



第七章 配位聚合 (Coordination Polymerization)

2020.12.02



第七章 配位聚合

重点及要点

- ◆ Grasp: 立体异构及立构规整度、Ziegler-Natta引发体系、丙烯配位聚合特征及定向机理、共轭二烯烃的配位聚合。
- ◆ Understand: 立构规整度的测定、Ziegler-Natta引发体系的发展、极性单体的配位聚合、茂金属引发剂。

➤ 乙烯和丙烯都是热力学聚合倾向很大，但很长一段时间未能聚合得到高分子，**未找到合适引发剂和聚合条件**

➤ 1938 ~ 1939年间，英国ICI公司用氧为引发剂，在**高温**(180 ~ 200°C)和**高压**(150 ~ 300MPa)条件下聚合得到聚乙烯，其聚合为自由基机理。产物分子链中带有较多支链，**密度较低**，因此称为高压聚乙烯或低密度聚乙烯(**LDPE**)。

➤ 1953年，德国人Ziegler采用 $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为引发剂，在低温(60 ~ 90 °C)和低压(0.2 ~ 1.5MPa)条件下实现了乙烯的聚合。分子链中支链较少，**结晶度较高**，密度达0.94 ~ 0.96。因此称为低压聚乙烯或高密度聚乙烯(**HDPE**)。

➤ 1954年，意大利人Natta采用 $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 为引发剂，实现了丙烯的聚合，产物具有高度的等规度，熔点达175 °C。



Ziegler发现：

使用**四氯化钛**和**三乙基铝**，可在常压下得到PE（**低压PE**），这一发现具有划时代的重大意义



K. Ziegler

Ziegler (1898 - 1973)小传

未满22岁获得博士学位

曾在Frankfort, Heideberg大学任教，1936年任Halle大学化学系主任，后任校长

1943年任Max Planck研究院院长

1946年兼任联邦德国化学会会长

主要贡献是发明了Ziegler催化剂

1963年荣获Nobel化学奖

治学严谨，实验技巧娴熟，一生发表论文200余篇



Natta (1903 ~ 1979) 小传

Natta发现:

将 TiCl_4 改为 TiCl_3 , 用于丙烯的聚合, 得到高分子量、高结晶度、高熔点的聚丙烯。



G. Natta

意大利人, 21岁获化学工程博士学位

1938年任米兰工业大学教授, 工业化学研究所所长

50年代以前, 从事甲醇、甲醛、丁醛等应用化学研究, 取得许多重大成果

1952年, 在德 Frankford 参加 Ziegler 的报告会, 被其研究工作深深打动

1954年, 发现丙烯聚合催化剂

1963年, 获Nobel化学奖

$\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 称为Ziegler引发剂, $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 称为Natta引发剂, 合称为Ziegler—Natta引发剂。

重要意义: 可使乙烯、丙烯等低级烯烃聚合, 产物具有高度规整

Li

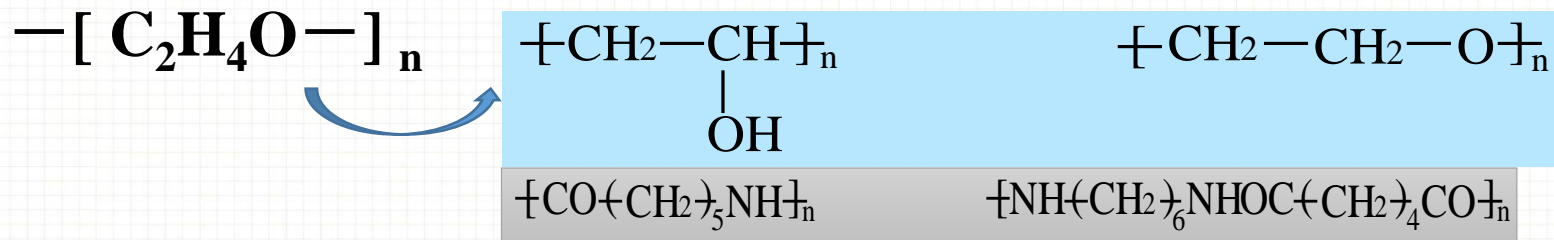


- Goodrich-Gulf公司采用 $\text{TiCl}_4\text{-AlEt}_3$ 引发体系使异戊二烯聚合, 得到高顺式1, 4-聚异戊二烯 (顺式率达95% ~ 97%) 。
- Firestone轮胎和橡胶公司采用Li或烷基锂引发丁二烯聚合, 得到高顺式1, 4-聚丁二烯 (顺式率90% ~ 94%) 。

7.2 聚合物的立体规整性

7.2.1 聚合物的异构体 (*Isomers of Polymer*)

- **Sequence isomerism** (同分异构)：化学组成相同，原子和原子团的排列不同。



头 - 尾和头 - 头、尾 - 尾连接的结构异构;
两种单体在共聚物分子链上不同排列的序列异构。

What is isomerism?

The atoms or atomic groups in a polymer molecule have different interconnection orders, which bring out **isomerism** or structural isomerism.

Fox example: Polymerizing same or different monomers can produce polymers of same chemistry constitute and different structures.



7.2 聚合物的立体规整性

聚合物的异构体

- **Solid Isomerism (结构异构) :**

Solid isomers of polymer indicate the kind of polymers, which have the same chemistry constitute and connection structure, and differs just in conformation , that is to say, the steric arrangements of them are different.

➤ One is caused by the chiral center (手性中心), calls optical isomer (光学异构).

R (Right) form & S (Left) form

➤ The other kind is caused by the double bond, called geometry isomer (几何异构).

Z (cis conformation) & E (trans conformation)



7.2 聚合物的立体规整性

聚合物的异构体

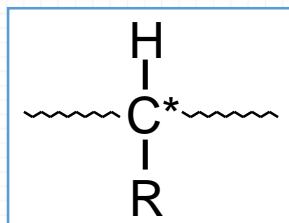
- **立体异构** 由于分子中的原子或基团的空间**构型**和**构象**不同而产生的异构

