

用茂金属催化体系合成聚丙烯弹性体研究的进展*

谢美然 伍 青

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

摘要 简要概括了 Ziegler-Natta 催化剂制备弹性聚丙烯的情况, 详细综述了茂金属催化剂研究聚丙烯弹性体的新进展, 并预测了今后研究的发展方向。

关键词 弹性体, 茂金属催化剂, 丙烯聚合

前言

聚烯烃的立体化学与它们的性能密切相关。立体中心规整排列的等规聚丙烯, 是一种结晶热塑性塑料。立体无序的无规聚丙烯, 低分子量时为油状液体, 中分子量时为粘性软固体, 高分子量时为弹性体。由无规和等规的立体序列嵌段组成的聚丙烯, 是一种似橡胶的材料, 具有热塑性弹性体的性能; 其中, 大量的无规成份表现出弹性, 少量的等规成份起物理交联作用。可见, 构成聚丙烯弹性体有两个因素, 一是分子链的结构要是无规的, 或是无规(大量)-等规(少量)交替变化的立体多嵌段结构, 二是产物分子量要足够大。为了达到上述目标, 在不同时期, 各国学者用不同催化体系进行了多方面的研究。尤其是 90 年代, 对茂金属催化剂的分子设计方面, 在理论和实践上都取得了很大进展。

1957 年, Natta^[1] 用常规 Ziegler-Natta 催化体系 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ 首次制备了一种具有一定弹性的聚丙烯, 并用立体多嵌段结构解释了这种材料的弹性。这种立体多嵌段结构的高分子链是由聚丙烯等规链段和无规链段的多次嵌段联接而成^[2], 由此发现了一类新型聚合物。此后, 一些研究小组对弹性的无规聚丙烯和立体嵌段聚丙烯的合成进行了尝试, 比如, 70 年代 Giannini^[3] 用 $\text{TiBz}_4/\text{AlR}_3$ 合成了等规含量很少的无规聚丙烯。80 年代, Suter^[4] 通过钨催化的等规聚丙烯的差向异构化(270℃)来制备无规聚丙烯, Collette^[5] 用 Al_2O_3 为载体, 用 MR_4 (M 为 Ti、Zr、Hf, R 为 CH_2Ph 、 Me_3CCH_2 、 $\text{PhCMe}_2\text{CH}_2$ 、 BH_4) 作催化剂, 合成了弹性聚丙烯。Tulloch^[6] 用负载于 Al_2O_3 上的双芳烃金属络合物 MAR_2 , 如双甲苯钛 $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3)_2$, 催化合成了立体多嵌段弹性聚丙烯。王建国和黄葆同等^[7] 用高效载体催化剂 $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3/\text{MgCl}_2/\text{SiO}_2$, 得到低等规度聚丙烯, 由于使用双组份作为催化剂载体, 从而使聚合物的形态得到改善。

1 茂金属催化体系

用常规 Ziegler-Natta 催化剂制得的弹性聚丙烯, 因分子量分布太宽等缺陷, 影响了它的性能和用途。人们在用茂金属催化剂大量研究高等规聚丙烯之后, 近年来又把注意力投向了低等规度弹性聚丙烯的研究。其实, 用可溶性茂金属催化剂制备无规聚丙烯始于 70 年代中期 Kaminsky



谢美然 1963 年 11 月生。1985 年毕业于湖南吉首大学化学系, 留校工作。曾在无锡轻工业学院学习一年半。1993 年考入湘潭大学化学系, 师从邹新禧教授, 从事高吸水性树脂的研究, 1996 年获硕士学位。随后入

中山大学高分子研究所攻读博士学位, 在林尚安院士和伍青教授指导下, 开展新型茂金属催化剂对弹性聚丙烯的研究工作。在中外刊物上发表论文多篇。

* 国家自然科学基金资助项目。

等^[8~10]的研究,他们曾经用 $\text{Cp}^*_2\text{TiMe}_2/\text{AlR}_3/\text{H}_2\text{O}$ 体系合成了完全无规聚丙烯,但催化活性和产物分子量都不高,不是弹性体。直到 90 时代,才用茂金属催化体系制得弹性聚丙烯。由于研究时间短,文献报道很少,列于表 1 中。

