

单茂钛/MAO 催化剂合成间规聚苯乙烯聚合介质的影响^{*}

祝方明, 贾 虹, 王群芳, 林尚安
(中山大学化学与工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 单茂钛催化剂五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$]/甲基铝氧烷(MAO)/三异丁基铝(TIBA)体系催化苯乙烯聚合, 在不同的聚合介质中, 表现出不同的催化活性和立构选择性, 聚合产物的结构和性质也不一样。

关键词: 茂金属催化剂; 甲基铝氧烷; 苯乙烯间规聚合; 间规聚苯乙烯; 聚合介质

中图分类号: O630.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 02-0062-03

间规聚苯乙烯 (sPS) 是一种新型工程塑料, 具有良好的耐热、耐湿和耐化学品性以及优异的机械性能、电气性能和加工性能。大量研究结果表明^[1~3], 制备 sPS 的催化剂主要由单茂钛化合物 $\text{Cp}'\text{TiL}_3$ (Cp' 为 η^5 环戊二烯基或 η^5 取代环戊二烯基; L 为卤素、氢、烃基、烃氧基等) 和甲基铝氧烷 (MAO) 组成, 并且大都选用甲苯作聚合介质。我们曾经报道单茂钛/MAO 催化剂的组成及分子结构对苯乙烯间规聚合活性和目标聚合物分子量有很大的影响^[4~6]。本文研究在不同聚合介质中单茂钛催化剂五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$]/MAO/三异丁基铝(TIBA)体系苯乙烯聚合规律, 并对聚合产物进行了分离和表征。

1 实验部分

1.1 催化剂合成 五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$], 由五甲基茂基三氯化钛(Cp^*TiCl_3)与对甲氧基苯酚在氯化氢吸收剂存在下以苯为溶剂反应制得^[6]。用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 于 333 K 下水解甲苯中的三甲基铝(TMA)制备甲基铝氧烷(MAO)^[3]。

1.2 苯乙烯聚合 苯乙烯为化学纯试剂, 用三异丁基铝(TIBA)处理后减压蒸馏, 并低温保存。在装有电磁搅拌的干燥反应瓶中, 经多次抽排除氧后, 在氮气保护下依次加入 MAO、聚合介质、苯乙烯、TIBA 和主催化剂 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$; 然后在 363 K 下聚合 1 h, 用 $\varphi=5\%$ HCl 乙醇溶液终止反应, 聚合物用乙醇充分洗涤, 于 353 K 下真空干燥至恒质。

1.3 聚合产物分离和表征 聚合产物用沸丁酮抽提 12 h, 丁酮可溶部分为无规聚苯乙烯(aPS); 丁酮不溶部分为间规聚苯乙烯(sPS), ^{13}C NMR 分析其间规度 $w > 98\%$ 。用 PERKIN-ELMER DSC 7C 示差扫描量热计在氮气保护下测定 sPS 的 DSC 曲线。以 *o*-二氯苯作溶剂, 采用乌氏粘度计 135 $^{\circ}\text{C}$ 下测定特性粘度 $[\eta]$, 并按 $[\eta] = 1.183 \times 10^{-4} M_v^{0.71}$ 计算 sPS 的粘均分子量 $M_v^{[7]}$ 。NICOLET 205 傅立叶红外变换光谱仪记录 sPS 的 IR 谱。

2 结果与讨论

表 1 给出的结果显示, 五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$]/甲基铝氧烷(MAO)/三异丁基铝(TIBA)体系在不同介质中催化苯乙烯聚合, 随着单体浓度增大苯乙烯转化率和聚合活性都显著增加, 本体聚合时催化活性、单体转化率和间规聚苯乙烯(sPS)粘均分子量达到最大值, 分别为 $59.0 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $w=78.7\%$ 和 $M_v=5.5 \times 10^5$; 因此, 这种新型催化剂更有利于本体法合成 sPS。值得注意的是, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3/\text{MAO}/\text{TIBA}$ 催化体系以庚烷作苯乙烯聚合介质时, 其催化活性比在甲苯介质中高; 而用氯苯作聚合介质, 无论是催化活性和单体转化率, 还是聚合产物的间规度和 sPS 的粘均分子量都很低。从表 1 所列结果还可以看出, sPS 的粘均分子量越大, 其熔融温度越高; 组别 5 所得 sPS 的粘均分子量只有 0.9×10^5 , 因此其熔融温度最低 (536 K)。

