

等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理

孙天旭, 王 立^{*}, 董晓臣, 王 菁

(浙江大学材化学院聚合反应工程国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要:综述了各种催化剂催化丙烯聚合合成等规-无规嵌段聚丙烯的链增长机理, 这些催化剂包括非桥联摇摆型茂金属催化剂、C₁ 对称茂金属催化剂、C₁ 对称和 C_{2v} 对称双组分茂金属催化剂及后茂金属催化剂。

关键词:茂金属催化剂; 后茂金属催化剂; 等规-无规立体嵌段聚丙烯; 链增长机理

引言

从简单单体和简单工艺合成出高性能高附加值的聚合物一直是学术界和企业界追求的目标。如从丙烯单体出发改变单体在链上的排列方式能够得到一系列性能各异的新型聚丙烯材料, 从形态上可以是塑料型, 也可以是橡胶型; 从性能上可以是高结晶, 也可以是高弹性。其中等规-无规立体嵌段聚丙烯是性能很特殊的主链饱和的高弹性聚合物, 断裂伸长率可达 1000%, 弹性回复率可达 95% 以上。要获得这样一类聚丙烯, 核心是新催化体系的开发, 要设计和制备出合适的催化体系, 关键在于搞清催化剂催化丙烯聚合的链增长机理。Natta^[1] 最先报道了用 Ziegler-Natta 催化剂催化丙烯聚合得到等规聚丙烯 (见图 1a)、无规聚丙烯 (见图 1b) 以及等规-无规立体嵌段弹性聚丙烯 (见图 1c) 的结果。等规-无规嵌段弹性聚丙烯模型首先由 Rosa^[2] 和 Bravaya 等^[3] 提出, 如图 2 所示。等规段可结晶作为物理交连点, 无规段连接不同的等规结晶部分为整个材料提供弹性, 因此整个等规-无规嵌段聚丙烯弹性体, 可以快速拉伸和收缩, 在拉伸时具有高强度、高弹性模量, 当外力消失时能够回复原状。它的这种独特的性能使其在交通、能源和军工等领域有广泛的应用^[4]。

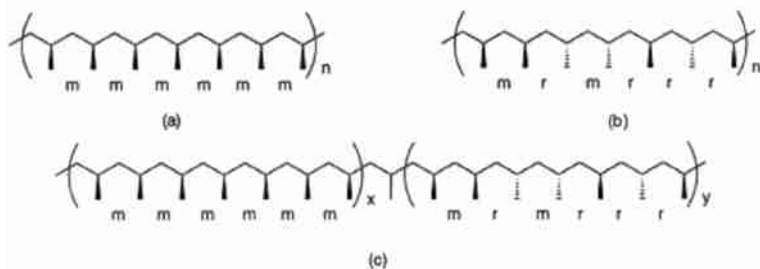


图 1 (a) 等规聚丙烯, (b) 无规聚丙烯, (c) 等规-无规立体嵌段聚丙烯

Figure 1 (a) Isotactic polypropylene, (b) atactic polypropylene, (c) isotactic-atactic stereoblock polypropylene

要合成等规-无规立体嵌段聚丙烯要搞清楚其增长机理, 进而设计合成出相应的催化剂是最重要的。但由于 Ziegler-Natta 催化剂复杂性, 要搞清机理及催化剂活性中心的结构是困难的^[5, 6]。近年来发展的茂金属催化剂结构清晰, 活性中心单一, 为机理的研究提供了方便, 本文综述茂金属催化剂和茂后金属催化剂催化丙烯聚合合成等规-无规立体嵌段聚丙烯的链增长机理的研究进展, 通过了解链增长机理可进一

基金项目:国家自然科学基金 (No. 20172045) 和浙江省自然科学基金资助项目 (2004C13019);

作者简介:孙天旭 (1982-), 男, 浙江义乌人, 浙江大学材化学院聚合反应工程国家重点实验室博士研究生, 主要从事聚烯烃催化剂设计方面的研究。

^{*} 通讯联系人。

步来指导催化剂的设计,最终实现聚合物的可控合成和分子剪裁。国际上多个课题组在使用茂金属和茂后金属催化剂研究等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理,已取得了很大的进展。

