

· 研究论文 ·

吡啶胺基铪催化丙烯与4-甲基-1-戊烯共聚研究

周浩添 冯春玉 王铭哲 罗召鹏 高 恒 郑涵斗 高海洋*

(中山大学材料科学与工程学院 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 广州 510006)

摘 要 共聚物的单体组成及分布对材料的性能及应用有着重要的影响. 本研究采用高等规的非茂吡啶胺基铪催化剂催化丙烯与4-甲基-1-戊烯共聚, 详细研究了丙烯/4-甲基-1-戊烯进料比对共聚的影响. 吡啶胺基铪催化剂表现出很高的共聚活性, 达到 $3.55 \times 10^7 \text{ g}_{\text{polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Hf}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 通过调控单体进料比, 成功制备了一系列不同单体组成的丙烯-4-甲基-1-戊烯的高等规共聚物. 核磁共振碳谱(^{13}C -NMR)、X射线衍射谱(XRD)、示差扫描量热分析(DSC)和拉伸测试表明较低的4-甲基-1-戊烯插入率(<7.7 mol%)下制备了4-甲基-1-戊烯改性的聚丙烯, 高4-甲基-1-戊烯插入率(>94.6 mol%)下得到丙烯改性的聚(4-甲基-1-戊烯), 介于两者之间的插入率表现为无规共聚弹性体材料. 通过单体的组成调控, 成功地实现了材料的性能从塑料到弹性体再到塑料的改变.

关键词 铪催化剂; 4-甲基-1-戊烯; 丙烯; 共聚

引用: 周浩添, 冯春玉, 王铭哲, 罗召鹏, 高恒, 郑涵斗, 高海洋. 吡啶胺基铪催化丙烯与4-甲基-1-戊烯共聚研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26159.

Citation: Zhou, H. T.; Feng, C. Y.; Wang, M. Z.; Luo, Z. P.; Gao, H.; Zheng, H. D.; Gao, H. Y. Copolymerization of propene and 4-methyl-1-pentene catalyzed by pyridylamido hafnium catalyst. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26159.

吡啶胺基铪催化剂是2003年由陶氏化学和Symyx利用高通量筛选技术从丙烯等规聚合开发而来的新一代烯烃聚合催化剂^[1]. 因其吡啶环上芳基取代基的邻位金属化, 在首个烯烃单体插入时会优先插入Hf-C_{aryl}键, 表现出单体插入修饰配体的活化机理^[2-4]. 配体经修饰后其手性环境发生改变, 进而会影响催化剂的立构选择性. 研究表明吡啶胺基铪催化剂的立体控制源于位点差向异构化和链回跳机制^[5,6], 这赋予了其优异的立构选择性, 在制备高等规的聚烯烃材料方面极具应用潜力.

目前吡啶胺基铪催化剂已被广泛应用于烯烃聚合, 除可制备高等规聚丙烯(PP)外, 还能高效催化1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯(4M1P)、1-

辛烯等 α -烯烃均聚, 得到高分子量的等规聚合物^[7-10]. 其中, 尽管4M1P具有大位阻的异丁基侧链, 导致传统催化剂聚合活性较低^[11,12], 但吡啶胺基铪催化剂仍能实现高活性的4M1P聚合, 制备得到高熔点的等规PMP^[10]. 此外, 吡啶胺基铪催化剂还具有强共聚能力, 可以催化多种烯烃单体共聚^[13-16]. 一个重要的应用是用于制备烯烃嵌段共聚物(OBC), 目前陶氏化学已使用吡啶胺基铪催化剂实现OBC的商业化制备, 能够获得高性能的热塑性弹性体^[17].

丙烯是聚烯烃工业中应用最广泛的烯烃单体之一, 丙烯与乙烯、1-丁烯的无规共聚物已在全球范围内实现商业化生产, 通过调控单体组成, 可以获得性能各异的弹性体材料, 在包装薄膜领

2026-05-07收稿, 2026-05-26录用, 网络出版.

基金项目: 新材料重大专项项目(项目号 2025ZD0614301).

* 通信联系人, E-mail: gaohy@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26159; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7648

域具有广泛应用^[18-20]. 此外, 丙烯与高级 α -烯烃的共聚物也逐渐获得越来越多的关注^[16,21]. 尽管4M1P是由丙烯二聚得到的一种重要的烯烃单体, 但目前丙烯与4M1P的共聚研究相对较少, 且大多集中在茂金属催化剂体系, 存在产物等规度和分子量偏低的问题^[22-24]. 因此, 本研究主要报道了吡啶胺基铪配合物催化丙烯与4M1P共聚(图1), 通过调控丙烯/4M1P进料比制备组成可控的丙烯/4M1P的高等规共聚物, 详细地表征了共聚物的结构并进行了力学性能测试.

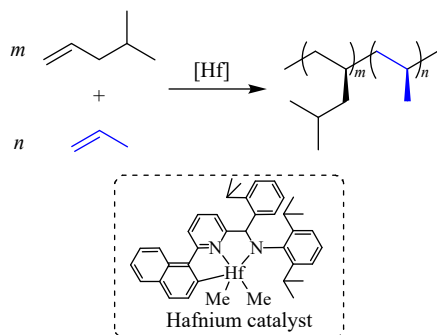


Fig. 1 Copolymerization of propene and 4M1P catalyzed by pyridylamido hafnium catalyst.

