先进催化剂及其用于乙烯/丙烯配位共聚的研究进展

张树, 张志乾, 吴一弦*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

2018-08-15 收稿, 2018-09-04 修回, 2017-09-06 接受, 2018-10-11 网络版发表

国家自然科学基金(21634002, 21774006)资助

摘要 乙烯-丙烯共聚物及乙烯-丙烯-少量二烯烃共聚物(简称乙丙橡胶)只能通过催化剂作用下烯烃配位共聚方法来合成, 其微观结构、共聚组成、序列分布及拓扑结构等与催化剂密切相关. 乙丙橡胶是世界上七大通用合成橡胶品种之一, 具有优异的弹性、耐臭氧、耐热、耐候及耐老化性能等, 应用广泛. 本文分别论述了乙烯/丙烯配位共聚中所用催化剂的研究进展、催化特性及工业应用情况, 主要包括齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂和非茂金属配合物催化剂, 探讨主催化剂中金属的种类与价态、主催化剂中配体的结构、助催化剂、添加剂等因素对催化活性、共聚组成、分子量、分子量分布及序列分布等的影响规律. 采用先进催化剂, 可提高催化活性及丙烯插入率, 调控共聚物的分子量及其分布, 调控共聚物的序列分布与拓扑结构, 设计合成高性能乙丙橡胶.

关键词 乙丙橡胶, 催化剂, 配位聚合, 烯烃共聚

乙烯和丙烯两种简单烯烃通过配位共聚反应可制备系列乙烯-丙烯共聚物, 如乙烯-丙烯无规共聚物橡胶(简称二元乙丙橡胶, 如图1(a))、乙烯-丙烯共聚物分子链中插入少量非共轭二烯烃结构单元的三元乙丙橡胶(图1(b), (c))、聚乙烯-*b*-聚丙烯、聚乙烯-聚丙烯多嵌段共聚物及聚乙烯-*b*-聚(乙烯-*ran*-丙烯)-*b*-聚乙烯三嵌段共聚物等. 其中, 乙丙橡胶作为七大合成橡胶之一, 具有优异的耐臭氧性能、耐候性、耐化学腐蚀性能、电绝缘性能以及高填充性等, 在密封条、胶带胶管、防水材料、电线电缆及汽车部件等方面得到广泛应用^[1-4]. 聚乙烯-*b*-聚丙烯和聚乙烯-聚丙烯多嵌段共聚物与聚乙烯和聚丙烯具有良好的界面性能, 可用作聚乙烯和聚丙烯的增容剂^[5]. 聚乙烯-*b*-聚(乙烯-*ran*-丙烯)-*b*-聚乙烯三嵌段共聚物具有热塑性弹性体的特点^[6]. 在乙烯/丙烯配位共聚反应中, 催化剂起着至关重要的作用. 催化剂的结构对催化活性、共聚产物共聚组成、分子量、分子量分布、微

观序列结构及拓扑结构均具有重要的影响. 能够催化乙烯/丙烯无规共聚的催化剂主要包括齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta, Z-N)催化剂、茂金属催化剂及非茂过渡金属配合物催化剂. 本文将详细介绍近年来这三类催化剂及其催化乙烯/丙烯共聚反应方面的研究进展及产业应用情况.

1 齐格勒-纳塔催化剂

20世纪50年代末, 德国科学家齐格勒(Ziegler)和意大利科学家纳塔(Natta)发明了齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂, 用于催化乙烯、丙烯配位聚合, 制备聚乙烯和聚丙烯, 促进了塑料工业的革命性发展, 成为烯烃配位聚合发展史上的里程碑. Z-N催化剂主要是由元素周期表中第IVB~VIII B族过渡金属化合物和第IA~IIIA族金属有机化合物组成. 乙丙橡胶的开发有赖于Z-N催化剂的发明, 主要包括钒系催化剂和钛系催化剂. Natta等人^[7]最先采用钒系催化剂, 如 VOCl_3/Al

引用格式: 张树, 张志乾, 吴一弦. 先进催化剂及其用于乙烯/丙烯配位共聚的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3530-3545

Zhang S, Zhang Z Q, Wu Y X. Progress in advanced catalyst and their use in ethylene/propylene copolymerization (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3530-3545, doi: 10.1360/N972018-00846

图1 二元乙丙橡胶(a)和三元乙丙橡胶(b), (c)的化学结构

Figure 1 The chemical structure of ethylene-propylene rubber (a) and ethylene-propylene-diene rubber ((b), (c))

(C₆H₁₃)₃, 合成了乙烯-丙烯共聚弹性体. 钛系的主催化剂通常为负载的TiCl₃或TiCl₄, 该类催化剂催化活性高, 但由于乙烯的竞聚率远大于丙烯的竞聚率, 制得的共聚物中含有较长的聚乙烯链段, 影响乙丙橡胶的性能^[1]. 钒系催化剂是目前工业生产乙丙橡胶的主要催化剂, 约占70%的乙丙橡胶产能. 与钛系催化剂相比, 钒系催化剂组分易溶于烃类溶剂, 且所制备的乙丙橡胶具有分子量高、共聚物链段无规度高、不易结晶、共聚物易加工等特点, 同时催化剂成本低, 工艺成熟^[1]. 因此, 本文着重介绍钒系催化剂进展.

用于催化乙烯/丙烯共聚的钒系催化剂通常包括主催化剂和助催化剂, 还可加入添加剂, 以进一步提高催化剂活性, 调节聚合物的分子量、分子量分布或序列结构.

1.1 主催化剂

钒系催化剂的主催化剂通常为可溶于烷烃的钒化合物, 例如VCl₄, VOCl₃, VO(OR)₃, VOCl(OR)₂, VOCl₂(OR)和V(acac)₃等, 其中R为烷基, acac为乙酰丙酮^[8]. 中心金属钒具有多个价态, 但并不是所有价态的钒都具有催化活性, 因此, 选择主催化剂时还要考虑中心金属钒的价态. 在钒系催化剂催化烯烃配位聚合中, 中心金属钒高价态在助催化剂烷基铝或氯化烷基铝作用下容易被还原为低价态, 通常认为三价态的钒是催化烯烃聚合的活性中心, 二价态的钒不能够催化烯烃配位聚合^[9,10]. 研究表明, 在相同聚合条件下, VOCl₃, VCl₄和V(acac)₃三种主催化剂的催化活性由大到小的顺序为: VOCl₃>VCl₄>V(acac)₃^[11]. 目前, 工业上通常使用VOCl₃为主催化剂.

1.2 助催化剂

助催化剂的主要作用是主催化剂反应形成活性中心, 因而活性中心的特性除了与主催化剂密切相关外, 还受助催化剂的种类和用量的明显影响. 对于钒系催化体系, 常用的助催化剂为烷基铝和卤化

烷基铝, 如AlEt₃, AlⁱBu₃, AlEt₂Cl, AlⁱBu₂Cl及AlEt_{1.5}Cl_{1.5}等. 在钒系催化体系中, 主催化剂与助催化剂反应形成活性中心的过程非常复杂, 除了烷基化反应外, 还往往伴随着助催化剂对高价态钒的还原反应. 卤化烷基铝的还原能力弱于相应的烷基铝, 卤素含量越高, 还原能力越弱^[12]. 烷基铝中烷基取代基碳数越多, 还原能力越弱^[12]. 助催化剂的选择通常与主催化剂的结构有关, 通常需要保证主催化剂和助催化剂中至少有一个含有卤素, 例如: 不含卤素的VO(OEt)₃, V(acac)₃或VO(acac)₂钒化合物与AlEt₃助催化剂配伍时不具有催化活性, 但与AlEt₂Cl助催化剂配伍时, 具有催化活性^[13]. 在钒系催化体系中, 工业上通常采用卤化烷基铝为助催化剂.

除了助催化剂种类外, 助催化剂用量(通常以助催化剂中的Al物质的量与主催化剂中金属钒物质的量之比来表示, 即Al/V摩尔比)对聚合性能也有较大影响, 一定比例的助催化剂用量是必要的. 通常情况下, 助催化剂的用量直接影响活性中心数量, 而对活性中心性质影响较小, 也就是说, Al/V摩尔比主要对催化活性及聚合物分子量影响较大^[13]. 若助催化剂对主催化剂有较强的还原作用, 则过高的助催化剂用量也会使活性中心数目减少.