构型异构：光学异构、几何异构

构象异构：由化学键旋转所引起

光学异构体也称**对映异构体**，是由于分子中含有手征性碳原子引起，分为 **R**（右）型和 **S**（左）型两种异构体。

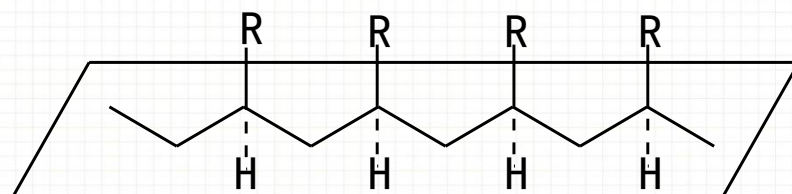
对于 α -烯烃聚合物，分子链中与 R 基连接的碳原子有下述结构：



由于连接C*两端的分子链不等长，或端基不同，C*应当是手征性碳原子。但这种手征性碳原子并不显示旋光性，原因是紧邻C*的原子差别极小，故称为**假手性**原子。

7.2 聚合物的立体规整性

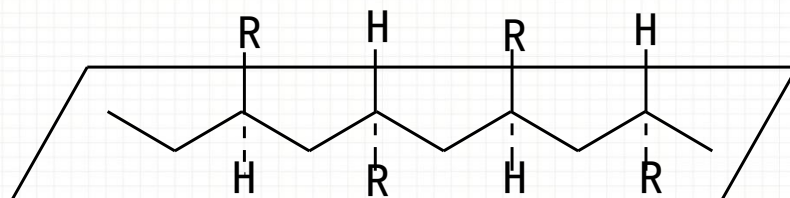
根据手性C*的构型不同，聚合物分为三种结构：



全同立构

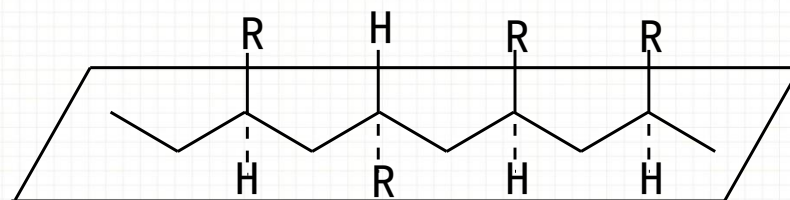
Isotactic

有规立构聚合物



间同立构

Syndiotactic



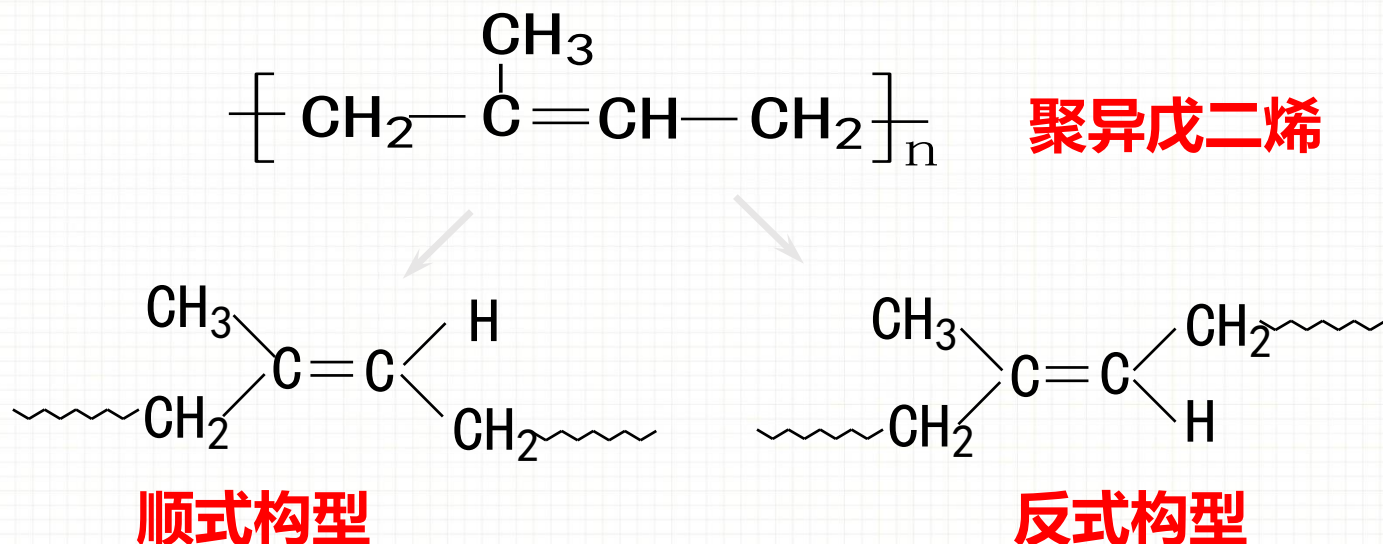
无规立构

Atactic

7.2 聚合物的立体规整性

• 几何异构体

几何异构体是由聚合物分子链中双键或环形结构上取代基的构型不同引起的，如异戊二烯的1,4-聚合产物有两种几何异构体。





7.2 聚合物的立体规整性

7.2.2 光学活性聚合物

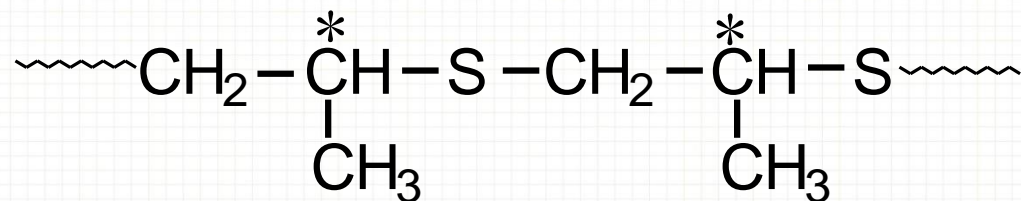
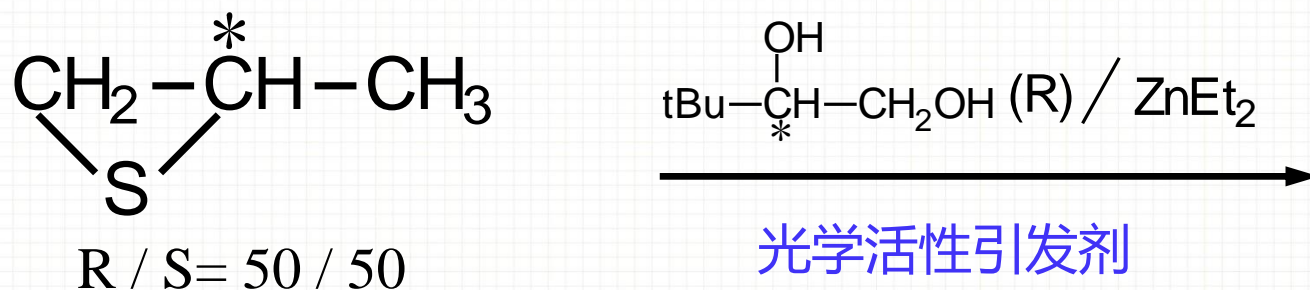
是指聚合物不仅含有手性碳原子，而且能使偏振光的偏振面旋转，真正具有旋光性，这种聚合物称为光学活性聚合物。

有两种方法可制备光学活性聚合物：

改变手性碳原子 C^* 的近邻环境

等量R 和 S的外消旋单体，聚合后得到也是等量外消旋聚合物的混合物，无旋光活性。而采用光学活性引发剂，聚合后可改变R和S的比例。

7.2 聚合物的立体规整性



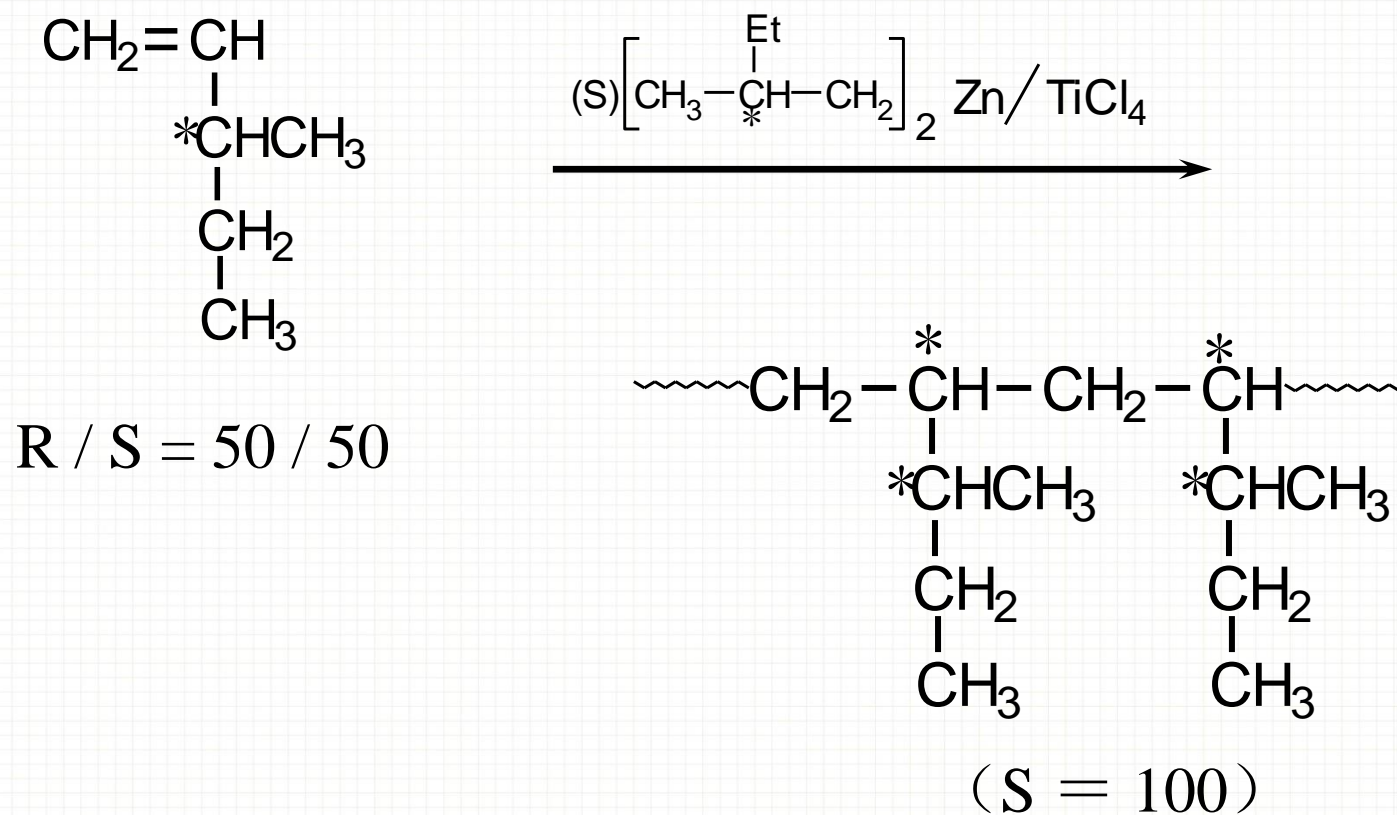
R / S = 75 / 25

光学活性聚合物

将这种光学引发剂优先选择一种对映体进入聚合物链的聚合反应称为**立构选择性聚合**。

7.2 聚合物的立体规整性

将侧基中含有手性C*的烯烃聚合





7.2 聚合物的立体规整性

3. 立构规整性聚合物的性能

- α -烯烃聚合物

聚合物的立构规整性影响聚合物的结晶能力。

聚合物的立构规整性好，分子排列有序，有利于结晶
高结晶度导致高熔点、高强度、高耐溶剂性

如：无规PP，非结晶聚合物，蜡状粘性体，密度0.85
全同PP 和间同PP，高度结晶材料，具有高强度、高耐
溶剂性，用作塑料和合成纤维。

全同PP 的 T_m 为175 °C，可耐蒸汽消毒，密度0.90。



7.2 聚合物的立体规整性

- 二烯烃聚合物

如丁二烯聚合物:

1, 2 聚合物都具有较高的熔点

{	全同	$T_m = 128^{\circ}\text{C}$
	间同	$T_m = 156^{\circ}\text{C}$

1, 4 聚合物

{	反式1, 4 聚合物	$T_g = -80^{\circ}\text{C}, T_m = 148^{\circ}\text{C}$ 较硬的低弹性材料
	顺式1, 4 聚合物	$T_g = -108^{\circ}\text{C}, T_m = 2^{\circ}\text{C}$ 是弹性优异的橡胶

对于合成橡胶, 希望得到高顺式结构。



7.2 聚合物的立体规整性

- 立构规整度的测定

聚合物的立构规整性用立构规整度表征。

立构规整度：是立构规整聚合物占总聚合物的分数，是评价聚合物性能、引发剂定向聚合能力的重要指标。

根据聚合物的物理性质进行测定

结晶
比重
熔点
溶解行为
化学键的特征吸收



7.2 聚合物的立体规整性

全同聚丙烯的立构规整度(全同指数、等规度)
常用沸腾正庚烷的萃取剩余物所占百分数表示。

$$\text{聚丙烯的全同指数 (IIP)} = \frac{\text{沸腾正庚烷萃取剩余物重}}{\text{未萃取时的聚合物总重}}$$

也可用红外光谱的特征吸收谱带测定

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

←全同螺旋链段特征吸收, 峰面积
←甲基的特征吸收, 峰面积

K为仪器常数



7.2 聚合物的立体规整性

二烯烃聚合物的立构规整度用某种立构体的百分含量表示，可用IR、NMR测定。

聚丁二烯IR吸收谱带

{	全同1, 2:	991、694 cm^{-1}
	间同1, 2:	990、664 cm^{-1}
	顺式1, 4:	741 cm^{-1}
	反式1, 4:	964 cm^{-1}

立构规整度与结晶度有关，但不一定一致。

例如高顺式1, 4聚丁二烯的分子链非常规整，但常温无负荷时不结晶。

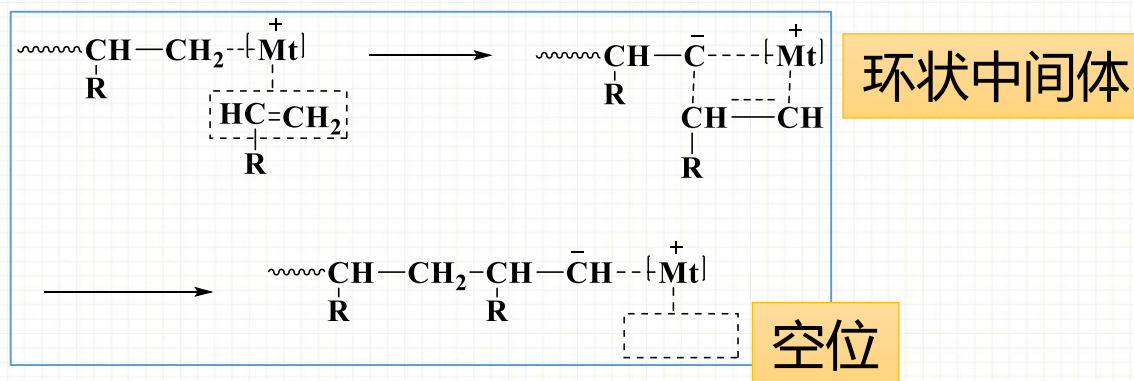


7.3 配位聚合的基本概念

7.3.1 配位聚合的定义

配位聚合是指烯类单体的碳 - 碳双键首先在过渡金属引发剂活性中心上进行配位、活化，随后单体分子相继插入过渡金属 - 碳键中进行链增长的过程。

链增长反应可表示如下：



链增长过程的本质是单体对增长链端络合物的插入反应



7.3 配位聚合的基本概念

7.3.2 配位聚合的特点

- 单体首先在过渡金属上配位形成 π 络合物
- 反应是阴离子性质

➤ 间接证据:

α -烯烃的聚合速率随双键上**烷基的增大而降低**



➤ 直接证据:

用标记元素的终止剂终止增长链



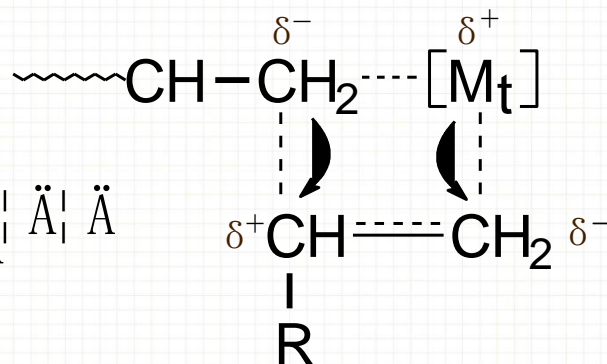
得到的聚合物无 ^{14}C 放射性，表明加上的是 H^+ ，由此可表明链端是阴离子。因此，配位聚合属于**配位阴离子聚合**。



7.3 配位聚合的基本概念

- 增长反应是经过四元环的插入过程

增长链端阴离子对烯烃双键
 α 碳原子的亲核进攻



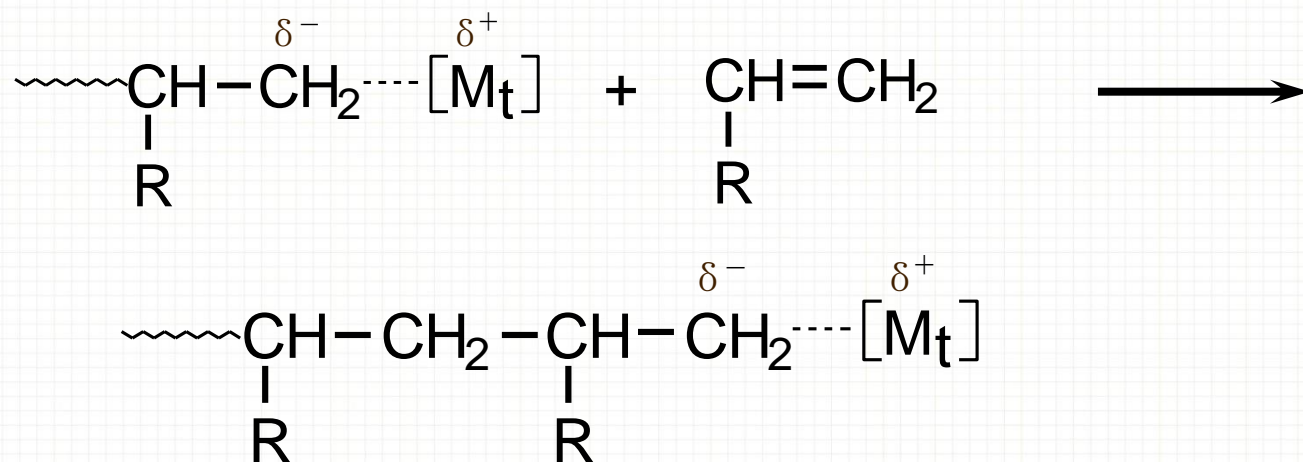
过渡金属阳离子 $\text{Mt}^{\delta+}$ 对烯烃双键 β 碳原子的亲电进攻

