

第三组分在单中心催化剂聚合体系中作用的研究进展

郭天昊¹, 曲树璋², 张韬毅^{1*}, 王 伟^{2*}

(1. 中国石化北京化工研究院 材料科学研究所, 北京 100013;

2. 中国石化北京化工研究院 医用卫生材料研究所, 北京 100013)

摘要:本文综述了烯烃聚合的单中心催化剂体系中第三组分的影响。作为活性中心形成的非必要组分, 第三组分对聚合物结构及聚合行为有重要影响。本文涉及了烷基金属类第三组分对聚合物结构、组成、分子量以及聚合行为的影响, 总结了第三组分对单一催化剂体系、复合催化剂体系以及单一单体和多种单体的聚合体系的影响, 重点讨论了链转移机理、配位链转移聚合原理以及链穿梭聚合技术。

关键词:单中心催化剂; 第三组分; 链转移; 配位链转移聚合; 链穿梭聚合

引言

自 20 世纪 50 年代以来, 烯烃的配位聚合研究不断深入, 经过 60 余年发展, 聚烯烃已经发展为世界上市场最大、用途最广的合成高分子材料。由于甲基铝氧烷 (Methylaluminoxane, MAO) 的发现^[1], 以茂金属催化剂为代表的单中心催化剂在上个世纪 90 年代得以迅速发展。单中心催化剂因其具有共单体选择范围宽与聚合产物共单体插入量高的优势, 成为新型聚烯烃材料催化剂研究的热点方向^[2]。单中心催化剂的结构明确, 可通过调整催化剂结构, 实现聚合行为和聚合物结构的高度可控。随着单中心催化剂的发展, 传统认为无法参与聚合的单体被用作新型单体, 得到了具有新组成、新结构、新性能的共聚物, 极大地拓展了烯烃共聚物材料的种类与市场。例如采用单中心催化剂, 使 α -烯烃与降冰片烯等环烯烃高效地共聚, 得到了具有商业价值的环烯烃共聚物^[3~9]。因此, 单中心催化剂引起广泛关注^[10~12]。

一般认为, 单中心催化剂体系包含催化剂前体化合物、助催化剂两大组分, 除此之外的第三组分一般不参与活性中心的形成, 主要起到清除聚合体系内杂质、调整聚合物结构与聚合行为的作用, 例如烷基铝、氢气等。常见的第三组分除氢气外大多为烷基金属, 在一些早期的研究中, 研究者有时把第三组分当作助催化剂的一部分进行讨论, 单独讨论第三组分作用的研究较少。

本文综述了聚烯烃单中心催化剂体系中, 烷基金属类第三组分对聚合体系及聚合物影响的研究进展, 对第三组分在聚烯烃生产中起到的作用进行了讨论, 介绍了链转移机理, 总结了配位链转移聚合 (Coordination Chain Transfer Polymerization, CCTP) 的相关研究以及在此基础上发展而来的链穿梭聚合的相关研究。

1 单催化剂体系中第三组分的研究

1.1 第三组分对聚合物结构影响

Ahmadi 等^[13]使用催化剂 Cat 1 与 Cat 2 (见图 1) 分别在不同的 1-己烯投料比下进行乙烯/1-己烯共聚反应。其中 Cat 1 对 1-己烯的共聚能力较强, 用于合成乙烯/1-己烯共聚物; Cat 2 几乎不能使 1-己烯参与聚合, 只能得到乙烯均聚物, 且分子量分布更宽。研究使用二乙基锌 (ZnEt_2) 作为第三组分, 考察了

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.10.006

收稿: 2021-08-16; 修回: 2022-04-03;

作者简介: 郭天昊 (1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向是聚烯烃单中心催化剂;

* 通讯联系人: 张韬毅, E-mail: zhangtaoy. bjhy@sinopec.com; 王伟, E-mail: wangw. bjhy@sinopec.com.

ZnEt₂ 作为链转移剂(Chain-Transfer Agent, CTA)对两种具有截然不同的共聚选择性的催化剂的影响。研究了[ZnEt₂]/[Cat]摩尔比对共聚单体含量的影响,结果如表 1 所示。可以看出,在使用 Cat 1 催化乙烯/1-己烯共聚体系中引入 ZnEt₂,催化剂活性提高了一倍。run 2 共聚产物中 1-己烯含量为 14.7 wt%, run 6 共聚产物中 1-己烯含量为 8.3 wt%,连续自成核热分析(Successive Self-nucleation Analysis, SSA)曲线如图 2。可以看出,与 run 2 相比,run 6 样品的低温峰显著减少,并在 100 ℃左右出现新的峰,即加入 ZnEt₂ 后,Cat 1 催化体系共聚单体插入量降低 30%左右,且在聚合物链中的分布变得更加不均一。与 Cat 1 不同,相同的反应条件下,后过渡金属催化剂 Cat 2 的活性下降,共聚单体选择性不变。由此研究者推断,增长链的可逆转移与催化剂选择性和活性之间存在相互关联,特别是在共聚单体的插入方面:CTA 的频繁络合引起的空间位阻可能在更大程度上影响了较大体积单体的插入,从而影响聚合物结构。

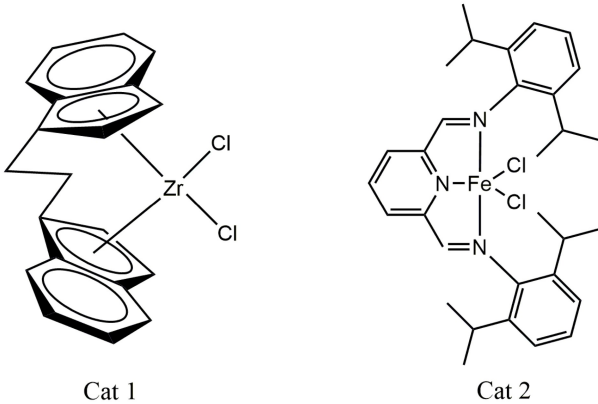


图 1 催化剂 1 (Cat 1)、催化剂 2 (Cat 2)结构示意图
Figure 1 Structures of Cat 1 and Cat 2

表 1 不同催化剂在不同[ZnEt₂]/[Cat]条件下的催化活性、熔点和结晶度数据

Table 1 Catalytic activity, melting point and crystallinity of different catalysts under different [ZnEt ₂]/[Cat] conditions						
Run	Cat	[ZnEt ₂]/[Cat] molar ratio	1-hexene addition volume (mL)	Activity (×10 ⁻⁵ g [Cat] ⁻¹ MPa ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	X _c (%)
1	Cat 1	0	0	774	133	59.1
2	Cat 1	0	3	1190	—	9.5
3	Cat 1	0	6	1812	—	1.9
4	Cat 1	0	12	2137	—	0.9
5	Cat 1	550	0	1979	132.5	72.1
6	Cat 1	550	3	2935	102.7,114.4	46.4
7	Cat 1	550	6	3640	98.4	36
8	Cat 1	550	12	4356	110.4,116.2	2.9
9	Cat 1	100	3	2650	n. d.	n. d.
10	Cat 2	0	0	667	133.2	75.4
11	Cat 2	0	3	476	133	69.9
12	Cat 2	0	6	420	134.56	70.7
13	Cat 2	100	0	184	113.5,126.5	48.7
14	Cat 2	100	3	257	106.3,126.8	47.3
15	Cat 2	100	6	300	102.3,125.8	55.8
16	Cat 2	550	3	130	n. d.	n. d.

