

烯烃聚合及功能化研究

XITING JUHE JI GONGNENGHUA YANJIU

● 肖安国 著



南京大学出版社

013023832

TQ221.21
04

烯烃聚合及功能化研究

XITING JUHE JI GONGNENGHUA YANJIU

● 肖安国 著



北航

C1630756



南京大学出版社

TQ221.21
04

338350310

图书在版编目(CIP)数据

烯烃聚合及其功能化研究 / 肖安国著. —南京: 南京大学出版社, 2012. 11

ISBN 978 - 7 - 305 - 10777 - 1

I. ① 烯… II. ① 肖… III. ① 烯烃—聚合—研究 ② 烯烃—金属催化剂—研究 IV. ① TQ221.21 ② TQ426.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 268615 号

出版发行 南京大学出版社

社 址 南京市汉口路 22 号

邮编 210093

网 址 <http://www.NjupCo.com>

出 版 人 左 健

书 名 烯烃聚合及其功能化研究

著 者 肖安国

责任编辑 姚 萍 吴 汀

编辑热线 025 - 83592409

照 排 江苏南大印刷厂

印 刷 宜兴市盛世文化印刷有限公司

开 本 787×960 1/16 印张 16 字数 279 千

版 次 2012 年 11 月第 1 版 2012 年 11 月第 1 次印刷

ISBN 978 - 7 - 305 - 10777 - 1

定 价 32.00 元

发行热线 025-83594756 83686452

电子邮箱 Press@NjupCo.com

Sales@NjupCo.com(市场部)

* 版权所有, 侵权必究

* 凡购买南大版图书, 如有印装质量问题, 请与所购
图书销售部门联系调换

前 言

从 20 世纪 50 年代开始,烯烃聚合催化剂以及聚合技术得到了迅速的发展,烯烃的产量得到了空前的提高,2012 年全球聚烯烃的产量预计将达到 1.7 亿吨,并且以每年 5% 的速度增长,广泛应用于人类的衣食住行和各个产业领域。人们在已经认识到了聚烯烃材料成为不可缺少的重要材料的同时,对材料的使用与加工性能也提出了更高的要求,因为需要发展活性更高、对聚烯烃微结构的控制以及烯烃与其他单体(包括极性单体)共聚能力更强的催化剂和聚合技术。

本书介绍了烯烃催化剂以及烯烃聚合最新进展,并结合了作者在烯烃聚合领域多年研究成果编写而成。本书主要内容包括烯烃链转移聚合、支化聚烯烃及其功能化、改性聚烯烃的 ATRP、RAFT、NMPP 和 ROP 制备、烯烃活性聚合、烯烃与极性单体共聚、茂金属催化剂催化丙烯聚合的微结构控制、烯烃负载催化剂及催化聚合研究等内容,其中第二章“支化聚烯烃的合成与功能化”在我们著的《高分子研究与应用》中有相似的内容,作为整体收集在本书中。这些方面是聚烯烃领域发展的重点和热点,也是研究最为活跃的地方,大量的科研成果不断涌现,很有必要进行全面综述,以使从事烯烃聚合的科研人员有一个全面的了解和把握。

本书为烯烃聚合及其功能化发展综述,可以作为从事高分子材料尤其是烯烃聚合科研工作者的参考书。

本书从编写到出版得到了湖南文理学院化学化工学院省级应用化学重点发展学科的资助,同时南京大学出版社对本书出版也给予了鼎力相助,借此机会对支持和关心本书编写和出版工作的各位同志表示衷心感谢。

由于编者水平有限、研究方向有偏重,经验不足,书中错误和疏漏难免,恳请读者批评指正。

编者

2012 年 9 月

目 录

第一章 烯炔链转移聚合	1
1.1 前言	1
1.2 链转移聚合机理	1
1.3 分子量的控制	2
1.4 烯炔活性链转移聚合	5
1.5 聚合物的功能化	6
1.6 聚合物的微结构的控制	8
1.7 链穿梭聚合	18
1.8 等规度的控制	27
1.9 结论	28
第二章 支化聚烯炔的合成与功能化	34
2.1 引言	34
2.2 用 Pd、Ni 催化剂合成支化聚乙烯	35
2.3 支化聚乙烯的改性及功能化	41
第三章 改性聚烯炔的 ATRP、RAFT、NMRP 和 ROP 合成	67
3.1 前言	67
3.2 ATRP 制备改性聚乙烯	67
3.3 RAFT 制备改性聚乙烯	76
3.4 NMRP 制备改性聚乙烯	80
3.5 ROP 制备改性聚乙烯	82
3.6 多种聚合方法相结合制备改性聚乙烯	88
3.7 结论	89

