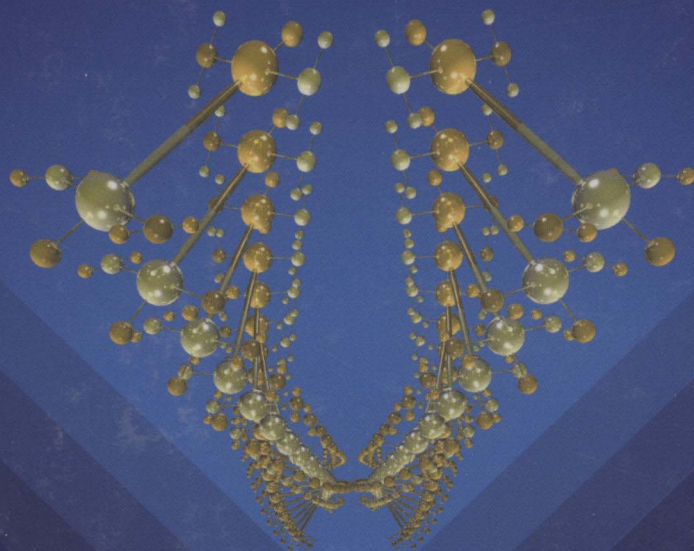


Organometallic Olefin Polymerization
Catalysts and Polyolefins

金属有机烯烃聚合催化剂
及其烯烃聚合物

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 组织编写
胡杰 朱博超 义建军 王建明 主编

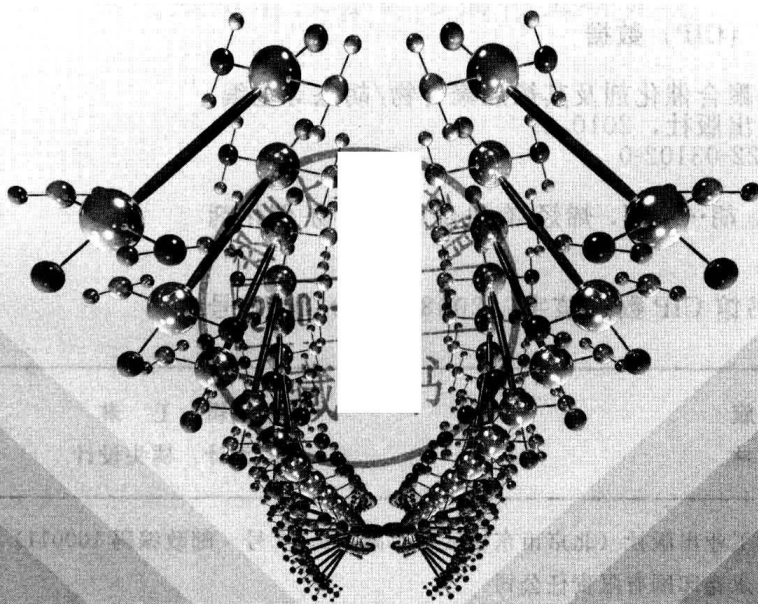


化学工业出版社

Organometallic Olefin Polymerization Catalysts and Polyolefins

金属有机烯烃聚合催化剂 及其烯烃聚合物

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 组织编写
胡 杰 朱博超 义建军 王建明 主 编



T0426.8

H1471



化学工业出版社

·北京·

聚烯烃是合成树脂中产量最大、用途最广的高分子材料，催化剂则是聚烯烃生产和研发的核心。从传统的 Ziegler-Natta 催化剂，到茂金属催化剂，再到过渡金属催化剂，聚烯烃催化技术的进步以及由此产生的新型聚烯烃材料的不断开发，始终是高分子化学、金属有机化学和材料科学的前沿课题。

本书是系统阐述烯烃配位聚合单活性中心催化剂及产物聚烯烃结构与性能的一部学术专著。本书内容共分 6 章，主要包括茂金属催化剂、非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的种类，几种催化剂催化烯烃聚合的反应机理和构效关系，并对金属有机催化剂的助催化剂和负载化技术进行了详细的总结，最后对由金属有机催化剂得到的聚合物材料的结构、性能和应用进行了阐述。全书从介绍催化剂入手，重点强调构效关系、产品性能和产业化应用前景。全面反映了国际前沿的最新研究进展，同时融入了我国在这一领域的积极探索和取得的成绩。

