

文章编号: 0529-6579 (1999) 04-0031-05

茂金属催化剂分子设计与苯乙烯间规聚合研究^{*}

II. 单茂钛催化体系苯乙烯间规聚合反应动力学及聚合机理

祝方明, 王群芳, 方玉堂

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要: 研究了茂基三正丙氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3]$ 和改性甲基铝氧烷 ($m\text{-MAO}$) 组成的新型单茂钛催化体系进行苯乙烯间规聚合反应动力学规律; 在 $2.2 \sim 5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内, 聚合反应速率对催化剂浓度和单体浓度都呈一级反应关系, 表观活化能为 $30.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 碰撞因子为 $3.15 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 推断出苯乙烯间规聚合反应机理, $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ 和 $m\text{-MAO}$ 作用生成对苯乙烯间规聚合有更高活性的 $[\text{CpTi}(\text{IID}(\text{CH}_3)]^{\delta+} \cdots (\text{OPr}^n) \cdots [\text{MAO}]^{\delta-}$ 弱离子对活性中心; 苯乙烯进行链增长反应时, 与 Ti 配位的单体和增长链上的苯环大 π 键同时配位到 Ti 的 2 个空轨道上使得钛中心电子云密度增大而促进下一步的插入和链增长反应, 并构成苯乙烯的间规聚合机制.

关键词: 茂钛催化剂; 甲基铝氧烷; 苯乙烯间规聚合; 聚合反应动力学

中图分类号: O 630.1 **文献标识码:** A

文献已经报道了单茂钛化合物和甲基铝氧烷 (MAO) 组成的催化体系进行苯乙烯间规聚合具有较高的催化活性^[1~3], 同时也报道了苯乙烯间规聚合机理和聚合反应动力学^[4,5]; 但是由于 MAO 结构和组成较复杂^[6], 至今在聚合活性中心的形成、性质、结构、催化苯乙烯间规聚合机理及聚合反应动力学方面的研究尚没有系统和完善的报道. 前文^[7]通过研究单茂钛化合物主配体茂基和辅助配体非茂基 (氯、烃氧基) 的电子效应和空间位阻效应、改性 MAO ($m\text{-MAO}$) 中 TMA 的含量以及主催化剂与助催化剂用量摩尔比对苯乙烯间规聚合的影响; 明确了 $m\text{-MAO}$ 中的 TMA 将 Ti(IV) 单茂钛化合物还原成对催化苯乙烯间规聚合有更高活性的 Ti(III) 单茂钛化合物. 在此基础上本文研究 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合机理和聚合反应动力学, 进一步考察 $m\text{-MAO}$ 单茂钛催化体系苯乙烯配位聚合活性中心性质、立体选择性和聚合反应动力学规律.

1 实验部份

1.1 原 料

所用甲苯和苯乙烯为 CP, 使用前按文献^[7]的方法进行纯化; $m\text{-MAO}$ 为文献^[7]合成

* 基金项目: 广东省自然科学基金 (984145) 资助项目

收稿日期: 1998-07-20 作者简介: 祝方明, 男, 1965 年生, 博士.

的 $m\text{-MAO}_2$, 其中, $x(\text{TMA})$ 为 25.1%; $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ 自制, $w > 99\%$.

1.2 聚合方法及催化体系钛氧化态的分析

按文献[7]的方法进行苯乙烯间规聚合. 在研究聚合反应动力学时, 用注射器每隔一段时间从聚合釜中取出一定量的聚合反应产物, 用 $\varphi(\text{HCl})$ 为 10% 的 HCl 乙醇溶液终止, 产物经过滤、洗涤、真空干燥后称量. 并在不同聚合温度下测定 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 催化体系中钛氧化态 $[\text{Ti}(\text{II}), \text{Ti}(\text{III}), \text{Ti}(\text{IV})]$ 的 x .