1 非桥联摇摆型茂金属催化剂

Coates 和 Waymouth 在 Science 首次报道了一种通过分子内部构型摇摆旋转来制备等规-无规立体嵌段聚丙烯的催化剂^[7],如图 3 所示。当茈基上的苯环取代基在异侧(r 构型)时两种活性中心都为等规活性中心,如图构型 A 和构型 A';当茈基上的苯环取代基在同侧(m 构型)时两种活性中心都为无规活性中心,如图构型 B。Waymouth 指出在聚合物链形成过程中,催化剂的结构可以发生 A 与 B 或 A'与 B 之间的相互转变,在等规活性构型 A 或 A'上生成等规嵌段,在无规活性构型 B 上生成无规嵌段。Waymouth^[8]进一步研究表明两种 r 构型形成绝对构型相反的聚丙烯链段,且这两者之间也可以发生相互转化。Waymouth 又将非桥联的二茈桥联,得到 1,2'桥联二茈,这种构型是非桥联的二茈两种构型相互转变时的过渡构型,催化合成的聚丙烯等规度也介于由 m 构型 A 或 A'和 r 构型 B 合成的聚丙烯等规度之间,支持了他本人提出的非桥联茂金属催化合成等规-无规立体嵌段聚丙烯的链增长机理^[9]。

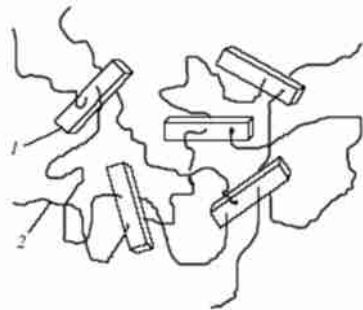


图 2 等规-无规立体嵌段聚丙烯高弹性模型
(1)等规段; (2)无规段

Figure 2 Schematic representation of the microstructure of isotactic-atactic elastomeric stereoblock polypropylene
(1) crystallites formed by isotactic blocks;
(2) amorphous sections consisting of atactic blocks.

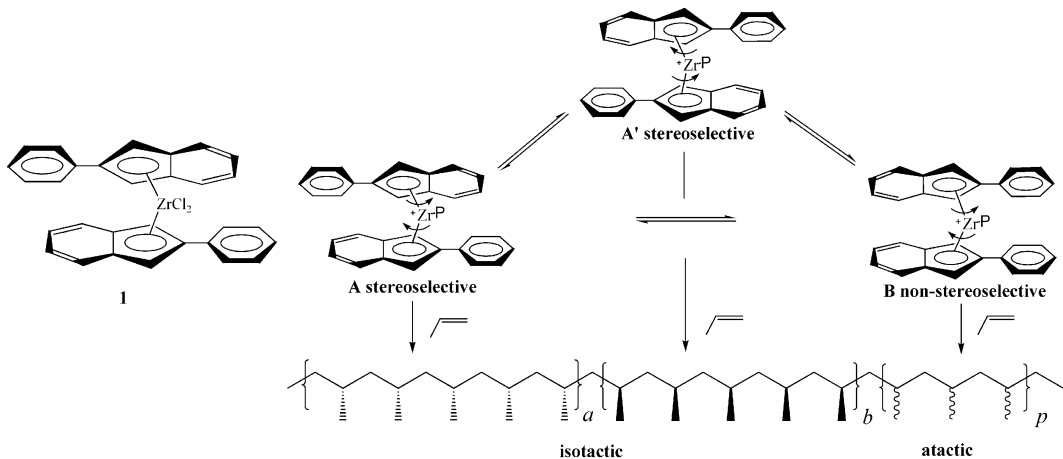


图 3 非桥联茂金属催化剂及 Waymouth 提出的等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 3 Nonbridged oscillating metallocene catalyst and the propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene produced by it proposed by Waymouth