本书可供催化化学、烯烃聚合和高分子材料加工领域的科研人员、企业开发人员和高级管理人员、信息研究人员，以及大学相关专业的高年级学生、研究生阅读。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属有机烯烃聚合催化剂及其烯烃聚合物/胡杰等主编.
北京: 化学工业出版社, 2010.6
ISBN 978-7-122-03102-0

I. 金… II. 胡… III. 烯烃-有机金属化合物-催化剂
IV. TQ426.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 084076 号

责任编辑: 郎红旗

文字编辑: 王琳

责任校对: 李林

装帧设计: 橘头设计

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装订: 三河市万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 24½ 字数 577 千字 2010 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 80.00 元

版权所有 违者必究

编写人员

主 编：胡 杰 朱博超 义建军 王建明

其他编写人员（按姓名笔画排序）：

亓荣斌 韦少义 伍 青 刘 岩 李 勇
李 琰 汪 威 陈耀峰 范志强 郑 刚
赵 燕 姜 涛 祝方明 钱锦华 高海洋
章龙江

组织编写单位

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院

序 一

纵观聚烯烃工业的发展过程，其技术进步无不与新型催化剂及工艺技术的开发有关。在烯烃聚合中，催化剂决定着烯烃聚合行为、聚合物颗粒形态以及聚合物结构和性能。烯烃聚合催化剂的发展使得聚烯烃品种由单一变得多样，聚烯烃的性能也更加优异，极大地拓展了合成树脂的应用领域。

随着时间的发展，先后出现了几大类烯烃聚合催化剂：Ziegler-Natta 催化剂、Cr 系催化剂、茂金属催化剂、非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂。从 20 世纪 80 年代起，茂金属催化剂成为烯烃聚合催化剂的研究热点。20 世纪 90 年代中期出现的前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂又开辟了烯烃聚合催化剂研究的新领域。目前，烯烃聚合催化剂已是多种多样，这些催化剂各具特色，极大地提高了聚烯烃材料的物理性能和力学性能。

茂金属催化剂和非茂前过渡金属催化剂均属单活性中心催化剂，能够催化合成组成和结构相对均一的聚合物，而且由于每个金属配合物都可能成为活性中心，催化剂效率非常高。后过渡金属催化剂保持了茂金属催化剂的许多优点，可对聚合物的分子量、支化度和其他结构加以调节和控制。另外，与茂金属催化剂相比，后过渡金属催化剂的合成相对简单，产率也较高；可合成出类似于 LDPE（低密度聚乙烯）的树脂；而且助催化剂的用量也较少，一般与负载的茂金属催化剂相当。因此，该催化体系的成本远低于茂金属催化剂，在工业化时有利于降低生产成本。这类新型催化剂主催化剂的合成、催化体系的组成及其在聚合方面的特点，使其能以较低的生产成本生产出性能优良、牌号多样的聚烯烃产品，从低密度聚乙烯到宽峰甚至双峰分布的聚乙烯、 α -烯烃低聚物、乙烯与极性单体共聚物以及烯烃嵌段共聚物等。正是由于这类催化剂的独特性能，它们在实现树脂产品的多样化和低成本等方面显示出相当的潜力。同研究开发相对成熟且已有工业化产品的其他类型的聚烯烃催化剂相比，非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂有很大的研究和发展空间。

目前，非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的研究与开发已经引起了广泛的关注，出现了许多新的配体和相应的金属配合物，为烯烃聚合技术进步注入了新的发展生机。为了较系统地介绍烯烃聚合用金属有机催化剂近年的研究进展状况，以及烯烃聚合催化剂技术未来可能的发展趋势，中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院组织国内专门从事烯烃聚合催化剂技术研究的专家学者编著了《金属有机烯烃聚合催化剂及其烯烃聚合物》一书，就茂金属催化剂、非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂的种类，几种重要的催化剂催化烯烃聚合的反应机理和构效关系，负载化技术，助催化剂，以及由这些金属有机烯烃聚合催化剂得到的聚烯烃的结构、性能和应用等进行了深入阐述。力求体现当前国际上在这一领域的热点方向和先进成果，以及我国的研究和开发现状。希望本书的出版能对我国的高分子合成化学、金属有机化学和高分子材料科学，尤其是金属有机烯烃