第四章 烯烃活性聚合	100
4.1 前言	100
4.2 茂金属催化剂	101
4.3 二元胺配体催化剂	105
4.4 水杨醛配体催化剂	107
4.5 β -酮胺型配体催化剂	109
4.6 含氨基-酚(醇)类配体催化剂.....	112
4.7 吡啶-亚胺、吡咯-亚胺型配体催化剂.....	114
4.8 后过渡金属催化烯烃活性聚合	115
4.9 稀土和第三族金属配位物催化烯烃活性聚合	121
4.10 结论.....	122
第五章 烯烃与极性单体共聚	131
5.1 前言	131
5.2 Ziegler-Natta 型催化剂	131
5.3 茂金属催化剂	132
5.4 后过渡金属催化剂	137
5.5 稀土催化剂	150
5.6 结论	151
第六章 茂金属催化剂催化丙烯聚合的微结构控制	158
6.1 前言	158
6.2 茂金属催化剂体系对聚丙烯微结构的控制	159
6.3 助催化剂对聚丙烯微结构的影响	167
6.4 结论	169
第七章 烯烃负载催化剂及催化聚合研究	175
7.1 前言	175
7.2 Ziegler-Natta 负载催化剂	175
7.3 负载茂金属催化剂	186
7.4 负载后过渡金属催化剂	200
7.5 小结	203

第八章 新型超支化-星型聚合物的合成及性能研究	211
8.1 实验部分	212
8.2 结果与讨论	217
8.3 小结	230
Appendix	233

烯烃链转移聚合

1.1 前言

烯烃链转移聚合指的是在烯烃聚合体系中加入一定的链转移剂,使聚合烷基链可以在催化剂金属活性中心和链转移剂之间进行可逆链转移,故烯烃链转移聚合具有一定活性聚合的特征,不但能制备不同分子量、端基含金属原子聚合物,而且能对聚合物的微结构进行控制以及合成嵌段聚合物。作为烯烃聚合用的链转移剂主要有有机锌、铝、硼化物,其中有机锌化物链转移效率较高。烯烃链转移聚合单体有乙烯、丙烯和其他 1-烯烃,乙烯因结构简单、链转移速率相对较快,在烯烃的链转移聚合中应用较多^[1-2]。本章就烯烃链转移聚合的机理、聚合物的分子量控制、活性聚合、聚合物的功能化以及聚合物的微结构的控制方面进行叙述。

1.2 链转移聚合机理

烯烃链转移聚合机理如图 1-1 所示,在聚合体系中存在活性种和休眠种。活性种为催化剂金属连有增长的长链烷基活性链,而休眠种为连接有不同长度烷基的金属链转移剂。活性种通过配位聚合催化烯烃聚合,从而使链接在催化剂金属上的烷基链不断的增长(A)。休眠中不能催化烯烃聚合物,连接在链转移剂上的烷基链不能增长(B)。在链转移聚合体系中,存在链增长和可逆链转移反应。在链转移反应中,链接在金属催化剂上的烷基链和链接在链转移剂金属上的烷基链进行交换。通过链转移转移到催化剂金属上的烷基链可以通过烯烃的配位聚合而增长(C),而转移到链转移剂金属上的烷基链则休眠,不能再增长(D)。这种反复的可逆链转移和链增长反应为链转移聚合。为了保证聚合为链转移聚合,可逆链转移反应速率 k_t 必须远远大于链增长反应速率 k_p ,这样使得活性链在链终止以前就快速发生了链转移。由于在聚合过程中不存在或很少存在链终止反应,故链转移聚合具有一定的活性聚合的特征^[3-4]。