Brintzinger 合成了茂金属催化剂 2 和 3(见图 4),通过研究得到和 Waymouth 相同的结论^[10]。催化剂 3 的 R 基是苯基时空间位阻较大,单体插入速度较慢,所以只形成较短的等规嵌段,活性比茂金属催化剂 1 低一个数量级。而催化剂 2 的 R 基是甲基时,旋转势垒较低,活性比 2 高,但是所得聚丙烯链中等规嵌段减少。

[2-Ar-Ind(茈基)]₂ZrCl₂ 溶液的 NMR 研究结果表明绝大部分以 r 构型存在,当 Ar 为苯基时,每秒旋转次数为 7×10³,Ar 为 3,5-二叔丁基苯基时,每秒旋转次数为 70 次,而一般在聚丙烯链增长过程中丙烯的插入速率为 10~100 次/秒,虽然 r 构型催化剂的旋转速率与在聚合反应过程中的 r 构型催化活性种有一定区别,但是仍可说明 A 与 A' 相互转化速率是很快^[10~13]。计算模拟结果显示 m 构型茂金属没有 r 构型的稳

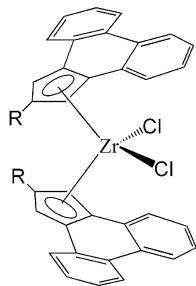


图 4 Brintzinger 合成的非桥联茂金属催化剂

Figure 4 Nonbridged oscillating metallocene catalyst prepared by Brintzinger

定^[10, 14~16]。Brintzinger 认为在实际的聚合过程中,催化活性中心的旋转速率仍会比单体插入的速率低,从而可以合成等规-无规立体嵌段聚丙烯^[10]。但是 Busico 等认为^[17, 18]等规-无规立体嵌段聚丙烯的形成是链增长过程中两种 r 构型 A 与 A' 相互转化的结果,且转化速率很快。Busico 指出在用 $[(2-(3,5-t\text{-Bu-4-MeOPh)Ind})_2\text{ZrP}]^+$ (P 表示多甲基)合成聚丙烯时 r 构型之间的转化速度略慢于单体插入的速度,因此能形成等规-无规立体嵌段聚丙烯,如图 5 所示。

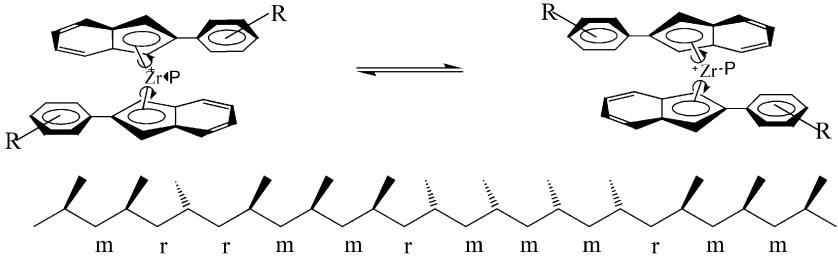


图 5 Busico 提出的等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 5 The propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene proposed by Busico

Waymouth 合成了 $2-[2-(3,5-t\text{-Bu-Ph)Ind}]_2\text{HfCl}_2$, 并用于催化丙烯聚合制得了等规-无规立体嵌段聚丙烯,发现形成等规嵌段是因为配体旋转速度慢于链增长的速度 ($K_i < K_p$), 且形成等规嵌段时配体的旋转发生在链增长结束前^[4], 形成无规嵌段是因为配体旋转速度快于链增长的速度 ($K_i > K_p$), 如图 6 所示。Waymouth 和 Busico 还认为部分无规嵌段的形成是因为链增长在介于 r 构型和 m 构型之间的一种 T 构型催化活性中心进行的结果^[9, 18]。