注:聚合条件:催化剂 3 μmol,甲苯,聚合温度:50 ℃,聚合时间:30 min,乙烯压力:0.2 MPa,[MAO]/[Cat]=1000,T_m 为熔点,X_c 为结晶度。

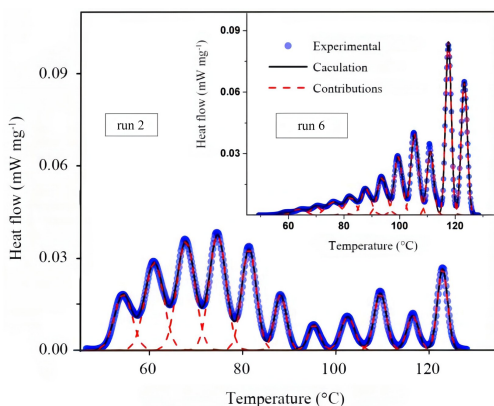


图 2 run 2(主图)run 6(副图)SSA 曲线^[13](2020 Iran Polymer and Petrochemical Institute 版权许可)

Figure 2 run 2 (main plot) and run 6 (inset plot) SSA curves (Reprinted with permission from Ref. [13];

Copyright 2020 Iran Polymer and Petrochemical Institute)

Yan 等^[14]使用单一的 Cat 1 作为催化剂,MAO、二乙基氯化铝(AlEt_2Cl)作用下进行乙烯与原位生成的 α -烯烃聚合。Cat 1/ AlEt_2Cl 体系可以催化乙烯齐聚为 α -烯烃,而 Cat 1/MAO 则可进行乙烯与原位生成的 α -烯烃的共聚反应,制备支化聚乙烯。与传统的由两种催化剂和一种活化剂组成的串联催化体系不同,研究者由单一的茂金属催化剂和两种活化剂(AlEt_2Cl 和 MAO)组成的新型串联催化剂成功合成了支化聚乙烯。核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)显示得到的支化聚乙烯的乙基支链每千碳 19 个,丁基支链每千个碳 6.5 个,长支链($>\text{C}_6$)每千个碳 0.9 个。

Dong 等^[15]使用 Cat 1/MAO 催化体系,分别以不同种类的二烷基锌化合物(ZnR_2 , $\text{R} = ^i\text{Pr}, ^t\text{Bu}, \text{Et}$)作为 CTA,在乙烯均聚和丙烯均聚中进行链转移反应的比较研究。在 Cat 1/MAO 体系中,上述三种具有不同空间位阻的烷基锌化合物作为 CTA 时,随着 ZnR_2 加入量的增加,聚乙烯的分子量减小;而在相同 Zn/Cat 值时,随着 ZnR_2 中 R 基团尺寸的增大,所得的聚合物分子量变大,实验结果如表 2,其原因可能是 R 尺寸大带来的位阻效应不利于链转移。通过比较 runs 18~21、runs 22~25 和 runs 26~28,可以发现,在 R 基团相同时,随着 ZnR_2 用量的增加,乙烯聚合活性整体呈现降低趋势。研究者还发现,相同条件下乙烯均聚普遍比丙烯均聚活性更高。对于乙烯均聚,单体插入较 ZnR_2 与活性中心络合更容易、更快,即向催化体系中加入乙烯时,平衡左移(见图 3)。因此, ZnR_2 对乙烯聚合活性几乎没有影响。但由于空间位阻因素影响,丙烯单体与活性中心的配位能力比 ZnR_2 弱,催化丙烯均聚时,上述平衡几乎不受影响,大部分活性中心都与 ZnR_2 络合,从而降低了丙烯聚合活性。在增加 ZnR_2 中 R 基团的体积的同时,丙烯聚合活性也有增加的趋势,原因是该体系中 ZnR_2 的空间位阻越大,活性中心与 ZnR_2 之间形成的络合物就越不稳定,因此丙烯加入更容易使平衡左移。

Chung 等^[16]使用 $\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Ph-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (Cat 3)在 MAO 作用下,引入 9-硼双环(3,3,1)-壬烷(9-Borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN)二聚体作为链转移剂进行丙烯聚合。在 Cat 3 催化体系催化丙烯聚合的链增长反应中,C-Zr 活性中心与 9-BBN 二聚体中的 B—H 基团发生转移反应,形成一种端基为硼烷的等规聚丙烯(the resulting borane-terminated polypropylene, PP-t-B)“中间体”聚合物。聚合物的分子量与 $[9\text{-BBN}]/[\text{丙烯}]$ 的摩尔比成反比,表明终止形式以链转移为主。在 $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ 试剂和未加入 9-BBN 的聚丙烯产物的作用下,PP-t-B 中的末端硼烷基团可以定量地转化为 OH 基团。PP-t-B 末端硼烷基团还可以被氧气选择性地自动氧化,形成一种可控自由基的大分子引发剂,该引发剂可与甲基丙烯酸甲酯单体进行扩链,形成聚丙烯-聚丙烯酸甲酯两嵌段共聚物。

1.2 第三组分对聚合行为的影响

Wang^[17]在研究中使用 ZnEt_2 作为第三组分,在茂金属/MAO 体系中催化乙烯均聚。 ZnEt_2 的加入大大提高了乙烯均聚的聚合活性。研究者使用 ZnEt_2 代替 MAO 作为助催化剂,结果表明体系无乙烯聚

表 2 *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/ZnR₂ 催化乙烯聚合结果

Table 2 Results of *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO/ZnR₂ catalyzed ethylene polymerization

Run	ZnR ₂	Zn/Cat	Activity (×10 ⁶ g [Cat] ⁻¹ h ⁻¹)	M _v (10 ⁴)
17	—	0	8.82	14.9
18	ZnEt ₂	10	9.13	6.9
19	ZnEt ₂	20	8.78	3.1
20	ZnEt ₂	40	8.43	1.4
21	ZnEt ₂	100	9.19	0.6
22	Zn ^{<i>i</i>} Pr ₂	10	7.01	11.1
23	Zn ^{<i>i</i>} Pr ₂	20	7.69	8.4
24	Zn ^{<i>i</i>} Pr ₂	40	6.37	6.1
25	Zn ^{<i>i</i>} Pr ₂	100	6.06	4.2
26	Zn ^{<i>t</i>} Bu ₂	10	7.27	14.4
27	Zn ^{<i>t</i>} Bu ₂	20	7.30	13.8
28	Zn ^{<i>t</i>} Bu ₂	40	6.73	13.3