聚合催化剂的研究和工业化生产起到积极的推动作用。

参与本书撰写的作者都是目前国内从事烯烃聚合催化剂研究的专家和专业科技人员，他们为本书的出版付出了大量的时间和精力，陈伟博士在书稿编写过程中付出了大量心血，中国石油天然气股份有限公司科技管理部、炼油与化工分公司对书稿编写提供了大力支持，在此对他们的辛勤劳动表示感谢。同时，也感谢化学工业出版社的大力支持。

中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院院长



序 二

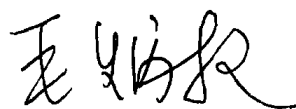
聚烯烃催化剂的创新是聚烯烃工业技术进步的源头。当初正是由于 Ziegler-Natta 催化剂的发现才导致了 HDPE（高密度聚乙烯）和 iPP（等规聚丙烯）的诞生，并最终发展成为石化工业的一个庞大分支，其发现者 Ziegler 和 Natta 也因此获得了诺贝尔化学奖。

20 世纪 80 年代，茂金属催化剂的出现和兴起则引起了聚烯烃工业的另一场革命。茂金属催化剂与传统的 Ziegler-Natta 烯烃聚合催化剂最重要的不同在于其催化活性中心单一，因此在催化烯烃聚合中产生分子量、结构和组成均匀的聚合物。采用茂金属催化剂技术开发的 LLDPE 树脂（线型低密度聚乙烯）具有优异的抗穿刺强度、撕裂强度、密封性能和光学性能等优点。茂金属催化剂的另一重要特点是通过改变茂金属催化剂的结构控制聚合物的各种参数，如分子量大小、分子量分布、聚合物的规整性、共聚单体的含量和分布等。采用不同的茂金属催化剂，除了可以得到性能优越的各类传统聚烯烃外，还能合成一些传统的 Ziegler-Natta 烯烃聚合催化剂不能制备的新材料。目前，世界上许多大型石化公司，如 Exxon、Dow Chemical、Mitsui Petrochemical、BP、Nova 以及 Phillips 等，都已实现了茂金属催化剂的产业化。在国内，一些研究单位和企业在该领域也进行了大量工作，取得了一批成果。

非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂是 20 世纪 90 年代中期才发展起来的两类重要的烯烃聚合催化剂。它们具有茂金属催化剂的许多优点，如它们中的许多具有单一活性中心，能像茂金属催化剂一样通过对催化剂的分子设计来“剪切”聚合产物等。它们还具有一些超越茂金属的地方，其配体类型和中心金属更广泛，因此也更容易在立体和电子效应方面对催化剂进行设计；催化剂的价格也一般较茂金属催化剂低；其中的后过渡金属催化剂由于对酯基和醚基等杂原子官能团有比前过渡金属催化剂好得多的容忍性，有可能在烯烃和极性单体共聚方面取得重要突破，从而推动官能化聚烯烃的发展，生产一些高性能和高附加值的聚烯烃材料。非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂具有广阔的发展前景，对它们的基础研究和应用研究值得重视。

本书对茂金属催化剂、非茂前过渡金属催化剂和后过渡金属催化剂这三类金属有机烯烃聚合催化剂的发展历史和研究现状、催化剂的合成方法、催化烯烃聚合特性和催化剂负载化技术等进行了概述，反映了中国学者和科技人员对金属有机烯烃聚合催化剂的研究成果和认识。在聚烯烃催化剂研究进入新的发展阶段之际，本书的问世必将对促进我国聚烯烃工业的发展起到积极的作用。

中国工程院院士



目 录

序一

序二

第 1 章 导论	1
1.1 金属有机烯烃聚合催化剂发展史	3
1.2 金属有机烯烃聚合催化剂的分类	4
1.2.1 茂金属催化剂	4
1.2.2 后过渡金属催化剂	7
1.2.3 非茂前过渡金属催化剂	11
1.3 金属有机烯烃聚合催化剂的发展前景	13
参考文献	14
第 2 章 茂金属烯烃聚合催化剂	17
2.1 茂金属烯烃聚合主催化剂	19
2.1.1 茂金属催化剂的含义、特点和研究现状	19
2.1.2 催化活性中心及烯烃聚合机理	21
2.1.3 茂金属结构与其催化特性的关系	36
2.2 茂金属烯烃聚合助催化剂	59
2.2.1 助催化剂的分类	60
2.2.2 助催化剂的合成方法	65
2.2.3 助催化剂的作用机理	69
2.2.4 助催化剂的表征	71
2.3 稀土茂金属化合物	77
2.3.1 概述	77
2.3.2 2 价稀土茂金属化合物	78
2.3.3 3 价稀土茂金属化合物	79
2.3.4 稀土单茂化合物	82
2.3.5 稀土化合物在烯烃聚合催化中的应用	83
2.4 结论与展望	88
参考文献	88
第 3 章 非茂前过渡金属催化剂	97
3.1 钛、锆、铪催化剂	99