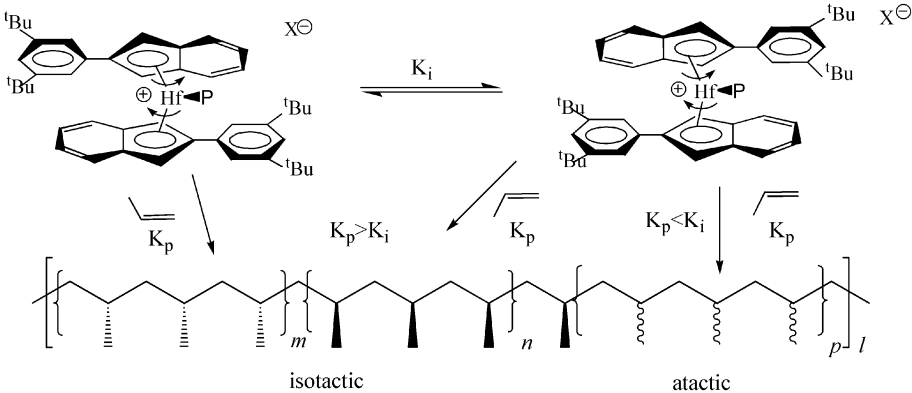


图 6 Waymouth 提出的 $2-[2-(3,5-t\text{-Bu-Ph)Ind}]_2\text{HfCl}_2$ 催化体系及其合成等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 6 Propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene by $2-[2-(3,5-t\text{-Bu-Ph)Ind}]_2\text{HfCl}_2$ proposed by Waymouth

2 C₁ 对称茂金属催化剂

Chien 首次合成了 C₁ 对称茂金属催化剂并用于催化丙烯聚合得到弹性聚丙烯^[19~26], 这类 C₁ 对称茂金属催化剂含有两个立体限制状态即不同的单体插入位置, 一个位置产生等规链段, 另一个位置产生无规链段, 如图 7 所示。对用这些催化剂制得的聚丙烯的微结构分析发现每条聚合物链含 10 个无规聚丙烯嵌段, 每个无规聚丙烯嵌段含 100 个丙烯单元, 但是每个等规嵌段只含 50 个丙烯单元^[23]。Chien 认为形成这种聚丙烯微结构的机理为: 高分子链增长在等规活性位 (isospecific state) 和无规活性位 (aspecific state) 交替移动 (site epimerization), 且交替移动速率快于单体插入速率。即在等规活性位生成一段等规聚丙烯链段, 在无规活性位生成一段无规聚丙烯链段, 两者交替进行, 最终形成等规-无规嵌段聚丙烯, 如图 7 所示。

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

Chien 的链增长机理引起了很大的讨论, Collins 合成了另外一种类似结构的茂金属催化剂^[28~30] (见图 8), 对所得聚丙烯¹³C-NMR 分析后, Collins 认为(以茂金属 6 为例)单体插入任一个活性位后即形成另一种

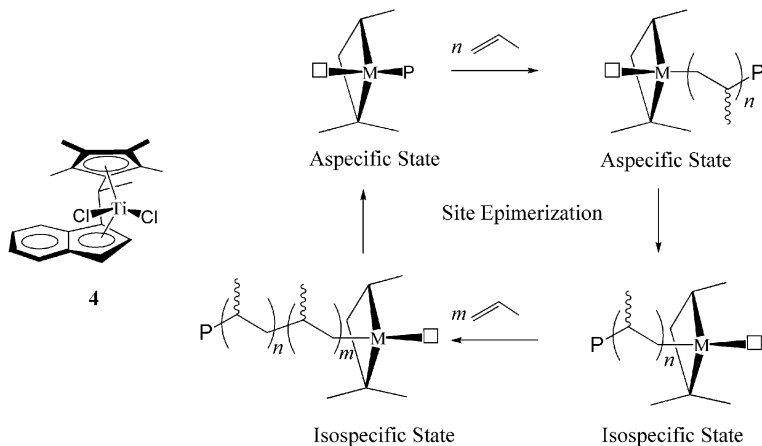


图 7 Chien 合成的 C_1 对称茂金属催化剂及其合成等规-无规立嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 7 C_1 -symmetric metallocene prepared by Chien and the propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene proposed [19, 23, 27]

活性位,但是两种活性位状态相互转化的速度快于单体插入的速度,即在聚合物链形成过程中在两活性位上单体插入的比值是恒定的^[28, 31, 32],如图 8 所示。聚合物链中形成等规嵌段的原因是单体在两个活性位上的插入方式相同,在无规活性位上单体有另外一种相反的插入方式,所以等规嵌段被无规链段隔开,长度相对较短。Collins 用此随机模型模拟¹³C-NMR 聚丙烯的甲基峰面积,结果非常好。事实上,Chien 的模型可能是 Collins 模型的一个特例。