表 1 用于制备弹性聚丙烯的茂金属/MAO 催化体系

编号	催化剂	反应条件	催化活性	文献
1	$rac\text{-}anti\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)\text{IndTiCl}_2$	$\text{Al/Ti}=2000, 1.52\times 10^5\text{ Pa}, 50^\circ\text{C}, 1\text{h}$	$2.5\times 10^5\text{ g/molTi}\cdot\text{h}\cdot\text{atm}$	11, 12
2	$rac\text{-}syn\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)\text{IndTiCl}_2$	$[\text{Ti}]=27\text{ }\mu\text{M}, \text{Al/Ti}=2000, 25^\circ\text{C}, 1\text{h}$	$3.3\times 10^5\text{ g/molTi}\cdot\text{h}$	13
3	$rac\text{-}anti\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)\text{IndTiMe}_2$	$[\text{Ti}]=27\text{ }\mu\text{M}, \text{Al/Ti}=2000, 25^\circ\text{C}, 1\text{h}$	0.34 gPP	14, 15
4	$\text{Me}_2\text{C}(\text{CpInd})\text{TiCl}_2$	$\text{Al/M}=2000, 0.77\times 10^5\text{ Pa}, 25^\circ\text{C}$	$3\times 10^3\text{ g/molTi}\cdot\text{h}$	17
5	$\text{Me}_2\text{C}(\text{CpInd})\text{ZrCl}_2$	$\text{Al/M}=2000, 0.77\times 10^5\text{ Pa}, 25^\circ\text{C}$	$7\times 10^5\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	17
6	$\text{Me}_2\text{C}(\text{CpInd})\text{HfCl}_2$	$\text{Al/M}=2000, 0.77\times 10^5\text{ Pa}, 25^\circ\text{C}$	$1.3\times 10^5\text{ g/molHf}\cdot\text{h}$	17
7	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CpInd})\text{ZrCl}_2$	$\text{Al/M}=2000, 0.77\times 10^5\text{ Pa}, 25^\circ\text{C}$	$8\times 10^5\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	17
8	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{CpInd})\text{HfCl}_2$	$\text{Al/M}=2000, 0.77\times 10^5\text{ Pa}, 25^\circ\text{C}$	$1.7\times 10^5\text{ g/molHf}\cdot\text{h}$	17
9	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Al/Zr}=1000, \text{液态丙烯}, 50^\circ\text{C}, 1\text{h}$	$1.6\times 10^7\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	18
10	$\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrMe}_2$	$\text{Al/Zr}=1000, \text{液态丙烯}, 50^\circ\text{C}, 1\text{h}$	$2.9\times 10^7\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	18
11	$(2\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$	$\text{Al/Zr}=1033, 25^\circ\text{C}, 1.01\times 10^5\text{ Pa}, 15\text{ min}$	$3.1\times 10^5\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	20
12	$(2\text{-PhInd})_2\text{HfCl}_2$	$\text{Al/Zr}=1033, 25^\circ\text{C}, 1.01\times 10^5\text{ Pa}, 15\text{ min}$	$3.1\times 10^5\text{ g/molZr}\cdot\text{h}$	21
13	$(2\text{-PhInd})_2\text{ZrBz}_2$			21
14	$(2\text{-PhInd})_2\text{HfBz}_2$			21
15	$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$	$\text{Al/Ti}=145, 40^\circ\text{C}, 0.3\times 10^5\text{ Pa}, 60\text{ min}$	$1.2\times 10^5\text{ g/molTi}\cdot\text{h}$	22