2 结果与讨论

2.1 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合反应动力学

2.1.1 聚合反应动力学及其方程的建立

(1) 单体浓度与聚合反应速率的关系. 图 1 给出了不同单体浓度的苯乙烯 ($c(\text{St})$) 聚合与反应时间的关系, 苯乙烯转化率 ($Y(\text{St})$) 随聚合反应时间的增加而增加; 但是当聚合一定时间后, 由于聚合体系变粘稠, 影响单体的扩散速率, 使 $Y(\text{St})$ 的增加趋于缓慢; 而且单体浓度越高趋于缓慢的时间越短. 从图 1 可以看出, $c(\text{St})$ 小于 $5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 在聚合反应前 20 min, 单体的扩散不影响聚合反应速率.

图 2 所示, $Y(\text{St})$ 在 $c(\text{St})$ 为 $2.2 \sim 5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内随 $c(\text{St})$ 增大而线性增加, 即 R_p (聚合反应速率) $\propto c(\text{St})$. 当 $c(\text{St})$ 小于 $2.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $Y(\text{St})$ 降低幅度出现拐点, 原因不明, 可能是因为 $c(\text{St})$ 对活性中心的形成有影响. $c(\text{St})$ 大于 $5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 苯乙烯聚合太快, 聚合体系迅速粘稠, 单体扩散速率减小, 反而使聚合速率减慢.

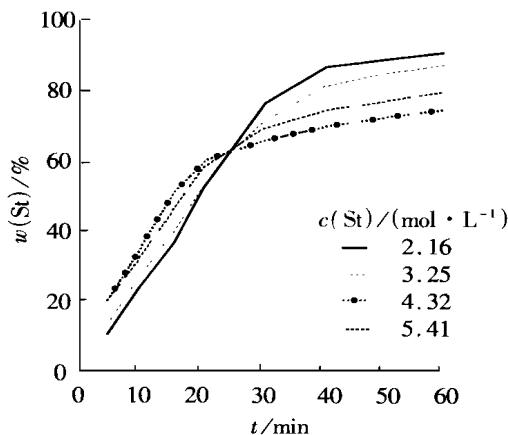


图 1 聚合时间对单体浓度苯乙烯聚合反应的影响
Fig. 1 Effect of polymerization time on the polymerization of styrene at different concentration

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c[\text{Al}(m\text{-MAO})] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n[\text{Al}(m\text{-MAO})]/n(\text{Ti}) = 800$, $T_p = 333 \text{ K}$

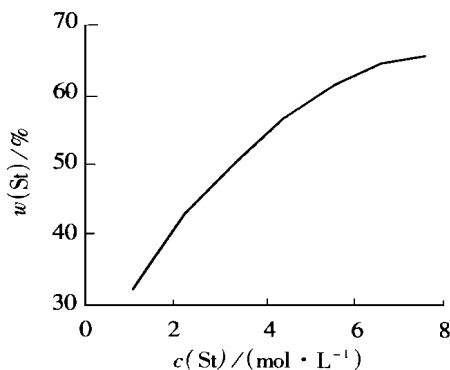


图 2 苯乙烯浓度对聚合反应的影响
Fig. 2 Effect of concentration of styrene on the polymerization

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c[\text{Al}(m\text{-MAO})] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n[\text{Al}(m\text{-MAO})]/n(\text{Ti}) = 800$, $T_p = 333 \text{ K}$, $t = 20 \text{ min}$

(2) 催化剂浓度与聚合反应速率的关系. 在聚合反应前 20 min, $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合(图 3). $Y(\text{St})$ 在 $c(\text{Ti})$ 小于 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时随 $c(\text{Ti})$ 增大而线性增加, 即 $R_p \propto c(\text{Ti})$. $c(\text{Ti})$ 大于 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 苯乙烯聚合太快, 聚合体系迅

速粘稠, 单体扩散速率减小, 聚合速率反而减慢.

(3) 聚合反应动力学方程. 研究表明在一定浓度和聚合时间范围内, R_p 对 $c(\text{Ti})$ 和 $c(\text{St})$ 都呈一级反应关系, 即

$$R_p = kc(\text{Ti})c(\text{St}).$$

若指定 $c[\text{Ti}(\text{III})]$ 为活性中心浓度 c^* , 则 $c^* = fc(\text{Ti})$, 其中, f 为活性中心浓度占催化体系中总钛浓度的百分数. 因此, $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合动力学方程可表示为 $R_p = k_p c^*(\text{St})$, 即 $R_p = k_p f c(\text{Ti}) c(\text{St})$, 式中, k_p 为表观聚合反应速率常数, $k = k_p f$.