有些催化体系中主催化剂和助催化剂反应极快, 将组分按顺序加入聚合体系中便可催化配位聚合反应, 但有些催化体系需要一个预先形成活性中心的过程. 在配位聚合中, 主催化剂与助催化剂混合后发生反应形成活性中心, 这一过程称为陈化. 陈化温度和时间对活性中心的数目与催化活性具有重要影响. 对于钒系催化剂, 陈化温度越高, 陈化时间越长, 高价态钒化合物越容易被还原成低价态, 使催化活性降低甚至失去活性. 以V(acac)₃/AlEt₂Cl体系催化乙烯/丙烯共聚为例, 在Al/V=3.5及陈化温度为25℃的情况下, 陈化1 min, 催化活性从58.0 kg mol⁻¹ h⁻¹陡降至11.3 kg mol⁻¹ h⁻¹^[13]; 在Al/V=5及陈化温度为-20℃的情况下, 陈化时间在5 min内, 催化活性几乎

保持不变,且可制备出窄分子量分布的乙丙橡胶^[13].此外,在相同聚合条件下,不同陈化条件下得到的催化剂对乙烯和丙烯的竞聚率(r_e , r_p)影响不大.因此,催化剂体系的陈化温度和陈化时间重要影响了活性中心的数目,基本不改变催化剂活性中心性质,对共聚组成几乎没有影响^[13].

1.3 添加剂

在钒系催化剂中引入给电子化合物,通过其与中心金属钒的配位作用来稳定活性中心,同时改变活性中心的配位环境,影响活性中心的催化性能、乙烯/丙烯共聚特性及乙丙橡胶的微观结构.以 $\text{VO}(\text{OR})_m\text{X}_{3-m}$ (其中R为烷基, X为卤素, m 为0~3的整数)为主催化剂及氯化烷基铝为助催化剂,通过加入脂肪族二醇,可高效催化乙烯/丙烯共聚,并得到窄分子量分布(分布指数 $M_w/M_n \sim 2.2$)的乙丙橡胶^[14].以对水和空气不敏感的酸性磷酸酯(如:二(2-乙基己基)磷酸酯)改性的钒化合物为主催化剂及卤代烷基铝为助催化剂,可合成出较高分子量(重均分子量 $M_w = 3.5 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$)、双峰分布($M_w/M_n = 4 \sim 8$)的三元乙丙橡胶^[15-17].

除了加入给电子体稳定活性中心外,还可加入具有氧化性的化合物(活化剂),将不具催化活性的低价钒氧化成具有催化活性的高价钒,最常用的活化剂为含卤素有机化合物^[18].我们曾在钒系催化乙烯/丙烯共聚反应中引入含卤素的烷烃或醇类化合物,调节催化活性中心结构及电子特性,提高催化活性,还可降低助催化剂的用量,提高了丙烯插入率而降低单体中丙烯用量,提高乙烯-丙烯共聚物中无规序列含量^[19].可通过 ^{13}C NMR对乙烯-丙烯共聚物的微观序列结构进行表征,计算出不同序列PPP, PPE (EPP), EPE, PEP, EEP(PEE)和EEE的含量^[20-24],无规序列含量为PPE(EPP), EPE, PEP, EEP(PEE)序列含量之和.此外,加含入醇、酚、 α -二亚胺和卤代烷烃等组成的复合添加剂,可进一步提高催化活性,提高 α -烯烃和二烯烃的转化率及插入率,提高单体利用率,减少未参与共聚单体的回收量,还可提高共聚物中无规序列分布的含量,提高共聚物的分子量,提高产品质量^[25].

含卤素的酯类化合物(图2)也是常用的一类活化剂,在以钒化合物(如 VCl_3 , VCl_4 , VOCl_3 等)为主催化剂,氯化烷基铝(如 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$, AlEt_2Cl 等)为助催化

图2 用作活化剂的含卤素的酯类化合物的化学结构. $\text{X}^1 = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; R^1, R^2 为烷基; $\text{X}^2 = \text{CO}$ 或 SO_2 ; R^3 为烷基或芳烷基; R^4 为氢、烷基或芳烷基; $n=0$ 或 1^[26,27]

Figure 2 The chemical structure of esters containing halogen used as promoters. $\text{X}^1 = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; R^1, R^2 : alkyl group; $\text{X}^2 = \text{CO}$ or SO_2 ; R^3 : alkyl or aralkyl group; R^4 : H, alkyl or aralkyl group; $n=0$ or 1^[26,27]

剂的催化体系中加入含卤素的酯类化合物活化剂,可提高催化活性^[26,27].在 $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 催化体系中引入2,3,4,4-四氯-3-烯-丁酸酯类化合物,可提高聚合反应速率,降低共聚物中凝胶含量^[28].

除了含卤素有机化合物外,一些无机化合物也可作为活化剂.以钒化合物(如 VCl_3 , VCl_4 或 VOCl_3 等)为主催化剂, $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 或 AlEt_2Cl 为助催化剂,加入烷基三卤硅烷或硼酸酯活化剂,可将催化活性提高8.6倍^[29].

因此,用于乙烯/丙烯配位共聚的钒系催化剂包括主催化剂钒化合物、助催化剂烷基铝或卤代烷基铝化合物及添加剂,其中添加剂分为给电子体和活化剂,通过加入添加剂可进一步提高催化活性,调节单体竞聚率及共聚产物微观结构、共聚组成及序列分布.寻找高效添加剂一直是开发用于乙烯/丙烯共聚的高效钒系催化剂的主要方向.

2 茂金属催化剂

在Z-N催化剂之后,新的催化体系,如茂金属催化剂和非茂金属配合物催化剂,以及聚合工艺的发展,进一步推动了烯烃配位聚合及聚烯烃产业的不断进步.茂金属催化剂通常是由茂金属化合物(主催化剂)和烷基铝氧烷或有机硼化合物助催化剂组成.其中,茂金属化合物通常是指至少含有一个环戊二烯基(Cp)或其衍生物配体(如茚基(Ind)、芴基(Flu)等)的过渡金属(如钛、锆、铪等)或稀土金属的化合物,烷基铝氧烷通常为甲基铝氧烷(MAO)或改性的甲基铝氧烷(MMAO),有机硼化合物通常为 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$, $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 或 $[\text{PhNHMe}_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.自20世纪80年代Kaminsky等人^[30]发现茂金属催化剂高效催化烯烃聚合以来,茂金属催化剂已成为高分子科学界和工业界关注的方面之一^[31].与Z-N催化剂相比,茂

金属催化剂的显著特点在于催化体系中只存在一种活性中心,制备出的聚合物分子量分布窄($M_w/M_n \sim 2$),还可通过改变配体结构来调节茂金属化合物的对称性、电子性能及金属中心周围的空间位阻,从而大范围地调控聚合物的微观结构,设计合成出具有不同链结构的乙烯-丙烯共聚物^[30].茂金属化合物的结构对催化性能和产物微观结构具有很大影响,按照主催化剂茂金属化合物的结构不同,可分为双茂非桥连型茂金属催化剂、双茂桥连型茂金属催化剂、限制几何构型茂金属催化剂和单茂非桥连型茂金属催化剂.

2.1 双茂非桥连型茂金属催化剂

Kaminsky等人^[32-34]首次采用双茂非桥连型茂金属催化体系**1a**/MAO实现了在高温和低催化剂用量条件下乙烯/丙烯高效共聚,如在60℃下,催化活性可达 $4 \times 10^5 \sim 4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,通过改变单体比例可以得到丙烯含量为20 wt%~50 wt%的乙丙共聚物, M_w 为 $4.3 \times 10^4 \sim 1.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, M_w/M_n 约为1.7^[34].与传统的Z-N钒系催化剂 $\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ 相比,相同聚合条件下,**1a**/MAO催化体系具有明显高的催化活性,且乙烯-丙烯共聚物中具有更高的无规序列含量,PPE+EPP+EPE+PEP四种序列含量之和达到约83%^[35].改变配体的结构对双茂非桥连型茂金属催化剂的催化性能有较大影响,采用含有氢化茚基或茚基的茂金属化合物**2**或化合物**3**(图3)与MAO配伍,催化乙烯/丙烯共聚,催化活性分别是**1b**/MAO催化体系的4和2倍,所制备的乙烯-丙烯共聚物的 M_w 是**1a**/MAO催化体系的20和16倍^[36].若在茚基上引入1个苯环,得到茂金属化合物**4**(图3),在低MAO用量下($\text{Al}/\text{Zr} = 250$)催化乙烯、丙烯和乙叉降冰片烯(ENB)共聚反应,得到三元乙丙橡胶,催化活性可达 $1.1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,共聚产物中乙烯含量和ENB含量可分别在39%~85%

和3.5%~13%范围内调节^[37].在环戊二烯基上引入 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团得到化合物**5**(图3),阻碍了丙烯的配位与插入增长,导致催化活性和共聚物中丙烯插入率降低^[38].

在主催化剂确定的情况下,助催化剂的结构也可明显影响催化活性.对于 $\text{Ind}_2\text{ZrMe}_2$ 化合物,采用 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 作助催化剂催化乙烯/丙烯共聚时,催化活性非常低;若采用 $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -吡啶配合物**6**(图3)为助催化剂,可明显提高催化活性,并高于采用MAO为助催化剂时的催化活性^[39].

与上述二茂锆催化剂体系相比,二茂钛催化剂体系催化乙烯/丙烯共聚时,催化活性相对低,如**1c**/MAO体系的催化活性仅为**1b**/MAO体系催化活性的~2%^[33].采用 $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{OMe})/\text{AlEtCl}_2$ 催化乙烯/丙烯共聚催化活性仅为 $9200 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ^[40].