1.1 桥联茂金属催化体系

1.1.1 亚乙基桥中甲基的顺式(*syn*)与反式(*anti*)取代构型对丙烯聚合的影响 90 年代初, Chien^[11,12]报道了用一种非对称桥联茂金属体系 $rac\text{-}anti\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)(\text{Ind})\text{TiCl}_2$ (**1**)/MAO 制备具有结晶-无定形立体多嵌段的热塑弹性聚丙烯(TPE-PP),并认为在聚合反应发生时,无规和等规的配位中心交替变化,从而得到立体多嵌段结构。为了了解亚乙基桥中甲基的顺式与反式取代构型对丙烯聚合的催化活性、立体选择性和产物分子量的影响,Chien 合成了催化剂 **1** 与它的非对映体 $rac\text{-}syn\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)(\text{Ind})\text{TiCl}_2$ (**2**)的等摩尔混合物^[3],以及 **1** 的二甲基衍生物 $rac\text{-}anti\text{-Et}(\text{Me}^t\text{C}_5)(\text{Ind})\text{TiMe}_2$ (**3**)^[14,15],并对它们用于丙烯聚合进行了比较研究^[13,15]。

总的趋势是,催化活性(A)随着聚合温度(T_p)的升高而降低,聚合物的分子量随 T_p 增大而减小,随着反应时间(t_p)增大而增大。这是由于随着 T_p 升高,活性中心的浓度 $[C^*]$ 增大,反应速率常数(k_p)减小,链转移常数(k_t^*)增大。而随着 t_p 增大,活性链结合的单体数目增多。

具体来看,催化剂 **2** 的活性(A_2)比 **1** 的大。温度越低,活性差别越大。 25°C , A_2 是 A_1 的 2.8 倍, -20°C , A_2 是 A_1 的 5 倍。说明顺式构型有利于单体的配位和链增长反应。由催化剂 **1** 和催化剂 **1**/ **2** 体系得到的聚合物分子量,后者稍大一些,由催化剂 **3** 得到的 M_v 是催化剂 **1** 的 10.3 倍。催化剂 **2**/MAO 比催化剂 **1**/MAO 的 $[C^*]$ 大 30%左右。聚合速度快 20%~50%,链转移常数却小些;催化剂 **3**/MAO 的 $[C^*]$ 比催化剂 **1**/MAO 的大 2~3 倍(-20°C 时除外),聚合速度快 2~4 倍, k_t^* 相当。

催化活性随着 T_p 降低而增大的趋势,在 Z-N 催化中是前所未有的。过去的所有 Z-N 催化中,都是表现出与此相反的动力学依赖性。对 $rac\text{-Et}(\text{Ind})_2\text{Zr}^+\text{R}$ 和 $rac\text{-Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Zr}^+\text{R}$ 体系更为详

细的研究表明,它们二者对于丙烯聚合,在 $T_p > -20^{\circ}\text{C}$ 时,活性随着 T_p 增加而降低;在 $T_p < -20^{\circ}\text{C}$ 时,则有相反的依赖关系。这些行为可用烯烃在顺式迁移插入之前进行了一个可逆 π 络合来解释。必须指出,有些烯烃的聚合几乎不存在速率与 T_p 的依赖关系,而另一些烯烃则有明确的依赖关系。这种变化可能是由于茂金属与烯烃络合物的稳定性所引起的^[15]。

立体有择性随 T_p 变化。过去所有的异相Z-N催化剂和均相桥联茂金属催化剂的立体有择性,都是随着 T_p 降低而增加,非MAO的阳离子体系如 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrMe}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ 也是如此。相反,催化剂1/MAO体系的立体有择性却随着 T_p 的降低而降低,以致于 0°C 和 -20°C 的TPE-PP中没有结晶^[12]。催化剂3/MAO也有类似的变化趋势, T_p 为 25°C 、 0°C 和 -20°C 时,单体五元组序列含量[mmmm]分别为0.380、0.300、0.229,即立体有择性随着 T_p 降低而降低^[14]。