1 实验部分

在实验过程中, 所有涉及水氧敏感的操作或反应均采用 Schlenk 技术或真空管线系统完成, 所有水氧敏感的原料与试剂均在氮气气氛的手套箱中或真空管线系统下转移或处理.

1.1 主要原料

4-甲基-1-戊烯(4M1P)购自梯希爱(TCI)化学公司; 聚合级丙烯购自广气气体公司; 三苯甲基碳鎓四(五氟苯基)硼和三异丁基铝的甲苯溶液购自阿拉丁试剂公司. 4M1P单体加入氢化钙除水回流, 蒸馏后用于聚合; 甲苯购自广州化学试剂公司, 使用金属钠干燥回流后蒸出使用. 其它未作特殊说明的溶剂与试剂购买后直接使用. 吡啶胺基铪配合物根据文献报道的方法合成^[9].

1.2 丙烯与4-甲基-1-戊烯共聚

共聚反应在配备磁力搅拌子的 100 mL Schlenk 烧瓶中进行. 在真空下, 将聚合反应瓶加热干燥 2 h, 趁热反复置换丙烯 3 次至指定压力, 然后依次将定量的甲苯、4M1P 单体和三异丁基铝溶液加入聚合瓶中, 在指定温度下油浴恒温搅拌半个小时. 在手套箱中, 分别将吡啶胺基

铪配合物和硼盐助催化剂溶解在干燥甲苯中后混合活化 5 min, 取定量的催化剂注入聚合瓶中开始聚合. 聚合达到预定时间后, 加入 10% 盐酸酸化的乙醇溶液终止聚合, 聚合物经过滤、乙醇洗涤后, 烘干至恒重.

1.3 测试与表征

聚合物核磁共振谱采用 Bruker 公司 AVANCE III HD 500 核磁共振谱仪测试, 聚合物溶解在 10 mm 的样品管中, 溶剂为氘代四氯乙烷, 测试温度为 120 °C. 聚合物的分子量及分子量分布采用 PL-220 型高温凝胶渗透色谱仪(HTGPC)测试, 使用示差折光检测器, 流动相为 1,2,4-三氯苯, 测试温度为 150 °C, 流速为 1.0 mL/min. 分子量采用系列标准聚苯乙烯样品校正. 聚合物的熔融温度采用 NETZSCH 公司的 DSC 204F1 型示差扫描量热仪(DSC)进行测定, 在氮气保护下, 以 10 °C/min 的变温速率, 从 30 °C 升温至 260 °C, 恒温 3 min; 降温至 30 °C, 恒温 3 min, 再升温至 260 °C, 记录二次升温曲线. 聚合物的晶相采用日本理学 Rigaku SmartLab X 射线衍射仪测定, 使用 Cu 靶, 扫描范围 3°~60° (2 θ), 扫描速率 10 (°)/min, 步长 0.02°. 聚合物的拉伸性能在室温下采用万能试验机(ETM202A)以 50 mm/min 的速度测试, 样条采用热压法制备, 样条窄平行部分长 25 mm, 宽 4 mm, 厚 2 mm.

2 结果与讨论

2.1 丙烯与4-甲基-1-戊烯共聚

作为高等规的非茂催化剂体系, 吡啶胺基铪催化剂催化丙烯常压和 4M1P 均聚时均表现出高的活性, 能够获得高熔点高等规度的 PP 和聚(4-甲基-1-戊烯) (PMP) (表 1), 与文献报道相一致^[9,10]. 尽管 4M1P 的侧基比丙烯更大, 但是 PMP 能形成高度有序的螺旋状结晶结构, 有利于分子间紧密堆叠, 因而具有更高的熔点.

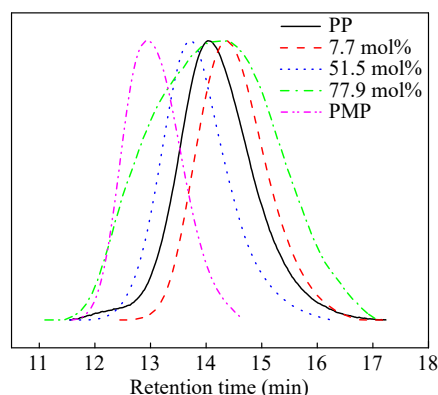
进一步在丙烯常压(1.2 atm)下催化丙烯与 4M1P 共聚, 通过调节 4M1P 浓度来调控两种单体的进料比例, 聚合结果列于表 1. 随着 4M1P 单体浓度的增加, 共聚活性逐渐提高, 高达 $3.55 \times 10^7 \text{ g}_{\text{polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Hf}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 体系中引入少量 4M1P 单体时, 其大位阻的异丁基侧链阻碍了单体的进一步插入, 导致共聚物的分子量与 PP 相比有所下降(表 1). 但随着 4M1P 单体浓度增加, 共聚物的

Table 1 Copolymerization results of 4M1P with propylene catalyzed by hafnium catalyst at different feedings ^a.