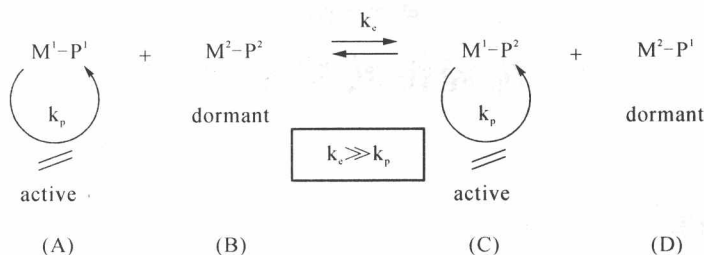


图 1-1 烯烃链转移聚合物机理

1.3 分子量的控制

根据实际应用,需要制备不同分子量的聚烯烃。由于链转移聚合物的特殊机理,可以通过在烯烃配位聚合过程中加入不同链的链转移剂来达到对聚合物分子量的控制。Gibson^[4]系统研究了不同催化剂在 $ZnEt_2$ 存在下催化乙烯聚合,考察链转移剂对聚烯烃分子量和分子量分布的影响(图 1-2)。结果发现,分子量分布符合 Schulz-Flory 或 Poisson 函数。对于含亚胺酚类配体的钛、锆和钪类催化剂,在加入相对催化剂 550 当量的 $ZnEt_2$ 时,所得的聚合物的分子量从几十万甚至百万以上降低到一万以下,而催化剂的活性变化不大(如表 1-1)。不是所有的催化剂在 $ZnEt_2$ 存在下催化乙烯聚合都具有活性,如催化剂 5 和 10 在链转移剂存在下得不到聚合物或齐聚物(如表 1-2)。但有些催化剂在 $ZnEt_2$ 存在下,其活性却有显著提高,如催化剂 7 在加入链转移剂前后(520 当量链转移剂),催化剂的活性从 700 g/(mol · h · bar) 提高到 1 700 g/(mol · h · bar)。Gibson 研究了催化剂 11—22 的烯烃链转移聚合,除了催化剂 17 没有活性外,其他催化剂所得的聚合物的分子量在 $ZnEt_2$ 存在下都有一定程度的降低^[4]。