3.1.1	[O,O] 类配体钛、锆配合物	99
3.1.2	[N,O] 类配体钛、锆、铪配合物	100
3.1.3	[N,N] 类配体钛、锆、铪配合物	114
3.1.4	含有 S、P 等其他配位原子的钛、锆配合物	119
3.1.5	其他的钛、锆配合物	121
3.2	钒催化剂	121
3.2.1	[O,O] 类配体钒配合物	122
3.2.2	[N,O] 类配体钒配合物	122
3.2.3	[N,N] 类配体钒配合物	124
3.2.4	其他类型钒配合物	127
3.3	铬催化剂	128
3.3.1	[N,O] 类配体铬配合物	129
3.3.2	[N,N] 和 [N,N,N] 类配体铬配合物	131
3.3.3	其他类型配体铬系催化剂	133
3.4	非茂前过渡金属催化剂催化活性聚合	135
3.4.1	[N,O] 类配体钛、锆活性聚合催化剂	136
3.4.2	[N,N] 类配体钛、锆活性聚合催化剂	142
3.4.3	其他的钛、锆活性聚合催化剂	147
3.5	非茂催化剂的开发及应用前景	147
3.5.1	工业应用的钒、铬催化剂	147
3.5.2	非茂前过渡金属催化剂的工业开发	148
3.6	结论与展望	152
	参考文献	152
第 4 章	后过渡金属烯烃聚合催化剂	161
4.1	引言	163
4.2	镍系催化剂	163
4.2.1	镍系阳离子催化剂	164
4.2.2	镍系中性催化剂	181
4.2.3	镍系两性催化剂	194
4.3	铁系和钴系催化剂	198
4.3.1	含吡啶二亚胺及类似配体的催化剂	198
4.3.2	含吡啶单亚胺配体的催化剂	207
4.3.3	含其他配体的催化剂	208
4.4	铜系催化剂	209
4.5	结论与展望	210
	参考文献	211
第 5 章	烯烃聚合催化剂负载技术	217
5.1	均相烯烃聚合催化剂的特点	219

5.2 负载化对烯烃聚合催化剂性能的影响	220
5.3 负载型烯烃聚合催化剂的组成	222
5.3.1 载体	222
5.3.2 活性组分	227
5.3.3 助催化剂	228
5.4 催化剂的负载化工艺与负载化机理	228
5.4.1 载体的处理	228
5.4.2 负载化机理	230
5.4.3 特殊负载化工艺	235
5.5 聚烯烃催化剂的表征	238
5.5.1 形态学表征方法	239
5.5.2 表面性质表征	240
5.5.3 体相性质表征	242
5.5.4 程序控温技术	244
5.5.5 粒径分布与力学性能表征	244
5.6 结论与展望	245
参考文献	246

第6章 金属有机烯烃聚合物

6.1 茂金属聚乙烯 (mPE)	255
6.1.1 引言	255
6.1.2 mPE 的聚合工艺和产品范围	255
6.1.3 茂金属线型低密度聚乙烯 (mLLDPE)	258
6.1.4 单反应器双峰分布聚乙烯	277
6.1.5 支化和超支化聚乙烯	282
6.2 茂金属聚烯烃塑性体	283
6.2.1 主要生产厂商及产品牌号	283
6.2.2 主要商品	284
6.3 茂金属聚烯烃弹性体	286
6.3.1 引言	286
6.3.2 主要生产厂商及产品牌号	287
6.3.3 主要商品	288
6.3.4 茂金属聚烯烃弹性体的应用领域	292
6.4 等规聚丙烯	292
6.4.1 引言	292
6.4.2 茂金属等规聚丙烯的合成	293
6.4.3 茂金属等规聚丙烯的聚合机理与结构缺陷	295
6.4.4 茂金属等规聚丙烯的性能	297
6.4.5 茂金属等规聚丙烯的微观结构表征	301
6.4.6 茂金属等规聚丙烯的应用	304