2.2 双茂桥连型茂金属催化剂

在双茂桥连茂金属化合物中,桥连基团会使得两个茂环更加靠近,在过渡金属的一侧会具有更加开阔的单体配位空间.与双茂非桥连型茂金属催化剂相比,桥连型茂金属催化剂活性中心会具有更优异的丙烯单体插入能力,在相近聚合条件下,可以得到含有更高丙烯结合量的乙烯-丙烯共聚物^[41].如图4中桥连型茂金属化合物**7a**在MAO作用下催化乙烯/丙烯共聚催化活性为 $3.5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,高于非桥连的茂金属化合物**3**的催化活性($2.5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)^[42].采用**7a**/MAO催化体系制备的乙烯-丙烯共聚物中丙烯含量为9.4 mol%,高于采用**3**/MAO催化体系制备的乙烯-丙烯共聚物中的丙烯含量(6.5 mol%)^[41].

中心金属的种类对催化性能也有较大影响.与**7a**相比,茂钨化合物**7b**(图4)的催化活性降低3倍,但丙烯插入率有所提高^[42].茂环上取代基的位阻对乙

图3 双茂非桥连型茂金属化合物 1~6^[34-39]

Figure 3 The chemical structure of unbridged metallocenes 1~6^[34-39]

图4 双茂桥连型茂金属化合物的化学结构^[42,44-51]Figure 4 The chemical structure of bridged metallocenes^[42,44-51]

烯/丙烯共聚时单体竞聚率有较大影响, 一般情况下增大茂环上的空间位阻有利于提高乙烯的反应性^[43]. 桥连基团的结构对制备的乙烯-丙烯共聚物的分子量影响显著, 采用含有磷-硼(P-B)桥连的茂金属化合物**8**(图4), 可制备超高分子量乙烯-丙烯共聚物, M_w 最高可达 $1.6 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ ^[44].

双茂桥连型茂金属催化剂在催化乙烯/丙烯共聚反应时的另一个显著特点, 是能够实现乙烯/丙烯的交替共聚. 图4给出了目前可用于乙烯/丙烯交替共聚的茂金属化合物**9**~**15**的结构. 1998年, Jin等人^[45], Amdt等人^[46]和Leclerc等人^[47]采用图4中所示茂金属化合物**9**和**10**实现了乙烯/丙烯的交替共聚, 主要归因于: (1) 采用碳原子将2个含有双环戊二烯基的配体桥连, 限制环状配体的旋转; (2) 活性中心两侧的空间位阻有较大的差异. 这类催化剂催化乙烯/ α -烯烃尤其是乙烯/丙烯共聚时, 由于空间位阻大的一侧丙烯很难配位, 仅可在空间位阻小的一侧配位并插入到聚合物链中; 乙烯体积小, 即可在空间位阻大的一侧插入, 又可在空间位阻小的一侧插入, 为了避免乙烯在空间位阻小的一侧插入, 形成乙烯均聚链段, 调控丙烯的浓度远大于乙烯的浓度, 从而实现交替共聚, 反应机理如图5所示. 因此, 调节配体的结构, 严格控制丙烯在空间位阻大的一侧配位是实现乙烯/丙烯交替共聚的关键. 以茂金属化合物**9**为主催化剂

催化乙烯/丙烯共聚可得到交替度(EP链段的百分含量)达96%的乙烯-丙烯共聚物, 但是聚合反应需在 -40°C 下进行, 催化活性仅为 $\sim 104 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 丙烯与乙烯的摩尔比约为20, 丙烯转化率极低(0.2%~0.7%), 所得聚合物分子量低($M_n=3100 \text{ g mol}^{-1}$)^[45]. 若将桥连的 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 缩短为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, 茂金属化合物**12**在 0°C 下催化乙烯/丙烯交替共聚, 催化活性显著提高, 达到 $1.37 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 交替度下降至85%, 所得共聚物的分子量仍低($M_n: 1450 \text{ g mol}^{-1}$)^[48]. 将桥连的 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 变为 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$, 茂金属化合物**13**的催化活性、共聚产物的交替度和 M_n 均有所提高, 分别达到 $2.05 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 90.4% (EPE+PEP=88%)和 12300 g mol^{-1} ^[48]. 在茚基上增加取代基(化合物**14**), 由于空间位阻效应和电子效应, 催化活性进一步提高至 $6.60 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚物中EPE和PEP交替序列含量之和可提高至89%, 共聚物的 M_n 提高至 $3.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ ^[49]. 然而, 在茂金属化合物的茚基上增加取代基(化合物**15**), 则没有明显效果^[50]. 有学者^[46,47,51]采用茂金属化合物**10**催化乙烯/丙烯共聚, 当 $R=\text{Me}$ 或 $i\text{Pr}$ 时, 在 30°C 或 60°C 下催化乙烯/丙烯共聚具有较高的催化活性, 可得到交替乙丙共聚物, 三元组EPE和PEP交替序列含量之和可达73%. 但是, 要得到高交替序列含量的共聚物, 需要非常高的丙烯/乙烯投料比(9.3:1). 同样, 若茂金属化合物**11**中桥连的原子为

图5 (网络版彩色)茂金属催化剂催化乙烯/丙烯交替共聚的可能机理

Figure 5 (Color online) The possible mechanism of ethylene/propylene alternating copolymerization catalyzed by metallocene catalyst

硅,则可大幅提高催化活性和所得共聚物的分子量^[51]。

助催化剂的种类对双茂非桥连型茂金属催化剂的催化性能也有较大影响。以图6中所示茂金属化合物**16**为主催化剂,分别采用MAO、四异丁基铝氧烷(TIBAO,化合物**17**)和四异辛基铝氧烷(TIOAO,化合物**18**)为助催化剂催化乙烯/丙烯共聚反应,催化活性的大小顺序为MAO($1.6 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)> TIOAO($8.7 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)>TIBAO($3.4 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)。以MAO为助催化剂,所得共聚物中丙烯含量最高(46.0 wt%),以化合物**17**为助催化剂所得共聚物中丙烯含量最低(36.9 wt%)^[52]。相同助催化剂用量下,采用异辛基铝氧烷(TAO,化合物**19**)为助催化剂时,催化活性远低于化合物**18**为助催化剂时的催化活性^[53]。

2.3 限制几何构型茂金属催化剂

Dow化学公司在20世纪80年代末开发出了一类新型茂金属催化剂,即限定几何构型茂金属催化剂(constrained geometry catalyst, CGC),它的结构特点是用氮负离子配体取代了双茂桥连茂金属催化剂中的一个环戊二烯基或其衍生物,氮负离子配体与另一个环戊二烯或其衍生物的桥连结构,一方面使金属活性中心具有很好的稳定性,另一方面使金属活性中心只在一个方向上具有更开阔的空间,从而具有限定几何构型的结构^[1]。由于其结构的特殊性,使其在催化烯烃聚合时具有很高的聚合活性,同时有利于 α -烯烃的插入,得到窄分子量分布的聚合物^[54]。以MAO为助催化剂,采用化合物**20**(图7)催化乙烯/丙烯共聚(聚合温度: 50℃,压力: 1.1 atm)时,催化活性

图6 双茂桥连型茂金属化合物及几种助催化剂的化学结构^[52,53]

Figure 6 The chemical structure of bridged metallocene and cocatalyst^[52,53]

为 $5.2 \times 10^5 \sim 1.4 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 乙烯和丙烯竞聚率, r_e 和 r_p , 均接近于1, 其中 r_e 为 1.35 ± 0.09 , r_p 为 0.82 ± 0.05 , $r_e \times r_p$ 为 1.10 ± 0.14 , 说明该催化体系倾向于理想共聚, 具有更优异的无规共聚能力^[55]。采用含苄基的化合物**21**/MMAO催化乙烯/丙烯共聚时, 丙烯竞聚率进一步可提高至1.3, 乙烯竞聚率可降低至0.57, 有利于调控共聚物的共聚组成^[56]。

2.4 单茂非桥连型茂金属催化剂

与双茂金属催化剂相比, 去掉一个双环戊二烯基团的单茂金属催化剂的配位空间更开阔, 应该具有更好的共聚性能。Bavarian等人^[57]采用 $\text{Cp}^* \text{TiMe}_3 / \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化体系催化乙烯/丙烯共聚, 在增加丙烯单体和ENB单体用量时也几乎不会对共聚活性造成影响, 所制备的乙烯-丙烯共聚物具有较高的分子量和窄分子量分布, 对于乙烯-丙烯二元共聚物, M_w 为 $4.4 \times 10^5 \sim 8.3 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, 分子量分布约为1.2, 对于乙烯-丙烯-ENB三元共聚物, M_w 为 $7.7 \times 10^5 \sim$

图7 限制几何构型茂金属化合物的化学结构^[48,49]

Figure 7 The chemical structure of constrained geometry metallocenes^[48,49]

$1.1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, 分子量分布约为1.4. 以 Cp^*TiCl_3 为主催化剂, MMAO为助催化剂催化乙烯/丙烯共聚, 催化活性为 $7.2 \times 10^4 \sim 1.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚物中丙烯结合量为12 mol%~58 mol%^[58]. Kim等人^[59]使用三甲基硅醇(TML)改性了 CpTiCl_3 , 改性后的催化剂可以在不使用昂贵的MAO作为助催化剂下同样保持高的催化活性, 如使用三异丁基铝作为助催化剂, 在 $\text{E/P}=1$, CpTiCl_3 用量为0.1 mmol, $\text{Al/Ti}=10$, $\text{Ti/TML}=10$ 及聚合温度为 40°C 条件下, 可得到0.73 g 乙烯-丙烯共聚物, 而在相同条件下采用未改性的 CpTiCl_3 作为主催化剂时, 仅得到0.04 g产物, 说明通过TML改性可改变催化剂结构, 明显提高催化活性.