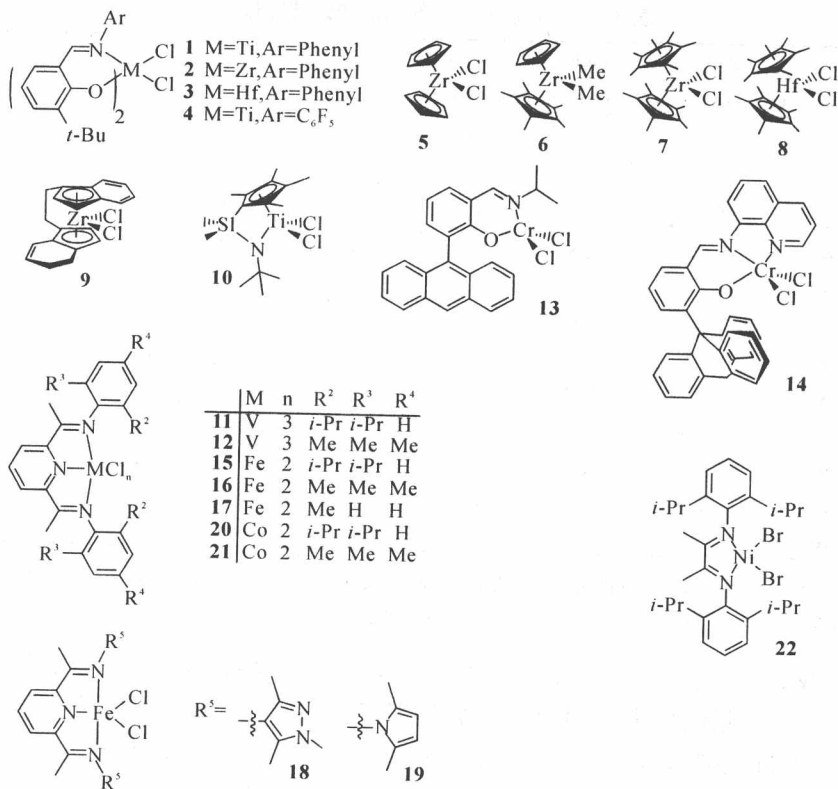


图 1-2 Gibson 研究的烯烃链转移催化剂

表 1-1 亚胺酚类配体的钛、锆和钪催化剂在 ZnEt₂ 存在下催化乙烯聚合^a

catalyst	ZnEt ₂ (mmol(equiv))	Yield (g) ^b (g/(mol · h · bar))	Activity	M_n	M_w	PDI	(Zn-Et) _{ext} (mmol(%))
1	0	3.2	1 300	247 000	538 000	2.2	
1	2.8(550)	2.5	1 000	1 000	6 500	6.5	2.5(46)
2	0	4.1	1 600	5 500	128 000	23.0	
2	2.8(550)	4.1	1 700	1 000	1 100	1.1	3.7(68)
3	0	2.0	800	7 000	65 000	9.4	
3	2.8(550)	2.3	900	800	900	1.1	4.4(80)
4	0	2.2	900	1 116 000	1 699 000	1.5	
4	2.8(550)	0.6	260	2 500	9 500	3.8	0.3(5)

^a 聚合条件: 5 μmol 催化剂; 100 当量的 MAO; 1 大气压乙烯; 室温; 聚合时间 30 min; 甲苯为溶剂。
^b 产物质量包括聚合物和齐聚物。

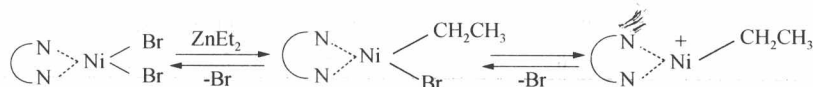
表 1-2 茂金属催化剂的乙烯链转移聚合^a

catalyst	ZnEt ₂ (mmol(equiv))	Yield (g) ^b (g/(mol · h · bar))	Activity	M _n	M _w	PDI	(Zn - Et)ext (mmol(%))
5	2.8	0	0	n. d	n. d	n. d	
6	0	1.8	700	100 000	331 000	3.3	5.3(100)
6	2.6(520)	4.2	1 700	1 100	18 000	16	14.7(71)
6	1.04(2 100)	4.3	1 700	600	900	1.5	3.7(68)
7	0	2.0	1 200	9 300	72 000	707	
7	2.2(440)	6.0	3 600	1 600	12 000	7.7	4.0(92)
7	8.7(1 700)	5.4	3 300	700	1 500	2.2	10.8(62)
8	0	1.2	470	9 800	199 000	20.3	
8	2.8(550)	1.4	540	800	2 700	3.3	5.3(96)
9	0	1.3	2 500	91 000	444 000	4.9	
9 ^c	2.8(2 800)	1.1	2 300	700	1 300	1.9	4.7(86)
10	2.8(550)	0	0	n. d	n. d	n. d	

a 聚合条件: 5 μmol 催化剂; 100 当量的 MAO; 1 大气压乙烯; 室温; 聚合时间 30 分钟; 甲苯为溶剂。b 产物质量包括聚合物和齐聚物。c 1 μmol 催化剂; 500 当量的 MAO。

我们研究了 ZnEt₂ 为 200 当量以下的 α-二亚胺镍/MAO 体系催化乙烯聚合的分子量的变化, 在小当量链转移剂存在下, 所得聚合物的分子量降低不大, 但对催化剂的活性影响很明显。随着 ZnEt₂ 用量增加, 催化剂的活性增加很快, 当 Zn/Ni=150(mol/mol) 时, 催化剂的活性达到 1.76×10^6 g/(mol · h), 相比没有加 ZnEt₂ 的催化剂体系的活性增大一倍以上。此后再增大 ZnEt₂ 的用量, 催化剂的活性略有下降^[2]。

ZnEt₂ 能够提高催化剂的活性, 可能的原因是其对 α-二亚胺镍配合物有烷基化作用, 使催化体系中有更多的金属阳离子, 如图 1-3 所示。我们在实验中发现, 如果在催化剂体系中不加 MAO, 仅由 α-二亚胺镍配合物/ZnEt₂ 组成催化体系, 催化烯烃聚合 30 min 后, 发现有少量的聚乙烯生成。故推测 ZnEt₂ 可能对配合物进行了烷基化, 这是有利于金属阳离子形成的。此外, ZnEt₂ 对极性物质如 H₂O 很敏感, 在聚合体系中起到清道夫的作用, 进而也提高了 MAO 的利用率和助催化效率。