注：聚合条件：聚合温度 40 ℃，聚合时间 5 min，乙烯压力 0.1 MPa，甲苯，催化剂 1 μmol，Al/Zr=1000，M_v 为粘均分子量。

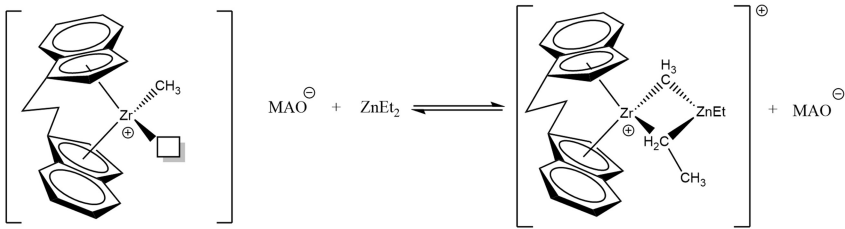


图 3 二乙基锌加入对活性中心结构的影响反应平衡

Figure 3 Effect of the addition of diethyl zinc on the structure of the active center

合活性,从而确定了 ZnEt₂ 在催化体系中未起到助催化剂的作用。研究者认为,在 ZnEt₂ 浓度较低时,其乙基可能与 MAO 的甲基发生烷基交换反应,原位形成甲基和乙基的混合铝氧烷(mixed aluminoxane of methyl and ethyl, MEAO),MEAO 存在会使得催化活性大大提高。

在其后续研究中^[18],对 ZnEt₂ 在体系中链转移进行动力学推导得出公式(1)。

$$\ln\left(\frac{\overline{M}_n^0}{\overline{M}_n^Z}-1\right)=\ln k+n\ln[\text{ZnEt}_2]$$

(1)

式中 $\overline{M}_n^0$ 为不存在链转移剂时聚乙 烯分子量, $\overline{M}_n^Z$ 为 ZnEt₂ 存在条件下聚乙 烯分子量,*k* 为 ZnEt₂ 链转移常数与除 ZnEt₂ 外其余链转移反应常数之比,*n* 为反应级数。

将实验结果代入公式(1)进行回归分析,得出的 *n* 值均大于 1。分析表明,ZnEt₂ 在体系中的链转移不是理想的一级反应。作者认为,ZnEt₂ 与 MAO 发生烷基交换反应形成 MEAO 的同时,也形成了混合烷基锌,这些混合烷基锌在反应体系中同样会作为 CTA 参与反应,而由于各种烷基锌所对应的 *k* 值各不相同,因此会产生偏离一级反应的现象。在动力学分析中,作者发现 *k* 值较大;且在核磁共振碳谱(Carbon nuclear magnetic resonance,¹³C-NMR)表征结果中,端基中不饱和键含量很低,以上结果说明向 Zn 的链转移反应比其他类型的转移反应强得多。在丙烯均聚和共聚、乙 烯共聚研究中,经过计算得出,在丙烯均聚和共聚与乙 烯共聚的反应中,*k* 值与 *n* 值均小于相同催化剂下乙 烯均聚的数值^[19]。其原因在于单体基团位阻作用会屏蔽向 ZnEt₂ 的链转移反应,从而导致 *n*、*k* 值降低,同时分子量升高。此研究提供了使用 ZnEt₂ 控制聚烯烃蜡分子量的方法。

Fan 等^[20]在前人研究的基础上,提出在 Cat 1/铝氧烷催化乙烯聚合存在多个离子对结合程度不同的活性中心:即松散离子对、接触离子对和中距离离子对。由于接触离子对对链转移反应的抑制作用大于松散缔合离子对。因此,松散缔合离子对活性中心可以合成低分子量聚乙烯,接触离子对可以合成较高分子量的聚乙烯,而中距离离子对所得聚乙烯的分子量介于上述两者之间。研究者发现,在干燥甲基铝氧烷(dry methylaluminumoxane, dMAO)或 MAO 作为助催化剂的茂金属聚合体系中,游离三甲基铝(Trimethyl Aluminum, TMA)是形成接触离子对的重要组分。由于活性中心所需的烷基化和聚合过程中的链转移会消耗体系中的 TMA,使得催化体系内随时间延长逐渐形成的活性种大部分属松散缔合离子对,造成聚合物分子量随聚合时间延长而逐渐下降。在有关活性中心数与时间的关系的研究方面,研究者使用不同助催化剂对茂金属催化剂进行活化,并测量活性中心数($[C^*]/[Zr]$),结果表明 $[C^*]/[Zr]$ 有着明显随时间逐渐增大的趋势。由此可知体系中茂金属催化剂的完全活化需要较长时间。比较 MAO 或 dMAO 活化体系,在反应时间 30 min 时,活性中心数与 TMA 浓度呈现负相关,这意味着 TMA 可能参与了休眠活性中心的形成,使得活性中心浓度偏低。根据上述规律,在使用改性 MAO 活化体系实验中,30 min 时 $[C^*]/[Zr]$ 值很高,可推断体系中 TMA 浓度很低。基于聚合物分子量分布曲线的动力学分析也证明了 TMA 可作为一种高效链转移剂用于控制聚乙烯产品的分子量。

Wanke 等^[21]分别使用负载型(*n*-BuCp)₂ZrCl₂/MAO 和(*n*-BuCp)₂ZrCl₂/改性 MAO-4 催化剂,加入三种不同的烷基铝(三异丁基铝, Tri-*iso*-butyl Aluminum, TIBA;三乙基铝, Triethyl aluminum, TEA;三正辛基铝, Tri-*n*-octyl Aluminum, TNOA)催化乙烯均聚。实验中烷基铝的加入显著抑制了初始时刻的聚合活性。然而,由于烷基铝的存在使催化剂活性衰减减慢,在 1 h 的聚合实验中,平均聚合活性大于未添加烷基铝第三组分的对照实验。实验表明,烷基铝抑制初始聚合活性的效果随着烷基体积的增加而降低(TEA>TIBA>TNOA)。此研究在不损失平均聚合活性的情况下,可以通过控制烷基铝浓度来改变活性的衰减速率,为提高聚合活性、延长聚合停留时间提供了新的思路。

