的立构规整度主要取决于催化剂和聚合条件。

(2) 共轭二烯烃 两个 $C=C$ 双键被一个 $C-C$ 单键隔开的二烯烃称做共轭二(双)烯烃, 它们都可看做是 1,3-丁二烯的同系物, 其通式可写成:

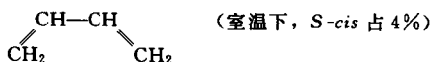


式中: $R_1=R_2=R_3=H$ 即为 1,3-丁二烯; 若 $R_1=R_3=H$, $R_2=CH_3$ 则为异戊二烯; 当

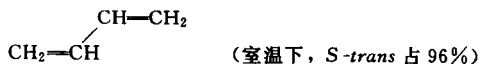
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = CH_3$ 为 1,3-戊二烯；如 $R_1 = R_3 = H$, $R_2 = Et$ 、 $n-Pr$ 、 $t-Bu$ 和 Ph ，则相应地为 2-乙基-1,3-丁二烯、2-正丙基-1,3-丁二烯、2-叔丁基-1,3-丁二烯和 2-苯基-1,3-丁二烯；当 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = H$ 即称为 2,3-二甲基丁二烯，如此等等。这些共轭二烯烃都曾用作合成橡胶的单体，经阴离子或配位聚合合成过类橡胶弹性体。但是无论从原料来源、工业价值，还是从所得聚合物的结构及其实用意义。它们都远不如丁二烯、异戊二烯和 1,3-戊二烯重要（轻油裂解的 C_5 馏分中有近 20% 的异戊二烯和 1,3-戊二烯； C_4 馏分主要是丁二烯）。

丁二烯是最简单的共轭二烯，其结构式为 $CH_2=CH-CH=CH_2$ ，形式上可看做是两个乙烯经 $C-C$ 单键连接起来的二烯烃，实际上由于两个双键发生共轭，4 个 π 电子形成 π_4^4 大 π 键， π 电子的离域化使丁二烯比两个隔离双键的内能低 14.6 kJ/mol，键长趋于平均化即丁二烯分子中 $C=C$ 双键的键长为 0.137 nm（乙烯 $C=C$ 双键的键长为 0.134 nm）、 $C-C$ 单键键长为 0.146 nm（乙烷的 $C-C$ 单键键长为 0.153 nm）。中心单键键长的缩短增大了丁二烯在其基态的内旋转势垒，因而丁二烯在基态以两种构象（conformation）即 S -顺式和 S -反式存在^[7]：

S -顺式



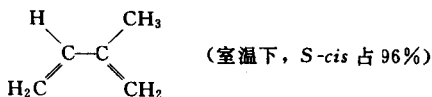
S -反式



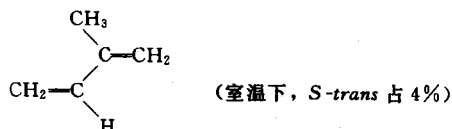
两种构象的转换能为 9.6 kJ/mol。

异戊二烯与丁二烯相似，也有两种构象即：

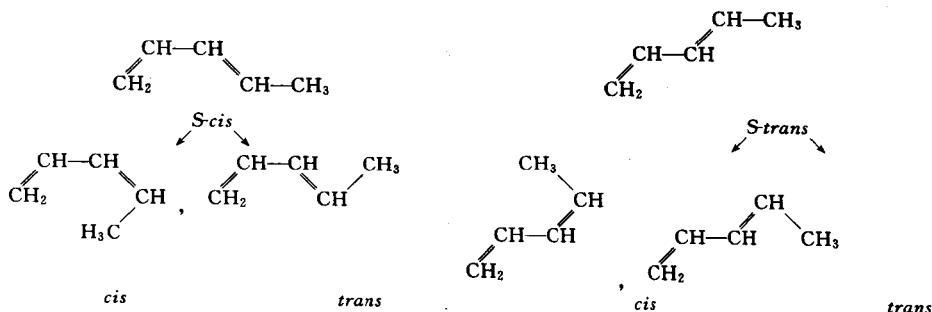
S -顺式



S -反式



至于 1,3-戊二烯也以（ S -顺式）和（ S -反式）两种构象存在，由于分子末端存在甲基（ CH_3 ），根据 CH_3 和相邻 $C=C$ 对该 $C=C$ 双键平面的上下位置，两种 S -构象又可分别以顺式和反式两种构型（configuration）（几何异构体）存在，即：