对于上述只含有一个双环戊二烯基配体的单茂钛化合物, 由于金属中心的缺电子性, 催化剂的稳定性差, 因此需要再引入一个阴离子配体. 引入的阴离子配体一般可提供4个甚至6个电子, 在稳定活性中

心的同时不会带来大的空间位阻. 如采用五甲基环戊二烯基-(2,6-二异丙基)苯氧基-二氯化钛/甲基铝氧烷($\text{Cp}^*\text{Ti}[\text{OC}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2]\text{Cl}_2/\text{MAO}$)催化体系进行乙烯-丙烯共聚时, 催化活性为 $1.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 乙烯的竞聚率 r_e 为6.4, 丙烯的竞聚率 r_p 为0.48^[60,61]. DSM公司在Nova公司技术的基础上开发了一系列含单阴离子配体的单茂钛催化剂. 含脲基配体的单茂钛化合物22(图8)催化乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚时具有高催化活性($\sim 4.7 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$)^[62,63]. Lanx-ess公司采用此类催化剂开发的先进催化弹性体技术(advanced catalysis elastomers, ACE)已成功应用于高品质乙丙橡胶的工业化生产^[60,64]. 采用这类催化剂催化乙烯/丙烯/ENB/5-乙烯基降冰片烯(VNB)共聚, VNB中含有2个可参与配位聚合反应的双键, 一个活泼的环上的双键参与到配位聚合反应中, 形成聚合物主链, 另一个不活泼的乙烯基双键可继续作为单体与乙烯、丙烯共聚, 形成长链支化, 从而得到长链支化乙丙橡胶^[65]. 由于长支链的存在, 长链支化乙丙橡胶具有更好的加工性能. 对氮原子相连的取代基进行改进与修饰, 可得到含有脲(23)^[66]、咪唑啉亚胺(24)^[67]和磷亚胺(25)^[68]配体的单茂钛化合物, 在MAO或有机硼助催化剂作用下, 这些单茂钛化合物均能够高效催化乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚. 我们设计合成了一系列含有氮负离子配体的单茂钛化合物26~28(图8)以探究氮负离子配体结构对单茂钛

图8 单茂非桥连型钛、钪化合物的化学结构^[62-71]

Figure 8 The chemical structure of unbridged half-titanocenes and half-sandwich scandium complex^[62-71]

催化剂的催化性能和乙丙共聚产物的微观结构的影响,研究发现配体的结构对金属中心钛原子周围的环境有较大影响,化合物**28c**中Ti-N键最短,说明配体与Ti的作用最强,起到更好地稳定钛化合物的作用.在MAO或MMAO助催化剂作用下,用上述单茂金属化合物可催化乙烯/丙烯共聚制备乙烯-丙烯无规共聚物.由于单茂钛化合物**26**中配体的给电子能力弱,其催化乙烯/丙烯共聚时催化活性非常低.增加配体的给电子能力可提高催化活性.**26~28**中配体的给电子能力依次增加,催化活性依次提高,同时,所得共聚物中丙烯含量依次增加.在**28c**的基础上引入长链配体,提高催化剂在己烷中溶解性,保持与**28c**相近的催化活性,并可得到高丙烯含量的高分子量乙烯-丙烯无规共聚物^[69,70].

除了单茂过渡金属化合物外,单茂稀土化合物也能够催化乙烯/丙烯共聚,但相关的报道较少.在 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ 作用下,单茂钪化合物**29**(图8)催化乙烯/丙烯共聚可得到丙烯含量为50 mol%的共聚物,催化活性可达 $2.3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (聚合反应条件:25℃下,P:E=5:1)^[71].

因此,茂金属催化剂催化乙烯/丙烯二元共聚或乙烯/丙烯/非共轭二烯三元共聚时催化活性高,丙烯竞聚率高,可通过调节配体结构来调节共聚物结构,尤其是可实现乙烯/丙烯的交替共聚.此外,茂金属催化剂可耐受的聚合温度高,可实现高温下的共聚合反应,对工业化生产中提高乙丙橡胶的生产效率具有重要意义.

3 非茂金属配合物催化剂

在单茂钛催化剂中,无论是CGC催化剂还是单茂非桥连茂金属催化剂,用1个含杂原子的负离子配体取代环戊二烯基可稳定活性中心.若用2个环戊二烯基配体被含杂原子的负离子配体取代,则可形成不含双环戊二烯基配体的金属配合物.非茂金属配合物催化剂在烯烃配位聚合中起到与茂金属催化剂相似的作用,催化体系中一般也只存在一种活性中心.在非茂金属配合物催化剂中,催化剂的中心金属和配体都对催化性能有重要影响,本文将按照金属中心种类的不同对各类非茂金属配合物催化剂进行介绍.

3.1 非茂钛、锆配合物催化剂

水杨醛亚胺配体含有一个亚胺氮原子和一个氧

负离子,可与钛或锆形成 L_2MCl_2 (L为水杨醛亚胺配体,M为钛或锆)型配合物,这类配合物广泛应用于催化乙烯聚合、 α -烯烃以及乙烯与 α -烯烃共聚合制备聚烯烃^[72].采用水杨醛亚胺锆配合物**30**(图9)作为催化剂催化乙烯/丙烯共聚时,催化活性与 Cp_2ZrCl_2 相当,达到 $2.2 \times 10^7 \text{ g (mol Zr)}^{-1} \text{ h}^{-1}$,但由于2个水杨醛亚胺配体的空间位阻较大,丙烯单体插入率低,在相同聚合条件下采用 Cp_2ZrCl_2 /MAO催化体系制备的乙烯-丙烯共聚物中丙烯含量为25.6 mol%,而采用配合物**30**/MAO催化体系制备的乙烯-丙烯共聚物中丙烯含量仅为10.7 mol%^[73].助催化剂为 $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 时,锆配合物**30**催化乙烯/丙烯共聚的催化活性为 $8.0 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,得到丙烯含量为20.7 mol%、黏均分子量(M_v)为 $1.1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$ 的超高分子量乙烯-丙烯共聚物^[73].在水杨醛亚胺配体上不同位置引入取代基得到的锆配合物**31**,大位阻的三乙基硅基的引入降低了链转移和链终止反应的发生,使**31**/ $\text{Bu}_3\text{Al}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ 催化体系催化乙烯/丙烯共聚时催化活性高($3.6 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$),得到的无规共聚物的分子量高($M_w=1.0 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1}$),同时三乙基硅基并没有影响丙烯的插入,共聚产物中丙烯含量(23.7 mol%)变化不大^[74].

与水杨醛亚胺锆配合物相比,水杨醛亚胺钛配合物催化乙烯/丙烯共聚是催化活性略低,配体的结构对催化活性和共聚产物的共聚组成影响更明显.在除去部分三甲基铝的MAO(DMAO)助催化剂作用下,水杨醛亚胺钛配合物**32a~32g**(图9)催化乙烯/丙烯共聚时催化活性最高为 $3.5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (**32g**)^[75].配体上R取代基为含有叔碳原子的烷基时(**32a~32d**),随着取代基给电子能力和空间位阻的增大,催化活性从 $1.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 提高到 $1.1 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,但空间位阻的增大并没有影响到丙烯的插入,共聚产物中丙烯含量变化不大(25.5 mol%~26.4 mol%).当R为含有季碳原子的基团时(**32e, 32f**),空间位阻进一步增大,丙烯的插入受到影响,共聚产物中丙烯含量明显降低,最高仅为6.2 mol%.当R为苯基时,配合物**32g**的催化活性最高,乙烯-丙烯共聚产物中丙烯含量最高(38.8 mol%)^[75].采用该类催化剂制备的乙烯-丙烯共聚物的分子量(M_w)在 $1.3 \times 10^4 \sim 8.3 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ ^[74].采用负载的助催化剂 $\text{MgCl}_2/\text{Bu}_m\text{Al}(\text{OR})_n$ 和钛配合物**32g**催化乙烯/丙烯共聚,催化活性可进一步提高至 $2.8 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$,得到丙烯含量为29.3 mol%的乙烯-丙

图9 锆、钛配合物的化学结构^[6,73-80]Figure 9 The chemical structure of zirconium and titanium complexes^[6,73-80]

烯无规共聚物^[76]. 在亚胺氮原子相连的苯环上引入氟原子(33), 通过氟原子与聚合物增长链上的 β -H原子的氢键作用, 抑制 β -H消除反应, 从而实现乙烯/丙烯活性共聚, 在此基础上可合成含有乙烯-丙烯无规链段的嵌段共聚物^[6,77].