Kostjuk 等^[22]的工作中,使用了 Cat 1、*rac*-(CH₃)₂CInd₂ZrCl₂ 作为催化剂,MAO 作为助催化剂,第三组分则分别使用 TEA、THA(三己基铝, Trihexyl Aluminum)、TIBA。分别催化己烯和庚烯均聚。研究发现,TEA、THA 作为第三组分加入会导致催化活性降低,而 TIBA 则会使催化活性升高。研究者对此现象的解释是 TEA、THA 作为第三组分可以与阳离子活性中心形成稳定的配合物,导致活性降低,而 TIBA 作为第三组分加入体系中则会与 MAO 形成更为复杂的混合烷基铝,在阳离子活性中心中起到了使离子对变松的作用,从而提高活性。进一步研究发现,对于 Cat 1/MAO/TIBA 和 *rac*-(CH₃)₂CInd₂ZrCl₂/MAO/TIBA 催化体系,在保持 Al 含量不变的情况下,随着 TIBA/MAO 值的升高,催化剂活性逐渐提高。当 TIBA/MAO=1/1 时催化活性达到最高,随后几乎没有变化。在 *rac*-(CH₃)₂CInd₂ZrCl₂ 作为催化剂情况下,观察到在较高的 TIBA/MAO 值下(TIBA/MAO=2.3/1),催化剂的活性略低于 TIBA/MAO=1/1 时的活性,但仍高于不加入第三组分反应的活性。总体而言,此研究中第三组分的加入对反应活性升高有促进作用,为减少昂贵的 MAO 使用从而降低成本提供可能。

综上,在单催化剂体系中,第三组分主要作为链转移剂与活性控制剂作用,也用作调节聚合物结构,也可以在单催化剂串联聚合中充当第二助催化剂,引入新单体。

2 配位链转移聚合与链穿梭聚合

2.1 配位链转移聚合机理

研究者为了控制聚合物的分子量并降低过渡金属基催化剂的消耗,通过加入第三组分的方式,开发出了 CCTP^[23]。CCTP 是一种特殊的配位聚合,在 CCTP 的链转移反应中,向烷基金属化合物转移占据优势,且此种链转移反应具有速度快、可逆的特点。CCTP 催化体系由单中心催化剂、助催化剂和作为第三组分加入的 CTA 组成。其中 CTA 主要是烷基金属,例如烷基锌、烷基镁、烷基铝等,在体系中浓度一

般较高。由于其链转移反应的特点,可以实现活性种与休眠种的快速转化,使得聚合产物分子量可控,并且分布极窄,其机理如图 4 所示^[12,23~25]。

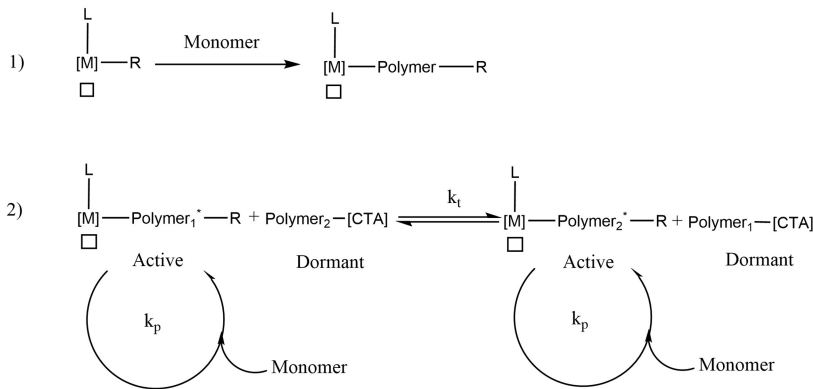


图 4 配位聚合与 CCTP 机理示意图

Figure 4 Coordination polymerization and CCTP mechanism

2.2 配位链转移聚合研究

Carpentier 等^[26,27]报道了钇催化剂催化异戊二烯聚合实验。对照组在不加 CTA 的情况下,催化体系具有异戊二烯聚合活性,得到分子量较大且分子量分布窄的聚异戊二烯。实验组随着加入二丁基镁($Mg^{n}Bu_2$)或 $ZnEt_2$ 的浓度上升,聚合物的分子量线性降低,同时保持窄分子量分布,呈现出活性反应的特征。虽然两种 CTA 均使聚合产物分子量降低,但这两种 CTA 对聚合物结构的影响不同:随 $Mg^{n}Bu_2$ 用量增加,聚异戊二烯的 1,4 结构含量降低(78%降低到 53%),3,4 结构含量增加(22%增长到 47%);而 $ZnEt_2$ 作为 CTA 加入后仅降低了聚合产物分子量,在聚合物结构方面几乎没有产生影响。

Auriemma 和 Tritto 等^[28]使用 Cat 4 和 Cat 5(见图 5),以 N,N -二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐(Dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl), DATPB)为助催化剂,在 $ZnEt_2$ 存在下催化不同加料比例的降冰片烯(norbornene, NBE)与乙烯共聚。实验表明,两催化体系聚合产物的链长均随着 $ZnEt_2$ 含量的增加而缩短。其中,Cat 4 体系聚合产物分子量分布很窄,具有 CCTP 的特点;Cat 5 催化体系的聚合产物的链长则更短。进一步研究发现,在 Cat 4 和 Cat 5 催化的反应中, $ZnEt_2$ 不但影响聚合物链长,也影响聚合产物链结构,从而导致产物机械性能的变化。在使用 Cat 4 体系中, $ZnEt_2$ 的加入会导致延展性的增加以及机械强度和刚性的降低;在 Cat 5 体系中, $ZnEt_2$ 含量较低时聚合产物延展性较低,机械强度和刚性较高。在差示扫描量热法(Differential scanning calorimetry, DSC)表征中发现对于任何固定的降冰片烯与乙烯加料比($[N]/[E]$),可以通过在聚合步骤中简单地添加 CTA 来调节玻璃化转变温度。同时,两体系聚合产物的核磁谱图显示,聚合产物链末端有不饱和键的存在,即存在不可逆的 β -H 转移。因此,研究者认为,虽然聚合产物分子量分布很窄,具有一定的 CCTP 的特征,但并非纯粹的 CCTP。

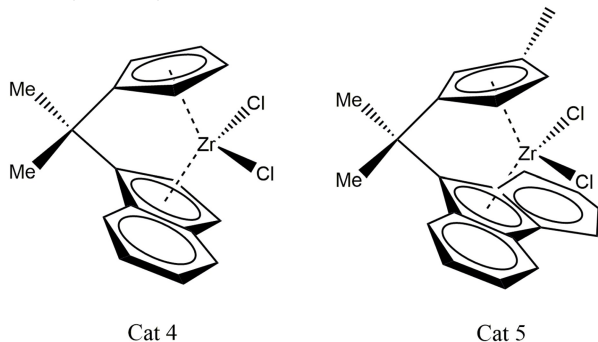


图 5 Cat 4、Cat 5 结构示意图

Figure 5 Structures of Cat 4 and Cat 5

2.3 链穿梭聚合机理

基于 CCTP 机理,将两种单中心催化剂联用,加入少量作为第三组分的链穿梭剂(Chain-Shuttling Agent, CSA),可实现“链穿梭聚合”。在链穿梭聚合中,CSA 使活性链在两种催化剂活性中心与 CSA 间发生快速可逆转移并交替增长,进而生成链穿梭嵌段共聚物。根据嵌段单体组成、支化度和结晶度的不同,将嵌段归类为软段以及硬段,链穿梭聚合机理示意如图 6。