与 α -烯烃的配位聚合相比，由于共轭二烯烃有两个双键，两个双键又有 S -顺式和 S -反

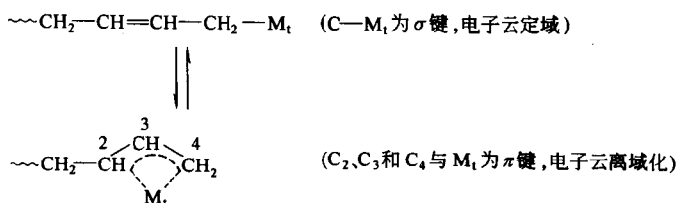
式两种构象,对1,3-戊二烯两种构象又可分别以顺式、反式两种构型存在,因此在进行配位聚合时,依据活性种的配位数不同,它们既可以一个双键与 $M_i^{\delta+}$ 配位(称单座配位),又可以两个双键同时与 $M_i^{\delta+}$ 配位(称双座配位),这样一来,它们形成的过渡态以及由此而来的聚合物的立构规整性必然更加复杂化和多样化。

共轭二烯发生加成聚合时的另一个特性是既可以发生1,2(或3,4)-加成,又可以发生1,4-加成,如果全部(或主要)发生1,2-聚合,则和 α -烯烃的配位聚合一样会形成全同(等规)、间同(间规)或无规等立构规整性不同的聚合物;若全部发生1,4-加成聚合,则所得聚合物又有顺式1,4和反式1,4两种几何异构体的立构规整性。对于1,3-戊二烯的配位聚合不仅会出现上述共轭二烯(丁二烯或异戊二烯)的单配位、双配位和所得聚合物的光学异构体单元、几何异构体单元的立构规整性等问题,由于单体本身就有两种构型,所以还会形成立构规整性更为复杂的多种立构规整聚合物,理论上1,3-戊二烯聚合后可形成8种立构规整聚合物。

二烯烃配位聚合的复杂性不仅来自配位时有单、双座配位,加成聚合时有1,2-聚合和1,4-聚合,形成的聚合物链节有顺式和反式构型等多种途径和方式,而且还在于增长链端结构至少存在如下两种平衡。

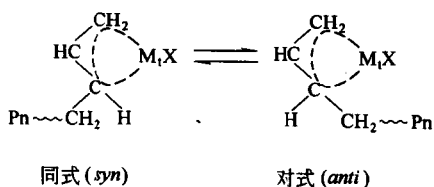
① 增长链端 σ -烯丙基与 π -烯丙基之间的平衡(σ - π 平衡)^[8]

以丁二烯配位聚合为例:



② 链端 π -烯丙基以对式(*anti*)和同式(*syn*)呈平衡^[9]

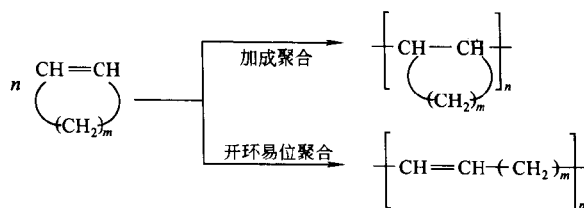
仍以丁二烯配位聚合为例:



共轭二烯聚合物的微观结构及其立构规整性如1,2(或3,4)-结构、顺式1,4和反式1,4的含量和排布主要用红外光谱(IR)和核磁共振氢谱(^1H -NMR)和碳谱(^{13}C -NMR)测定,有关测定细节和峰位标识与归属参见本书第5章。

(3) 环烯烃 环烯烃是 $\text{C}=\text{C}$ 双键处于环内的均碳环烯烃。研究和工业中常用的环烯烃有:

① 未取代的单环单烯烃如环丙烯、环丁烯、环戊烯、环己烯、环辛烯、环癸烯和环十二单烯等。这类均碳环单烯烃由于环内无碳-杂原子弱键,且为内双键,故一般不易发生自由基、阴、阳离子聚合;但在Ziegler-Natta催化剂存在下却可以发生配位聚合,其聚合途