Entry	c_{4M1P} (mol·L ⁻¹)	Yield (g)	Act. ^b	M_n ^c (kg·mol ⁻¹)	M_w ^c (kg·mol ⁻¹)	$\bar{D}$ ^c	T_m ^d (°C)	T_g ^d (°C)	I_{4M1P} ^e (%)
1	0	0.24	0.14	54	164	3.06	154.7	—	0
2	0.04	0.31	0.19	31	72	2.32	131.4	—	3.4
3	0.16	0.49	0.29	34	84	2.51	110.8	—	7.7
4	0.24	0.56	0.34	57	119	2.10	—	-5.6	19.7
5	0.80	1.07	0.64	90	213	2.37	—	16.5	51.5
6	2.39	2.11	1.27	38	277	7.29	—	18.4	77.9
7	5.58	4.45	2.67	49	338	6.97	218.1	—	94.6
8	7.17	5.92	3.55	135	712	5.28	227.7	—	96.8
9 ^f	2.39	1.26	0.76	311	529	1.70	238.6	—	100

^a Reaction conditions: $n_{Hf}=2$ μ mol, activator: $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al^iBu_3$, $[Hf]/[B]/[Al]=1/2/100$, $P_{propylene}=1.2$ atm, time: 5 min, toluene solvent, $V_{total}=10$ mL, 40 °C; ^b Activity in unit of 10^7 g_{polymer}·(mol_{Hf})⁻¹·h⁻¹; ^c Determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 150 °C; ^d Determined by DSC; ^e 4M1P incorporation determined by ¹³C-NMR spectra; ^f 4M1P homopolymerization.

重均分子量和4M1P插入率增加. 从聚合产物熔融温度上看, 共聚行为从丙烯均聚向4M1P均聚行为转变, 熔点先从聚丙烯的熔融温度 154.7 °C 降低至无熔点, 重新出现熔点后逐渐增加至等规 PMP 的 238.6 °C, 反映了共聚物从等规 PP 经无定形弹性体再到等规 PMP 的转变过程. 在相同的 4M1P 单体浓度下(表 1), 有丙烯存在时共聚活性 (1.27×10^7 g_{polymer}·mol_{Hf}⁻¹·h⁻¹) 高于 4M1P 的均聚活性 (0.76×10^7 g_{polymer}·mol_{Hf}⁻¹·h⁻¹), 这归因于吡啶胺基钪催化剂的单体插入修饰配体机理^[3], 聚合体系中存在首个丙烯插入和 4M1P 插入修饰配体形成的两种活性中心, 丙烯插入形成的活性中心空间位阻较小, 更有利于单体插入, 因此表现出更高的聚合活性. 这一机理也会影响共聚物的分子量及其分布(图 2), 在低浓度时, 丙烯单体优先插入钪金属中心形成活性位点, 链增长过程主要受丙烯插入的单活性中心控制, 分子量分布较窄. 而当 4M1P 单体浓度超过 2.39 mol·L⁻¹ 时(表 1), 分子量分布显著变宽. 先前报道的吡啶胺基钪催化剂催化乙烯与 α -烯烃共聚也出现了类似

**Fig. 2** GPC curves of polymers produced by hafnium catalyst at different concentration.

的结果^[25], 这是由于在高 4M1P 浓度时存在的 4M1P 插入与丙烯插入形成的多活性中心, 导致分布变宽.

在丙烯常压(1.2 atm), 4M1P 单体浓度为 2.39 mol·L⁻¹ 的条件下进一步探究聚合温度和时间对共聚的影响, 聚合结果列于表 2. 温度从 30 °C 增加至 60 °C, 聚合活性呈现先增加后下降的趋势, 在 40 °C 下催化剂表现出最高的活性. 随

Table 2 Copolymerization results of 4M1P with propylene catalyzed by hafnium catalyst at different conditions ^a.

Entry	T_p (°C)	Time (min)	Yield (g)	Act. ^b	M_n ^c (kg·mol ⁻¹)	M_w ^c (kg·mol ⁻¹)	$\bar{D}$ ^c	T_g ^d (°C)	I_{4M1P} ^e (%)
1	30	5	0.63	0.38	79	593	7.49	17.7	72.1
2	40	5	2.11	1.27	38	277	7.29	18.4	77.9
3	50	5	2.04	1.22	15	119	7.96	17.9	73.2
4	60	5	1.89	1.13	13	104	8.21	17.4	70.5
5	40	20	2.47	0.37	39	289	7.42	18.2	n.d.
6	40	30	2.58	0.26	43	338	7.88	19.1	n.d.

^a Reaction conditions: $n_{Hf}=2$ μ mol, activator: $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]/Al^iBu_3$, $[Hf]/[B]/[Al]=1/2/100$, $P_{propylene}=1.2$ atm, toluene solvent, $V_{total}=10$ mL; ^b Activity in unit of 10^7 g_{polymer}·mol_{Hf}⁻¹·h⁻¹; ^c Determined by GPC in 1,2,4-trichlorobenzene at 150 °C;

^d Determined by DSC; ^e 4M1P incorporation determined by ¹³C-NMR spectrum.

着聚合温度增加, 共聚物分子量逐渐下降, 这是由于升温加速了链转移. 在 40 °C 下进一步增加聚合时间, 共聚物产量和分子量会有所上升, 但由于催化剂活性中心被聚合物严重包埋, 因此共聚活性反而会下降.