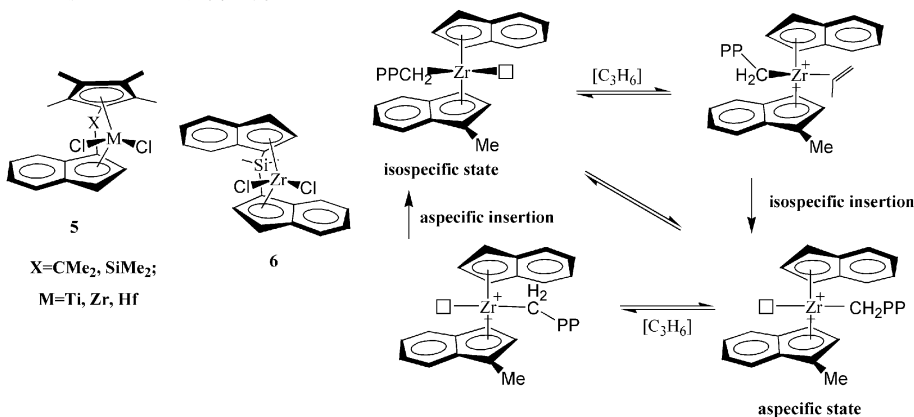


图 8 Collins 合成 C_1 对称茂金属催化剂及合成等规-无规立嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 8 The C_1 -symmetric metallocene prepared by Collins and the propagation mechanism proposed by him for isotactic-atactic stereoblock polypropylene [27, 28, 30]

Rieger 合成了一系列 C_1 对称的嵌段聚丙烯茂金属催化剂 7~9 (见图 9),其提出的机理与 Chien 和 Collins 提出的机理类似^[33~36]。

3 双组分的茂金属催化剂

使用双组分催化剂体系也可制得等规-无规立嵌段聚丙烯,即一种催化剂生成等规聚丙烯,另外一种生成无规聚丙烯。Chien 将 $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 或 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ (C_2 对称,生成等规聚丙烯)和 $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (C_2 对称,生成无规聚丙烯)混合,并以 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 作共助催化剂催化丙烯制得了等规-无规立嵌段聚丙烯,Chien 认为生成等规-无规立嵌段聚丙烯的机理是:在聚合物形成过程中,发生链转移,即增长链从一种催化剂活性中心转移到另外一种催化剂活性中心^[37],Chien 认为 $i\text{Bu}_3\text{Al}$ 起到了在两种催化剂活性中心之间链转移的作用^[38],如图 10 所示^[27]。