较多文献报道 MAO 激活单茂钛化合物

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (2964010); 广东省自然科学基金资助项目 (984145)

收稿日期: 2000-09-04; 作者简介: 祝方明, (1965-), 男, 博士, 副教授。

表 1 聚合介质对 Cp^{*}Ti (OC₆H₄OCH₃)₃/MAO/TIBA 体系 催化苯乙烯聚合的影响¹⁾

Tah 1 Influence of polymerization medium on styrene polymerization
with Cp^{*}Ti (OC₆H₄OCH₃)₃/MAO/TIBA catalytical system

组别	聚合介 质种类	μ	V(sol) V(st.)	c(苯乙烯)/ (mol·L ⁻¹)	转化率 w/%	催化活性 ²⁾	间规度 w/%	纯 sPS	
								M _v ×10 ⁻⁵	T _m /K
1	庚烷	0	1:1	4.3	34.4	12.9	96.0	1.8	540
2	庚烷	0	1:3	6.5	50.0	28.1	96.8	3.2	542
3	甲苯	0.37	1:1	4.3	16.1	6.0	97.5	2.5	541
4	甲苯	0.37	1:3	6.5	44.6	25.1	97.8	4.3	543
5	氯苯	1.54	1:1	4.3	2.6	1.5	31.7	0.9	536
6	氯苯	1.54	1:3	6.5	5.8	3.3	62.6	2.6	542
7	本体	0.13(st.)	/	8.6	78.7	59.0	98.8	5.5	544

1) 聚合条件: c(Ti)=1.2×10⁻⁴ mol·L⁻¹, n(AlMAO)/n(Ti)=400, n(AlTIBA)/n(Ti)=200, T=363 K, t=1 h;
2) 催化活性单位为 10⁵ g·mol⁻¹·h⁻¹

Cp[′]Ti^{IV}L₃ 形成适合于苯乙烯间规聚合的 [Cp[′]Ti^{III}Me]⁺阳离子活性中心^[3], 如果此观点成立, 则意味着苯乙烯聚合行为将不受 L 配体影响. 事实上, L 配体的电子效应和空间位阻效应影响苯乙烯间规聚合活性、聚合反应动力学和 sPS 的粘均分子质量^[4~6]. 因此, 本文认为苯乙烯间规聚合按图 1 所示的机制进行; 配体-OC₆H₄OCH₃ 与钛和 MAO 中的铝形成三中心桥键. 另外, L 配体不同的 Cp[′]Ti^{IV}L₃/MAO 催化剂受聚合介质的影响也不一样; Cp^{*}TiCl₃/MAO/TIBA 和五甲基茂基三苄氧基钛 [Cp^{*}Ti(Obz)₃]/MAO/TIBA 体系催化苯乙烯间规聚合, 在甲苯中的聚合活性比在庚烷中高^[8], 此结果与 Cp^{*}Ti(OC₆H₄OCH₃)₃/MAO/TIBA 催化体系相反.