2.2 聚合物的结构表征与性能测试

由于吡啶胺基钨催化剂具有优异的立构选择性, 其催化烯烃聚合时能够获得高等规的产物. 使用高温核磁碳谱来表征聚合物的微观结构(图3), 从图3(a)中, PP在 $\delta=21.56$ 和PMP在 $\delta=31.06$ 处均为尖锐单峰, 归属为主链 CH , 未观察到明显的无规立构 CH 信号峰, 这说明得到的PP和PMP都高度等规, $[mmmm]>99\%$. 根据文献对共聚物的碳谱进行归属^[22], 在描述不同单体序列分

布时, 用“P”和“Y”分别代表丙烯和4M1P单体单元. 在低4M1P插入率(7.7 mol%)下(表1), $\delta=31.39$ 处归属为PYP序列上4M1P单元主链上的次甲基碳, 表明4M1P单体在PP主链中的孤立插入, 得到4M1P共聚改性的PP. 而在高4M1P插入率(94.6 mol%)下(表1), $\delta=44.31$ 处归属为PY(YPYY+YPYP)序列上丙烯单元上的亚甲基碳, 未见有连续的丙烯链段, 获得丙烯共聚改性的PMP. 对于中间浓度的共聚物, 随着4M1P插入率的增加, 开始出现4M1P的连续链段. 在4M1P插入率较低(19.7 mol%)时(表1), 共聚物仍以PP为主体, 此时丙烯甲基信号($P_{\beta\beta}$)由单峰变成多峰, 对应无规共聚物(PPP+PPY+YPY). 随着4M1P插入率进一步提高, 4M1P支链甲基($\text{CH}_3(\text{sc})$)信号增强, 表明连续YYY序列比例增加. 当4M1P插入率增加至77.9 mol%时(), 共聚物转变为以PMP为主体. 尽管共聚物单体组成的不同, 但是经碳谱归属未见有无规的碳信号, 说明制备的共聚物均具有很高的等规度.

不同丙烯/4M1P进料比下制备的聚合物的DSC曲线如图4所示. PP呈现一个尖锐融峰($T_m=154.7$ °C), PMP的熔点则高达238.6 °C. 少量第二单体的引入会破坏聚合物的结晶, 使共聚物的熔点降低, 4M1P单体因其具有庞大的异丁基侧链, 无法进入PP的晶格, 对PP规整结构的破坏更为显著. 当4M1P插入率在19.7 mol%~77.9 mol%之间时, 4M1P单元和丙烯单元无规分布, 得到的共聚物没有熔点, 是一种非结晶材料. 随着4M1P插入率的提高, 共聚物的玻璃化转变温度(T_g)逐渐升高, 介于PP和PMP的 T_g 之间.

利用X射线衍射进一步对所得聚合物进行结构表征(图5). 从图5(a)中, 通过在 2θ 值为 14.0° (110)、 16.6° (040)、 18.3° (130)和 21.3° (111)处的衍射峰可以确定得到的PP为 α -晶型^[26]. 在PP主链中插入少量的4M1P单体时, PP 4个特征衍射峰的变化不明显, 说明少量4M1P单体的孤立插入并不会改变PP连续链段结晶的晶型. 而当4M1P插入率达到19.7 mol%时, PP的特征衍射峰消失, 转变为1个宽的衍射峰. 随着4M1P插入率增加, 出现了2个宽而弥散的衍射峰, 逐渐向无定型非晶态转变. 当4M1P插入率达到94.6 mol%时, 得到的共聚物表现出PMP的特征衍射峰, 从 2θ 值为 9.50° (200)、 13.40° (220)、

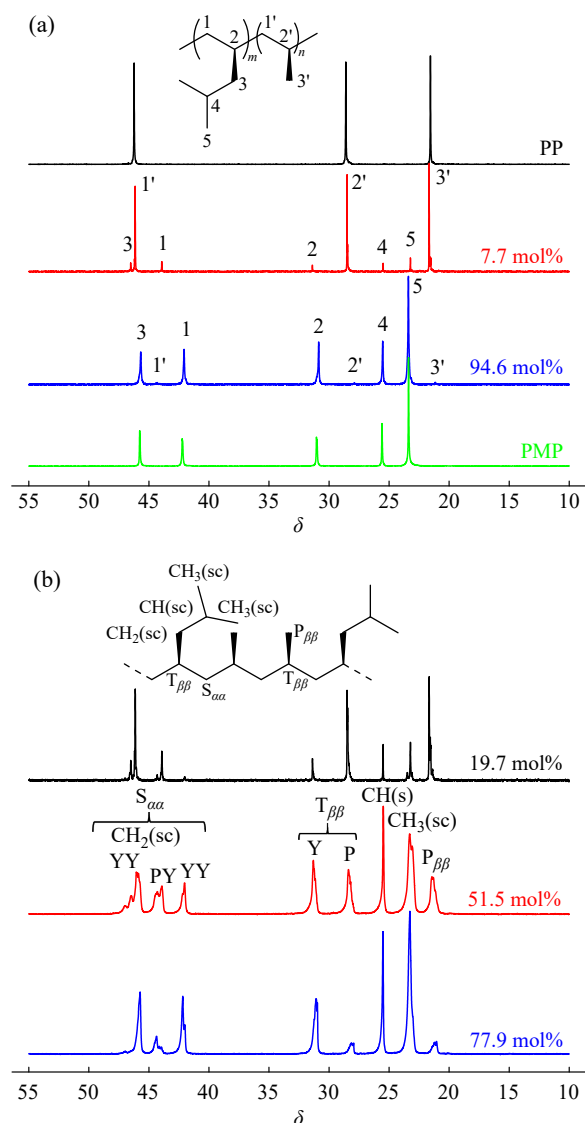


Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of (a) PP, 4M1P/P copolymers, PMP, and (b) random elastomers.

