

五甲基茂基三苄氧基钛 /M AO 合成间规聚苯乙烯^{*}

祝方明 方玉堂 王群芳 黄东东 林尚安

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 比较茂基三苄氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OBz})_3]/\text{MAO}$ 和五甲基茂基三苄氧基钛 $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3]/\text{MAO}$ 两种均相催化体系的苯乙烯间规聚合; 发现由于 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 主配体茂基上取代甲基的供电子效应, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化体系有较强的热稳定性和较高的催化活性, 在较高的温度下 (70°C) 仍然能够合成粘均相对分子质量高达 3.0×10^5 的间规聚苯乙烯 (sPS); 研究了聚合温度、催化剂浓度和苯乙烯浓度对 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 体系催化苯乙烯间规聚合的影响, 最佳聚合条件为: 聚合温度 70°C 、催化剂浓度 $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ $m(\text{Al})/m(\text{Ti})$ 为 830 $c(\text{苯乙烯}) > 4.32 \text{ mol/L}$ 聚合反应产物用沸丁酮抽提 8 h, 不溶部分 sPS 用 GPC, ^{13}C NMR, FTIR, WAXD 和 DSC 等方法进行表征。

关键词 茂金属催化剂, 甲基铝氧烷, 间规聚苯乙烯

分类号 O 630.1

用不同的催化剂进行苯乙烯聚合, 可以得到 3 种不同立体构型的聚苯乙烯: 无规聚苯乙烯 (aPS), 等规聚苯乙烯 (iPS) 和间规聚苯乙烯 (sPS). aPS 和 iPS 早在 1933 年和 1955 年分别用自由基和配位聚合制得; Ishihara^[1,2] 用茂钛化合物和 MAO 组成的催化体系进行苯乙烯聚合首先得到高间规度的聚苯乙烯. sPS 熔点高 (可达 270°C), 具有优良的耐热、耐化学、耐水和耐溶剂性; 结晶速率可以控制在一个较宽的范围, 因此适合常规的方法加工, 是一种有开发前景的新型工程塑料。

近年来不断开发出新的茂金属催化体系用于苯乙烯间规聚合^[3-7], 其目的在于提高催化体系的活性和合成相对分子质量 (M) 不同的高间规度聚苯乙烯. 我们已经用简单的单茂钛化合物 (主配体为 η^5 -环戊二烯基) 和 MAO 组成的均相催化体系合成出中等重均相对分子质量 ($M_w = 8 \sim 10 \times 10^4$) 的 sPS^[8].

本文首次合成的 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 均相催化体系进行苯乙烯间规聚合, 催化活性 (催化得到产物的量每克催化剂 Ti 小时, 单位为 $\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) 比 $\text{CpTi}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 、 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3/\text{MAO}$ ^[9] 和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3/\text{MAO}$ ^[10] 要高, 并且在较高温度下能够得到高的 M_w 的 sPS, 文中讨论了茂钛催化剂主配体茂基上取代甲基的供电子效应对催化剂活性、聚合物间规度和相对分子质量的影响; 并对聚合产物的结构和结晶性能进行表征。

* 国家自然科学基金 (2934010) 资助项目

收稿日期: 1997-11-06 祝方明, 男, 33 岁, 博士

1 实验部分

1.1 试剂及处理

甲苯、苯和正己烷, AR, 用金属钠回流 8 h, 在氮气保护下蒸出. 苯甲醇 (苄醇), AR, 加少量金属钠除水后, 减压蒸馏. 苯乙烯, CP, 用 w 为 10% NaOH 溶液洗涤以除阻聚剂, 无水 CaCl_2 干燥 24 h 后再用 CaH_2 除水, 在 N_2 气氛保护下减压蒸馏, 蒸馏液高纯 N_2 气氛下低温保存. 茂基三氯化钛 (CpTiCl_3) 和五甲基茂基三氯化钛 (Cp^*TiCl_3) 自制.

1.2 催化剂制备

MAO: 参考文献 [11], 用 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 作水源, 甲苯作溶剂, 部分水解三甲基铝 (TMA) 制得. 茂基三苄氧基钛 ($\text{CpTi}(\text{OBz})_3$) 和五甲基茂基三苄氧基钛 ($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$): 以苯作溶剂, CpTiCl_3 (或 Cp^*TiCl_3) 和苄醇的反应产物再用己烷萃取制得.

1.3 聚合方法

将带有加料孔和气体导入管的密闭 250 mL 二口瓶真空干燥除氧, 氮气保护下加入甲苯、MAO 和主催化剂 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 的甲苯溶液. 25°C 下磁力搅拌 10 min 后注入苯乙烯. 聚合一定时间后, 用 10% HCl 乙醇溶液终止反应, 产物经洗涤. 真空干燥后称重以计算单体转化率 (i) 和催化活性.