另一方面,与茂钛催化剂2类似的茂锆催化剂 $\text{rac-syn-Et}(\text{Me}_2\text{C}_5)(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ 对丙烯聚合的活性很低,不能得到TPE-PP,只形成少量的半等规聚丙烯。它对乙烯的活性也很低^[16]。

1.1.2 中心金属对催化活性和产物分子量的影响 Collins^[17]选择了一系列结构相关的催化剂4~8,用于研究丙烯聚合,得到弹性聚丙烯。结果见表2所示。

表 2 催化剂 4~8 合成弹性聚丙烯^[17]

试样	催化剂 /mmol · L ⁻¹	压力 × 10 ⁻⁵ /Pa	温度 /°C	催化活性 × 10 ⁻³ (gPP/molM · h)	$M_w \times 10^{-3}$	M_w/M_n	[mmmm] ^a /%
PP1	4(25.4) ^b	0.77	-25	3			71.5
PP2	4(12.4)	0.77	25	3			35.9
PP3	4(10.5)	本体	25	24	70.0	2.3	41.6
PP4	5(10.5)	0.77	25	700	2.2	2.0	15.0
PP5	6(10.5)	0.77	25	130	30.0	2.1	37.8
PP6	6(10.5)	2.15	25	330	43.0	2.1	31.5
PP7	6(10.5)	2.15	0	40	75.0	2.1	29.3
PP8	7(10.5)	0.77	25	800	9.1	1.8	39.8
PP9	8(10.5)	0.77	25	170	49.0	1.7	53.6
PP10	8(10.5)	2.87	25		140.0	1.9	49.6
PP11	8(10.5)	2.15	0		380.0	1.9	52.2

a- 括号内为催化剂浓度;b- 单体五元组序列含量。

钛催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{TiCl}_2$ (4)在 -50°C 和 -80°C 之间在甲苯溶液中未能得到大量的聚丙烯,在低温下($< -20^{\circ}\text{C}$)得到的少量聚合物主要是等规成分(表2中试样PP1)。然而在液态丙烯中,在常规温度时活性很高(PP3)。相反,与催化剂4类似的锆催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (5)和铪催化剂 $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{HfCl}_2$ (6)表现出很高的活性,且Zr络合物的活性比Hf的更高些(PP4与PP5比较),这与其它文献相符合。

聚合物分子量是影响材料弹性的重要因素,它与过渡金属种类有关。在相同实验条件下,Hf络合物制备的聚丙烯分子量比相应的Zr络合物制备的聚丙烯分子量高出很多(PP4与PP5及PP8与PP9比较)。

1.1.3 桥联基团对丙烯聚合的催化活性、立体选择性和产物分子量的影响 桥联基团由 Me_2C 变为 Me_2Si ,催化活性略有增加(PP4与PP8及PP5与PP9比较),但却伴随着分子量的较大增

加。这种影响与链转移速率降低是一致的。这一发现表明,在催化剂 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrCl}_2$ (**7**) 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{HfCl}_2$ (**8**) 中的链转移(包含 βH 消除)过程,与同它们类似的 $\text{Me}_2\text{C} \angle$ 桥联催化剂比较,更受到空间和电子因素所阻碍,所以链转移速度降低。对于提高分子量, Me_2Si 桥比 Et 桥和 Me_2C 桥更优越^[17,18]。

在相同条件下, $\text{Me}_2\text{Si} \angle$ 桥催化剂 **7** 和 **8** 给出的聚丙烯的立构规整性比相应的 $\text{Me}_2\text{C} \angle$ 桥催化剂给出的聚丙烯的高(PP8 和 PP9 与 PP4 和 PP5 比较)。这或许与这些催化剂之间的结构差异有关。 Hf 催化剂的立构规整性比相应 Zr 催化剂的高(PP5 与 PP4 及 PP9 与 PP8 比较)。一个有趣的现象是,增加单体浓度,由催化剂 **6** 和 **8** 制得的聚丙烯的立构规整性降低。这一结果在亚乙基桥类茂金属中也观察到^[19]。