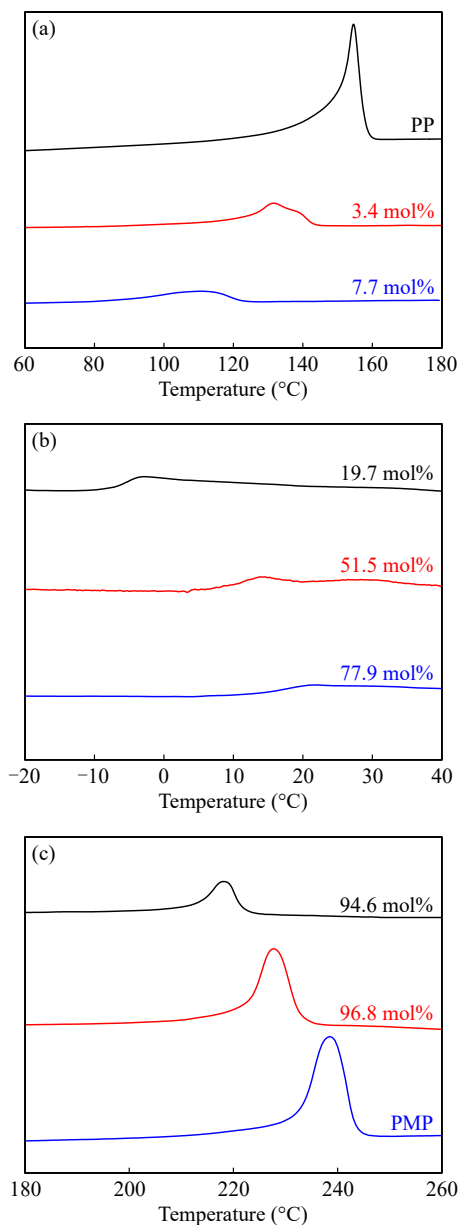


Fig. 4 DSC curves of (a) PP and 4M1P modified PP, (b) random elastomers, (c) PMP and propene modified PMP.

16.72° (212)、18.34° (321)处可以确定为PMP的Form I晶型^[27], 说明此时共聚物链结构以PMP为主. 总的来说, X射线衍射图的变化与DSC和核磁共振的结果是相吻合的.

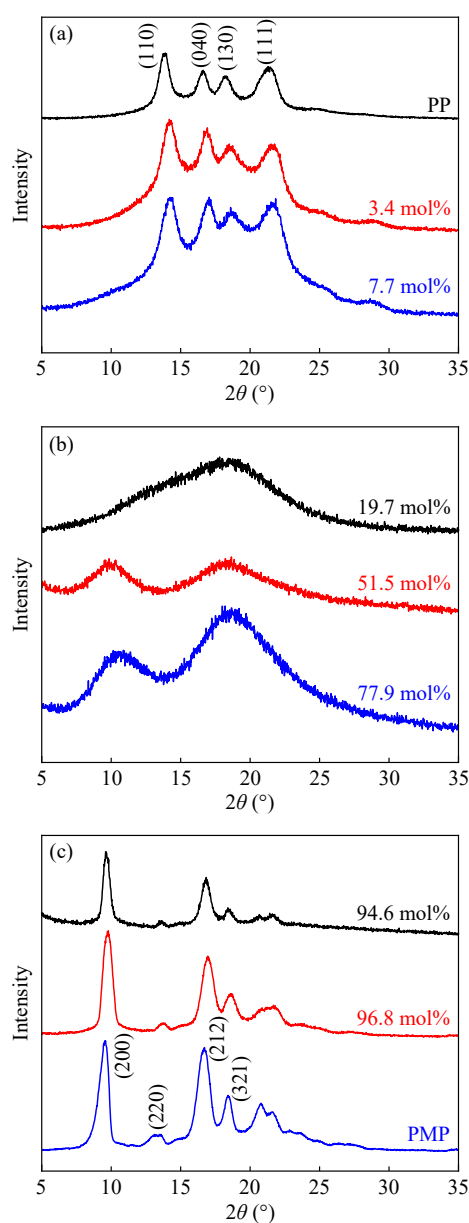


Fig. 5 XRD patterns of (a) PP and 4M1P modified PP, (b) random elastomers, (c) PMP and propene modified PMP.

共聚物的单体组成及分布对材料的性能及应用有着重要的影响. 测试了PP、PMP以及不同4M1P插入率下共聚物的力学性能, 测试结果列于表3, 相应的应力-应变曲线见图6. 均聚的PP

Table 3 Mechanical properties of PP, 4M1P/P copolymers and PMP.