发生加成聚合还是开环易位聚合主要取决于环的张力, 环内 C=C 双键空间位阻和所用催化剂类型。例如环丙烯和环丁烯由于环的张力大、C=C 双键的空间位阻小, 在 $\text{VCl}_4/\text{AlEt}_3$ 的作用下, 加成聚合率可达 99%; 而环丁烯在 $\text{WCl}_6/\text{AlEt}_3$ 体系存在下却 100% 的发生易位开环聚合。这类单体中最具工业化前景的是环戊烯经 W 系 Ziegler-Natta 催化剂催化易位开环聚合制得的反式聚环戊烯橡胶^[10~12]。

② 取代和未取代的单环二烯或多烯烃如：3,7-二甲基-1-环辛烯，1-甲基-1,5-环辛二烯等。它们均可由相应的二烯烃（如 1,3-戊二烯）经催化二聚环化制得，它们经配位开环易位聚合可制得丁二烯/异戊二烯严格交替的共聚橡胶；至于未取代的单环二烯如 1,5-环辛二烯等也可由丁二烯经二聚环化制得，并已经开环易位聚合制得了类似于顺丁橡胶性能的弹性体^[12]。

③ 取代和未取代的双环、多环二烯或多烯烃，例如双环戊二烯、降冰片烯和亚乙基降冰片烯等。这些环烯烃虽也属于无张力的环烯烃，但是由于双环内的 $C=C$ 双键空间位阻大，不易发生加成均聚，在 Ziegler-Natta 催化剂如 $VCl_4/Al(C_6H_{13})_3$ 存在下只发生开环易位聚合，形成主链中含环戊烯环的反式 $-CH=CH-$ 的聚降冰片二烯：



关于环烯烃配位开环易位聚合的细节将在第 6 章中详细讨论。

适于烯烃配位聚合的催化剂很多，理论研究和生产实践中广泛应用的催化剂主要有以下三类。

(1) Ziegler-Natta 催化剂 一般由 IV-Ⅶ族的过渡金属或钨系金属化合物（主催化剂）和 I-Ⅲ族的金属有机化合物（助催化剂）两个组分构成。它可使 α -烯烃、二烯烃和环烯烃进行配位聚合，形成立构规整聚合物。其特点是：主催化剂过渡金属 (M_1) 的种类多， M_1 上的配体可变 [可以从卤素 (X)、OX 改变为 OR、茂基或含 C、H、O、N 等的有机基团]，两组分（主、助催化剂）的适宜搭配有多种组合，因而其种类繁多；若 M_1 上的配体为 X 则是典型的 Lewis 酸，它与金属有机化合物的反应产物往往不溶于烃类溶剂导致聚合反应始终为非均相；当 M_1 上引入适当的有机基如 $(Cp)_2TiCl_2$ 、 $V(acac)_3$ 等则与助催化剂搭配后，在烃类溶剂中又可实现均相聚合；通常聚合速度很快，催化效率很高。因而是烯烃配位聚合

最重要的一类催化剂。

(2) IV-VII族过渡金属或铀的 π -烯丙基卤化物 其通式可写成: $(\pi\text{-烯丙基})_n\text{M}_t\text{X}$, 式中, $\text{M}_t = \text{Zr}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}$ 和 U 等, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 。这类催化剂只有过渡金属化合物一个组分, 可溶于烃类溶剂从而可进行均相配位聚合, 在理论研究中经常用作丁二烯配位聚合增长链端模型, 用以研究增长链端结构。其特点是: $\text{M}_t\text{-C}$ 键明确 (对插入反应的性质非常重要)、催化活性较低, 但加入 Lewis 酸或强有机酸 (如 CF_3COOH) 可获得高活性催化剂。有关应用和聚合细节将在本书的第 5 章中讨论。

(3) 烷基锂 (RLi) 引发剂 这类引发剂习惯上常归属于阴离子聚合引发剂, 但考虑到这类引发剂可引发二烯烃 (如丁二烯、异戊二烯等) 聚合形成立构规整聚合物, 链增长或 1, 2-结构的调节都是通过二烯烃与增长链端的 C-Li 键配位来实现的。因此 RLi 引发的二烯烃聚合本质上属于配位聚合。 RLi 引发剂的特性及其引发二烯烃聚合的详细历程参见本书第 5 章。