1.1.4 实验条件、 Cp 配体的取代方式和催化剂几何构型对分子量的影响 分子量随实验条件而变化。增加单体浓度,对活性和聚合物分子量(PP5 和 PP6) 都有很大的改进,而降低反应温度,活性急剧降低,分子量适当增加(PP6 与 PP7 比较)。使用催化剂 **8** 时,观察到的结果相似,只是影响程度更剧烈一些($\text{PP9} \sim \text{PP11}$)。因此,对于一个给定的催化剂体系,通过控制单体浓度和聚合温度,可使分子量有相当大的变化幅度。这种特性对于生产具有良好性能的弹性材料是重要的。

πCp 配体的取代方式影响着链增长速率和链转移的类型与程度。为了提高聚合物分子量,必须使催化剂具有尽可能高的单体插入的链增长速率常数,同时在空间上不利于导致链转移的分子链的形成。在茂金属催化剂中,引起分子量降低的最常见原因是 βH 转移。在 Cp 的前沿位置(桥联茂金属中的 4 个 β 位置)上,用烷基取代氢,可以增加 Cp 配体和增长链之间的非键相互作用,于是增加了 βH 转移所需要的能量而不利它的转移。 Resconi ^[18] 合成了 C_2 对称的无手性的桥联茂金属 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ (**9**) 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrMe}_2$ (**10**),因而获得了高分子量(M_w 为 $10 \sim 40$ 万)的完全非晶性的聚丙烯。由于没有结晶存在,具有良好的弹性和光学性能。

由 NMR 末端基分析建立的链转移机理表明,除了单分子或对单体浓度呈一级的 βH 转移(对单体转移),还有另外两种链转移反应,即对助催化剂 Al 的转移和通过 βCH_3 消除的转移。 βCH_3 消除的链转移,是 $(\text{Me} \angle \text{Cp})_2\text{M}$ (M 为 Zr, Hf) 型催化剂引起分子量降低的主要原因,而对 $(\text{Me} \angle \text{Cp})_2\text{M}$ 型催化的聚合物分子量降低的影响程度不大。因为前者有相当大的 $\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp}$ 角度($\approx 135^\circ$)和 Cp 充分的烷基化。对 Al 的链转移只有当 Al/M 比高以及聚合温度低时才观察到。对于在 50°C 的液态丙烯中, $\text{Al}/\text{M} < 2000$ 的聚合,这种转移反应少有检出。在 50°C 和低单体浓度时聚合反应结果表明,桥联催化剂 $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$ (M 为 Zr, Hf) 显示出大量的烯丙基末端基,这是 βCH_3 转移的特征。与 Cp_2ZrCl_2 和 Cp_2HfCl_2 比较,上述催化剂对 βCH_3 转移的选择性低些,认为是 sp^2 杂化碳原子对 CH_3 的空间阻碍较低,以及桥键引起的更小的 $\text{Cp}-\text{M}-\text{Cp}$ 角度(129°)。但桥联催化剂给出的分子量仍然高($P_n = 315$),表明在苄基的影响(增加分子量,可能是电子性能)和催化剂几何构型(有利于 βCH_3 转移,除低分子量)之间存在一种竞争。

在 50°C 和低单体浓度(1.76 mol/L) 时, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrCl}_2$ 给出的分子量仍然很高($P_n = 1500$),再次证实 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ 能降低链转移反应速度。当升高温度(80°C)、增加单体浓度(2.8 mol/L) 和 Al/Zr 比高(2000) 时,该催化剂也存在大量的 βCH_3 和一定量的 βH 转移,导致分子量很低($P_n = 70$)。