插入反应包括两个同时进行的化学过程。

7.3 配位聚合的基本概念

单体的插入反应有两种可能的途径

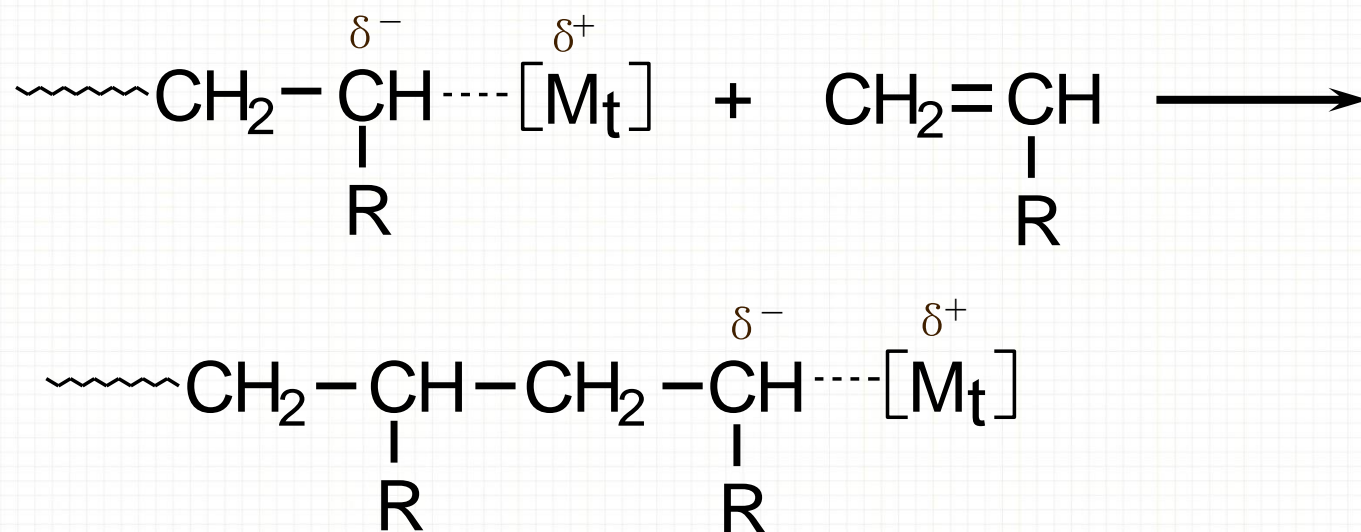
一级插入



不带取代基的一端带负电荷，与过渡金属相连接，称为**一级插入**。

7.3 配位聚合的基本概念

二级插入



带有取代基一端带负电荷并与反离子相连，称为二级插入。



7.3 配位聚合的基本概念

两种插入方式所形成的聚合物的结构完全相同，但研究发现：

丙烯的全同聚合为一级插入

丙烯的间同聚合为二级插入



7.3 配位聚合的基本概念

- 几种聚合名称含义的区别

配位聚合、络合聚合

在含意上是一样的，可互用。

一般认为，配位比络合表达的意义更明确

配位聚合的结果：

可以形成有规立构聚合物

也可以是无规聚合物

定向聚合、有规立构聚合

这两者是同意语，是以产物的结构定义的，都是指以形成有规立构聚合物为主的聚合过程。

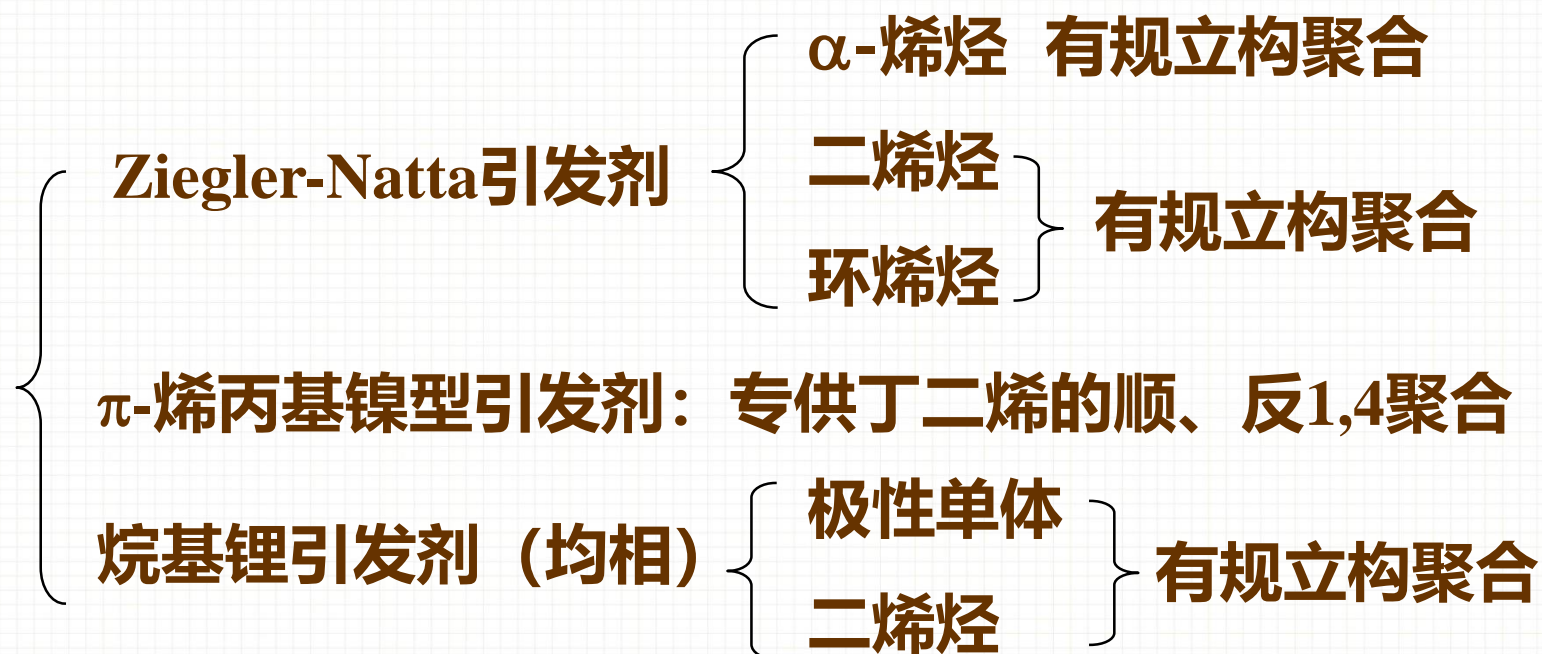
乙丙橡胶的制备采用Z - N催化剂，属于配位聚合，但结构是无规的，不是定向聚合。



7.3 配位聚合的基本概念

7.3.3 配位聚合引发剂与单体

- 引发剂和单体类型





7.3 配位聚合的基本概念

- 引发剂的相态和单体的极性

{	非均相引发剂，立构规整化能力强	{	极性单体：失活 α -烯烃：全同
	均相引发剂，立构规整化能力弱	{	极性单体：全同 α -烯烃：无规



7.3 配位聚合的基本概念

- 配位引发剂的作用

- 提供引发聚合的活性种
 - 提供独特的配位能力

主要是引发剂中过渡金属反离子，与单体和增长链配位，促使单体分子按照一定的构型进入增长链。

即单体通过配位而 “ 定位 ” ，引发剂起着连续定向的模型作用



7.3 配位聚合的基本概念

一般说来，配位阴离子聚合的立构规整化能力

取决于 {
引发剂的类型
特定的组合与配比
单体种类
聚合条件



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

7.4.1 Z-N引发剂的组分

- 主引发剂

周期表中IV ~ VIII过渡金属化合物

IV ~ VI副族:

Ti Zr V Mo W Cr的

$\text{TiCl}_3(\alpha, \gamma, \delta)$ 的活性较高

卤化物
氧卤化物
乙酰丙酮基
环戊二烯基

主要用于
 α -烯烃的
聚合

- VIII族: Co、Ni、Ru (钌)、Rh (铑) 的卤化物或羧酸盐, 主要用于二烯烃的聚合



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

- 共引发剂

I ~ III主族的金属有机化合物

主要有: RLi 、 R_2Mg 、 R_2Zn 、 AlR_3

R为1~11碳的烷基或环烷基

有机铝化合物应用最多:



$$n = 0 \sim 1 \quad \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$$



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

当主引发剂选同 TiCl_3 ，从制备方便、价格和聚合物质量考虑，多选用 AlEt_2Cl 。

Al/Ti 的mol 比是决定引发剂性能的重要因素

适宜的Al / Ti比为 1.5 ~ 2.5

- 第三组分

评价Z-N引发剂的依据

{ 产物的立构规整度 质量
聚合速率 产量: g产物/gTi



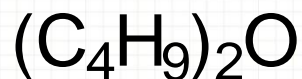
7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

两组分的Z-N引发剂称为第一代引发剂，产率约500 ~ 1000 g / g Ti。

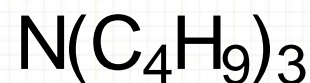
为了提高引发剂的定向能力和聚合速率，常加入第三组分（给电子试剂）——含N、P、O、S的化合物：



六甲基磷酰胺



丁醚



叔胺



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

加入第三组分的引发剂称为第二代引发剂，引发剂活性可提高到 5×10^4 g PP/g Ti。

第三代引发剂，除添加第三组分外，还使用了载体，如： MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ 等，引发剂活性可达 6×10^5 g/g Ti 或更高。



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

7.4.2 Z-N引发剂的类型

将主引发剂、共引发剂、第三组分进行组配，获得的引发剂数量可达数千种，现在泛指一大类引发剂。

就两组分反应后形成的络合物是否溶于烃类溶剂，分为可溶性均相引发剂和不溶性非均相引发剂，后者的引发活性和定向能力较高。



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

形成均相或非均相引发剂，主要取决于过渡金属的组成和反应条件。如：



在 -78°C 反应可形成溶于烃类溶剂的均相引发剂，低温下只能引发乙烯聚合。而温度升高，发生不可逆变化，转化为非均相，活性提高，可引发丙烯聚合。



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

又如： $\begin{matrix} \text{TiCl}_4 \\ \text{TiCl}_2 \\ \text{VCl}_3 \end{matrix}$ 与 $\begin{matrix} \text{AlR}_3 \\ \text{或} \\ \text{AlR}_2\text{Cl} \end{matrix}$ 组合