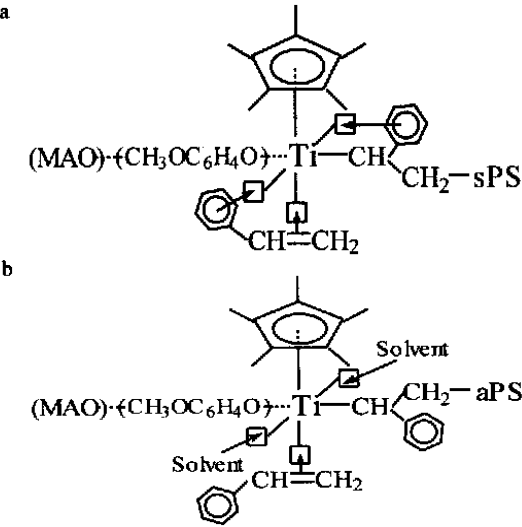


图 1 苯乙烯间规 (a) 和无规 (b) 聚合机制图
Fig 1 Mechanism of syndiospecific (a)
and atactic (b) polymerization of styrene

表 1 中令人感兴趣的结果是, 以极性较大的氯苯作苯乙烯聚合介质, 聚合产物的间规度仅为 31.7%和 62.6%, 可能是因为氯苯能与活性中心钛的空轨道配位, 苯乙烯间规聚合机制受到破坏, 如图 1b 所示, 苯乙烯进行无规链增长, 并且聚合活性较低. 根据结晶条件的不同, sPS 晶体具有不同的晶态结构^[9]. 图 2 是 Cp^{*}Ti(OC₆H₄OCH₃)₃/MAO/TIBA 体系本体法 (图 2a) 和以庚烷作聚合介质 (图 2b) 所合成的初生态

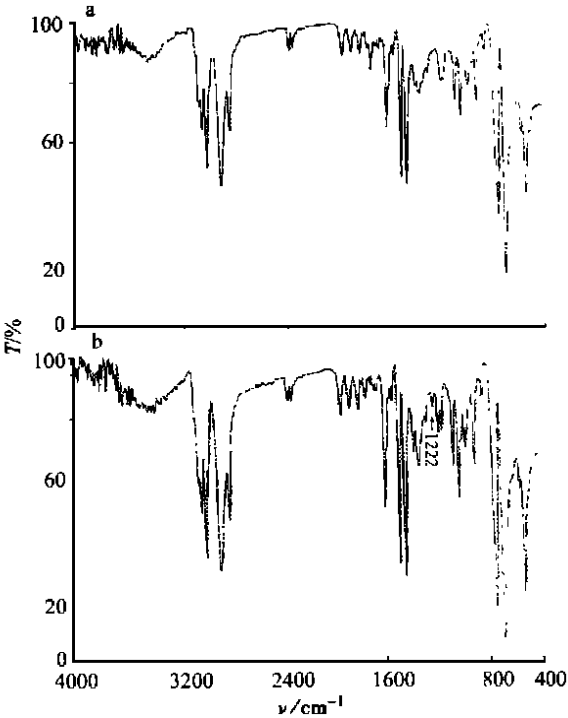


图 2 sPS 样品的红外光谱

(a) 组别 7 用本体法制备
(b) 组别 5 在庚烷介质中制备

Fig 2 Infrared spectra of sPS sample

sPS 样品 IR 谱图. 图 2a 显示出的 $548 \sim 571 \text{ cm}^{-1}$ 谱带和 $934/943 \text{ cm}^{-1}$ 双峰, 表明本体法合成的 sPS 晶态结构中其分子以螺旋链排列^[9]; 图 2b 不仅有 $548 \sim 571 \text{ cm}^{-1}$ 谱带和 $934/943 \text{ cm}^{-1}$ 双峰, 而且在 1222 cm^{-1} 处明显出现吸收峰, 表明以庚烷作聚合介质合成的 sPS 晶态结构中其分子既有螺旋链排列方式又有全反式构象的折叠链排列方式^[10]. 以庚烷作聚合介质合成的初生态 sPS 的第一次升温 DSC 曲线 (图 3a), 有一个熔融双峰, 进一步证明了该 sPS 具有两种晶态结构^[9].