 图 1-3 ZnEt₂ 对 α-二亚胺镍配合物的烷基化作用

1.4 烯烃活性链转移聚合

由于链转移聚合中的快速的、可逆的链转移,抑制了活性链的终止反应,有利于烯烃的活性聚合^[3,5-7]。Sita 等人^[6]研究了单茂钪金属催化剂,以 ZnEt_2 为催化剂,催化丙烯聚合,生成无规聚丙烯。催化剂体系具有高活性,而且在低温下(-10°C),生成的聚合物的分子量分布低至 1.03(图 1-4)。其研究了单茂钪金属催化剂催化乙烯聚合,在 ZnEt_2 为 200 当量以下时,所得聚合物的分子量随着链转移剂用量的增加稍微有些降低,更明显是这类聚合体系体现活性聚合的特征,所得的聚合物的分子量分布很窄,在 1.7 以下。

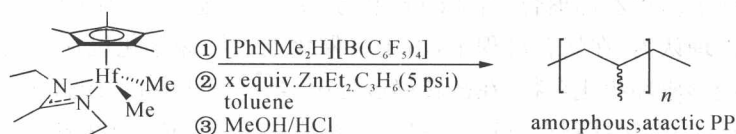


图 1-4 单茂钪金属催化剂催化丙烯链转移聚合

Chen 等人^[7]报道了双茂钪金属催化剂在三乙基铝存在下催化乙烯聚合,聚合过程具有活性聚合的特征,最后得到的聚合物的分子量分布只有 1.3 左右。其分析了活性聚合的机理,认为催化剂活性中心上的烷基链与烷基铝上的烷基链之间的快速的、可逆的链转移是导致活性聚合的主要原因。快速可逆的链转移反应可以有效地抑制活性链的 β -H 消去反应,从而赋予聚合活性特征(图 1-5)。

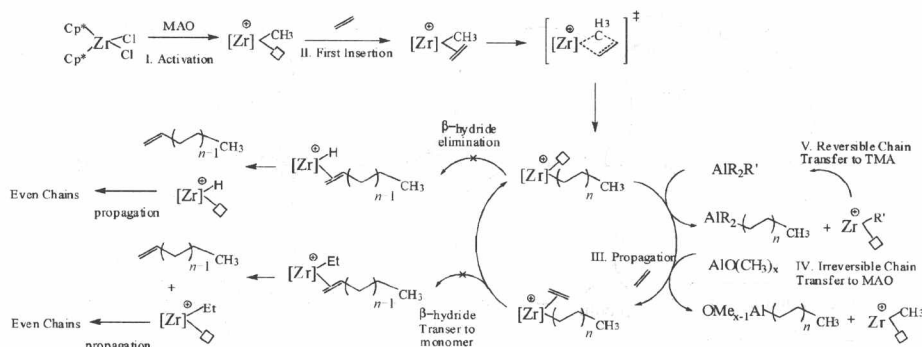


图 1-5 可能的活性链转移聚合机理

1.5 聚合物的功能化

烯烃链转移聚合为聚烯烃功能化聚合物的制备提供了一条方便、快捷的方法。由于在烯烃链转移过程中发生链转移,催化剂活性中心上的长链转移到链转移剂上,这样就是生成端基含有金属的聚烯烃。对聚烯烃的金属端基进行处理,可以生成如丙烯酸酯类、环酯类单体活性聚合的引发点,通过链转移的配位聚合与活性聚合相结合,可制备烯烃嵌段功能聚合物^[8-14]。

Kempe^[8]以钪金属化合物为催化剂,以烷基铝为链转移剂催化乙烯聚合,合成端基为铝金属的化合物(图 1-6)。Wass 等^[9]利用铬催化剂在金属铝化合物存在下催化乙烯聚合,合成的齐聚物一端为双键、一端为金属铝。其提出了聚合机理认为,在聚合过程中,由于铬催化剂的特殊催化机理,金属活性中心与烷烃形成环状化合物,在链转移过程中,金属活性中心与烷烃形成环状化合物开环,一端转移到金属铝上,另一端经消除反应形成双键(图 1-7)。