用吡咯亚胺配体取代一个水杨醛亚胺配体, 得到的混合配体的钛配合物34(图9). 在MAO作用下催化乙烯/丙烯共聚催化活性可达 $1.8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (P:E=5:1, Al/Ti=3000, 20°C), 所得的乙丙共聚物中丙烯含量偏低(30 mol%), M_w 为 $1.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, M_w/M_n 为2.1^[78]. 以 β -酮亚胺钛配合物35(图9)为主催化剂, MMAO为助催化剂催化乙烯/丙烯共聚可得到较高的催化活性($3.4 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)和高丙烯结含量(48.9 mol%)的乙丙共聚物(聚合反应条件: P:E=11.5:1, Al/Ti=2000, $t=10 \text{ min}$, $T=25^\circ\text{C}$), 共聚物的 M_w 为8.9, M_w/M_n 为2.0^[79]. 含有三齿ONS配体的三氯化钛配合物36(图9)在MAO作用下催化乙烯/丙烯共聚具有较高的催化活性(可达 $1.08 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 得到的共聚物中有明显的熔点, 说明其中含有长序列均聚结构^[80].

3.2 非茂钪配合物催化剂

由于传统的Ziegler-Natta钪催化剂活性中心稳定性差, 因此引入配体与钪配位后可稳定活性中心, 得到非茂钪配合物催化剂. 钪配合物在乙烯均聚以及

乙烯与高级 α -烯烃或环烯烃共聚方面有很多应用^[81,82], 用于乙烯/丙烯共聚的钪配合物相对较少. 在钪原子上引入胺类配体得到不同价态的钪配合物37~41(图10). 对于含有氮负离子配体的钪(IV)配合物37~39, 在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 作用下催化乙烯/丙烯共聚, 催化活性可达 $8.6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 乙烯-丙烯共聚产物中乙烯含量为~71 wt%^[83], 两个胺负离子配体被桥连后得到的钪配合物39的催化活性低于钪配合物38的催化活性^[84]. 对于亚胺钪配合物40和41, 在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 的作用下催化乙烯/丙烯共聚, 催化活性为 $5.9 \times 10^5 \sim 6.8 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中丙烯含量为~43 mol%^[85]. 在钪配合物40a的基础上进一步引入酚负离子配体得到钪配合物42和43, 酚负离子的引入可使催化活性提高到 $9.2 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 共聚产物中丙烯含量不变^[85]. 通过在钪(III)和钪(IV)中引入胺基苯酚类配体得到钪配合物44和45, 在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 作用下, 钪(IV)配合物45的催化活性($1.8 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)略高于钪(III)配合物44催化剂的催化活性($1.3 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 但采用配合物44为主催化剂得到的共聚物中丙烯含量(37.5 wt%)高于采用配合物45为主催化剂得到的共聚物的丙烯含量(32.3 wt%)^[86]. 含有 β -酮亚胺配体和水杨醛亚胺配体的钪配合物46~48在 AlEt_2Cl 作用下催化乙烯/丙烯共聚具有相近的催化活性($1.26 \times 10^7 \sim 1.48 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$), 但由于共聚物中

图 10 钒、钪配合物的化学结构^[82-91,97]

Figure 10 The chemical structure of vanadium complexes and scandium complex^[82-91,97]

丙烯含量过低(6.2 mol%~7.4 mol%)使得聚合物有明显的结晶^[87]。含有多个酚羟基的配体可与钒形成单核或双核配合物 $49\sim 52$ (如图10)^[88-92]，这类钒配合物在催化乙烯/丙烯共聚时催化活性高，但所得乙烯-丙烯共聚物产物中丙烯含量低，例如钒配合物 51 在 AlMe_2Cl 作用下，催化乙烯/丙烯共聚活性能够达到 $1.44\times 10^8\text{ g mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ，但是共聚物中丙烯含量仅为8.5 mol%(E:P=1:1)^[90]。我们曾合成了一类在空气中稳定的含氮杂环卡宾(NHC)配体的钒配合物，在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 的作用下，该类催化剂催化乙烯/丙烯共聚得到无规共聚物，与 VOCl_3 作为主催化剂制备的乙丙共聚物相比，含NHC配体的钒配合物制备的乙丙共聚物中无规序列含量更高^[93]。与 VOCl_3 相比，含NHC配体的钒配合物在 $\text{AlEt}_{1.5}\text{Cl}_{1.5}$ 的作用下催化乙烯/丙烯共聚时，聚合产物的分子量更高，分子量分布更窄^[93]。含 N^+O 配体的钒(IV)配合物催化乙烯/丙烯共聚时催化活性略高于 VOCl_3 ，而含 N^+O 配体的钒(V)

配合物催化活性低于 VOCl_3 ^[94]。

3.3 非茂稀土配合物催化剂

与茂稀土催化剂相似，非茂稀土配合物催化剂在二烯烃配位聚合中具有广泛应用^[95-97]，在乙烯/丙烯共聚中采用非茂稀土配合物催化剂的实例很少。烷基钪配合物 53 (图10)在助催化剂 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 的作用下能够高活性地催化乙烯和丙烯共聚，共聚活性能够达到 $7.5\times 10^5\text{ g mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$ ，但由于丙烯的竞聚率太低($r_p = 0.015$)，要得到高丙烯含量的弹性体，需要大幅度提高单体中丙烯用量^[98]。

3.4 非茂后过渡金属配合物催化剂

后过渡金属配合物在催化乙烯齐聚与聚合、丙烯聚合、 α -烯烃聚合以及乙烯与极性单体共聚方面独具特色^[99-104]，其中镍和钯配合物在催化 α -烯烃聚合时，基于“链行走”机理，可得到与乙烯-丙烯共聚物结构

相似的聚合物^[103–105].

综上所述,目前用于乙烯/丙烯共聚的非茂金属配合物催化剂的主催化剂主要为钛、锆和钒配合物,其他金属配合物较少.非茂金属配合物催化剂与茂金属催化剂具有相似的特点,在烯烃配位聚合上已有广泛应用,但在乙烯/丙烯共聚方面还有待进一步发展.

4 结论

综上所述,在齐格勒-纳塔催化剂、茂金属催化剂和非茂配合物催化剂三类催化剂作用下均可催化乙烯/丙烯配位共聚及其与少量二烯烃配位共聚,其中不同种类催化剂各显特色,是实现高效可控合成

乙烯-丙烯共聚物及微观结构、共聚组成、序列分布及拓扑结构等微观结构参数调控的关键,揭示了主催化剂中金属的种类与价态、主催化剂中配体的结构、助催化剂、添加剂等因素对催化活性、共聚组成、分子量、分子量分布及序列分布等的影响规律.齐格勒-纳塔催化剂和茂金属催化剂两类催化剂均已实现产业化应用,目前齐格勒-纳塔催化剂占更大的产业份额.进一步发展采用先进催化剂提高催化活性及丙烯插入率,调控共聚物的分子量及其分布,调控共聚物的序列分布与拓扑结构,设计合成特定结构与高性能的乙丙橡胶,仍是本领域永恒的主题,也是未来的主要发展方向.