这些发现显示, $\text{Et}(\text{Flu})_2$ 和 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2$ 配体对链转移方式的选择性很类似。它们给出的产物中不饱和末端基的质子谱区域一样, $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$ 比 $\text{Et}(\text{Flu})_2\text{MCl}_2$ 给出的产物分子量更高些,是由于释电子的 Me_2Si 基的电子因素而不是空间影响,因为二者的几何参数并无相关的差异。

1.2 非桥茂金属催化体系

近年来,Coates 和 Waymouth 就 α 烯烃聚合的动态立体控制,把烯烃聚合催化剂设计成能在无手性和手性配位的几何构象之间异构化,称之为振动(Oscillating)催化剂,以便产生无规-等规立体多嵌段聚烯烃。这就提供了一种控制等规和无规序列分布的方法,随着反应条件的变化,所得的聚合物性能可以在较宽范围内变化。例如,增加丙烯压力,聚丙烯的等规链段长度增加,产物为塑性体,反之,能得到弹性或韧性材料。于是,聚丙烯的性能就可加以调节。

Coates 和 Waymouth^[20]用无桥茂金属催化剂制得了弹性聚丙烯,他们设计的催化剂(*2-PhInd*)₂ZrCl₂(**11**) 可以通过 Ind 配体围绕金属-配体键轴转动,产生在似外消旋的手性和似内消旋的无手性几何体之间的异构化,如图 1 所示。在茚基配体上选择苯基取代可以阻碍配体的转动速度,使之比单体插入要慢,比形成一个大分子链要快,从而得到无规-等规立体多嵌段聚合物。这类催化剂能够在无选择性和有选择性的配位几何构象之间振动,似外消旋转动异构体的苯基取代基处于反式侧面构象,似内消旋异构体的苯基取代基处于顺式侧面构象。反式(*2-PhInd*)₂ZrCl₂ 显示近于 C₂ 的对称,在其晶体中存在反式和顺式构象,表明两个转动体在能量上相似。

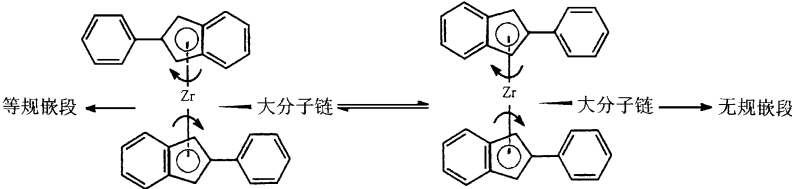


图 1 C-W 型振动催化剂异构化产生立体嵌段聚合物

1.2.1 反应条件对催化活性、聚合物分子量和微结构的影响 反应条件对聚合反应的影响,见表 3。

表 3 催化剂 11/MAO 对丙烯聚合的影响^[20]

试样	温度 /℃	压力 × 10 ⁻⁵ /Pa	催化活性 × 10 ⁻⁵ g/molZr · h	M _w × 10 ⁻⁵	M _w /M _n	[η] ^a /%	[mmmm] ^a /%
PP12	45	1.01	1.9	0.24	2.8	52	6.3
PP13	25	1.01	3.1	0.67	2.7	55	9.2
PP14	0	1.01	7.1	1.83	2.6	57	12.3
PP15	-25	1.01	11.0	3.30	2.2	60	16.1
PP16	0	1.32	2.7	2.13	1.5	57	11.6
PP17	0	2.74	6.2	3.95	1.9	57	13.2
PP18	0	4.46	10.4	5.40	1.7	59	15.3
PP19	0	6.18	17.3	6.04	1.8	61	17.4
PP20	-18	4.46	5.6	8.89	2.1	68	28.1

a 单体二元序列含量。

在聚合温度为 0℃ 和丙烯压力为 6.18 × 10⁵ Pa 时,催化活性为 1.7 × 10⁶ g/molZr · h(表 3 中 PP19),该催化剂的区位规整性很高,用¹³C NMR 未观察到区位规整性错误(即 2,1-插入)。聚合物的分子量也高,可能是高区位规整性的结果。分子量分布在 1.5 和 2.8 之间,这是单中心均相催化剂的特征。催化活性和聚合物分子量对反应条件敏感。增加丙烯压力,导致活性和分子量增加(PP16~PP19)。聚合温度降低,同样导致活性和分子量增加(PP12~PP15),这种行为可归结为随