1.3 配位聚合实施方法

聚合实施方法 (即实施聚合的体系) 的选择, 通常都是依据所用单体、聚合反应及催化剂的性质经多次实验考核后确定的, 对于工业生产来说, 还必须考虑聚合过程是否容易控制、产品质量 (结构和性能) 是否稳定以及生产效率高低等技术经济问题。与传统的自由基聚合可采用本体、悬浮 (水作分散介质)、溶液和乳液聚合方法相比, 配位聚合的特点一是催化剂遇水 (或质子杂质) 分解失活; 二是活性种与单体是否容易配位, 只取决于活性种与单体的电子效应和空间阻碍而与选用的聚合方法无关, 所以配位聚合大都采用经严格脱水、除去杂质的烃类溶剂进行溶液聚合或本体聚合。

1.3.1 溶液聚合

根据催化剂 (或引发剂) 和聚合物是否溶于反应介质, 配位聚合经常采用的溶液聚合有如下三种: 一是引发剂和聚合物均溶于烃类溶剂, 称均相溶液聚合。例如用 $n\text{-BuLi}$ 在己烷中引发异戊二烯聚合生产异戊橡胶 (顺式 1,4 为 92%, 又称“合成天然橡胶”) 用 S-BuLi 在己烷中引发丁二烯聚合生产低顺式 1,4-顺丁橡胶 (顺式 1,4 含量为 35%~40%) 或引发丁二烯/苯乙烯共聚生产溶 (液) 聚 (合) 丁苯橡胶。聚合体系始终为均相。二是催化剂 (或催化剂组分的反应产物) 不溶于溶剂而形成的聚合物却溶于烃类溶剂, 称微非均相溶液聚合。例如用 $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ 在己烷溶剂中引发异戊二烯聚合生产高顺式 1,4-异戊橡胶 (顺式-1,4 为 94%~96%) 或 $\text{TiI}_4/\text{AlR}_3$ 在己烷溶剂中引发丁二烯聚合以及用环烷酸镍/三异丁基铝/三氯化硼乙醚络合物 ($(\text{nap})_2\text{Ni}/\text{Al}(\text{iBu})_3/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$) 在己烷 (或甲苯) 中引发丁二烯聚合生产高顺式 1,4-顺丁橡胶 (顺式 1,4 约 96%) 等由于主催化剂或各组分反应产物不溶于溶剂, 且呈极细分散, 故均属微非均相溶液聚合。三是催化剂 (或其反应产物) 和形成的聚合物均不溶于反应介质, 由于聚合物呈细粒子不断析出使聚合体系呈泥浆状, 故专称淤浆聚合, 此时溶剂只起稀释和协助散热、而不起溶解作用, 故应称作“稀释剂”。现将 Ziegler-Natta 催化剂出现后的聚合实施方法进展简述如下。

1.3.2 淤浆聚合

淤浆聚合是 α -烯烃均聚和共聚普遍采用的聚合方法, 所用催化剂基本上都是 Ziegler-

Natta (型) 催化剂, 可以是常规催化剂, 更多的是用高效载体催化剂; 可以是间歇式、半连续式, 但更多的是采用连续聚合流程, 以达到快速高效的目的。现以丙烯采用常规催化剂的淤浆聚合和乙烯采用高效载体催化剂的连续淤浆聚合为例, 简述其聚合条件和工艺特点。

(1) 丙烯的淤浆聚合 催化剂 ($\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (或 AlEt_3)) 在少量溶剂中混合反应后和稀释剂 (己烷或庚烷)、单体及 H_2 (分子量调节剂) 依次连续地进入聚合釜, 催化剂的摩尔比 $\text{Al}/\text{Ti}=1\sim4$, 聚合体系的压力为 $0.4\sim2\text{MPa}$, 于 $50\sim80^\circ\text{C}$ 聚合 $1\sim3\text{h}$, 随后将聚合浆液转入洗涤釜, 卸压闪蒸出未聚合的丙烯, 再加入水或醇破坏洗除残余的催化剂, 离心分离后, 滤液送去精馏、回收稀释剂 (循环使用), 固体聚合物再悬浮于含螯合剂的醇混合液中以溶除无规物并进一步脱除残余催化剂, 过滤出的聚合物送去干燥, 掺入各稳定剂 (抗氧剂) 后进行造粒, 即得等规聚丙烯 (等规度约 95%) 成品。