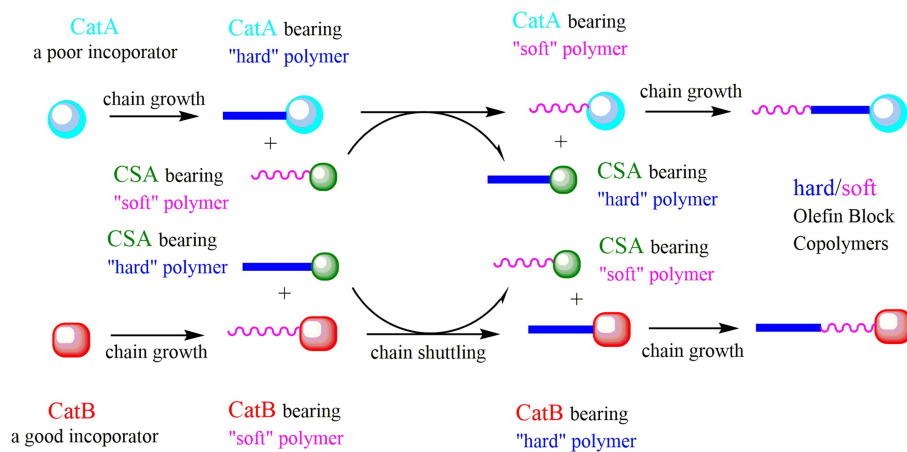


图 6 链穿梭聚合机理示意图

Figure 6 Chain shuttle polymerization mechanism

目前研究者认为^[12,29,30],符合链穿梭聚合条件的单活性中心催化剂有 FI 催化剂、二亚胺合镍系催化剂、铁系单中心催化剂、钴系单中心催化剂、钨系催化剂、稀土系催化剂以及茂金属化合物的衍生物。在此基础上,经过对一系列实验结果的归纳^[31~34],研究者认为,链穿梭聚合催化剂选择应当遵循活性稳定、 β -H 终止很少发生、可以与 CSA 进行快速可逆链转移反应的原则。

2.4 链穿梭聚合研究

2006 年,陶氏化学公司^[31]首次成功实现链穿梭聚合。研究者在两类催化剂(用于催化软段聚合的钨系茂金属催化剂与用于催化硬段聚合的钨系催化剂)同时存在的条件下,使用 ZnEt_2 作为链穿梭剂(CSA),使用乙烯与 α -烯烃作为共聚单体,合成了半晶体链段与无定形链段相间的嵌段共聚物。这种嵌段共聚物由不同比例的 α -烯烃与乙烯共聚成两种嵌段,具有较高熔融温度,低玻璃化温度,因此在高温下具有优秀的弹性。且由于聚合发生在同一反应器中,聚合过程连续,生产成本较低。

为了获得兼具等规聚丙烯的高熔点高拉伸强度和等规聚丙烯的高韧性特点的新型聚烯烃材料,Pan 等^[35]采用立构嵌段聚丙烯的聚合思路,使用 MAO 活化的二元催化剂体系 Cat 6 和 Cat 7(如图 7),分别加入 TMA、 ZnEt_2 和 TIBA 作为 CSA 进行了一系列丙烯聚合实验。当 TIBA 作为链穿梭剂时,成功地制备了具有等规立构段、间规立构段的立构嵌段聚丙烯。研究者通过凝胶渗透色谱(Gel permeation chromatography, GPC)、DSC、核磁共振氢谱(hydrogen nuclear magnetic resonance, $^1\text{H-NMR}$)、 $^{13}\text{C-NMR}$ 表征链穿梭聚合物,发现该聚合物与单独使用 Cat 6、Cat 7 所得产物核磁特征峰不同,且在 DSC 中出现两个对应两种相同分子量但在四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF)中溶解性不同组分的 T_m ,证明了立构嵌段结构的存在。在此项工作前,主要通过使用会导致选择性发生变化的无桥“振荡”茂金属催化体系制得立构嵌段聚丙烯^[36,37]。与传统方法相较而言,Pan 等所使用的链穿梭聚合方法兼具经济与聚合物结构可调控的优点,是更具前景的方向。

Rytter 等^[38]使用 Cat 8($\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(9\text{-Flu})\text{ZrCl}_2$)/Cat 9($\text{rac-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-}^i\text{Bu-Cp})_2\text{ZrCl}_2$)/MAO 均相二元茂金属催化剂体系,在不同的 TMA 浓度下催化丙烯聚合。单独使用 Cat 8/MAO 可生产具有高重均分子量的间规立构聚丙烯;单独使用 Cat 9/MAO 可生产低重均分子量等规立构聚丙烯。研究者

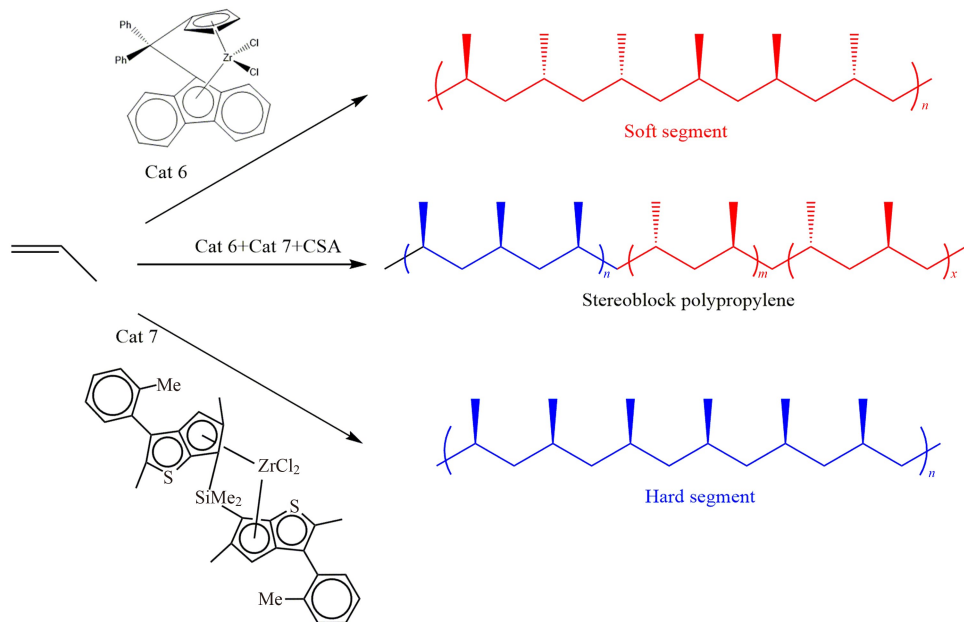


图 7 链穿梭聚合立构嵌段聚丙烯示意图

Figure 7 Chain shuttling polymerization of propylene

通过实验发现:活性方面,在温度为 40 ℃,第三组分 TMA 存在且催化剂总量和 TMA 浓度均相同时,二元催化体系的活性低于单独使用的两种催化剂;当温度升高至 80 ℃时,二元催化体系表现出比单独催化剂更高的活性。针对上述现象研究者提出:在 80 ℃时的实验结果可能是由于第二种催化剂在反应中会持续消耗第一种催化剂上链终止反应的产物,最终导致活性升高。在二元催化反应中,链穿梭机理如图 8 所示。增长的聚合物链转移到 TMA 上(如图 8 中(1)),可以沿着反应路径(2)进一步反应,得到一条或两条独立的非立体嵌段聚合链。或者遵循如图 8 中(3)的反应路径:聚合物链由 TMA 转移到 Cat 8 活性种。Cat 8 活性种继续聚合并形成立体嵌段共聚物。Rytter 等^[39]根据上述实验,提出了在 TMA 存在下 MAO 活化茂金属的可能机理模型,如图 9 所示。