着温度降低丙烯在甲苯中的浓度增加。

这种催化体系最显著和最有力的贡献之一是聚合物的微结构对反应条件敏感。聚丙烯的微结构通常根据等规五元组[mmmm]含量来描述。无规聚丙烯的[mmmm]是6.25%，而等规聚丙烯的[mmmm]能够接近100%。表3中，[mmmm]随着丙烯压力增加而增加(PP16-PP19)，也随着温度的降低而增加(PP12-PP15)。因此，用这种催化体系可以得到等规五元组含量在6.3%至28.1%的聚丙烯。这种立体选择性对压力的依赖性在茂金属中是不多见的。

1.2.2 中心金属对丙烯聚合的影响 为了研究金属原子对聚合行为的影响，Coates^[21]还制备了(2-PhInd)₂HfCl₂(**12**)。催化剂**12**/MAO给出高分子量的无规聚丙烯，与催化剂**11**/MAO给出的相当，但它的催化活性是催化剂**11**/MAO的4倍。与催化剂**11**类似，催化活性和聚合物分子量对反应条件敏感，随丙烯压力增加而增加，差别在于，由催化剂**12**得到的聚合物的微结构对反应条件仅有轻微的敏感性，在与催化剂**11**研究的相同压力范围内，等规五元组序列含量从6%到10%。在所有的事例中，聚合物都是无规的，不显示熔点。而催化剂**11**给出的样品PP15的熔点为52.1℃和78.7℃，PP20的熔融转变在125℃~145℃之间。

利用动态NMR研究了配体的转动速度。催化剂**11**和**12**的¹H谱显示，室温时快速转动的茚基配体呈时间平均的C₂对称，这一过程即使在-100℃也不能被冻结，然而，二茚基衍生物(2-PhInd)₂Zr(CH₂Ph)₂(**13**)和(2-PhInd)₂Hf(CH₂Ph)₂(**14**)的转动速度能够测量。在-60℃时，催化剂**13**和**14**显示了非对映的亚甲基质子，这是*rac*-异构体的特征；未观察到*meso*-异构体。

在任何给定温度，Hf衍生物的茚基配体的转动速度比Zr衍生物的快。室温时，催化剂**13**的 k_{rot} 为4500 Hz，相应的活化能 $\Delta G^\ddagger$ 为50.6 kJ/mol；催化剂**14**的 k_{rot} 为7500 Hz， $\Delta G^\ddagger$ 为49.3 kJ/mol。这一行为与聚合结果相符。因为配体转得快些，就给出短的嵌段长度，将转变成更多的无规聚合物，这与观察结果一致。

1.3 单茂金属催化体系

作者用Cp*Ti(OBz)₃(**15**)/MAO催化体系^[22]研究了丙烯聚合，获得了高无规度、高分子量的聚丙烯弹性体。单茂化合物具有较好的对称性，烷基取代茂基(Cp*)和烷氧基(OBz)具有强的推电子效应，使中心金属活化与稳定，因而能获得高无规度(乙醚抽提物>90%)和高分子量($M_v > 70$ 万)的弹性聚丙烯。进一步研究尚在进行。

1.4 茂金属/硼化物催化体系

以B(C₆F₅)₃为助催化剂，用于无规聚丙烯研究的茂金属催化剂有Cp²ZrMe₂^[23,24]、Cp²*ZrMe₂^[24]、Cp*ZrBz₃和Cp*TiBz₃^[25]，所得产物的收率高，但分子量低($M_w < 2$ 万)，算不上是弹性聚丙烯。但硼化物因其用量少、稳定性好等优越性，在弹性聚丙烯的研究中将发挥很好的作用。这方面的研究有待深入开展。