2.1.2 聚合反应动力学参数及聚合反应动力学曲线

(1) 不同聚合温度下的聚合反应动力学曲线. 图 4 所示, $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合反应动力学曲线属衰减型. 30 min 内 R_p 随聚合时间增加线性下降, 说明聚合反应过程中活性中心数保持不变, R_p 只随 $c(\text{St})$ 减小而线性减小, 可能是因为苯乙烯增长链发生链转移反应后的产物单茂钛化合物与 $m\text{-MAO}$ 作用仍然可以形成活性中心. 从图 4 中不同温度下的动力学曲线可以看出, 聚合温度太高 ($> 333 \text{ K}$), R_p 随温度升高反而降低, 可能是因为温度太高活性中心性质发生了改变或部分失活.

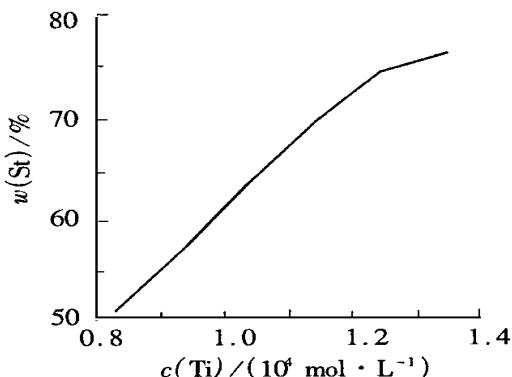
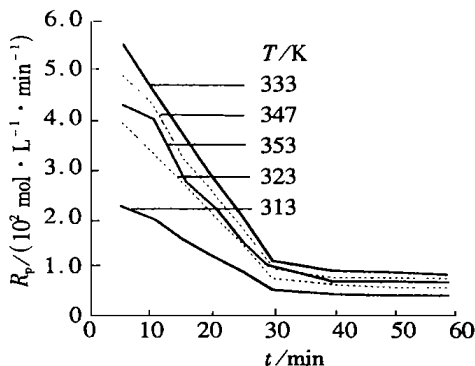


图 3 钛浓度对苯乙烯聚合的影响

Fig. 3 Effect of concentration of Ti on the polymerization of styrene

聚合条件: $n[\text{Al}(m\text{-MAO})]/n(\text{Ti}) = 800$,
 $c(\text{St}) = 4.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $T_p = 333 \text{ K}$, $t = 20 \text{ min}$

图 4 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯聚合动力学曲线

Fig. 4 Kinetic curves of styrene polymerization catalyzed by $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c[\text{Al}(m\text{-MAO})] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n[\text{Al}(m\text{-MAO})]/n(\text{Ti}) = 800$,
 $c(\text{St}) = 2.16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $T_p = 313, 323, 333, 343, 353 \text{ K}$

(2) 不同聚合温度下的苯乙烯间规聚合及活性中心浓度的确定. 表 1 所示, 聚合温度对 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合的影响是多方面的. ① T_p 升高催化体系中游离的 TMA 含量增加, 且 TMA 将 $\text{Ti}(\text{IV})$ 还原成 $\text{Ti}(\text{III})$ 的反应速率常数增大, 但是 T_p 太高时 ($> 343 \text{ K}$), $\text{Ti}(\text{IV})$ 将被过还还原成 $\text{Ti}(\text{II})$, 所以当 T_p 为 343 K 时催化体系中 $\text{Ti}(\text{III})$ 的百分含量最高, 即活性中心浓度最高; ② 升高 T_p 既可以增加苯乙烯链增长反应速率常数, 也可以增加苯乙烯增长链的链转移反应速率常数, 而且链转移反应速率常数增加幅度要大; 因此 T_p 太高, 催化活性和聚合产物 M_w 都会降低. 综合地说, T_p 为 333 K 时催化体系的活性最高, 并且能够得到中等 M_w 的聚苯乙烯. T_p 对聚合产物的间规度影响较小, 说明 T_p 不影响苯乙烯在活性中心上的间规立构配位聚合机制.