Entry	Sample	I_{4M1P} (mol%)	Tensile strength (σ , MPa)	Young's modulus (E , MPa)	Elongation at break (ϵ , %)
1	PP	0	36.0±3.0	550±25	12±1
2	4M1P/P	3.4	8.0±1.0	135±10	195±10
3	4M1P/P	51.5	4.0±0.5	25±1	470±25
4	4M1P/P	77.9	4.0±0.5	18±1	1050±50
5	4M1P/P	96.8	20.0±1.0	268±15	15±1
6	PMP	100.0	23.0±2.0	702±20	9±1

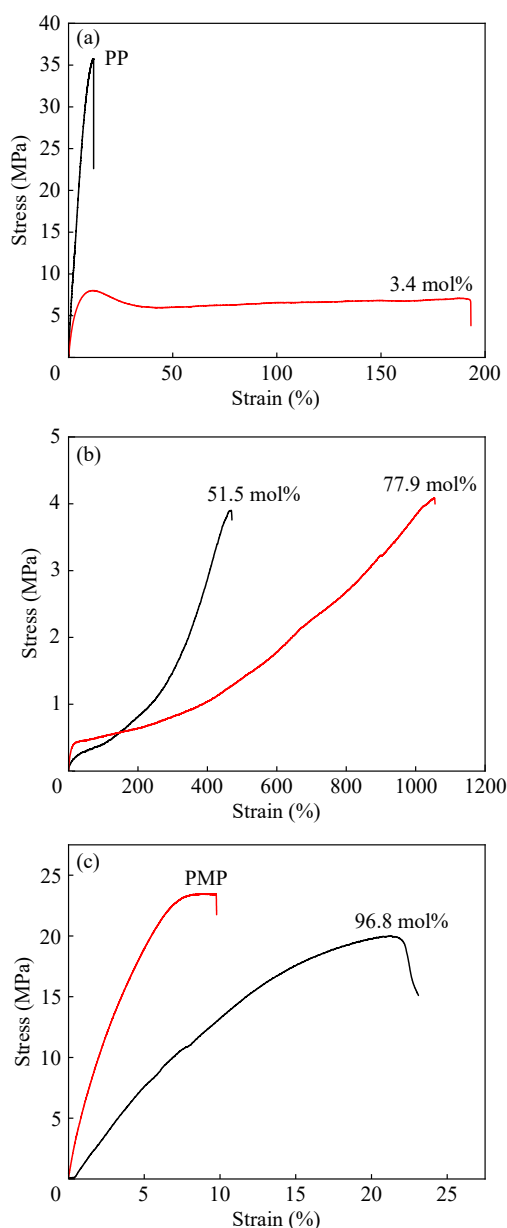


Fig. 6 Stress-strain curves of (a) PP and 4M1P modified PP, (b) random elastomers, (c) PMP and propene modified PMP.

和PMP都表现为高强度的脆性材料, 其断裂伸长率仅约10%, 表现出典型的高分子塑料性能.

少量4M1P共聚改性的PP ($I_{4M1P}=3.4 \text{ mol\%}$)拉伸强度下降, 但断裂伸长率显著提高, 从原先的脆性材料转变为塑性材料, 出现明显的屈服平台. 少量丙烯插入使PMP的断裂伸长率有所提高, 但整体仍表现出较高强度、低伸长率的脆性材料特征. 对于4M1P插入率在51.5 mol%~77.9 mol%的无规共聚物, 其拉伸强度约4 MPa, 在4M1P插入率为77.9 mol%时断裂伸长率超过1000%, 其应力-应变曲线未见明显屈服现象, 表现为弹性体材料. Okamoto等人通过时间分辨X射线散射研究表明, 共聚物的高弹性源自4M1P单体的异丁基侧链诱导产生的分子链间相互作用和微小的非均匀结构, 拉伸时这些结构作为物理交联点发生可逆取向, 赋予材料优异的弹性^[23]. 通过调控共聚物的单体组成, 可以获得不同力学性能的材料.

3 结论

使用吡啶胺基钪催化剂实现了丙烯与4M1P的高效共聚, 聚合活性高达 $3.55 \times 10^7 \text{ g}_{\text{polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Hf}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. 随着4M1P单体浓度的增加, 共聚活性、分子量和4M1P插入率提高, 熔点从等规PP经无定形弹性体再向等规PMP转变. 通过调控单体进料比, 成功制备了一系列不同单体组成的共聚物, 核磁分析表明获得的共聚物均具有高等规度 ($[mmmm]>99\%$). 共聚物中4M1P单体插入率较低时获得4M1P共聚改性的PP, 具有良好的韧性; 在高4M1P单体插入率下得到丙烯共聚改性的PMP, 改善韧性的同时保留了高强度; 介于两者之间的插入率则制备了无规共聚的弹性体材料, 具有优异的弹性. 通过改变共聚物的单体组成, 可以实现材料力学性能的有效调控, 这对开发高性能的聚烯烃材料具有重要意义.

REFERENCES

- 1 Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C. A fully integrated high-throughput screening methodology for the discovery of new polyolefin catalysts: discovery of a new class of high temperature single-site group (IV) copolymerization catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125(14), 4306–4317.
- 2 Froese, R. D. J.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. Mechanism of activation of a hafnium pyridyl-amide olefin polymerization catalyst: ligand modification by monomer. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129(25), 7831–7840.