Wang 等^[40]使用 Cat 1(*rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂)/Cat 10(Cp₂ZrCl₂)/MAO/ZnEt₂ 催化体系催化链穿梭丙烯聚合反应。其中单独的 Cat 1/MAO 体系合成的聚丙烯是一种熔融温度高、结晶度高的等规聚丙烯;单独的 Cat 10/MAO 体系制备的聚丙烯是一种有无规性质的油状液体齐聚物。加入 ZnEt₂ 后,聚合产物的熔融温度和结晶度都发生了很大的变化,结果如表 3 所示。以 run 35 与 run 32 的对比为例:引入 50 当量的 ZnEt₂ 使熔融温度和结晶度大大降低;¹³C-NMR 谱的甲基区在加入 ZnEt₂ 的情况下聚丙烯的 [mmmm] 五元峰占比由 92% 降至 84%,并出在谱图上现了新的 [rmr] 和 [rmrr]、[mmrm] 峰,即聚合过程中立构规整性出现了链末端控制的趋势。可以看出,在 Cat 1/Cat 10/MAO/ZnEt₂ 催化体系中,链穿梭聚合对聚合产物结构与聚合行为的影响十分显著。

Busico 和 Stevens 等^[41]使用 Cat 11(如图 10)在助催化剂 MAO 与第三组分 TMA 作用下进行丙烯聚合,并首次采用¹³C-NMR 表征手段对立构嵌段聚合物进行表征与确认。为探究利用手性催化剂进行链穿梭聚合的可能性,研究者分别合成 *rac*-Cat 11 与 (R)-Cat 11 作为催化剂进行丙烯聚合。其中,使用 *rac*-Cat 11 合成的聚丙烯在两种对映体活性中心之间进行链穿梭,得到立构嵌段等规聚丙烯如图 11,其微结构与链末端控制所得聚合物相同。作为对照,(R)-Cat 11 合成的聚丙烯则是标准的等规聚丙烯。此研究使用对映体之间链穿梭,合成了立构嵌段的等规聚丙烯,明确了对映体活性中心之间的链穿梭对聚合物空间结构的影响。

Cui 等^[42]为了解决链转移效率低下导致的聚异戊二烯结构可控性差的缺点,展开了寻找高链转移效

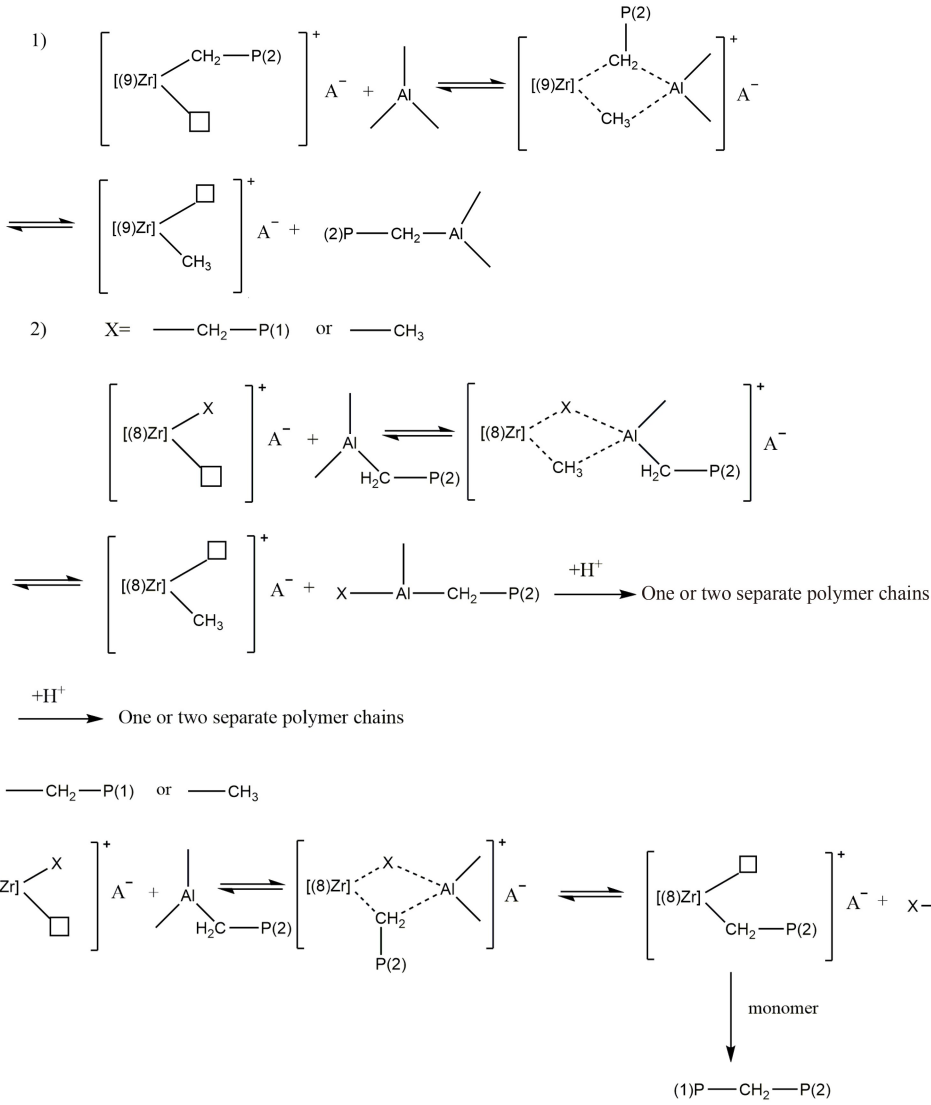


图 8 TMA 链转移机理
Figure 8 TMA chain transfer mechanism

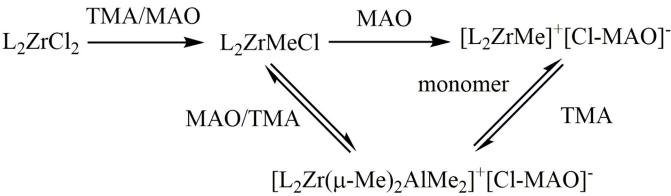


图 9 TMA 存在下 MAO 活化茂金属的可能机理
Figure 9 Possible mechanism of activation of metallocene by MAO in the presence of TMA