6.5	间规聚丙烯	307
6.5.1	丙烯间规聚合用单活性中心催化剂	307
6.5.2	丙烯间规聚合机理	311
6.5.3	间规聚丙烯的结构和性能	312
6.5.4	间规聚丙烯的开发与应用	312
6.6	无规聚丙烯	313
6.6.1	合成无规聚丙烯的单活性中心催化剂	313
6.6.2	无规聚丙烯的结构与性能	320
6.6.3	无规聚丙烯的应用前景	321
6.7	间规聚苯乙烯	321
6.7.1	苯乙烯间规聚合催化体系	322
6.7.2	苯乙烯间规聚合机理	330
6.7.3	间规聚苯乙烯的结构和性能	332
6.7.4	间规聚苯乙烯的开发与应用	333
6.8	聚丙烯嵌段共聚物	337
6.8.1	聚丙烯立构嵌段共聚物	337
6.8.2	丙烯与其他烯烃的嵌段共聚物	340
6.8.3	丙烯与极性单体的嵌段共聚物	343
6.9	环烯烃共聚物	344
6.9.1	环烯烃共聚物的类型	344
6.9.2	制备环烯烃共聚物的催化共聚合体系	345
6.9.3	环烯烃共聚物的结构与形态	358
6.9.4	环烯烃共聚物的主要性能及应用状况	362
6.10	结论与展望	369
	参考文献	369

第1章

导论

- 1.1 金属有机烯烃聚合催化剂发展史
- 1.2 金属有机烯烃聚合催化剂的分类
- 1.3 金属有机烯烃聚合催化剂的发展前景

1.1 金属有机烯烃聚合催化剂发展史

20世纪50年代初,二茂铁(FeCp_2)的发现与 π 键型夹心结构的阐明,以及Ziegler-Natta催化剂使乙烯在温和条件下聚合成功,使金属有机烯烃聚合催化剂逐渐发展起来。自60年代以来,先后有多位从事金属有机烯烃聚合催化剂研究的专家获得了诺贝尔化学奖。特别是20世纪80年代初,Kaminsky等人首先发现,由三甲基铝的水解产物甲基铝氧烷(MAO, methylaluminumoxane)与二甲基二茂锆(Cp_2ZrMe_2)组成溶于甲苯的均相催化体系,在 40°C 、 0.4MPa 乙烯压力下聚合反应1h,以每克锆计可得聚乙烯树脂100t,亦即催化效率达到1亿倍,还证明在 -20°C 时约有30%的锆生成了活性物种,在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 时100%生成活性物种,而且催化活性可保持5天不变。不久,Ewen和Kaminsky又相继以 Cp_2TiPh_2 、 $\text{EtInd}_2\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ 、 $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 为催化剂,以甲苯为溶剂,合成了全同立构的等规聚丙烯,这一结果彻底否定了均相催化剂不能产生全同立构聚丙烯的观点。不久以后,Kaminsky等人用手性的桥连茂金属催化剂得到了高等规度聚丙烯,这一发现是烯烃聚合催化剂自茂金属问世以来的又一重要的里程碑,自此以后茂金属催化剂的工业应用和理论研究掀起了一个持续的高潮。

最近又发现,硅氮取代茂钛杂环络合物是又一类极有应用前景的烯烃聚合催化剂。现在,茂金属催化剂即环戊二烯基过渡金属络合物催化剂已经成为当前国际上研究的热点。初步结果表明:这类单中心催化剂具有极高的催化活性,克服了传统多相催化剂所生成的聚烯烃分子量分布宽和结构难以调控的缺点,所得到的高分子产物分子量分布狭窄,组成分布均匀,并能有效地进行立体控制聚合,还可以实现一些用多相催化剂难以实现的聚合反应,在高性能化聚合和共聚以及光学活性聚合方面表现出优异的特性。这主要是因为茂金属催化剂的中心金属、配体可在很大的范围内调控,从而影响中心金属周围的电荷密度和配位空间环境,使形形色色的聚合反应的活性和选择性得到控制。以聚丙烯为例,可以立体选择性地分别制出无规、等规、半等规、间规、嵌段等一系列品种。因此,茂金属催化剂的研究不仅在发展聚合理论方面具有重要的科学意义,而且有可能使高分子工业面临一场新的革命。