- 3 Zuccaccia, C.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Froese, R. D. J.; Vosejka, P. C.; Hustad, P. D.; Macchioni, A. On the first insertion of α -olefins in hafnium pyridyl-amido polymerization catalysts. *Organometallics*, **2009**, 28(18), 5445–5458.
- 4 Zuccaccia, C.; Macchioni, A.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Alfano, F.; Boone, H. W.; Frazier, K. A.; Hustad, P. D.; Stevens, J. C.; Vosejka, P. C.; Abboud, K. A. Intra- and intermolecular NMR studies on the activation of arylcyclometallated hafnium pyridyl-amido olefin polymerization precatalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(31), 10354–10368.
- 5 De Rosa, C.; Di Girolamo, R.; Talarico, G. Expanding the origin of stereocontrol in propene polymerization catalysis. *ACS Catal.*, **2016**, 6(6), 3767–3770.
- 6 Gao, Y. S.; Chen, X.; Zhang, J. L.; Chen, J. Z.; Lohr, T. L.; Marks, T. J. Catalyst nuclearity effects on stereo- and regioinduction in pyridylamidohafnium-catalyzed propylene and 1-octene polymerizations. *Macromolecules*, **2018**, 51(6), 2401–2410.
- 7 Zheng, L. R.; Liu, L.; Shao, C. G.; Wang, W.; Wang, B.; Pan, L.; Li, Y. S.; Ma, Z. Phase transition from tetragonal form II to hexagonal form I of butene-1/4-methyl-1-pentene random copolymers: molecular factor versus stretching stimuli. *Macromolecules*, **2019**, 52(3), 1188–1199.
- 8 Domski, G. J.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Polymerization of α -olefins with pyridylamidohafnium catalysts: living behavior and unexpected isoselectivity from a Cs-symmetric catalyst precursor. *Macromolecules*, **2007**, 40(9), 3510–3513.
- 9 Frazier, K. A.; Froese, R. D.; He, Y. Y.; Klosin, J.; Theriault, C. N.; Vosejka, P. C.; Zhou, Z.; Abboud, K. A. Pyridylamido hafnium and zirconium complexes: synthesis, dynamic behavior, and ethylene/1-octene and propylene polymerization reactions. *Organometallics*, **2011**, 30(12), 3318–3329.
- 10 Wang, L. Z.; Li, D. H.; Ren, H.; Wang, Y. R.; Wu, W.; Gao, Y. X.; Wang, X.; Gao, H. Y. Isoselective 4-methylpentene polymerization by pyridylamido hafnium catalysts. *Polym. Chem.*, **2021**, 12(24), 3556–3563.
- 11 Tu, G. S.; Zheng, H. D.; Yang, J. H.; Zhou, H. T.; Feng, C. Y.; Gao, H. Y. High-performance polyolefin material: synthesis, properties, and application of poly(4-methyl-1-pentene). *Int. J. Mol. Sci.*, **2025**, 26(2), 600.
- 12 杨佳豪, 冯春玉, 周浩添, 涂广水, 郑涵斗, 高海洋. 桥连[OSSO]型铪催化4-甲基-1-戊烯等规聚合研究. *高分子学报*, **2025**, 56(8), 1383–1391.
- 13 Wang, L. Z.; Ni, X. Q.; Ren, H.; Gao, Y. X.; Gao, H. Y. Homo- and copolymerization of 4-methyl-1-pentene and 1-hexene with pyridylamido hafnium catalyst. *Acta Polym. Sin.*, **2021**, 52(11), 1481–1487.
- 14 Tu, G. S.; Wang, C.; Chen, S. Y.; Wang, Q.; Liu, Z. X.; Zhou, H. T.; Feng, C. Y.; Zheng, H. D.; Gao, H. Y. Immobilization of pyridylamido hafnium catalyst on MgCl_2 -based support for slurry homo- and copolymerization of 4-methyl-1-pentene. *Polymer*, **2025**, 340, 129208.
- 15 Shi, X. C.; Tang, X. Y.; Li, Y. S. Random copolymers of propylene with 1,5-hexadiene containing only cyclopentane units in main chain and tailoring structure and mechanical properties of the copolymers. *Polymer*, **2011**, 52(14), 3053–3058.
- 16 Yang, F.; Wang, X. Y.; Ma, Z.; Wang, B.; Pan, L.; Li, Y. S. Copolymerization of propylene with higher α -olefins by a pyridylamidohafnium catalyst: an effective approach to polypropylene-based elastomer. *Polymers*, **2020**, 12(1), 89.
- 17 Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P. D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. Catalytic production of olefin block copolymers via chain shuttling polymerization. *Science*, **2006**, 312(5774), 714–719.
- 18 De Rosa, C.; Auriemma, F.; Ruiz de Ballesteros, O.; Resconi, L.; Camurati, I. Tailoring the physical properties of isotactic polypropylene through incorporation of comonomers and the precise control of stereo- and regioregularity by metallocene catalysts. *Chem. Mater.*, **2007**, 19(21), 5122–5130.
- 19 Tzounis, P. N.; Argyropoulou, D. V.; Anogiannakis, S. D.; Theodorou, D. N. Tacticity effect on the conformational properties of polypropylene and poly(ethylene-propylene) copolymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(17), 6878–6891.
- 20 高欢, 邵平均, 李邦, 潘莉. 配位链转移聚合合成高密度聚乙烯-嵌段-等规聚丙烯嵌段共聚物. *高分子学报*, **2021**, 52(11), 1498–1505.
- 21 吕仪, 高欢, 潘莉. 丙烯与1,3-丁二烯配位共聚制备兼具高刚性与高韧性的嵌段共聚物. *高分子学报*, **2022**, 53(11), 1409–1420.
- 22 Losio, S.; Forlini, F.; Boccia, A. C.; Sacchi, M. C. Propene/4-methyl-1-pentene copolymers by metallocene-based catalysts: first insight into ^{13}C NMR assignment. *Macromolecules*, **2011**, 44(9), 3276–3286.
- 23 Okamoto, M.; Mita, K.; Uekusa, T.; Takenaka, M.; Shibayama, M. Development of elastic recovering 4-methyl-1-pentene/propylene copolymer. *Polymer*, **2020**, 191, 122269.