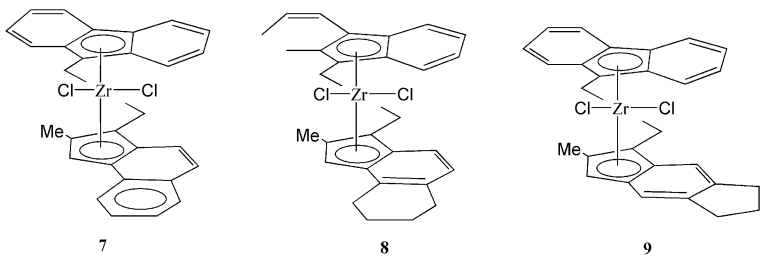


图 9 Rieger 合成的 C₁ 对称茂金属催化剂

Figure 9 The C₁-symmetric metallocene prepared by Rieger

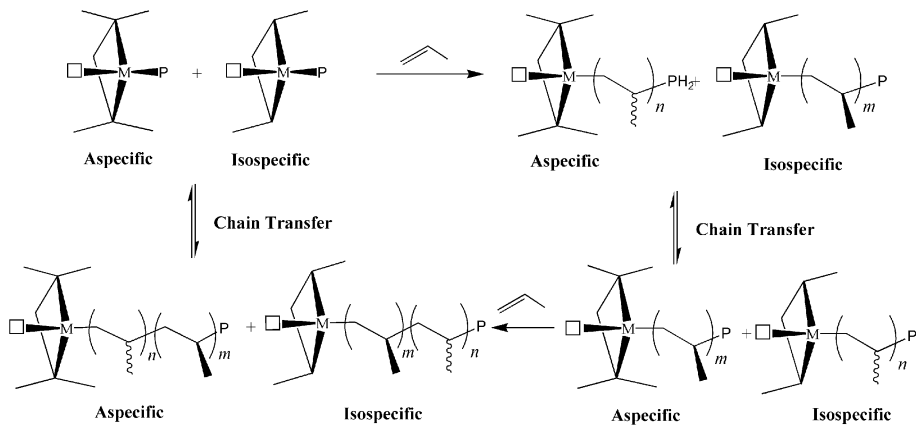


图 10 由双组分的茂金属催化剂制备等规-无规立体嵌段聚丙烯链增长机理

Figure 10 The propagation mechanism of isotactic-atactic stereoblock polypropylene procuded by binary metallocene catalyst mixtures

Bringtzer 等用 $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-Bu}^t\text{-C}_5\text{H}_2)_2\text{ZrCl}_2$ 和 $\text{H}_4\text{C}_2(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ 的混合物,以 MAO 做助催化剂,也得到了等规-无规立体嵌段聚丙烯^[39],认为 MAO 中的 Me-Al 结构可以起到链转移的作用,其链转移机理如图 11 所示。

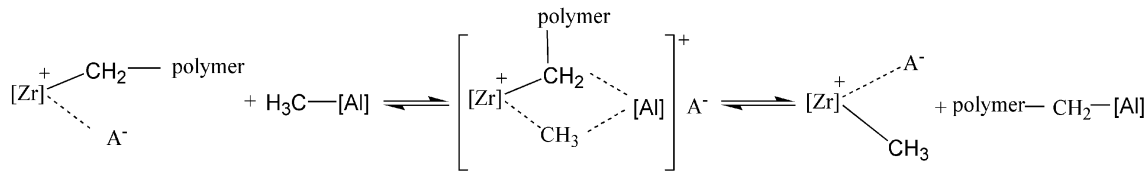


图 11 Me-Al 参与的不同茂金属催化剂之间的链转移机理

Figure 11 The transferring mechanism of polymer chains between two different metallocenes in presence of Me-Al species

4 后茂金属催化剂

Isen 用外消旋的二乙酰丙酮锆氯化物^[40]催化丙烯聚合,发现催化剂活性中心为 C₂ 对称体系,能形成等规聚丙烯,但是增长链在最后一个插入单体单元上会发生异构化,其机理如图 12 所示,因此增长链在最后一个单体单元异构化和等规链增长成为一对竞争反应。Isen 发现 $\text{TiCl}_2(\text{N}(\text{PPh}_2)_2)$ 也有在增长链最后一个插入单体单元上发生异构化的现象^[41],结果形成了等规-无规立体嵌段聚丙烯。

Isen 发现 $[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{NTMS})_2]_2\text{ZrMe}_2/\text{MAO}$ 催化体系在低压下能合成无规聚丙烯,其机理可能为催化活性中心为无规活性中心 11,或者为等规活性中心 12(见图 13)。在高压下合成等规聚丙烯,其原因是丙烯单体浓度增大有利于等规链增长。因此在链增长过程中改变压力在高压和低压之间转变就可以合成等规-无规立体嵌段聚丙烯^[42]。

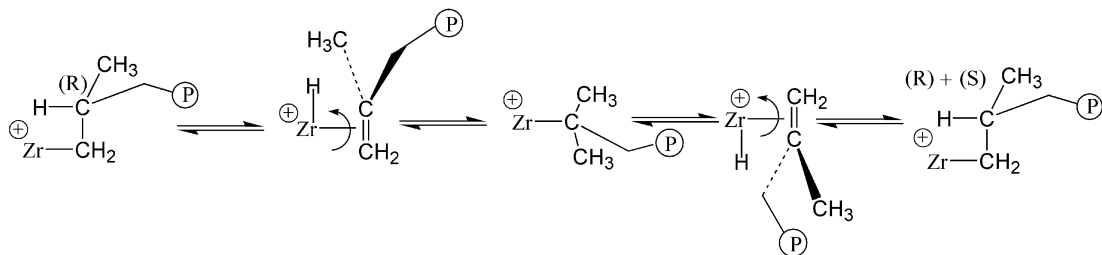


图 12 在增长链分子最后一个单体单元上异构化机理

Figure 12 Proposed mechanism for the intramolecular epimerization of the growing polypropylene chain at the last-inserted monomeric unit