参考文献

- Cai X P, Chen W Q, Guan Y. Ethylene-propylene Rubber and Polyolefin Thermoplastic Elastomers (in Chinese). Beijing: China Petrochemical Press, 2011 [蔡小平, 陈文启, 关颖. 乙丙橡胶及聚烯烃类热塑性弹性体. 北京: 中国石化出版社, 2011]
- Noordermeer J W M. Ethylene-propylene Elastomer, Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2002
- Ravishankar P S. Treatise on EPDM. Rubber Chem Technol, 2012, 85: 327–349
- Li B G, Zhang M X, Liu W F, et al. State-of-the-art and research progress of polyolefin-based elastomer (in Chinese). Chem Ind Eng Prog, 2017, 36: 3135–3143 [李伯耿, 张明轩, 刘伟峰, 等. 聚烯烃类弹性体—现状与进展. 化工进展, 2017, 36: 3135–3143]
- Eagan J M, Xu J, Girolamo R D, et al. Combining polyethylene and polypropylene: Enhanced performance with PE/iPP multiblock polymers. Science, 2017, 355: 814–816
- Tian J, Hustad P D, Coates G W. A new catalyst for highly syndiospecific living olefin polymerization: Homopolymers and block copolymers from ethylene and propylene. J Am Chem Soc, 2001, 123: 5134–5135
- Natta G, Mazzanti G, Valvassori A, et al. Kinetics of ethylene-propylene copolymerization. J Polym Sci, 1961, 51: 429–454
- Hagen H, Boersma J, van Koten G. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler-Natta polymerization of α -olefins. Chem Soc Rev, 2002, 31: 357–364
- Ma Y, Reardon D, Gambarotta S, et al. Vanadium-catalyzed ethylene-propylene copolymerization: The question of the metal oxidation state in Ziegler-Natta polymerization promoted by $(\beta$ -diketonate)₃V. Organometallics, 1999, 18: 2773–2781
- Strate G V, Cozewith C, Ju S. Near monodisperse ethylene-propylene copolymers by direct Ziegler-Natta polymerization: Preparation, characterization, properties. Macromolecules, 1988, 21: 3360–3371
- Lehr H M. The active oxidation state of vanadium in soluble monoolefin polymerization catalysts. Macromolecules, 1968, 1: 178–184
- Datta S, Morrar F T. Reaction of vanadium tetrachloride with aluminum trialkyls/alkyl chlorides: Formation of intermediates in Ziegler polymerization. Macromolecules, 1992, 25: 6430–6440
- Natta G, Mazzanti G, Valvassori A, et al. Ethylene-propylene copolymerization in the presence of catalysts prepared from vanadium triacetylacetonate. J Polym Sci, 1961, 51: 411–427
- Saba H, Yamamoto K, Imai A, et al. Catalyst for olefinic hydrocarbon polymerization and process for producing olefinic hydrocarbon polymer. EP0449583A2. 1991
- Wang X H, Zhang H J, Jin C Y, et al. Production of ethylene-propylene-non-conjugated diene random copolymer with bimodal distribution (in Chinese). PRC Patent, CN102558414A. 2012 [王笑海, 张红江, 金春玉, 等. 双峰分布乙烯-丙烯-非共轭二烯烃无规共聚体的合成方法. 中国专利, CN102558414A. 2012]
- Na L H, Zhang X Q, Jiang L S, et al. Vanadium catalyst, vanadium catalyst composition and preparation method of the ethylene propylene rubber (in Chinese). PRC Patent, CN102964375A. 2013 [那丽华, 张学全, 姜连生, 等. 钒催化剂、钒催化剂组合物及乙丙橡胶制备方法. 中国专利, CN102964375A. 2013]
- Gao W, Lü Y X, Tian B S, et al. Preparation research of vanadium alcohol ligand catalyst for ethylene propylene rubber production (in Chinese). China Elast, 2013, 23: 38–40 [高巍, 吕云霞, 田柏森, 等. 用于乙丙橡胶生产的钒醇配体催化剂的制备研究. 弹性体, 2013, 23: 38–40]
- Cooper T A. Reductive coupling of aralkyl halides by Vanadium (II). J Am Chem Soc, 1973, 95: 4158–4162

- 19 Wu Y X, Zhang Z Q, Zhang S, et al. Vanadium-based catalyst system for olefin polymerization (in Chinese). PRC Patent, CN106977633A. 2016 [吴一弦, 张志乾, 张树, 等. 一种用于烯烃聚合的钒基催化体系. 中国专利, CN106977633A. 2016]
- 20 Wu Y X, Zhang S, Hao X F, et al. Vanadium based catalyst and method for the preparation of polyolefin using same (in Chinese). PRC Patent, CN201710499569.0. 2017 [吴一弦, 张树, 郝小飞, 等. 一种钒系催化剂及制备烯烃聚合物的方法. 中国专利, CN201710499569.0. 2017]
- 21 Carman C J, Harrington R A, Wilkes C E. Monomer sequence distribution in ethylene-propylene rubber measured by ^{13}C NMR. 3. Use of reaction probability model. *Macromolecules*, 1977, 10: 536–544
- 22 Randall J C. Methylene sequence distributions and number average sequence lengths in ethylene-propylene copolymers. *Macromolecules*, 1978, 11: 33–36
- 23 Cheng H N. ^{13}C NMR analysis of ethylene-propylene rubber. *Macromolecules*, 1984, 17: 1950–1955
- 24 Hansen E W, Redford K, Øysæd H. Improvement in the determination of triad distributions in ethylene-propylene copolymers by ^{13}C nuclear magnetic resonance. *Polymer*, 1996, 37: 19–24
- 25 Wang W J, Zhu S. Structural analysis of ethylene/propylene copolymers synthesized with a constrained geometry catalyst. *Macromolecules*, 2000, 33: 1157–1162
- 26 Bordeianu R, Theis C. Process for preparing ethylene copolymers. US5502125. 1996
- 27 Bonsignore S, Ricci M, Proto A A, et al. Chlorinated promoters for vanadium-based polymerization catalysts. US20050274928A1. 2005
- 28 Maahs G, Rombusch K, Zaar W. Copolymerization of ethylene employing an organic chlorine compound-activated Ziegler-Natta catalyst. US4181790. 1980
- 29 Lin W G, Rong J F, Mao G F. High-activity catalyst systems for copolymerization of ethylene and propylene and their applications (in Chinese). PRC Patent, CN102718908A. 2012 [林伟国, 荣峻峰, 毛国芳. 一种乙丙共聚催化体系及应用. 中国专利, CN102718908A. 2012]
- 30 Kaminsky W, Laban A. Metallocene catalysis. *Appl Catal A Gen*, 2001, 222: 47–61
- 31 Wang W, Fan Z Q, Feng L X. Advances in copolymerization of ethylene/propylene with metallocene catalysts (in Chinese). *China Synth Rubber Ind*, 2000, 23: 123–127 [王伟, 范志强, 封麟先. 茂金属催化乙丙共聚进展. *合成橡胶工业*, 2000, 23: 123–127]
- 32 Kaminsky W, Schlobohm M. Elastomers by atactic linkage of α -olefins using soluble Ziegler Catalysts. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1986, 4: 103–118
- 33 Kaminsky W, Miri M. Ethylene propylene diene terpolymers produced with a homogeneous and highly active zirconium catalyst. *J Polym Sci Polym Chem Ed*, 1985, 23: 2151–2164
- 34 Kaminsky W, Drögemüller H. Terpolymers of ethylene, propene and 1,5-hexadiene synthesized with zirconocene/methylaluminoxane. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1990, 11: 89–94
- 35 Koivumäki J, Seppälä J V. Comparison of ethylene-propylene copolymers obtained with Ti, V and Zr catalyst systems. *Polym Bull*, 1993, 31: 441–448
- 36 Banzi V, Angiolini L, Caretti D, et al. Elastomeric properties of ethylene/propylene copolymers prepared by zirconocene/methylaluminoxane catalysts. *Die Angew Makromol Chem*, 1995, 229: 113–122
- 37 Ahmadjo S, Arabi H, Nekoomanesh M, et al. Terpolymerization of ethylene/propylene/diene monomers using $(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ metallocene catalysts. *Macromol React Eng*, 2010, 4: 707–714
- 38 Xiao S J, Yao H. Copolymerization of ethylene and propylene with $(\text{CpCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2\text{MCl}_2$ ($\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$) and Cp_2ZrCl_2 Catalysts. *Chin J Polym Sci*, 2000, 2: 169–175
- 39 Bonazza A, Camurati I, Guidotti S, et al. Synthesis and reactivity of $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}-N$ -heterocycle complexes, $(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}$ -indole complexes as metallocene activators in ethylene polymerization and ethylene-propylene copolymerization. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205: 319–333
- 40 Wu Q, Weng Q, Lu Z J. Ethylene-propylene copolymerization catalyzed by $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{OMe})/\text{AlEtCl}_2$ system (in Chinese). *Chin J Catalysis*, 1998, 19: 455–458 [伍青, 温青, 卢泽俭. $\text{Cp}_2\text{TiR}(\text{OMe})/\text{AlEtCl}_2$ 体系催化乙烯-丙烯共聚. *催化学报*, 1998, 19: 455–458]
- 41 Yao H, Xiao S J, Lu H L. Copolymerization of ethylene/propylene and ethylene/1-butene with zirconocene catalysts (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 1996, (2): 253–256 [姚晖, 肖士镜, 陆宏兰. 锆茂均相催化剂对乙烯/丙烯和乙烯/1-丁烯共聚研究. *高分子学报*, 1996, (2): 253–256]
- 42 Malmberg A, Löfgren B. The production of ethene/propene/5-ethylidene-2-norbornene terpolymers using metallocene catalysts: Polymerization, characterization and properties of the metallocene EPDM. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 35–44
- 43 Galimberti M, Piemontesi F, Mascellani N, et al. Metallocenes for ethene/propene copolymerizations with high product of reactivity ratios. *Macromolecules*, 1999, 32: 7968–7976
- 44 Starzewski A O, Steinhauser N, Xin B S. Decisive progress in metallocene-catalyzed elastomer synthesis. *Macromolecules*, 2008, 41: 4095–4101
- 45 Jin J, Uozumi T, Sano T, et al. Alternating copolymerization of ethylene and propene with the [ethylene(1-indenyl)(9-fluorenyl)]zirconium dichloride methylaluminoxane catalyst system. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 337–339
- 46 Amdt M, Kaminsky W, Schauwienold A M, et al. Ethene/propene copolymerisation by $[\text{Me}_2\text{C}(3\text{-RCp})(\text{Flu})]\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ ($\text{R}=\text{H}, \text{Me}, ^{\text{iso}}\text{Pr}, ^{\text{tert}}\text{Bu}$).

- Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1135–1152
- 47 Leclerc M K, Waymouth R M. Alternating ethene/propene copolymerization with a metallocene catalyst. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37: 922–925
- 48 Fan W, Waymouth R M. Alternating copolymerization of ethylene and propylene: Evidence for selective chain transfer to ethylene. *Macromolecules*, 2001, 34: 8619–8625
- 49 Fan W, Waymouth R M. Sequence and stereoselectivity of the *C*₁-symmetric metallocene Me₂Si(1-(4,7-Me₂Ind))(9-Flu)ZrCl₂. *Macromolecules*, 2003, 36: 3010–3014
- 50 Kaminsky W, Heuer B. Alternating ethene/propene copolymers by *C*₁-symmetric metallocene/MAO catalysts. *Macromolecules*, 2005, 38: 3054–3059
- 51 Fan W, Leclerc M K, Waymouth R M. Alternating stereospecific copolymerization of ethylene and propylene with metallocene catalysts. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9555–9563
- 52 Galimberti M, Destro M, Fusco O, et al. Ethene/propene copolymerization from metallocene-based catalytic systems: Role of the alumoxane. *Macromolecules*, 1999, 32: 258–263
- 53 Polo E, Galimberti M, Mascellani N, et al. Ethene/propene copolymerisations with rac-EBTHIZrR₂/alumoxane: σ -ligands effect. *J Mol Catal A Chem*, 2000, 160: 229–236
- 54 Zaccaria F, Ehm C, Budzelaar P H M, et al. Accurate prediction of copolymerization statistics in molecular olefin polymerization catalysis: The role of entropic, electronic, and steric effects in catalyst comonomer affinity. *ACS Catal*, 2017, 7: 1512–1519
- 55 Galimberti M, Mascellani N, Piemontesi F, et al. Random ethene/propene copolymerization from a catalyst system based on a “constrained geometry” half-sandwich complex. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20: 214–218
- 56 Tanaka R, Kamei I, Cai Z, et al. Ethylene-propylene copolymerization behavior of ansa-dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium complex: Application to ethylene-propylene-diene or ethylene-propylene-norbornene terpolymers. *J Polym Sci A Polym Chem*, 2015, 53: 685–691
- 57 Bavarian N, Baird M C, Parent J S. EPDM synthesis by the Ziegler catalyst Cp*TiMe₃/B(C₆F₅)₃. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 3248–3252
- 58 Zhu F M, Yang Y J, Lin S A. Copolymerization of ethylene and propene with monotitanocene/methylaluminoxane as catalyst (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2005, (3): 413–416 [祝方明, 杨益嘉, 林尚安. 单茂钛/甲基铝氧烷催化剂乙烯/丙烯共聚合研究. *高分子学报*, 2005, (3): 413–416]
- 59 Kim H J, de Santa Maria L C. Copolymerization of ethylene and propylene using catalysts based on titanium compounds modified with trimethylsilanol. *Polymer*, 1994, 35: 1336–1338
- 60 Zhang H J, Ji S F, Cai X P. Study on the monomer reactivity ratios in ethylene/propylene copolymerization with Cp*Ti[OC₆H₃(iPr)₂]Cl₂/MAO catalytic system (in Chinese). *China Elast*, 2007, 17: 10–12 [张红江, 季生福, 蔡小平. 酚氧基单茂钛/MAO 体系催化乙烯丙烯共聚合竞聚率的计算. *弹性体*, 2007, 17: 10–12]
- 61 Zhang H J, Ji S F, Cai X P, et al. Study on ethylene/propylene copolymerization with Cp[OC₆H₃(iPr)₂]TiCl₂/MAO catalytic system (in Chinese). *China Elast*, 2009, 19: 8–10 [张红江, 季生福, 蔡小平, 等. 酚氧基单茂钛/MAO 体系催化乙烯丙烯共聚合反应规律研究. *弹性体*, 2009, 19: 8–10]
- 62 van Doremaele G, van Duin M, Valla M, et al. On the development of titanium K¹-amidinate complexes, commercialized as Keltan ACE™ technology, enabling the production of an unprecedented large variety of EPDM polymer structures. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2017, 55: 2877–2891
- 63 Collins R A, Russell A F, Scott R T W, et al. Monometallic and bimetallic titanium K¹-amidinate complexes as olefin polymerization catalysts. *Organometallics*, 2017, 36: 2167–2181
- 64 Baier M C, Zuideveld M A, Mecking S. Post-metallocenes in the industrial production of polyolefins. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9722–9744
- 65 Ijpeij E G, Windmuller P J H, Arts H J, et al. Polymerization catalyst comprising an amidine ligand. WO2005090418, 2005
- 66 van Doremaele G H J, Zuideveld M A, Leblanc A, et al. Catalyst component for the polymerization of olefins having a guanidinate ligand. EP2319874A1, 2011
- 67 Windmuller P, Van Doremaele G. Process for the production of a polymer comprising monomeric units of ethylene, an α -olefin and a vinyl norbornene. WO2005005496A2, 2005
- 68 von Haken S R E, Stephan D W, Brown S J, et al. Cyclopentadienyl/phosphinimine catalyst with one and only one activatable ligand. WO0005236A1, 2000
- 69 Zhang Z Q, Qu J T, Zhang S, et al. Ethylene/propylene copolymerization catalyzed by half-titanocenes containing monodentate anionic nitrogen ligands: Effect of ligands on catalytic behaviour and structure of copolymers. *Polym Chem*, 2018, 9: 48–59
- 70 Zhang S, Wu Y X. Controlled olefin polymerization and its macromolecular engineering (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 590–600 [张树, 吴一弦. 烯烃可控聚合及其大分子工程. *中国科学: 化学*, 2018, 48: 590–600]
- 71 Tan R, Guo F, Li Y. Copolymerization of propylene with styrene and ethylene by a THF-containing half-sandwich scandium catalyst: Efficient synthesis of polyolefins with a controllable styrene content. *Polym Chem*, 2017, 8: 615–623
- 72 Makio H, Terao H, Iwashita A, et al. FI catalysts for olefin polymerization-a comprehensive treatment. *Chem Rev*, 2011, 111: 2363–2449