表 1 聚合温度对CpTi(OPrⁿ)₃/ *m*-MAO 体系 催化苯乙烯间规聚合的影响¹⁾

Tab 1 Influence of temperature on styrene syndiospecific polymerization with CpTi(OPrⁿ)₃/ *m*-MAO

$\frac{T_p}{K}$	$\frac{r(Ti)}{\%}$			$\frac{c^* \times 10^5}{mol \cdot L^{-1}}$	催化活性 ²⁾ $\times 10^{-4}$	$\frac{SI}{\%}$	$\frac{T_m}{K}$	$M_w \times 10^{-5}$
	Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)					
313	1.9	80.2	17.9	8.34	4.1	93.8	533.1	12.9
323	2.4	81.5	16.1	8.48	6.8	95.6	532.6	11.3
333	3.1	83.8	13.1	8.72	7.2	95.5	531.1	9.4
343	8.3	85.9	5.8	8.93	6.6	94.7	530.9	8.2
353	19.6	74.7	4.7	7.77	5.5	95.1	531.2	7.1

1) 聚合条件: $c(Ti) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $d[Al(m\text{-MAO})] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n[Al(m\text{-MAO})]/n(Ti) = 800$, $c(St) = 4.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $T_p = 333 \text{ K}$, $t = 1 \text{ h}$;
2) 催化活性的单位为单位时间(h)单位质量(g)催化剂(Ti)催化苯乙烯的质量(g)

(3) 苯乙烯间规聚合动力学参数. 延长动力学曲线至聚合初始状态(苯乙烯加入时), 可得初始表观聚合反应速率(R_p^0), 聚合初始状态的活性中心浓度 $c(Ti)^0$ 和单体浓度 $c(St)^0$, 并通过计算可得不同温度下的聚合反应速率常数 k_p 和 $\ln k_p$ (表 2).

表 2 CpTi(OPrⁿ)₃/ *m*-MAO 催化苯乙烯间规聚合动力学数据

Tab 2 Kinetic datas of styrene syndiospecific polymerization with CpTi(OPrⁿ)₃/ *m*-MAO

$\frac{T_p}{K}$	$\frac{T_p^{-1} \times 10^3}{K^{-1}}$	$\frac{c(Ti)^0 \times 10^5}{(mol \cdot L^{-1})}$	$\frac{c(St)^0}{(mol \cdot L^{-1})}$	$\frac{R_p^0 \times 10^4}{(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})}$	$\frac{k_p}{(mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1})}$	$\ln k_p$
313	3.19	8.34	2.16	4.69	2.61	0.96
323	3.09	8.48	2.16	7.25	3.95	1.37
333	3.00	8.72	2.16	10.38	5.51	1.71
343	2.91	8.93	2.16	9.58	4.97	1.60
353	2.83	7.77	2.16	8.29	4.94	1.59

聚合条件: 看图 4

根据Arrhenius 关系: $k_p = Ae^{-\Delta E/RT}$, 以 $\ln k_p$ 对 T_p^{-1} 作图得图 5. 从图 5 可知, 333 K 以下 $\ln k_p$ 与 T_p^{-1} 呈线性关系, 则可以通过斜率求出表观活化能 $\Delta E = 30.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 从截距求出碰撞因子 $A = 3.15 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. 333 K 以上 $\ln k_p$ 因聚合反应速率降低而降低.

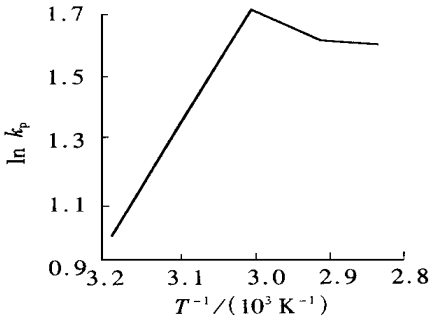


图 5 $\ln k_p$ 对 T^{-1} 的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Arrhenius curve of $\ln k_p$ versus T^{-1}