(2) 乙烯的淤浆聚合 根据所用高效载体催化剂和生产条件的不同, 已开发出多种生产技术^[13]。例如比利时索尔维 (Solvay) 淤浆法生产技术: 催化剂为 $\text{TiX}_n/\text{AlR}_3$ ——载于 MgCl_2 载体上; 聚合时将乙烯、共聚单体、催化剂、稀释剂 (环己烷) 和 H_2 (分子量调节剂) 一起连续进入环型反应器, 于 $60\sim90^\circ\text{C}$ 、 2.94MPa 下进行聚合, 停留时间为 $2.5\sim3.0\text{h}$, 所得浆液浓度为 28%, 乙烯的转化率为 85%~95%, 催化效率为 $300\sim600\text{kgPE/gTi}$ 。意大利蒙埃公司 (Montecatini-Edison) 的淤浆法生产技术如下。催化剂是 $\text{TiX}_n/\text{AlR}_3$ ——载体 MgCl_2 或 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。聚合条件为: 聚合温度 (T) = $80\sim90^\circ\text{C}$, 压力 (p) = $0.49\sim1.47\text{MPa}$, 停留时间为 $1\sim2\text{h}$, 乙烯的单程转化率为 90%~95%, 釜内浆液浓度为 45%。催化剂效率为 $150\sim300\text{kgPE/gTi}$ 。聚合工艺, 除为釜式聚合外, 其他与索尔维技术相似。其他的生产技术尚有日本的三菱化成技术、原联邦德国的赫希斯特 (Höchst) 淤浆生产技术等, 这些生产技术除催化剂和载体及其制备方法各不相同外, 生产工艺基本相似, 它们大多于 1967~1978 年开发成功, 生产规模都在 10 万~90 万吨/年之间, 技术的特点是: 均采用高效催化剂, 催化剂效率大都在 $150\sim600\text{kgPE/gTi}$ (或 gCr), 由于催化效率高, 因此都可革除后处理 (除去催化剂残渣) 工序, 有的可不需造粒而直接使用。

(3) 乙 (烯) /丙 (烯) 共聚 工业上生产乙丙橡胶 (EPR) 有两种方法, 一是以 $\text{VOCl}_3/\text{Al}(\text{Bu})_3$ (或 $\text{VOCl}_3/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$) 为催化剂在庚烷溶剂中使乙烯 (E) /丙烯 (P) 进行溶液共聚合, 由于催化剂两组分的反应产物不溶于溶剂, 所以实际上它是一种微非均相溶液聚合; 二是采用 $\text{V}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{Bu})_2\text{Cl}$ (acac 为乙酰丙酮) 催化剂或载体催化剂 (如 $\text{TiCl}_4/\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3/\text{SiO}_2$ (载体)) 在液态丙烯中进行悬浮聚合, 由于催化剂和形成的 EPR 均不溶于液态丙烯, 聚合体系呈淤浆状, 故实际上它是一种淤浆共聚合。不管是微非均相溶液聚合还是淤浆共聚合, 两种催化剂在非极性介质中催化乙/丙共聚的竞聚率 r_E 比 r_P 都大数百到上千倍 ($r_E=9.4\sim26.0$, $r_P=0.02\sim0.04$)^[14]。为获得丙烯单元在乙-丙共聚物分子链中呈无规分布 (抑制长乙烯链段结晶), 常利用控制乙烯在液相中浓度比来控制共聚物组成和无规分布。例如淤浆共聚时, 控制乙烯在液态丙烯中的含量为 3%~4% (摩尔), 就可制得 E 含量为 55%~60.5% 的无规 EPR; 控制乙烯在液态丙烯中的含量为 4%~6% 和 6%~10% 时, 就可制得 E 含量分别达 60.5%~67.5% 和 67.5%~80% 的无规 EPR^[15]。

由此可见, 自从 Ziegler-Natta 催化剂和配位聚合发现以来, α -烯烃的溶液聚合方法在工业生产中已占主导地位, 溶液聚合的方式和控制能力得到了长足发展, 并已达到很高的