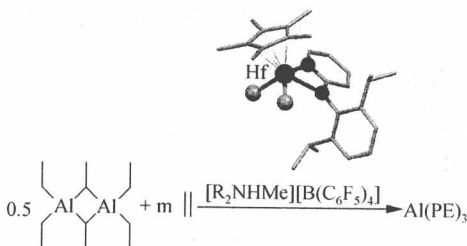


图 1-6 钪金属催化剂催化乙烯链转移聚合

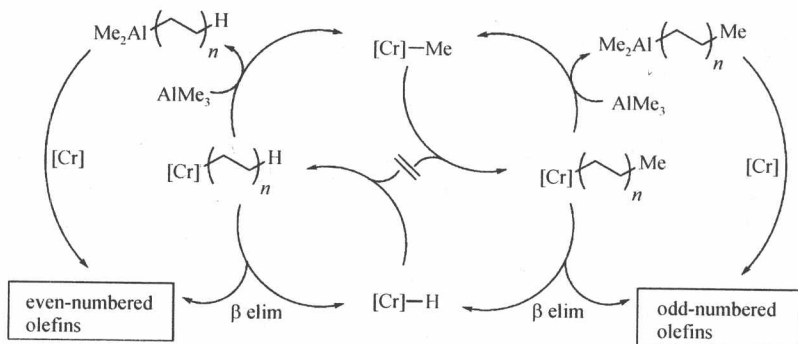


图 1-7 端基功能化齐聚物的合成机理

Chung 报道^[10]以 $\text{rac-Me}_2\text{Si}[2-\text{Me}-4-\text{Ph}(\text{Ind})]_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 为催化

体系,以硼化物为链转移剂,催化丙烯聚合,合成端基含有硼化物的长链聚丙烯。对功能长链聚丙烯进行氧化后,生产端羟基聚丙烯。如果以含有硼化物的长链聚丙烯为引发剂引发甲基丙烯酸甲酯活性聚合,则生产聚丙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯(如图 1-8)。

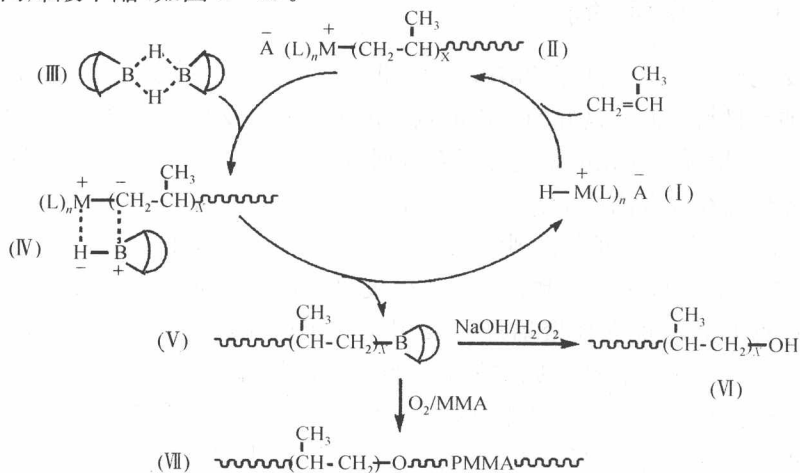


图 1-8 聚丙烯-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯的链转移制备

Tsai 等人^[11]利用具有间规选择性的茂催化剂,以烷基铝为链转移剂,催化三甲基烯丙基硅烷聚合,生成的端基为铝的聚三甲基烯丙基硅烷。端基功能聚合物经氧化、端基酰化反应,生成原子转移自由基聚合用的大分子引发剂。大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯的原子转移自由基聚合,生产聚三甲基烯丙基硅烷-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯,这种嵌段聚合物能自组装成纳米材料(图 1-9)。