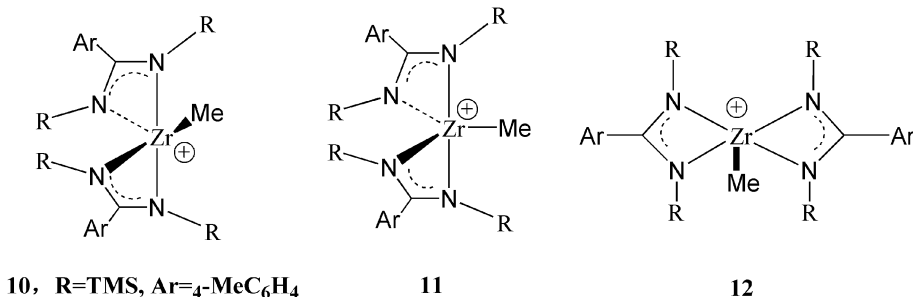


图 13 $[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(NTMS)}_2]_2\text{ZrMe}_2$ 体系的各种催化活性中心

Figure 13 Different kinds of active species of $[4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{C(NTMS)}_2]_2\text{ZrMe}_2$ catalysts

5 展望

等规-无规立体嵌段聚丙烯是一类具有独特性能的新型聚丙烯材料, 已有许多催化体系能制备这样的聚丙烯, 非桥联摇摆型茂金属催化剂链增长机理关键在控制分子内部构型摇摆相对于链增长的速度; C_1 对称茂金属催化剂链增长机理的关键在于控制同一构型的催化剂的两种活性位状态相互转化的速度和单体插入的速度; C_1 对称和 C_2 对称双组分茂金属催化剂链增长机理关键在控制两种催化剂活性中心之间链转移; 后茂金属催化剂链增长机理关键在控制调节增长链在最后一个单体单元异构化速度和等规链增长速度。得益于对机理的深入研究, 新的催化体系也正在不断地研究和开发出来。催化剂的结构与聚合物的结构与性能之间有紧密的联系, 通过聚合物的结构信息可以间接得到聚合机理, 但这些研究毕竟是间接的, 同一种结构可能有许多种机理可解释, 因此机理方面的研究存在着许多的争议, 相信随着研究的深入, 机理方面的问题会进一步得到阐明。

参考文献:

- [1] Natta G. J Polym Sci, 1959, 34(127): 531~549.
- [2] De Rosa C, Auriemma F, Perretta C. Macromolecules, 2004, 37(18): 6843~6855.
- [3] Bravaya N M, Nedorezova P M, Tsvetkova V I. Uspekhi Khimii, 2002, 71(1): 57~80.
- [4] Wiyatno W, Chen Z R, Liu Y X, et al. Macromolecules, 2004, 37(3): 701~708.
- [5] Collette J W, Tullock C W, MacDonald R N, et al. Macromolecules, 1989, 22(10): 3851~3858.
- [6] Collette J W, Ovenall D W, Buck W H, et al. Macromolecules, 1989, 22(10): 3858~3866.
- [7] Coates G W, Waymouth R M. Science, 1995, 267: 217~219.
- [8] Lin S, Waymouth R M. Acc Chem Res, 2002, 35(9): 765~773.
- [9] Finze M, Reybuck S E, Waymouth R M. Macromolecules, 2003, 36(25): 9325~9334.
- [10] Schneider N, Schaper F, Schmidt K, et al. Organometallics, 2000, 19(18): 3597~3604.
- [11] Dreier C, Erker G, Froehlich R, et al. Organometallics, 2000, 19(20): 4095~4103.
- [12] Knuppel S, Faure J L, Erker G, et al. Organometallics, 2000, 19(7): 1262~1268.
- [13] Dreier T, Bergander K, Wegelius E, et al. Organometallics, 2001, 20(24): 5067~5075.