尽管如此,目前的茂金属催化聚合反应还有一些缺陷,在工业应用中尚存在问题需要解决。因此,世界各大化学公司都已瞄准这个课题,投入数以百亿美元计的经费进行深入研究。

随着茂金属催化烯烃聚合机理研究的不断深入,茂金属催化剂的一些不足逐渐显现出来,如合成成本高、树脂加工难等,另外还存在知识产权的问题,所以人们将研究方向放在其他非茂金属单活性中心催化剂上。基于对茂金属催化剂的研究,人们了解了催化剂配体中环戊二烯基团在整个催化过程中所起的作用:控制催化活性中心的立体选择性和给电子性能,防止加宽聚合物分子量分布的第二个活性中心的形成。许多有机基团也能起到这个作用,因此衍生出非茂金属配合物催化剂,非茂催化剂配体骨架不含环戊二烯基、茛基或芴基,配体由含N、O、S、P等杂原子的烷基或芳基组成。在催化剂性能方面,非茂金属催化剂已经达到或超过了茂金属催化剂。其中,以IVB族金属为配位中心的非茂金属催化剂数量最多。在这类催化体系中,配体结构的细微变化能引起催化剂催化性能的巨大改变,可以通过调整催化剂配体的结构得到不同性能的聚烯烃产品。特别是对于前过渡金属元素,通过合成新的配体已研制出了许多催化剂体系,在催化剂的一些性能方面已超过

茂金属催化剂，并且在某些方面具有类似后过渡金属催化剂的性能。

随着烯烃聚合催化剂研究的不断深入，寻找新催化剂的努力越来越多^[1~3]。工业生产要求能对所得聚合物的性能进行灵活控制，并且开发有新单体参加的新的产品种类。到目前为止，金属有机单活性中心催化剂的中心金属已经不局限于 Ti、Zr、Hf，如图 1-1 所示，一些后过渡金属如 Ni、Pd、Fe、Co 等也用于烯烃聚合催化剂的合成。

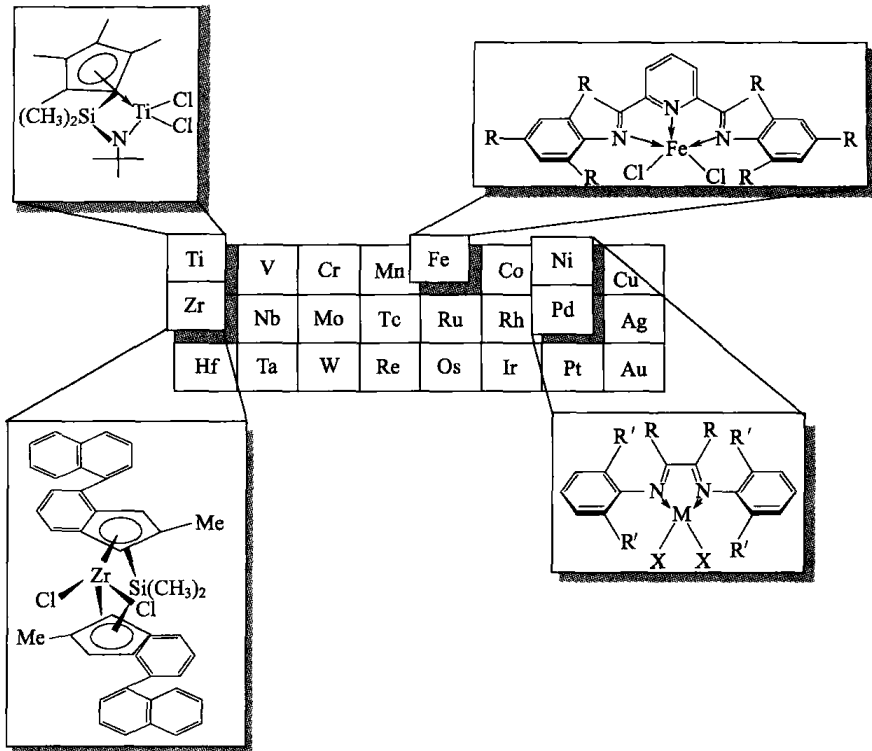


图 1-1 金属有机单中心烯烃聚合催化剂

1.2 金属有机烯烃聚合催化剂的分类

1.2.1 茂金属催化剂

1951 年，Miller 等人发现环戊二烯的蒸气与新鲜被还原的金属铁在 300℃ 反应，生成一种橘黄色的晶体。后经 Fischer 和 Wilkinson 测定，认为其结构是夹心结构 (sandwich)。这个化合物就称为二茂铁 (ferrocene)，其结构如图 1-2 所示。