反应后仍为非均相，是 α -烯烃的高活性定向引发剂。



7.4 Ziegler-Natta (Z-N)引发剂

7.4.3 使用Z-N引发剂注意的问题

- 主引发剂卤化钛的性质非常活泼，在空气中吸湿后发烟、自燃，并可发生水解、醇解反应；
- 共引发剂烷基铝，性质也极活泼，易水解，接触空气中氧和潮气迅速氧化、甚至燃烧、爆炸

在保持和转移操作中必须在无氧干燥的 N_2 中进行；
在生产过程中，原料和设备要求除尽杂质，尤其是氧和水分；

聚合完毕，工业上常用醇解法除去残留引发剂。

7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

配位聚合机理一直是该领域最活跃、最引人注目的课题，但至今没有能解释所有实验的统一理论。有两种理论获得大多数人的赞同。

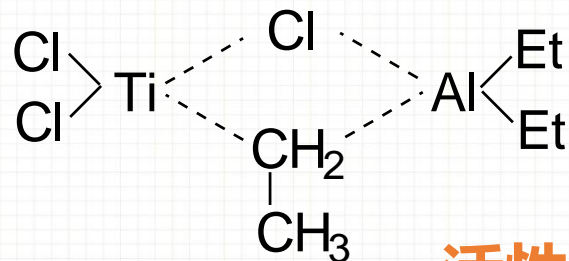
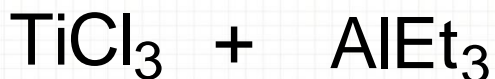
1. Natta 的双金属机理

1959年由Natta首先提出，以后得到一些人的支持，要点如下：

引发剂的两组分首先起反应，形成含有两种金属的桥形络合物—聚合活性中心。

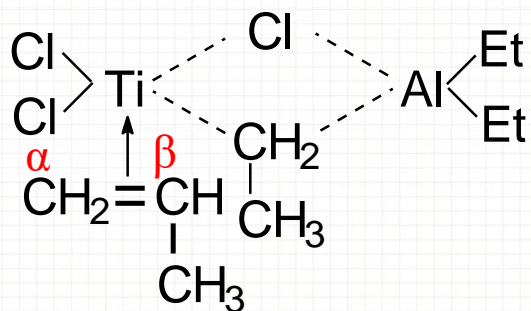
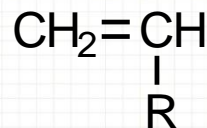


7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合



活性中心

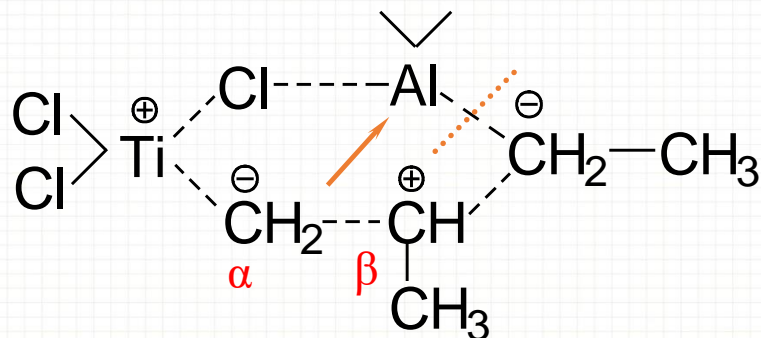
α -烯烃的富电子双键在亲电子的过渡金属Ti上配位，生成 π -络合物



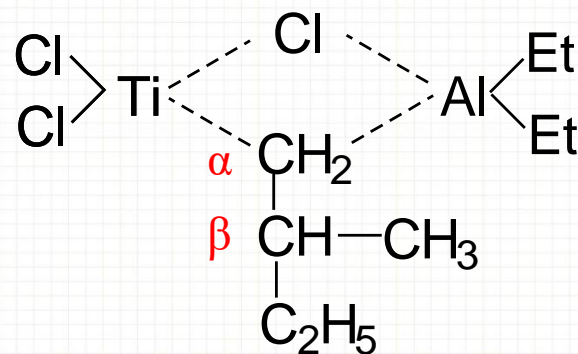
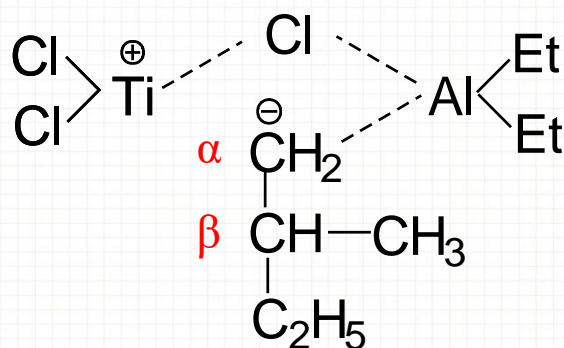
π -络合物

缺电子的桥形络合物部分极化后，由配位的单体和桥形络合物形成六元环过渡状态

7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合



六元环过渡状态



链增长



极化的单体插入Al—C键后，六元环瓦解，重新生成四元环的桥形络合物



7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

单体首先在Ti上配位（引发），然后Al—CH₂CH₃键断裂，—CH₂CH₃碳负离子连接到单体的 α - 碳原子上（Al上增长），据此称为配位阴离子机理

存在问题：

1. 对聚合物链在Al上增长提出异议；
2. 该机理没有涉及规整结构的成因。

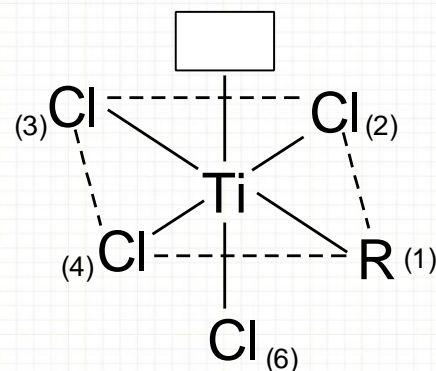
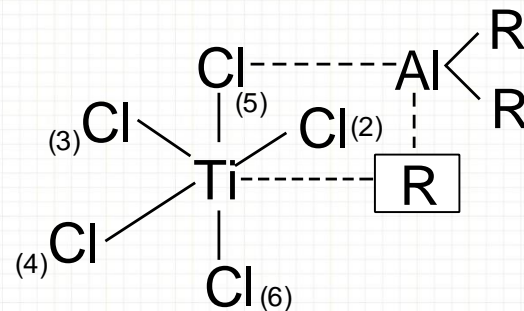
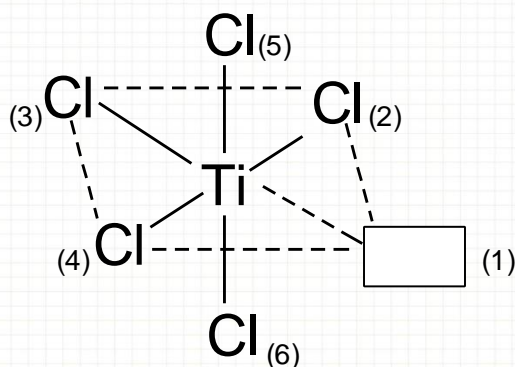