- 73 Matsui S, Mitani M, Saito J, et al. A family of zirconium complexes having two phenoxy-imine chelate ligands for olefin polymerization, *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6847–6856
- 74 Ishii S, Saito J, Matsuura S, et al. A bis(phenoxy-imine) Zr complex for ultrahigh-molecular-weight amorphous ethylene/propylene copolymer. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 693–697
- 75 Terao H, Iwashita A, Matsukawa N, et al. Ethylene and ethylene/ α -olefin (co)polymerization behavior of bis(phenoxy-imine)Ti catalysts: Significant substituent effects on activity and comonomer incorporation. *ACS Catal*, 2011, 1: 254–265
- 76 Nakayama Y, Bando H, Sonobe Y, et al. Olefin polymerization behavior of bis(phenoxy-imine) Zr, Ti, and V complexes with MgCl_2 -based co-catalysts. *J Mol Catal A Chem*, 2004, 213: 141–150
- 77 Kojoh S, Matsugi T, Saito J, et al. New monodisperse ethylene-propylene copolymers and a block copolymer created by a titanium complex having fluorine-containing phenoxy-imine chelate ligands. *Chem Lett*, 2001, 30: 822–823
- 78 Broomfield L M, Sarazin Y, Wright J A, et al. Mixed-ligand iminopyrrolato-salicylaldiminato group 4 metal complexes: Optimising catalyst structure for ethylene/propylene copolymerisations. *J Organomet Chem*, 2007, 692: 4603–4611
- 79 Tang L M, Li Y G, Ye W P, et al. Ethylene-propylene copolymerization with bis (β -enaminoketonato) titanium complexes activated with modified methylaluminoxane. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44: 5846–5854
- 80 Yao Z, Ma D F, Xiao Z X, et al. Solution copolymerization of ethylene and propylene by salicylaldiminato-derived [O-NS] TiCl_3 /MAO catalysts: synthesis, characterization and reactivity ratio estimation. *RSC Adv*, 2017, 7: 10175–10182
- 81 Wu J Q, Li Y S. Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization. *Coord Chem Rev*, 2011, 255: 2303–2314
- 82 Nomura K, Zhang S. Design of vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization. *Chem Rev*, 2010, 111: 2342–2362
- 83 Desmangles N, Gambarotta S, Bensimon C, et al. Preparation and characterization of $(\text{R}_2\text{N})_2\text{VCl}_2$ [$\text{R}=\text{Cy}$, $i\text{-Pr}$] and its activity as olefin polymerization catalyst. *J Organomet Chem*, 1998, 562: 53–60
- 84 Cuomo C, Milione S, Grassi A. Olefin polymerization catalyzed by amide vanadium (IV) complexes: The stereo- and regiochemistry of propylene insertion. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2006, 44: 3279–3289
- 85 Michael A R, Martin H, Jörg S, et al. Novel vanadium-imidoaryl compounds with electron-withdrawing groups on the aryl group are useful together with organo-metallic compounds as olefin polymerization catalysts. EP1284269A, 2001
- 86 Hagen H, Boersma J, Lutz M, et al. Vanadium (III) and -(IV) complexes with O, N-chelating aminophenolate ligands: Synthesis, characterization and activity in ethene/propene copolymerization. *Eur J Inorg Chem*, 2001, 117–123
- 87 Mu J S, Li Y S. Measurements and control of the microstructure of ethylene-propylene copolymers (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2013, (12): 1492–1500 [穆景山, 李悦生. 乙丙共聚物的微结构测定及调控. *高分子学报*, 2013, (12): 1492–1500]
- 88 Redshaw C, Rowan M A, Homden D M, et al. Vanadyl C and N-capped tris(phenolate) complexes: Influence of pro-catalyst geometry on catalytic activity. *Chem Commun*, 2006, (31): 3329–3331
- 89 Homden D, Redshaw C, Warford L, et al. Synthesis, structure and ethylene polymerisation behaviour of vanadium (IV and V) complexes bearing chelating aryloxides. *Dalton Trans*, 2009, 8900–8910
- 90 Redshaw C, Walton M J, Elsegood M R J, et al. Vanadium (V) tetra-phenolate complexes: Synthesis, structural studies and ethylene homo-(co-) polymerization capability. *RSC Adv*, 2015, 5: 89783–89796
- 91 Redshaw C, Walton M J, Michiue K, et al. Vanadyl calix[6]arene complexes: Synthesis, structural studies and ethylene homo-(co-)polymerization capability. *Dalton Trans*, 2015, 44: 12292
- 92 Redshaw C, Walton M J, Lee D S, et al. Vanadium(V) oxo and imido calix[8]arene complexes: Synthesis, structural studies, and ethylene homo/copolymerisation capability. *Chem Eur J*, 2015, 21: 5199–5210
- 93 Zhang S, Zhang W C, Shang D D, et al. Ethylene/propylene copolymerization catalyzed by vanadium complexes containing *N*-heterocyclic carbenes. *Dalton Trans*, 2015, 44: 15264–15270
- 94 Hao X, Zhang C, Li L, et al. Use of vanadium complexes bearing naphthalene-bridged nitrogen-sulfonate ligands as catalysts for copolymerization of ethylene and propylene. *Polymers*, 2017, 9: 325–335
- 95 Zhu H, Zhang S, Wu Y X. Progress in the synthesis of high performance butadiene-based elastomer for green tires (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3326–3337 [朱寒, 张树, 吴一弦. 绿色轮胎用高性能丁二烯基橡胶合成技术进展. *科学通报*, 2016, 61: 3326–3337]
- 96 Zhang Z C, Cui D M, Wang B L, et al. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rare-earth metal precursors. *Struct Bonding (Berlin)*, 2017, 137: 49–108
- 97 Zhu H, Zuo X L, Zhang S, et al. Progress in rare earth catalysts and their use in the synthesis of rubber and elastomer (in Chinese). *Polymer Bull*, 2014, (5): 65–85 [朱寒, 左夏龙, 张树, 等. 稀土催化剂及其用于合成橡胶/弹性体的研究进展. *高分子通报*, 2014, (5): 65–85]
- 98 Li D F, Li S H, Wu C J, et al. Copolymerization of ethylene and propylene by cationic scandium alkyl catalyst system (in Chinese). *Acta Polym Sin*, 2013, (5): 649–653 [李丹凤, 李世辉, 吴春姬, 等. 阳离子烷基钪配合物催化体系催化乙烯与丙烯共聚合的研究. *高分子学报*, 2013, (5): 649–653]

- 99 Chen C L. Designing catalysts for olefin polymerization and copolymerization: Beyond electronic and steric tuning. *Nat Chem Rev*, 2018, 2: 6–14
- 100 Wang Z, Solan G A, Zhang W J, et al. Carbocyclic-fused N,N,N-pincer ligands as ring-strain adjustable supports for iron and cobalt catalysts in ethylene oligo-/polymerization. *Coord Chem Rev*, 2018, 363: 92–108
- 101 Guo L H, Liu W J, Chen C L. Late transition metal catalyzed α -olefin polymerization and copolymerization with polar monomers. *Mater Chem Front*, 2017, 1: 2487–2494
- 102 Wang Z, Liu Q B, Solan G A. Recent advances in Ni-mediated ethylene chain growth: N imine-donor ligand effects on catalytic activity, thermal stability and oligo-/polymer structure. *Coord Chem Rev*, 2017, 350: 68–83
- 103 Guo L H, Dai S Y, Sui X L, et al. Palladium and nickel catalyzed chain walking olefin polymerization and copolymerization. *ACS Catal*, 2016, 6: 428–441
- 104 Guo L H, Chen C L. (α -Diimine)palladium catalyzed ethylene polymerization and (co)polymerization with polar comonomers. *Sci China Chem*, 2015, 58: 1663–1673
- 105 Hu H B, Gao H Y, Chen D R, et al. Ligand-directed regioselectivity in amine-imine nickel-catalyzed 1-hexene polymerization. *ACS Catal*, 2015, 5: 122–128

Summary for “先进催化剂及其用于乙烯/丙烯配位共聚的研究进展”

Progress in advanced catalyst and their use in ethylene/propylene copolymerization

Shu Zhang, Zhiqian Zhang & Yixian Wu*

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding author, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn

Ethylene-propylene rubber (EPR) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) have important market shares of the industry due to their excellent resistance toward heat, oxidation, weather, and other chemicals. EPR and EPDM have been synthesized by ethylene/propylene copolymerization and ethylene/propylene/nonconjugated diene copolymerization, respectively, employing Ziegler-Natta, metallocene and metal complex catalysts. Catalyst plays important roles in the copolymerization of ethylene and propylene. The progress of Ziegler-Natta, metallocene and metal complex catalysts and their use in ethylene/propylene copolymerization were reviewed. The characteristics and application in the industry of these advanced catalysts were introduced. The effects of metals and their valence in catalysts, chemical structure of ligands, cocatalysts and additives on the catalytic activity, composition, molecular weight, molecular weight distribution and sequence of the resulting ethylene-propylene copolymer were discussed.

Vanadium based Ziegler-Natta catalyst is still promising in ethylene/propylene copolymerization. The open active site of vanadium catalyst results in random ethylene-propylene copolymers, which prevent the formation of long crystallized ethylene sequences. Meanwhile, the good solubility in alkanes and low cost of vanadium-based Ziegler-Natta catalyst are benefit for the application for the production of ethylene-propylene rubber in industry. About 70% of the commercial E/P copolymers are conducted by using vanadium based Ziegler-Natta catalysts. However, the unstable active centers brought low activity and the catalyst residues should be removed from the polymer product after deactivation. In order to improve the catalytic activity of vanadium-based Ziegler-Natta catalyst, the additives including electron donor and promoter are usually introduced to the catalytic system. The reactivity ratio of the monomer and the microstructure of the resulting ethylene-propylene copolymer could be adjusted by the additives.

Metallocene catalyst, as a single-site catalyst, becomes a promising choice for ethylene/propylene copolymerization because of its high activity, high thermal stability and excellent copolymerization ability. The microstructure of resulting ethylene-propylene copolymer could be controlled by modification of chemical structure of metallocene catalyst. The alternating ethylene-propylene copolymer could be prepared by ethylene/propylene copolymerization using bridged zirconocenes. The half-titanocenes containing monodentate anionic nitrogen ligand exhibit high catalytic activity for ethylene-propylene copolymerization in high reaction temperature. Some of metallocene catalyst such as constrained geometry catalyst and half-titanocene catalyst have been applied in the production of ethylene-propylene rubber.

The metal complex catalyst for olefin coordination polymerization and copolymerization have attracted considerable attention. The titanium, zirconium and vanadium complexes exhibit high activity for ethylene/propylene copolymerization and ethylene-propylene copolymers with high and ultra-high molecular weight could be prepared by using these complex catalysts. Living copolymerization of ethylene and propylene is achieved by using titanium complex containing phenoxy-imine ligands. The application in industry for the preparation of ethylene-propylene rubber using complex catalyst is still on the way.

In conclusion, the high catalytic activity and propylene incorporation in ethylene/propylene copolymerization could be obtained by using advanced catalysts. In addition, the molecular weight, molecular weight distribution, sequence and topological structure could be controlled by advanced catalysts. Therefore, ethylene-propylene rubber with high performance could be prepared by ethylene-propylene copolymerization using advanced catalysts.

ethylene-propylene rubber, catalyst, coordination polymerization, olefin copolymerization

doi: 10.1360/N972018-00846