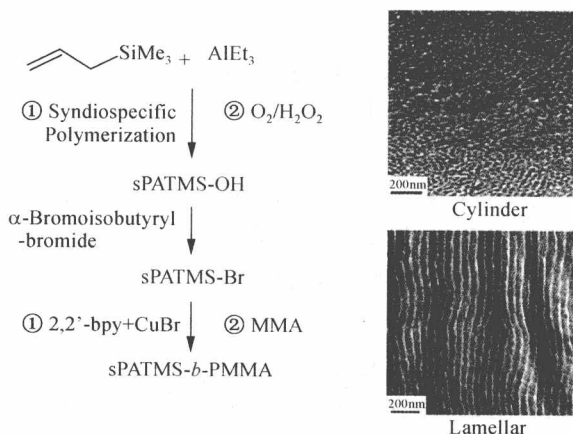


图 1-9 聚三甲基烯丙基硅烷-*b*-聚甲基丙烯酸甲酯的制备与自组装

1.6 聚合物的微结构的控制

1.6.1 支化度的控制

支化聚烯炔具有良好的溶解性能、低的溶液和熔融粘度,在薄膜、涂料、生物和纳米材料方面有良好的应用前景。由于聚合物支化度直接影响材料物理性能,控制聚烯炔支化度是高分子合成研究的一个热点^[15-16]。最早报道的支化聚烯炔是在高温高压下合成的,聚合反应条件苛刻,设备投资大。利用 Ziegler-Natta 以及茂金属催化剂催化乙烯与 1-烯炔共聚,如 1-丁烯,1-己烯,1-辛烯等,是目前工业上制备线型低密度聚乙烯(LLDPE)的主要方法^[17-18]。但用这种方法制备支化聚烯炔时要用到较贵的 1-烯炔,使得产品成本较高^[19-22]。双组分催化体系原位共聚法制备支化聚烯炔只需一种乙烯单体,先利用齐聚催化剂催化乙烯齐聚制得 1-烯炔,然后在另一种聚催化剂作用下,原位催化乙烯与 1-烯炔共聚,得到支化聚烯炔。此种方法生产工艺较简单,生产成本较低,但两种不同催化剂的催化活性及寿命不同,聚合体系中的 1-烯炔浓度难以保证恒定,因此所得聚合物链上支链分布不一^[23-24]。

1995 年,Brookhart 等^[25]发现利用 α -二亚胺镍或钯催化剂,仅使用乙烯为单体,通过链行走技术就可制备超支化聚乙烯。从而引发人们对 α -二亚胺镍、钯催化剂研究兴趣^[22-26]。为了制得含不同支化度的聚乙烯以满足不同需要,通常需要设计及合成不同结构的催化剂,如采取在 α -二亚胺配体苯环上引入不同取代基,如异丙基、特丁基和环状芳烃等,由于取代基的空间位阻不同,使得催化剂的链行走能力也不同,从而能够得到不同支化度的聚乙烯,但这种调控聚乙烯支化度的方法对催化剂的设计和合成来说是一个很大的挑战。温度是控制链行走的另一个手段,但在实际生产过程中不断改变温度,也不是很方便^[27-32]。

对于链行走催化剂体系来说,当加入链转移催化剂后,在聚合体系中主要存在链增长、可逆链转移和链行走反应,其中链行走反应是导致链支化的主要原因。如前面所述,可逆链转移反应对链的终止反应有很大的抑制作用,那么是否可逆链转移反应对链行走反应也有抑制作用呢? Gibson 研究初步表明,可逆链转移反应对链行走反应有一定的影响,在这个基础上,我们具体研究了 α -二亚胺镍催化剂在 ZnEt_2 存在下催化乙烯聚合,探索了不同支化度聚合物的制备条件,并深入分析了其中原因^[4]。

1.6.2 支链命名

聚合物碳谱的分析沿用 Usami 和 Takiyama 对聚乙烯支链的命名方法^[33-34]。对于孤立支链,标记为 xB_n , n 表示支链长度,即碳原子数目, x 为支链起始甲基开始记为 1,紧邻甲基的亚甲基为 2,依次类推,一直到 n 。对于主链上产生的支链的碳,用“br”标记,其他主链上的碳从支化点碳邻位开始依次标记 α, β 和 γ 等。如果有成对出现支链时,在其前面加 1, m 标记,其中 m 是两个支链之间碳原子数目,如果一个支化点碳原子记作 1, 另一个记作 m ; 为了区别于主链上支链之间和支链之外的碳原子,标记支链间碳原子时,在希腊字母右上方加“'”。聚合物上的支链主要以三种情况出现(图 1-10):