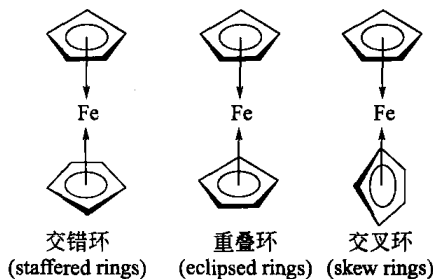


图 1-2 二茂铁的结构

二茂铁的发现使人们认识到：在过渡金属有机化合物中 M—C 键不仅可以以活泼的离子键或强极性的共价键形式存在，而且也能通过配位键形式存在。于是含有环戊二烯基类金属有机化合物的合成与研究迅速成为当时金属有机化学研究领域中的一个热点。

茂金属化合物一般指过渡金属或稀土金属与至少含一个环戊二烯或其衍生物作为配体组成的一类金属有机配合物，如 Cp_2TiCl_2 、 Cp_2ZrCl_2 、 Cp_2HfCl_2 等。助催化剂是茂金属催化剂的重要组成部分，目前使用最多的助催化剂是烷基铝和有机硼化合物。20 世纪 80 年代初，Kaminsky 和 Sinn 等人用甲基铝氧烷（MAO）作助催化剂，使茂金属催化剂的开发应用有了突破性进展。随后，无论在学术科研上还是在工业生产中，对茂金属催化剂的研究及开发始终是聚烯烃材料领域的热点。关于茂金属催化剂在烯烃聚合方面的应用已经有多位专家进行过评述^[4~6]。

1.2.1.1 茂金属催化剂的主要特征

(1) 单活性中心

茂金属催化剂与传统催化剂的最大区别在于：茂金属催化剂只有一种类型的活性中心，它的金属原子一般处于受限制的环境中，只允许聚合物单体进入催化剂活性点上，因此能精密控制聚合物的相对分子质量（即分子量，以下采用简称）、分子量分布（MWD）、共聚单体含量及其在主链上的分布和结晶结构等。由茂金属催化剂制得的聚合物的分子量分布（ M_w/M_n ，重均分子量与数均分子量之比）比多中心催化剂制得的聚合物的分子量分布（ $M_w/M_n=3\sim 8$ ）窄，如图 1-3 所示。聚合产品具有很好的均一性，主要表现在分子量分布相对较窄、共聚单体在聚合物主链中分布均匀。

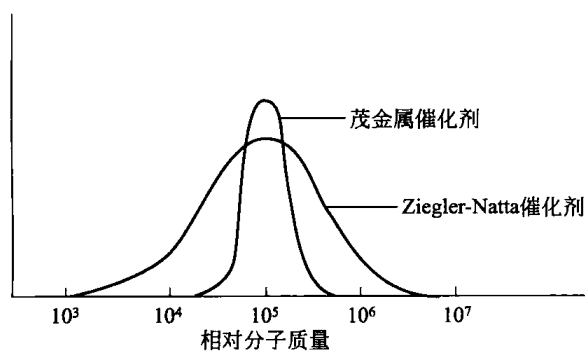


图 1-3 茂金属和 Ziegler-Natta 催化体系得到聚合物的分子量分布

(2) 极高的催化活性

含 1g 锆的均相茂金属催化剂能够催化 10^5 kg 乙烯聚合^[4]，含 1g 钛的茂金属催化剂能催化合成 7700kg 聚苯乙烯（PS），以此活性计，茂金属催化剂的应用将使 PS 的生产成本大大降低。另外，以过渡金属计，其活性大于氯化镁类催化剂 10 倍以上。如此高的活性使催化剂的用量很少，允许催化剂组分残留在聚烯烃产品中。