率的异戊二烯链穿梭聚合体系的研究。研究者报道了 Cat 12/Cat 13/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/TIBA 催化体系(如图 12),Cat 12/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/TIBA 对异戊二烯聚合具有 1,4 选择性(当 TIBA/Cat 12=10 时,聚合物链中 1,4 结构占比 83%),Cat 13/[Ph₃C][B(C₆F₅)₄]/TIBA 对异戊二烯聚合具有 3,4 选择性。实验证明,在 TIBA/Lu=10/1 到 TIBA/Lu=100/1 的较宽范围内,链转移效率几乎达到 96.5%~100%,几乎每个 Lu 生成了 100 个聚异戊二烯分子。在此基础上,研究者通过将 Cat 12 和 Cat 13 按不同

表 3 使用 Cat1 与 Cat 10 催化丙烯聚合实验结果

Table 3 Results of Cat1 and Cat 10 catalyzed propylene polymerization

Run	[Cat1]/[Cat10]/[ZnEt ₂]/[Al] (molar ratio)	Activity (×10 ⁻⁵ g [Cat] ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	X _c (%)
29	1:0:0:5000	2.1	132	34
30	0:5:0:5000	0.37	n. d.	n. d.
31	0:10:0:5000	0.25	n. d.	n. d.
32	1:5:0:5000	0.42	127	24.3
33	1:10:0:5000	0.06	132	33
34	1:5:20:5000	0.38	127	24.0
35	1:5:50:5000	0.12	119	14.6
36	1:5:75:5000	0.02	n. d.	n. d.
37	1:10:20:5000	0.03	125	22
38	1:10:50:5000	n. d.	n. d.	n. d.

注:聚合条件:聚合时间:30 min,甲苯,聚合温度:32 ℃。n. d. 表示不能确定,T_m 为熔点,X_c 为结晶度。

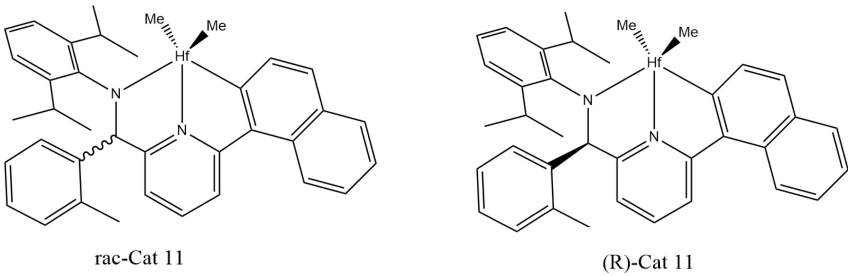


图 10 Cat 11 结构示意图

Figure 10 Structures of Cat 11

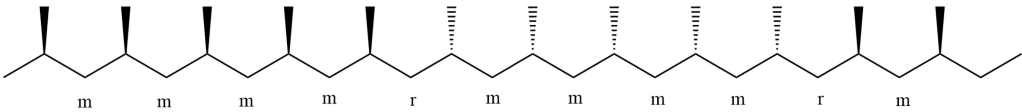


图 11 对映体活性中心链穿梭合成的立构嵌段等规聚丙烯结构

Figure 11 Structure of stereoblock-isotactic polypropylene

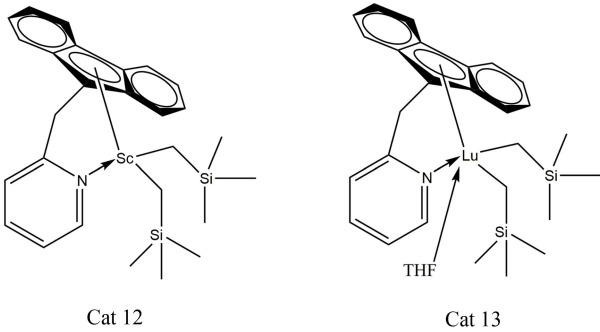


图 12 Cat 12、Cat 13 结构示意图

Figure 12 Structures of Cat 12 and Cat 13

比例混合,得到了一系列具有不同分布的 1,4-和 3,4-聚异戊二烯序列和不同玻璃化转变温度的聚异戊二烯(见图 13),提供了聚异戊二烯结构控制的新思路。

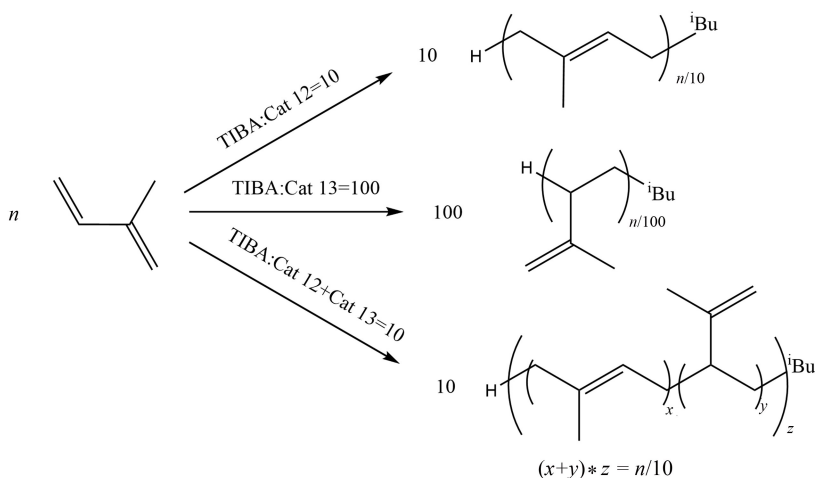


图 13 Cat 12、Cat 13 混合催化合成聚异戊二烯反应示意图

Figure 13 Synthesis of polyisoprene by using Cat 12 and Cat 13

综上,第三组分在多催化体系中具有链穿梭剂的作用,可以将多步反应简化为一步反应。

3 结语

聚烯烃材料生产经过数十年的发展,逐渐从高能耗、高成本、难控制向低能耗、低成本、结构易于控制发展。研究者对催化体系的研究不再局限于单纯提高催化活性。在保证活性的同时,聚合产物的功能化、聚合过程的可控化成为了新的研究热点,聚合体系中加入第三组分的研究也应运而生。第三组分在单一催化剂体系中可以作为链转移剂调整聚合物分子量的同时作为活性调节剂影响聚合活性;可以作为 CCTP 中的链转移剂控制聚合物结构与分子量,进而改进聚合物性能;也可以与两种催化剂共同构成链穿梭催化体系,作为链穿梭剂合成立构嵌段聚合物,将多步反应简化为一步,简化了生产流程,降低了生产成本,更容易控制聚合物结构性能。综上所述单中心催化体系中加入第三组分的研究,可以有效调控聚合物组成、结构与性能,是一项具有前景的工作。本文综述了有关单中心第三组分的研究,总结了链转移、催化链转移聚合及链穿梭聚合体系的规律以期为后续的研究者提供参考。但如何能够更为便捷地寻找可以配合的催化剂,新的催化剂应如何设计合起来实现更精确的结构控制,快速地对聚合物是否发生链穿梭聚合进行判断,聚合体系在有第三组分参与的反应中机理的明确与中间产物的捕捉仍然是今后研究的热点。