7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

2. Cossee-Arlman单金属机理

Cossee（荷兰物理化学家）于1960年首先提出，活性中心是带有一个空位的以过渡金属为中心的八面体理论，经Arlman补充完善，得到大部分人的认同。

7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合



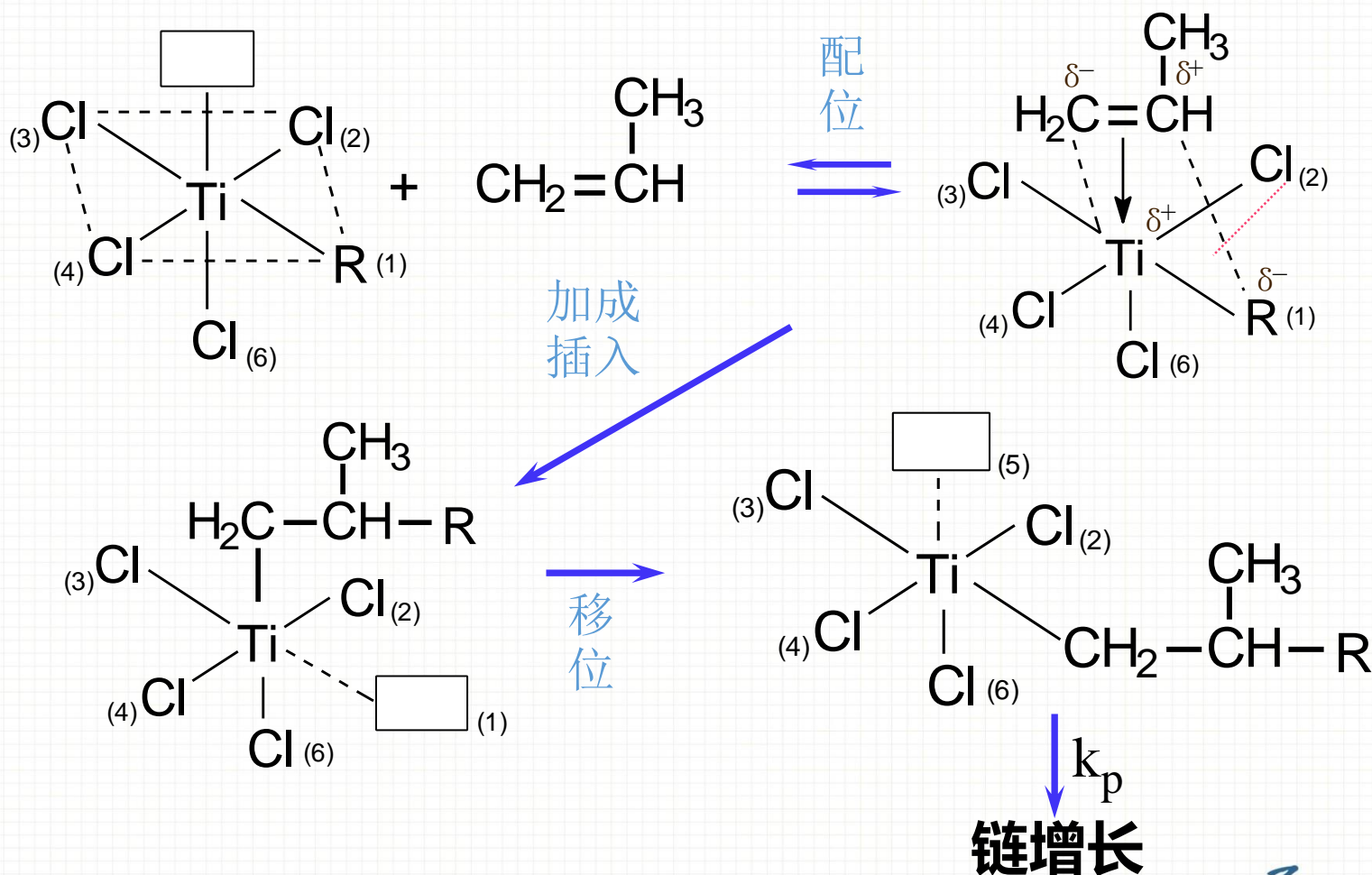
在晶粒的边、楞上存在带有一个空位的五氯配位体

活性种是一个Ti上带有一个R基、一个空位和四个氯的五配位正八面体

AlR_3 仅起到使Ti烷基化的作用

7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

链引发、链增长





7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

插入反应是配位阴离子机理

由于单体 π 电子的作用，使原来的Ti—C键活化，极化的 $\text{Ti}^{\delta+}$ — $\text{C}^{\delta-}$ 键断裂，完成单体的插入反应

增长活化能的含义和实质

R基离 α 碳原子的距离大于形成C—C σ 键的平衡距离（1.54 Å），需要移动1.9 Å，实现迁移需要供给一定的能量

立构规整性成因

单体如果在空位（5）和空位（1）交替增长，所得的聚合物将是间同立构，实际上得到的是全同立构，表明每次增长后R基将飞回空位（1），重新形成空位（5）。



7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

按此设想，聚丙烯的全同与间同立构之比应取决于

$$\frac{\text{R的“飞回”速度}}{\text{单体配位插入速度}} \quad \begin{array}{l} \text{需要能量} \\ \text{放出能量} \end{array}$$

降低温度会降低R基的飞回速度，形成间同PP。实验证明，在-70聚合可获得间同PP。

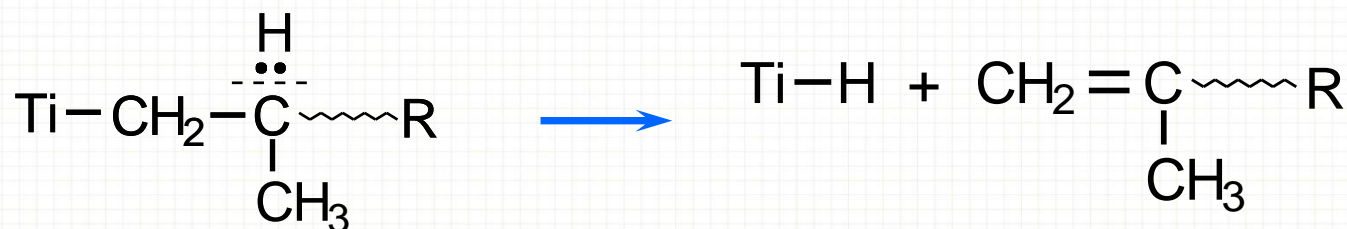
存在问题：

增长链飞回原来的空位的假定，在热力学上不够合理，不能解释共引发剂对PP立构规整度的影响。

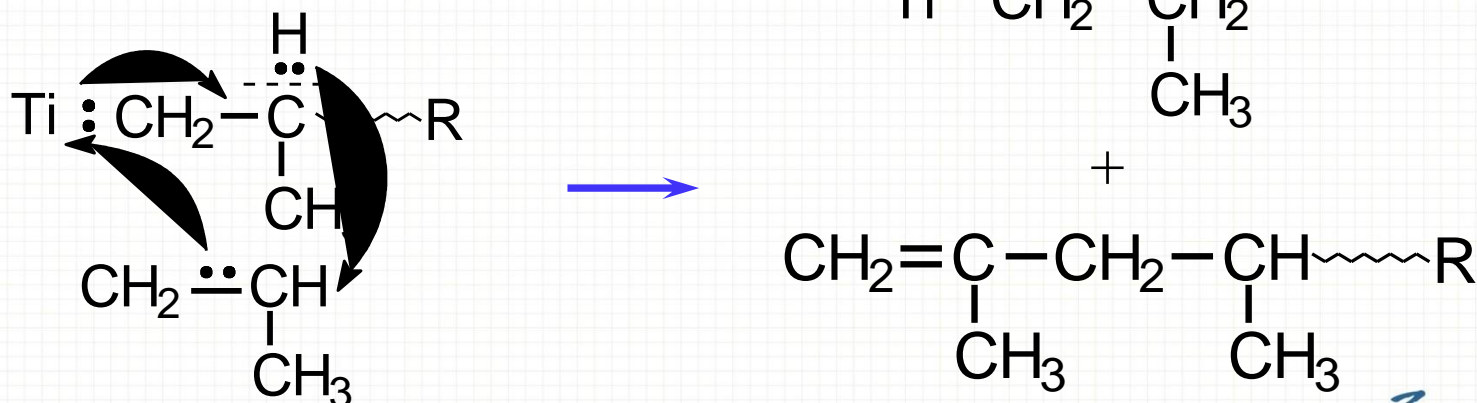
7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