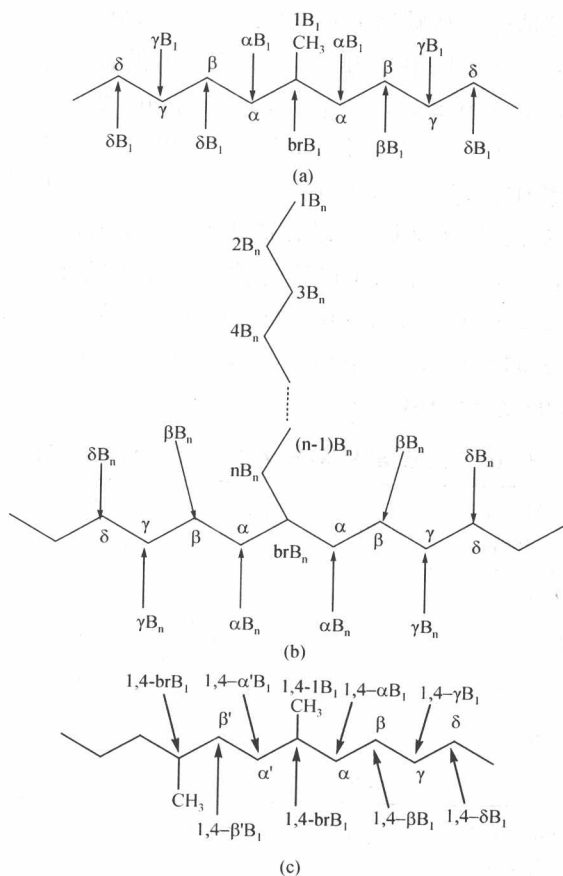


图 1-10 不同碳原子命名

(a: 孤立甲基 b: 其他孤立支链 c: 成对支链)^[33-34]

a. 孤立甲基

b. 其他孤立支链

其他孤立支链包括乙基、丙基、丁基、戊基以及其他长链。

c. 成对支链

成对支链出现一般相隔 4~7 碳(包括连接支链的碳原子),而相隔 2 和 3 个碳的成对支链在聚合物中没有出现,相隔 7 个碳以上的成对支链与孤立的支链不易区别,而作为孤立支链分析^[33-34]。

1.6.3 聚合物支链分析

我们在不同条件下制备了 Run1-5 共 5 个样品(表 1-3),并用¹³C NMR 分析聚合物的支链情况。从碳谱上看出(图 1-11 和图 1-12),不同催化体系所得到的聚合物的支链都以甲基为主。33.25 ppm 的叔碳峰归属为孤立甲基标志,20.10 ppm,24.80 ppm,27.85 ppm,30.78 ppm 和 33.80 ppm 处峰分别归属 1,4-1B₁, 1,5-β'B₁, 1,6-β'B₁, 1,7-γ'B₁ 和 1,7-brB₁ 碳原子的化学位移,因而确定聚合物中含有 1,4-, 1,5-, 1,6-和 1,7-二甲基结构。对于其他短支链如乙基、丙基、丁基和戊基,可以分别从 11.20 ppm 的 1B₂, 14.65 ppm 的 1B₃, 23.32 ppm 的 2B₁, 32.63 ppm 的 3B₃ 等独立碳原子的化学位移得到确认。碳谱图中分别在 29.52 和 32.19 ppm 处出现了较强的信号,确定为长支链 4B_n 和 3B_n 碳原子的峰; 31.45 ppm, 38.51 ppm 分别归属 1,4-α'B_n 和 1,4-brB_n 碳原子的化学位移(表 1-4)。

表 1-3 α-二亚胺镍/MAO 在 ZnEt₂ 存在下催化乙烯聚合^a

Run	Ni/Al/Zn (mol/mol/mol)	Yield(g)	Acitivity ^b	M _n (g/mol)	PDI
1	1/1 000/0	0.36	0.72	299 300	1.32
2	1/1 000/50	0.65	1.37	283 900	1.49
3	1/1 000/100	0.80	1.60	265 400	1.40
4	1/1 000/150	0.88	1.76	252 300	1.27
5	1/1 000/200	0.83	1.67	188 000	1.46

a 聚合条件: 1 μmol 催化剂; 聚合物时间 30 min; 聚合物温度 20℃; 50 mL 甲苯溶剂; 1 atm 乙烯气体; MAO 为助催化剂。