(3) 单体选择性

茂金属催化剂单活性中心的特征能使任何 α -烯烃单体聚合，可以实现过去固体催化剂不能聚合或催化效率极低的环烯烃、共轭二烯烃及极性单体的聚合或共聚反应，从而可开发出更高性能的合成材料。关于用茂金属催化剂进行烯烃聚合的研究和开发涉及了许多不同性能的单体，除了常见的 α -烯烃单体外，还有一些空间位阻较大的单体和一些双环及多

环烯烃单体（如苯乙烯和降冰片烯等）也得到了应用，至今已涉及 50 种以上不同性质的单体。目前，具有独特结构和性能的茂金属烯烃聚合物广泛应用于诸多领域^[5]。茂金属催化剂属于单一活性中心且活性高的催化剂，可催化合成各种烯烃与极性单体功能性烯烃聚合物，这种特性有利于开发性能更加优异的聚烯烃产品。如传统的 Ziegler-Natta 催化剂不易使 α -烯烃共聚单体进入聚合物，乙烯与 1-丁烯反应活性之比一般大于 1000，而茂金属催化剂通过对环戊二烯环的修饰可大大减小反应活性之比。Dow 公司的限定几何构型茂金属催化剂在乙烯与 1-辛烯共聚反应中，乙烯的相对活性是使用 Ziegler-Natta 催化剂时的 1/30。另外，苯乙烯聚合用传统的 Ziegler-Natta 催化剂只能获得无规 PS，而用茂金属催化剂则可获得高度结晶的间规 PS，其熔点高达 270℃，在某些方面其性能与尼龙 66 相近。又如用茂金属催化剂制备的间规聚丙烯（PP）具有优异的低温抗冲击性和透明性。

（4）立体选择性

茂金属化合物的结构易于调整，因此可开发出各种立体结构的络合物。用于潜手性的烯烃单体聚合时，能有效地进行立体控制聚合，产生各种立构的聚合物，如丙烯可获得全同、间同、半等规、无规与全同嵌段聚丙烯；利用每一种立体结构的络合物所特有的对聚合的立体选择性，可合成出微观结构独特而均匀的多种聚烯烃，如间规 PP、等规 PP、半等规 PP 和间规 PS 等。制得的特定规整度的聚烯烃可表现出特殊的物理、化学和机械加工性能。

（5）可控制性

茂金属均相体系的另一重要特点，是通过改变茂金属催化剂的结构（例如改变配体或取代基、聚合条件等可以控制聚合物的各种参数——分子量、分子量分布、共聚单体含量、侧链支化度、密度以及熔点和结晶度等），可以按照应用的要求“定制”（tailor-made）产品的分子结构，精确控制产物的性质。

1.2.1.2 茂金属催化剂的工业应用

目前世界上各大化学公司对茂金属催化剂的研究状况表明，茂金属催化剂适应各种聚合工艺，由它制备的聚乙烯树脂具有优良的抗拉伸撕裂强度、耐冲击性、热合特性、柔软性、透明性、卫生性及耐应力开裂性等物性，通过切换利用同一装置就可生产全密度聚乙烯 [VLDPE(极低密度聚乙烯)~HDPE(高密度聚乙烯)]。据不完全统计，茂金属催化剂生产的各类聚烯烃树脂的总量已超过了 500 万吨。

茂金属催化剂的应用范围主要有以下几个方面。

① 合成乙烯与 α -烯烃共聚物。通过控制共聚用单体（丙烯、丁烯、己烯、辛烯等）的进料量，改变聚合物的密度，就可生产全密度聚乙烯。特点是可萃取物少、热合起始温度低，可用于医药、食品包装等领域。

② 合成乙烯与环烯烃共聚物。由茂金属催化剂得到的乙烯-环烯烃共聚物具有特殊设计的分子结构，可与工程塑料相媲美。以前由于环烯烃的聚合活性低，阻碍了这类共聚物的发展。现在采用茂金属催化剂，环烯烃易于插入到乙烯链中，并且分布均匀。共聚物有接近零的吸湿性，玻璃化转变温度高，韧性高，透明性好。例如三井油化公司开发的乙烯-降冰片烯共聚物，具有高透明性，用于医疗、包装等。德国的赫斯特公司采用异丙基(9-苄基)(3-甲基茂基)二氯化锆催化剂使乙烯/降冰片烯(50:50)共聚，所得共聚物的