链终止方式

向金属脱氢转移



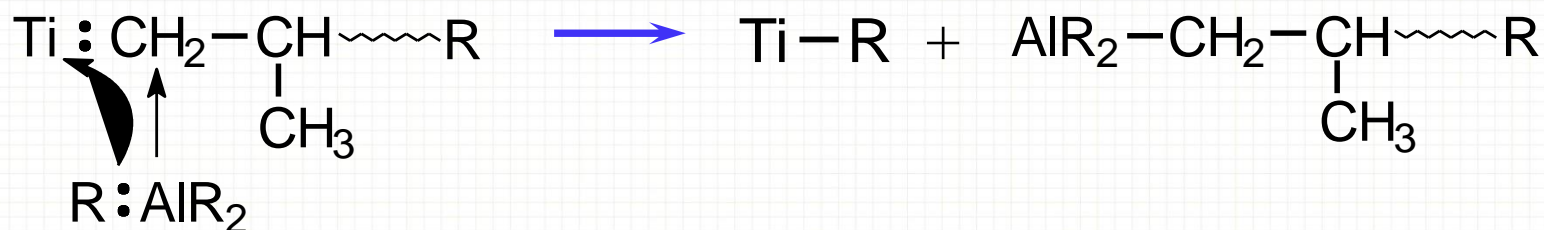
向单体转移终止



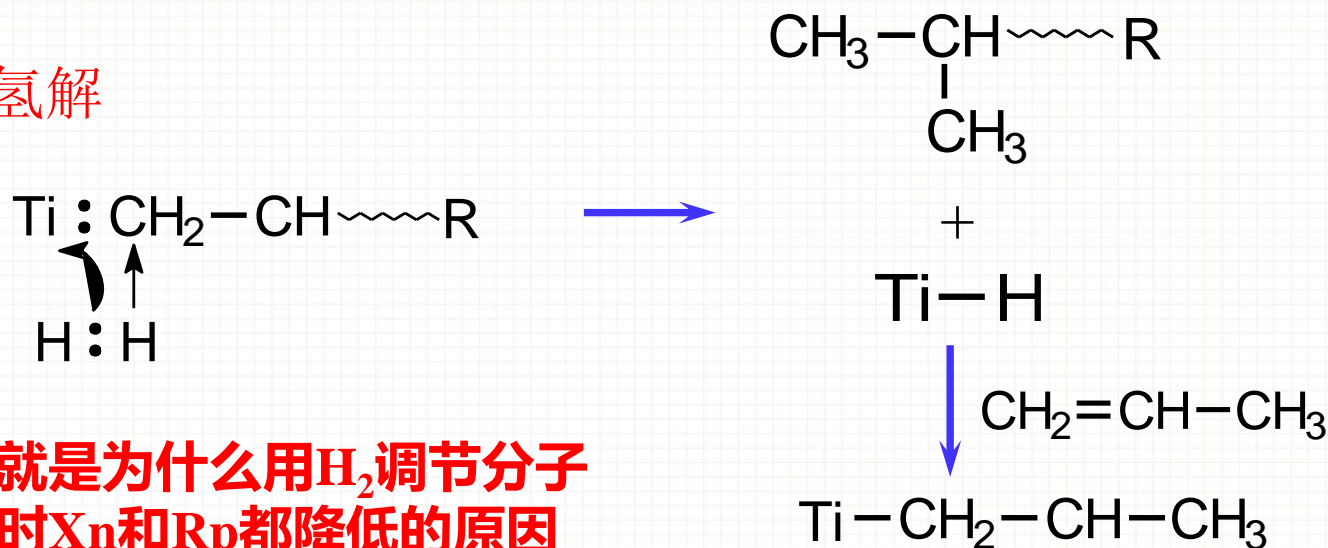


7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

向共引发剂 AlR_3 转移终止



氢解



这就是为什么用 H_2 调节分子量时 X_n 和 R_p 都降低的原因

活性种, 需要一定活化能

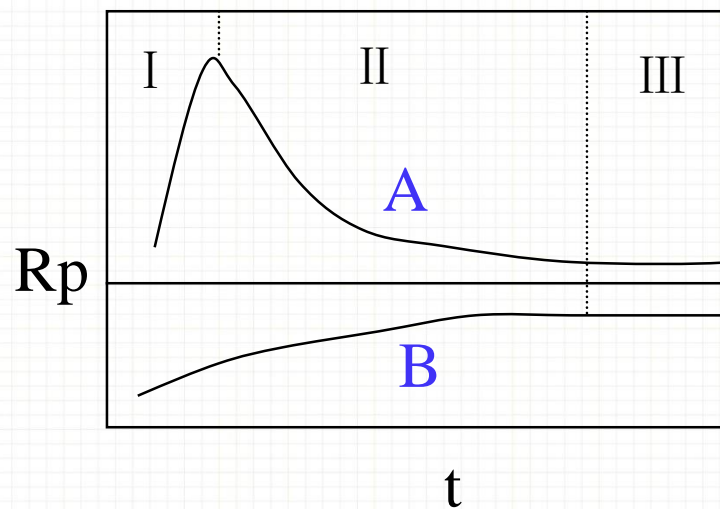
7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

3. 丙烯聚合动力学

丙烯以 α -TiCl₃-AlEt₃引发剂聚合的典型动力学曲线

A: 引发剂经研磨

B: 引发剂未经研磨



重点研究的是**稳定期**（III期）的动力学

特点是聚合速率不随聚合时间而改变

涉及非均相体系中引发剂表面吸附对聚合反应的影响

用两种模型处理



7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

- Langmuir-Hinschlwood模型

假定： TiCl_3 表面吸附点既可吸附烷基铝（所占分数 θ_{Al} ），又可吸附单体（所占分数 θ_{M} ），且只有吸附点上的单体能发生反应。则溶液中和吸附点上的烷基铝、单体构成平衡。

$$\theta_{\text{Al}} = \frac{K_{\text{Al}}[\text{Al}]}{1 + K_{\text{Al}}[\text{Al}] + K_{\text{M}}[\text{M}]} \quad \theta_{\text{M}} = \frac{K_{\text{M}}[\text{M}]}{1 + K_{\text{Al}}[\text{Al}] + K_{\text{M}}[\text{M}]}$$

K_{Al} 、 K_{M} 分别为烷基铝、单体的吸附平衡常数
 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{M}]$ 分别为溶液中烷基铝、单体浓度



7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

当 TiCl_3 表面和 AlR_3 反应的活性点只与吸附单体反应时，则

$$R_p = k_p \theta_{Al} \theta_M [S]$$

式中， $[S]$ 为吸附点的总浓度

将 θ_{Al} 、 θ_M 代入上式，

$$R_p = \frac{k_p K_M K_{Al} [M] [Al] [S]}{(1 + K_M [M] + K_{Al} [Al])^2}$$

实验表明：

当单体的极性可与烷基铝在 TiCl_3 表面上的吸附竞争时，聚合速率服从Langmuir模型。



7.5 α -烯烃的配位阴离子聚合

- Rideal模型

假定：聚合活性种同未吸附的单体（溶液或气相中的单体）起反应。

$$\theta_{Al} = \frac{K_{Al}[Al]}{1 + K_{Al}[Al]}$$

$$R_p = k_p \theta_{Al}[S][M]$$

将 θ_{Al} 代入 R_p 式得

$$R_p = \frac{k_p K_{Al}[Al][M][S]}{1 + K_{Al}[Al]}$$

当单体的极性低，在 $TiCl_3$ 表面上吸附很弱时， R_p 符合Rideal模型。



7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

二烯烃的配位聚合比 α -一烯烃更为复杂

原因 { 加成方式不同可得到多种立构规整性聚合物
单体存在构象问题
增长链端可能有不同的键型

引发剂种类 { Z - N引发剂
 π -烯丙基镍引发剂
烷基锂引发剂



7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

- π -烯丙基镍引发剂

过渡金属元素Ti、V、Cr、Ni、Co、Ru、Rh
均与 π -烯丙基形成稳定聚合物

其中 π -烯丙基镍（ $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiX}$ ）最重要。

X是负性基团，可以是：

Cl、Br、I、 OCOCH_3 、 OCOCH_2Cl 、 OCOCF_3



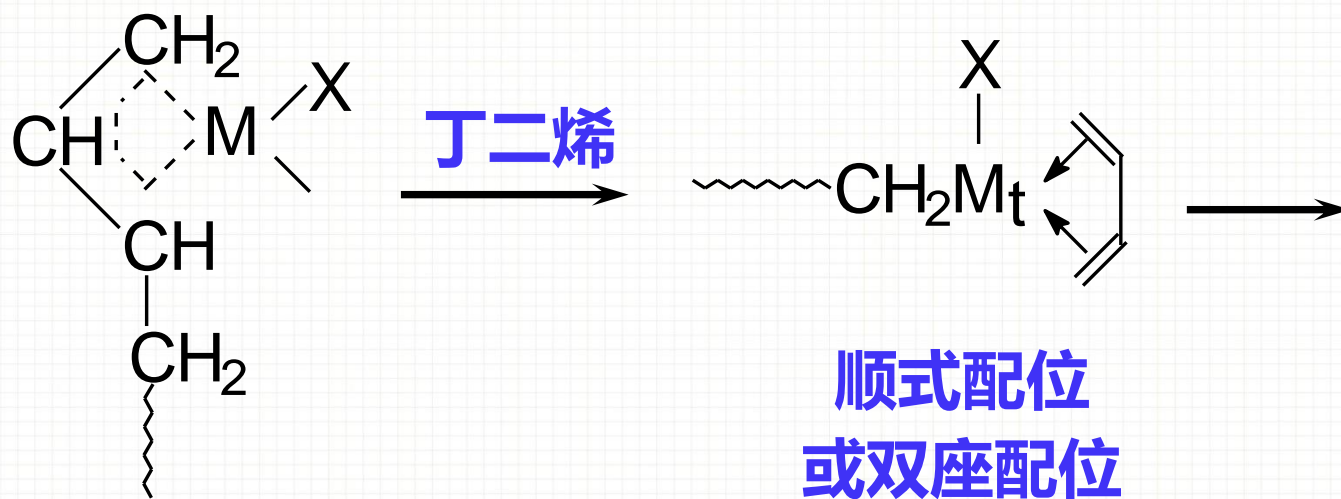
7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

π -烯丙基镍引发剂容易制备，比较稳定，只含一种过渡元素，单一组分就有活性，专称为 π -烯丙基镍引发剂。

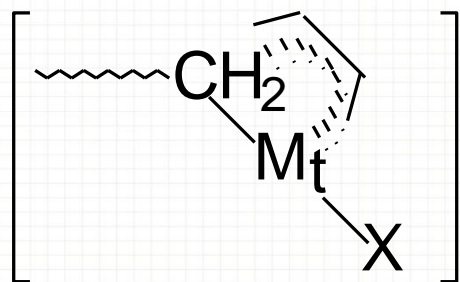
如无负性配体，无聚合活性，得环状低聚物
聚合活性随负性配体吸电子能力增大而增强
负性配体为I时，得反1,4结构(93%), 对水稳定。