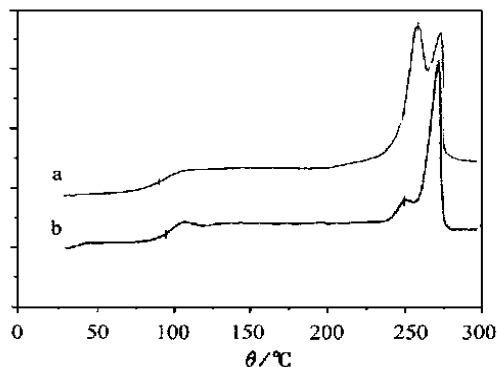


图 3 sPS 样品的 DSC 曲线

(a) 组别 7 用本体法制备;

(b) 组别 5 在庚烷介质中制备

Fig 3 DSC curves of sPS sample

参考文献:

- [1] ISHIHARA N, KURAMOTO M, UOI M. Stereospecific polymerization of styrene giving the syndiotactic polymer [J]. *Macromolecules*, 1988, 21: 3356.
- [2] OLIVA L, MAZZA S, LONGO P. Copolymerization of ethylene and styrene with monocyclopentadienyltitanium trichloride/ methylaluminoxane catalyst [J]. *Makromol Chem Phys*, 1996, 197: 3115.
- [3] PELLECCIA C, PAPPALARDO D, OLIVA L, et al. η^5 -Cme₃TiMe₃-B(C₆F₅)₃: a true Ziegler-Natta catalyst for the syndiotactic specific polymerization of styrene [J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 6593.
- [4] 祝方明, 林尚安. 五甲基茂基三苄氧基钛/MAO 合成间规聚苯乙烯 [J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1998, 37(5): 43.
- [5] 祝方明, 林尚安, 周文乐, 等. 新型茂钛催化剂的分子设计与苯乙烯间规聚合 [J]. *高等学校化学学报*, 1998, 19: 1844.
- [6] 祝方明, 林尚安, 涂建军, 等. 新型 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3/\text{MAO}$ 催化剂合成高相对分子质量间规聚苯乙烯 [J]. *石油化工*, 1999, 28: 174.
- [7] GIANOTTI G, VALVASSORI A. Fusion enthalpy and entropy of syndiotactic polystyrene [J]. *Polymer*, 1990, 31: 473.
- [8] 王群芳. 新型茂钛催化体系催化苯乙烯间规聚合的研究 [D]. 广州: 中山大学, 1999.
- [9] REYNOLDS N M, STIDHAM H D, HSU S L. A spectroscopic study of phase transition kinetics in syndiotactic polystyrene [J]. *Macromolecules*, 1991, 24: 3662.
- [10] FILHO A R, VITTORIA V. Infrared analysis of conformation transition in syndiotactic polystyrene [J]. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1990, 11: 199.

Influence of Polymerization Mediums on Synthesis of Syndiotactic Polystyrene with Mono-Titanocene/ Methylaluminoxane Catalyst

ZHU Fang ming, JIA Hong, WANG Qun fang, LIN Shang an

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Syndiotactic polystyrene (sPS) was synthesized in the presence of a mono titanocene complex of η^5 pentamethylcyclopentadienyltri-4 methoxyphenoxy titanium [$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$] activated by methylaluminoxane (MAO). Influences of different polymerization mediums including heptane, toluene, chlorobenzene and neat styrene on the activity, syndiotacticity and molecular weight of polystyrene were investigated. The bulk polymerization was the best choice in all cases for producing sPS with the highest activity and molecular weight. In contrast, much better activity and syndiotacticity of yields arose from polymerization in heptane than in the other solvents. Using a solvent with higher dipole moment, such as chlorobenzene, lower activity and syndiotacticity were given resulting from the stronger coordination of solvent with Ti (III) active species which controlled syndiospecific polymerization of styrene. Aggregated structures of sPS obtained respectively from bulk polymerization and polymerization in heptane used as solvent were different.

Keywords: mono titanocene catalyst; methylaluminoxane; syndiospecific polymerization of styrene; syndiotactic polystyrene; polymerization medium