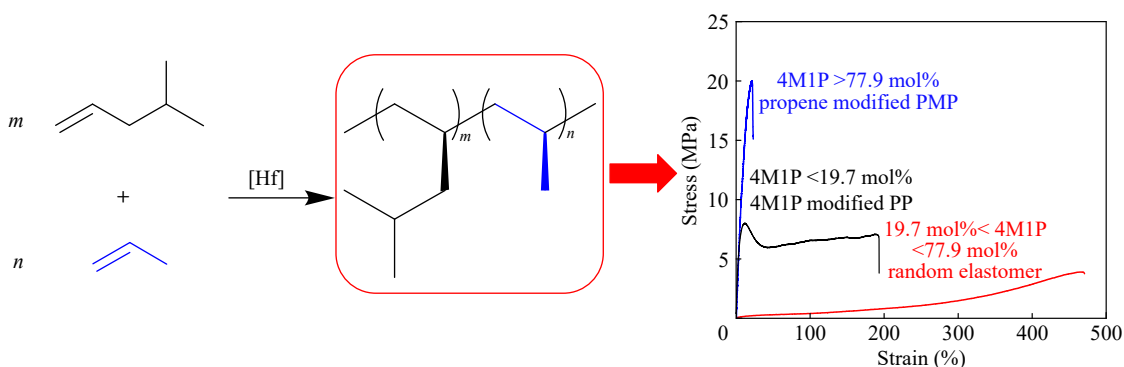
- 24 Sacchi, M. C.; Losio, S.; Fantauzzi, L.; Stagnaro, P.; Utzeri, R.; Galimberti, M. Random propene/4-methyl-1-pentene copolymers synthesized with C2 symmetric highly isospecific metallocenes. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2015**, 53(22), 2575–2585.
- 25 Wang, S. M.; Wang, L. Z.; Zhong, L.; Xu, R. W.; Wang, X.; Kang, W. Q.; Gao, H. Y. C1-symmetric tert-butyl substituted pyridylamido hafnium complex for ethylene, α -olefin, and styrene polymerizations. *Eur. Polym. J.*, **2020**, 131, 109709.
- 26 Scoti, M.; De Stefano, F.; Di Girolamo, R.; Talarico, G.; Malafronte, A.; De Rosa, C. Crystallization of propene-pentene isotactic copolymers as an indicator of the general view of the crystallization behavior of isotactic polypropylene. *Macromolecules*, **2022**, 55(1), 24–251.
- 27 Kusanagi, H.; Takase, M.; Chatani, Y.; Tadokoro, H. Crystal structure of isotactic poly(4-methyl-1-pentene). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1978**, 16(1), 131–142.

Research Article

Copolymerization of Propene and 4-Methyl-1-pentene Catalyzed by Pyridylamido Hafnium Catalyst

Hao-tian Zhou, Chun-yu Feng, Ming-zhe Wang, Zhao-peng Luo, Heng Gao, Han-dou Zheng, Hai-yang Gao*
(School of Materials Science and Engineering, PCFM Lab, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006)

Abstract The composition and distribution of monomers have an important influence on the performance and application of the copolymers. In this study, the copolymerization of propylene and 4-methyl-1-pentene was catalyzed by non-metallocene pyridylamido hafnium catalyst with high stereoselectivity, and the effect of 4-methyl-1-pentene/propylene feed ratio on copolymerization was studied in detail. The pyridylamido hafnium catalyst showed high copolymerization activity, reaching $3.55 \times 10^7 \text{ g}_{\text{polymer}} \cdot \text{mol}_{\text{Hf}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. A series of propylene-4-methyl-1-pentene copolymers with different monomer compositions were successfully prepared. Carbon-13 nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR), X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and tensile tests showed that 4-methyl-1-pentene modified polypropylene was prepared at a low 4-methyl-1-pentene incorporation (3.4 mol%–7.7 mol%), and propylene modified poly(4-methyl-1-pentene) was obtained at a high 4-methyl-1-pentene incorporation (94.6 mol%–96.8 mol%). The copolymers with intermediate incorporation (19.7 mol%–77.9 mol%) are random elastomers. By varying the monomer composition, the material's properties were successfully altered from plastic to elastomer and then back to plastic.



Keywords Hafnium catalysts; 4-Methyl-1-pentene; Propene; Copolymerization

* Corresponding author: Hai-yang Gao, E-mail: gaohy@mail.sysu.edu.cn