2 结束语

弹性聚丙烯研究的发展趋势，可能会朝着这样三方面进行：(1)选用对称性好的单茂化合物，得到高无规度的弹性聚丙烯；(2)选用自身能够异构化的振动催化剂，得到无规-等规立体嵌段的弹性聚丙烯。由于等规链段的物理交联作用，使之具有良好的弹性和机械性能，制作材料时可免除硫化处理；(3)以硼化物作为助催化剂，将是今后烯烃聚合研究的一个发展方向。而MAO的结构和组成不确定性、合成上的危险性、实验数据重现性差等缺点，可能逐渐被硼化物所取代。总之，茂金属催

化剂制备弹性聚丙烯的研究时间不长,文献报道不多。寻找新的催化剂和助催化剂,进行深入细致的研究,制备出分子量高、综合性能好、具有实际用途的聚丙烯弹性体,是有意义的和十分必要的。

3 参考文献

- 1 Natta G, Mazzanti G, Crespi G, et al. *Chim Ind Milan*, 1957, 39, 275
- 2 Natta G. *J Polym Sci*, 1995, 34, 531
- 3 Giannini U, Zucchini U, Albizzati E. *J Polym Sci, Polym Lett*, 1970, 8, 405
- 4 Suter U W, Neuenschwander P. *Macromolecules*, 1981, 14, 523
- 5 Collette J W, Tullock C W, Macdonald R N, et al. *Macromolecules*, 1989, 22, 3851
- 6 Tullock C W, Tebbe F N, Mulhaupt R, et al. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1989, 27, 3063
- 7 王建国, 陈辉, 黄葆同等. CN, 1124740A. 1996
- 8 Andreson A, Cordes H G, Herwig J, et al. *Angew Chem*, 1976, 88, 689
- 9 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, 18, 99
- 10 Kaminsky W, Miri M, Sinn H J, et al. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1983, 4, 417
- 11 Mallin D T, Rausch M D, Chien J C W. *J Am Chem Soc*, 1990, 112, 2030
- 12 Llinas G H, Dong S H, Chien J C W. *Macromolecules*, 1992, 25, 1242
- 13 Llinas G H, Chien J C W. *Polym Bull*, 1992, 28, 41
- 14 Chien J C W, Llinas G H, Rausch M D, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 8569
- 15 Chien J C W, Llinas G H, Boott S G. *J Polym Sci, A: Polym Chem*, 1992, 30, 2601
- 16 Llinas G H, Day R O, Chien J C W. *Organometallics*, 1993, 12, 1283
- 17 Gauthier W J, Corrigan J F, Collins S. *Macromolecules*, 1995, 28, 3771
- 18 Resconi L, Jones R L, Rheingold A L, et al. *Organometallics*, 1996, 15, 998
- 19 Rieger B, Jany G, Steimann M. *Organometallics*, 1994, 13, 647
- 20 Coates G W, Waymouth R M. *Science*, 1995, 267, 217
- 21 Coates G W, Bruce M D, Waymouth R M. *Polym Prepr*, 1996, 37(1), 337
- 22 谢本恒, 伍青, 林尚安. 全国高分子学术论文报告会, 1997 年, 合肥, A197
- 23 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113, 3623
- 24 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1994, 116, 10015
- 25 Pellecchia C, Proto A, Longo P, et al. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1992, 13, 277

Recent Developments in The Study of Polypropylene Elastomer from Metallocene Catalytic System

Xie Meiran, Wu Qing

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary The recent developments in the research of polypropylene elastomer prepared with Ziegler-Natta catalyst and metallocene catalyst are reviewed briefly and in detailed, respectively. The research trend in this area is predicted.

Key words Elastomer, Metallocene catalyst, Propylene polymerization