水平。

1.3.3 本体聚合

配位聚合实施方法的另一个进展是本体聚合。在 Ziegler-Natta 催化剂发现以前, 由于聚合物体系的黏度高、散热困难, 只有少数单体的自由基聚合 (如甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯和氯乙烯) 可以本体聚合法进行小规模工业化生产。而 α -烯烃的配位聚合, 由于 Ziegler-Natta 催化剂的活性很高, 甚至催化剂 (固体) 与气相单体一接触就可发生聚合, 于是在 20 世纪 70 年代就出现了乙烯和丙烯的气相本体聚合方法, 并已实现了万吨级工业化生产; 由于丙烯在常温常压下为气体、容易液化 (0.1MPa 下的丙烯的沸点为 -47.7°C , 临界压力为 4.54MPa), 蒸发潜热较高 (434.72kJ/kg), 因此可借液态丙烯的蒸发排散聚合热, 于是又开发出液态丙烯本体聚合的工业生产技术。由于本体聚合法生产流程短、设备少。投资维修费用低, 基本上无需处理“三废”, 且所得聚合物的纯度高。所以乙烯的气相本体均聚与共聚、丙烯的液相本体聚合法已成为当代普遍采用的、大规模生产多种聚烯烃的生产技术。其聚合工艺和技术特点可举例如下。

(1) 丙烯液相本体聚合 以间歇聚合为例, 丙烯和催化剂 ($\text{TiCl}_3/\text{Al}-\text{Bu}_2\text{Cl}$) 同时进入聚合釜, 催化剂的 Al/Ti 约 20, 单体/ $\text{TiCl}_3=2.5\times 10^5$, 于约 75°C 、3.5MPa 压力下聚合 6~8h, 催化效率约为 20kg *it*-PP/g TiCl_3 , 产品的等规度约为 95%。聚合后只需闪蒸出未聚合的丙烯即可得到产品。由于催化剂效率高, 故无需脱除催化剂残渣即可直接用于加工。因为是本体聚合, 聚合后也可革除溶剂回收与精制工序, 闪蒸出的丙烯经压缩后循环使用, 所以设备投资少、操作简单、生产成本低, 经济效益显著。

(2) 丙烯气相本体聚合 该法最早是由 BASF 公司所属工厂以 2.4 万吨/年的能力进行生产。流程示意如图 1-1 所示^[16]。聚合反应是在带搅拌器的气动沸腾床聚合釜中进行。操作时先把丙烯冷却至 30°C 由聚合釜底部送入装有少量聚丙烯粉末的釜中。溶有 AlEt_3 的环己烷溶液和 $\text{TiCl}_3\cdot 1/3\text{AlCl}_3$ 环己烷悬浮液分别从釜的顶部和底部进入。丙烯在沸腾床反应器中随着吸收聚合热而气化, 并于 90°C 、3.5MPa 压力下, 使带有活性种的聚丙烯粉末沸腾床不断与气相丙烯接触, 并在聚丙烯粉末 (可视作催化剂载体) 上发生气-固相反应而聚合, 聚合时间约 4h。聚合过程中约有 4~5 倍过量的丙烯由釜顶连同形成的聚合物一起带出, 经旋风分离器将带出的聚合物分离。丙烯则经压缩机压缩后进行丙烯粒馏塔, 再经干燥、冷却后返回聚合釜循环使用。丙烯气相本体聚合

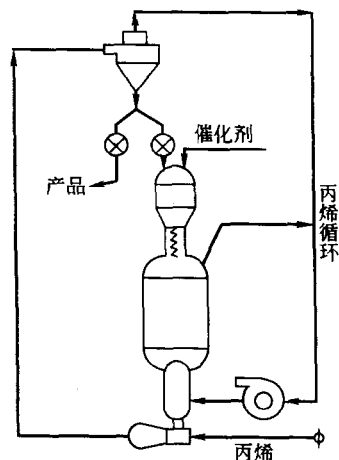


图 1-1 丙烯气相聚合流程示意图

若采用如上的常规 Ziegler-Natta 催化剂, 催化效率可达 10~22kg *it*-PP/g TiCl_3 , 所得产品的等规度仅 75% 左右, 若采用添加第三组分 (如三 (N,N' -二甲氨基) 磷酰胺) 或载体高效催化剂, 催化效率和 *it*-PP 的等规度均可大幅度提高。该法的特点是聚合速度快、催化效率高, 聚合物中催化剂残渣少, 可节减洗除催化剂残渣工序, 若所得 *it*-PP 的等规度大于 95%, 还可节减除去无规物工序, 且无需溶剂回收与精制。因此是