7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

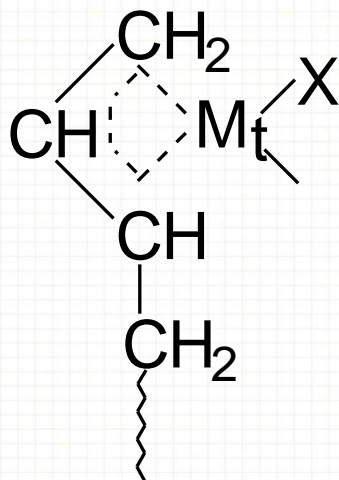
- π -烯丙基镍引发丁二烯定向聚合机理
配位形式决定立体构型



7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

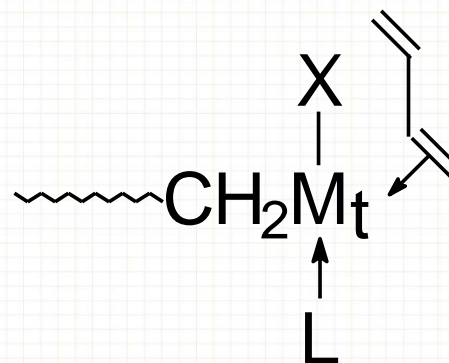


顺1,4-聚丁二烯



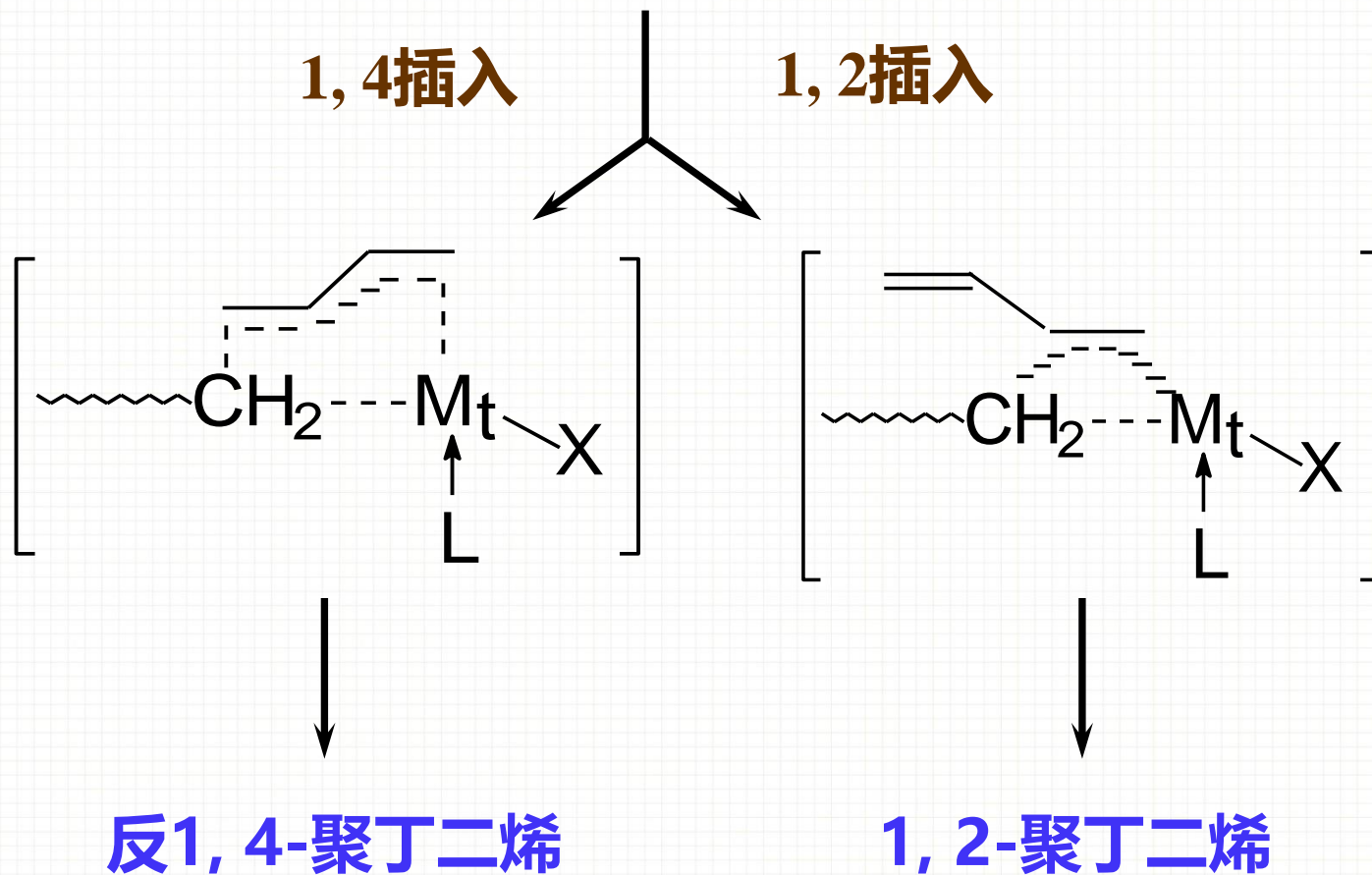
丁二烯

给电子体



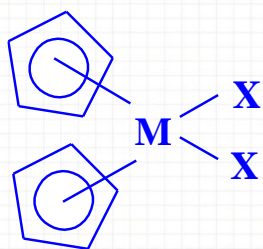
反式配位
或单座配位

7.6 二烯烃的配位阴离子聚合

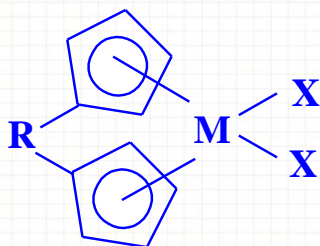


7.7 茂金属引发剂

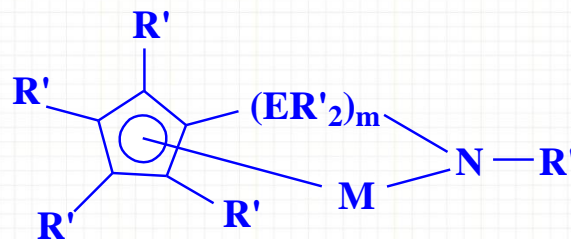
茂金属引发剂是由环戊二烯、IV B族过渡金属和非茂配体组成的有机金属络合物。是一类烯烃配位聚合高效引发剂。主要有三类结构：



普通结构



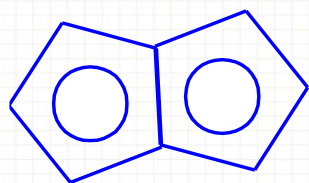
桥链结构



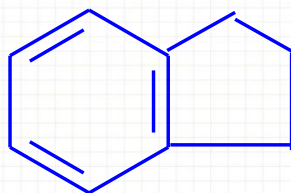
限定几何构型配位体结构

7.7 茂金属引发剂

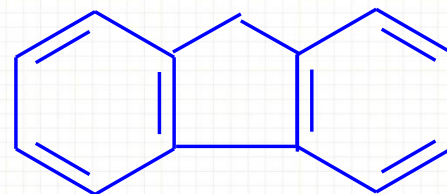
其中的五元环可以是单环，也可能是双环。亦可为茚、芴等基团。



双环戊二烯



茚



芴

7.7茂金属引发剂

金属M主要为锆（Zr）、钛（Ti）、铪（Hf）等，分别称为茂锆、茂钛和茂铪；

非茂配体X一般为氯或甲基；

桥链结构中的R为亚乙基、亚异丙基、二甲基亚硅烷基等；

限定几何构型配体结构中的R'为氯或甲基；N—R'为氨基； $(ER_2')_m$ 为亚硅烷基。

双（环戊二烯）二氯化锆和亚乙基双（环戊二烯）二氯化锆是普通结构和桥链结构茂金属引发剂的代表。



7.7茂金属引发剂

茂金属引发剂的优点：

1) 高活性：几乎100%金属原子可形成活性中心，而Z-N引发剂只有1—3%形成活性中心。

$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 用于乙烯聚合时，活性为 10^5kg/gZr.h ，而高效Z-N引发剂为 10^3kg/gTi.h 。



7.7茂金属引发剂

- 2) **单一活性中心**：产物的分子量分布很窄， $1.05 \sim 1.8$ 。共聚物组成均一。
- 3) **定向能力强**：能使丙烯、苯乙烯等聚合成间同立构聚合物。
- 4) **单体适应面宽**：几乎能使所有乙烯基单体聚合，包括氯乙烯、丙烯腈等极性单体。



7.7 茂金属引发剂

茂金属引发剂单独使用时没有活性，须与**共引发剂甲基铝氧烷、三甲基铝或二甲基氟化铝**等共用。一般要求共引发剂大大过量。

茂金属引发剂用于烯烃和乙烯基单体聚合，至今已经成功合成了线型低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、等规聚丙烯、间规聚丙烯、间规聚苯乙烯、乙丙橡胶、聚环烯烃等。

发展迅猛，已形成与Z-N引发剂相争之势



第七章 配位聚合



作业：P212

◆ 思考题：6、7、8、9、12