- [14] Cavallo L, Guerra G, Corradini P. *Gazz Chim Ital*, 1996, 126; 463~467.
- [15] Pietsch M A, Rappe A K. *J Am Chem Soc*, 1996, 118; 10908~10909.
- [16] Maiti A, Sierka M, Andzelm J, et al. *J Phys Chem A*, 2000, 104; 10932~10938.
- [17] Busico V, Cipullo R, Kretschmer W P, et al. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2002, 41(3); 505~508.
- [18] Busico V, Castelli V V A, Aprea P, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(18); 5451~5460.
- [19] Mallin D T, Rausch M D, Lin Y G, et al. *J Am Chem Soc*, 1990, 112(5); 2030~2031.
- [20] Lin Y G, Mallin D T, Chien J C W, et al. *Macromolecules*, 1991, 24(4); 850~854.
- [21] Chien J C W, Lin Y G, Rausch M D, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, 113(22); 8569~8570.
- [22] Cheng H N, Babu G N, Newmark R A, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(25); 6980~6987.
- [23] Llinas C H, Chien J C W. *Polym Bull*, 1992, 28; 41~45.
- [24] Babu G N, Newmark R A, Cheng H N, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(26); 7400~7402.
- [25] Chien J C W, Llinas C H, Rausch M D, et al. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1992, 30(12); 2601~2617.
- [26] Llinas G H, Dong S H, Mallin D T, et al. *Macromolecules*, 1992, 25(4); 1242~1253.
- [27] Coates G W. *Chem Rev*, 2000, 100(4); 1223~1252.
- [28] Gauthier W J, Collins S. *Macromolecules*, 1995, 28; 3779~3786.
- [29] Gauthier W J, Collins S. *Macromol Symp*, 1995, 98; 223~231.
- [30] Gauthier W J, Corrigan J F, Taylor N J, et al. *Macromolecules*, 1995, 28(11); 3771~3778.
- [31] Bravakis A M, Bailey L E, Pigeon M, et al. *Macromolecules*, 1998, 31(4); 1000~1009.
- [32] Mohammed M, Nele M, Al-Humydi A, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(26); 7930~7941.
- [33] Muller G, Rieger B. *Prog Polym Sci*, 2002, 27(5); 815~851.
- [34] Kukral J, Rieger B. *Macromol Symp*, 2002, 177; 71~86.
- [35] Kukral J, Lehmus P, Feifel T, et al. *Organometallics*, 2000, 19(19); 3767~3775.
- [36] Dietrich U, Hackmann M, Rieger B, et al. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(18); 4348~4355.
- [37] Chien J C W, Iwamoto Y, Rausch M D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30(12); 3447~3458.
- [38] Chien J C W, Iwamoto Y, Rausch M D. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1999, 37(14); 2439~2445.
- [39] Lieber S, Brintzinger H H. *Macromolecules*, 2000, 33(25); 9192~9199.
- [40] Shmulinson M, Galan-Fereses M, Lisovskii A, et al. *Organometallics*, 2000, 19(7); 1208~1210.
- [41] Kuhl O, Koch T, Somoza F B, et al. *J Organomet Chem*, 2000, 604(1); 116~125.
- [42] Volkis V, Nelkenbaum E, Lisovskii A, et al. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(8); 2179~2194.

Progress in the Study on Propagation Mechanism of the Isotactic-Atactic Stereoblock Polypropylene Chain

SUN Tian-xu, WANG Li, DONG Xiao-chen, WANG Wei

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Progress in the study on propagation mechanism of the isotactic-atactic stereoblock polypropylene chain is reviewed, including oscillating metallocene catalysts, C_1 -symmetric metallocene catalysts, binary C_1 -symmetric and C_2 -symmetric metallocene catalysts, and the post-metallocene catalysts.

Key words: Metallocene; Post-metallocene; Isotactic-atactic stereoblock polypropylene; Propagation mechanism