参考文献:

- [1] Sinn H, Kaminsky W, Vollmer H J, Woldt R. Angew Chem Int Ed Engl, 1980, 19(5): 390~392.
- [2] Wang W, Hou L, Zhang T. ChemistrySelect, 2020, 5(25): 7581~7585.
- [3] Kaminsky W, Bark A, Arndt M. Makromol Chem Macromol Symp, 1991, 47(1): 83~93.
- [4] Kaminsky W, Bark A, Steiger R. J Mol Catal, 1992, 74(1-3): 109~119.
- [5] Kaminsky W, Noll A. Polym Bull, 1993, 31(2): 175~182.
- [6] Arndt M, Engehausen R, Kaminsky W, Zoumis K. J Mol Catal A Chem, 1995, 101(3): 171~178.
- [7] Kaminsky W. Macromol Chem Phys, 1996, 197(12): 3907~3945.
- [8] Guo F, Nishiura M, Koshino H, Hou Z. Macromolecules, 2011, 44(16): 6335~6344.
- [9] Guo F, Nishiura M, Koshino H, Hou Z. Macromolecules, 2011, 44(8): 2400~2403.

- [10] Gladysz J A. Chem Rev, 2000, 100(4): 1167~1168.
- [11] Gibson V C, Spitzmesser S K. Chem Rev, 2003, 103(1): 283~315.
- [12] Valente A, Mortreux A, Visseaux M, Zinck P. Chem Rev, 2013, 113(5): 3836~3857.
- [13] Ebrahimi A, Ahmadjo S, Mohammadi M, Mortazavi M M, Ahmadi M. Polyolefins J, 2020, 7(1): 1~11.
- [14] Yan W, Hao X, Min Y, Liu B, Liu P. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2010, 47(7): 1966~1970.
- [15] Zhang C, Dong J. J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem, 2010, 47(5): 452~456.
- [16] Lin W, Dong J, Chung T C M. Macromolecules, 2008, 41(22): 8452~8457.
- [17] Wang W. Macromol React Eng, 2015, 9(4): 333~338.
- [18] Wang W, Hou L, Zhang T, Liu C. J Polym Res, 2018, 25(7): 145~150.
- [19] Wang W, Zhang T, Hou L. Polyolefins J, 2021, 8(2): 85~91.
- [20] Guo Y, He F, Zhang Z, Khan A, Fu Z, Xu J, Fan Z. J Organomet Chem, 2016, 808: 109~116.
- [21] Hammawa H, Mannan T, Lynch D T, Wanke S E. J Appl Polym Sci, 2010, 92(6): 3549~3560.
- [22] Vasilenko I, Kostjuk S V, Kaputsky F N, Nedorezova P M, Aladyshev A M. Macromol Chem Phys, 2008, 209(12): 1255~1265.
- [23] Britovsek G, Cohen S A, Gibson V C, Meurs M V. J Am Chem Soc, 2004, 126(34): 10701~10712.
- [24] 毛炳权, 刘振杰, 王世波. 高分子通报, 2013, (9): 1~8.
- [25] 王凤, 张贺新, 白晨曦, 张学全. 高分子通报, 2014, (5): 57~64.
- [26] Annunziata L, Duc M, Carpentier J F. Macromolecules, 2011, 44(18): 7158~7166.
- [27] Annunziata L, Rodrigues A S, Kirillov E, Sarazin Y, Okuda J, Perrin L, Maron L, Carpentier J F. Macromolecules, 2011, 44(9): 3312~3322.
- [28] Boggioni L, Sidari D, Losio S, Stehling U M, Auriemma F, Girolamo R D, Rosa C D, Tritto I. Eur Polym J, 2018, 107: 54~66.
- [29] Domski G J, Rose J M, Coates G W, Bolig A D, Brookhart M. Prog Polym Sci, 2007, 32(1): 30~92.
- [30] Kempe R. Chem Eur J, 2007, 13(10): 2764~2773.
- [31] Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. Science, 2006, 312(5774): 714~719.
- [32] Xiao A, Wang L, Liu Q, Yu H, Wang J, Huo J, Tan Q, Ding J, Ding W, Amin A M. Macromolecules, 2009, 42(6): 1834~1837.
- [33] Alfano F, Boone H W, Busico V, Cipullo R, Stevens J C. Macromolecules, 2007, 40(22): 7736~7738.
- [34] Pan L, Zhang K, Nishiura M, Hou Z. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(50): 12012~12015.
- [35] Yin X, Gao H, Yang F, Pan L, Wang B, Ma Z, Li Y. Chinese J Polym Sci, 2020, 38(11): 1192~1201.
- [36] Zhang W, Sita L. J Am Chem Soc, 2008, 130(2): 442~443.
- [37] Coates G, Waymouth R M. Science, 1995, 267(5195): 217~219.
- [38] Tynys A, Eilertsen J L, Seppälä J, Rytter E. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2010, 45(7): 1364~1376.
- [39] Tynys A, Eilertsen J L, Rytter E. Macromol Chem Phys, 2006, 207(3): 295~303.
- [40] Xiao A, Wang L, Liu Q, Ding J. Des Monomers Polym, 2009, 12(5): 425~431.
- [41] Alfano F, Boone H W, Busico V, Cipullo R, Stevens J C. Macromolecules, 2007, 40: 7736~7738.
- [42] Liu B, Cui D M. Macromolecules, 2016, 49(17): 6226~6231.

Research Progress on the Role of the Third Component in the Single-site Catalyst Polymerization System

GUO Tian-hao¹, QU Shu-zhang², ZHANG Tao-yi^{1*}, WANG Wei^{2*}

(1. *Institute of Materials Science, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China;*

2. *Institute of Medical and Health Materials, Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China*)

Abstract: This article reviews the influence of the third component in the single-site catalyst system for olefin polymerization. As an unnecessary component for the formation of active centers, the third component has an important influence on the polymer structure and polymerization behavior. This article deals with the influence of the third component of metal alkyls on the structure, composition, molecular weight and polymerization behavior of the polymer, and summarizes the influence of the third component on the polymerization of a single catalyst system, a composite catalyst system, and a single monomer and multiple monomers. The chain transfer mechanism, coordination chain transfer polymerization principle and chain shuttle polymerization technology are presented.

Key words: Single-site catalyst; The third component; Chain transfer; Coordination chain transfer polymerization; Chain shuttle polymerization