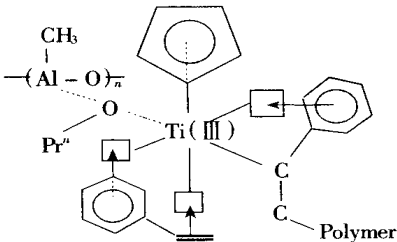


图 6 苯乙烯在活性中心进行链增长模型

Fig. 5 Model of active sites on styrene growing polymer chains

2.2 苯乙烯间规聚合机理

$\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ 与 $m\text{-MAO}$ 反应形成 $[\text{CpTi}(\text{III}(\text{CH}_3)_2)^{\delta+} \cdots (\text{OPr}^n) \cdots [\text{MAO}]^{\delta-}]$ 弱离子对, 即活性中心(见图 6). $\text{Ti}(\text{III})$ 较 $\text{Ti}(\text{IV})$ 多 1 个空位轨道, 这样更有利于聚合过程中含有苯环位阻的苯乙烯单体向活性中心钛配位, 且苯环上的大 π 键随 $\text{C}-\text{C}$ 双键同时分别配位到 2 个空位使得钛中心电子云密度增大, 促进下一步的插入和链增长反应, 苯乙烯增长链上的苯环也可以和钛的 1 个空轨道配位, 这样能够实现苯乙烯的间规配位聚合. 通过对聚合苯乙烯间规聚合反应动力学研究, R_p 对活性中心浓度和单体浓度都呈一级反应关系, 表明与钛 π 配位的苯乙烯单体进行插入实现链增长反应后, 另一个单体才能与钛形成 π 配位.

参考文献:

- [1] ISHIHARA N, KURAMOTO T M, UIO M. Stereospecific polymerization of styrene giving the syndiotactic polystyrene [J]. *Macromolecules*, 1988, 21: 3356.
- [2] FOSTER P, CHIEN J C W, RAUSCH M D. Highly stable catalysts for the syndiospecific polymerization of styrene [J]. *Organometallics*, 1996, 15: 2404.
- [3] ZHU F M, FANG Y T, LIN S. Synthesis of syndiotactic polystyrene with novel titanocene catalysts activated by modified methylaluminoxane [J]. *Chinese Chemical Letters*, 1999 (2): 171~174.
- [4] GRASSI A, ZAMBELLI A, LASCHI F. Reductive decomposition of cationic half-titanocene IV. complexes precursors of the active species in syndiospecific styrene polymerization [J]. *Organometallics*, 1996, 15: 480.
- [5] CHIEN J C W, SALAJKA Z, DONG J S. Syndiospecific polymerization of styrene. 3 [J]. *Macromolecules*, 1992, 25: 3199~3203.
- [6] RESCONI L, BOSSI S, ABIS L. Study on role of methylaluminoxane in homogenous olefin polymerization [J]. *Macromolecules*, 1990, 23: 4489.
- [7] 祝方明, 王群芳, 方玉堂. 茂金属催化剂分子设计与苯乙烯间规聚合研究 [J]. *中山大学学报 (自然科学版)*, 1999, 38 (2): 46~50.

Molecular Design of Metallocene Catalysts and Study on Syndiospecific Polymerization of Styrene

II. Kinetics and Mechanism of Syndiospecific Polymerization of Styrene with Titanocene Catalyst

ZHU Fang-ming^{*}, WANG Qun-fang, FANG Yu-tang

Abstract: The kinetics of styrene syndiospecific polymerization with η^5 -cyclopentadienyltri- n -propoxy titanium $[\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3]$ and modified methylaluminoxane ($m\text{-MAO}$) catalytic system was studied. Results show that the styrene conversion increases almost linearly with increasing the titanium or monomer concentration. The apparent rate of polymerization versus titanium and monomer concentration appears the first order reaction rule, and the apparent rate constant is $1.038 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ at 333 K. The calculated polymerization activation energy (ΔE) is $30.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, while the impact factor is $3.15 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. It is deduced that a weak ionic doublet complexes which can catalyze syndiospecific polymerization of styrene is formed in the catalytic system by reaction of $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ with $m\text{-MAO}$. The active formed species-again by chain transfer is able to re-initiate a new polystyrene chain after they are activated by $m\text{-MAO}$.

Keywords: titanocene catalyst; methylaluminoxane; styrene syndiospecific polymerization; kinetics

^{*} Institute of Polymer Sciences, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China