1.4 聚合反应产物的分离与表征

聚合反应产物用沸丁酮抽提 8 h, 不溶部分 sPS 经真空干燥称重后计算间规度 (T). 用 Water-Calcul/GPC 仪和粘度法测定样品的 M_w 和 M_n , o -二氯苯作溶剂. 日本 Jeol FX-90Q 核磁共振仪记录 sPS 的 ^{13}C NMR 谱, 样品浓度 2%, o -二氯苯作溶剂, 135°C 下测定. Nicolet 205 FTIR 红外光谱仪记录 sPS 的谱图, 溴化钾压片制样. 日本理光 D/MAX-3A X 射线衍射仪室温记录 sPS 的 WAXD 谱. Maoperkin-Elmer DSC-7C 示差扫描量热计在氮气保护下记录 sPS 的 DSC 谱, 升温 and 降温速率均为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 茂基上取代甲基的供电子效应对茂钛催化剂催化苯乙烯聚合的影响

表 1 中比较了 $\text{CpTi}(\text{OBz})_3$ 和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 二种单茂钛催化剂的苯乙烯间规聚合结果. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 主配体 η^5 环戊二烯基上有 5 个取代甲基时, 对钛的供电子能力增强, 催化活性比相应的 $\text{CpTi}(\text{OBz})_3$ 催化剂要高, 而且在 70°C 聚合所得到 sPS 的 M 和结晶熔融温度 (θ_m) 都明显高许多. 可以解释为, 茂金属均相催化体系进行苯乙烯间规聚合时, 链转

表 1 不同茂钛化合物 /MAO 催化体系催化苯乙烯聚合

Tab. 1 Styrene polymerization catalyzed by various titanocene activated with MAO

主催化剂	$\theta_p/^\circ\text{C}$	Y/g	i (苯乙烯) %	催化活性 ($\text{g}^\circ \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$w_B^2)$ %	$T_g/^\circ\text{C}$	$\theta_m/^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n
$\text{CpTi}(\text{OBz})_3$	60	14.2	79.1	71 100	95.6	98.8	258.9	7.2	2.1
$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$	70	16.9	93.9	84 500	98.3	98.3	269.5	31.2	1.9

1) θ_p 为聚合温度; 2) w_B 为沸丁酮抽提不溶部分的质量分数;

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{MAO}) = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830$,

$c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol/L}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$

移机理主要包括 β 氢转移给金属中心, β 氢转移给单体, β 氢转移给 MAO. 提高茂基配体的供电子能力可削弱金属中心夺取增长链的 β 氢能力, 从而提高 M_n , 并可提高催化活性.

2.2 Cp*Ti(OBz)₃/MAO 催化苯乙烯聚合条件

2.2.1 聚合温度 聚合温度 (θ_p) 对茂金属催化剂催化苯乙烯间规聚合的影响是多方面的,

其中主配体茂基对钛的供电子能力增强, 能提高催化剂的热稳定性, 使活性中心在较高的温度下仍具活性. CpTi(OBz)₃/MAO 和 Cp*Ti(OBz)₃/MAO 体系催化苯乙烯聚合, 随 θ_p 变化都出现峰值 (图 1), CpTi(OBz)₃ 在 60℃ 时出现最大值, 而 Cp*Ti(OBz)₃ 在 70℃ 时催化活性最大; 且在相同温度下, 前者所得聚合物 M 比后者要低. 这种温度依赖关系是因为 Cp*Ti(OBz)₃ 的五甲基茂基主配体有更大的供电子性, 热稳定性较高. 如果 θ_p 太高, 将导致活性中心失活或性质改变而使催化活性降低. 从图 1 还可以看出, θ_p 增加聚合物 M 降低. 因为, θ 升高链转移反应加快. 不过在较高的 θ (70℃) 下 Cp*Ti(OBz)₃ 进行苯乙烯均相聚合, 仍然能够得到 M 较高的 sPS ($M_n = 3 \times 10^5$). θ 的变化对聚苯乙烯的 T 和 θ_m 影响很小, 说明 T 不影响苯乙烯间规插入特性.

2.2.2 Cp*Ti(OBz)₃ 和 MAO 用量比

助催化剂 MAO 激活主催化剂茂钛化合物进行苯乙烯间规聚合, 要求有合理的 $m(\text{Al})/m(\text{Ti})$ [2, 81]. Cp*Ti(OBz)₃/MAO 体系催化苯乙烯间规聚合, 当 $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830$ 时, 催化活性和聚合物 M 较高 (表 2); 低于此值, MAO 不能与主催化剂形成足够多的活性中心, 催化活性低; 高于此值, 由于增长链向 MAO 链转移速率加快, 聚合物 M 降低; $m(\text{Al})/m(\text{Ti})$ 太高 (> 1 500), 催化活性也因为链转移速率加快而将低.

表 2 Cp*Ti(OBz)₃ 和 MAO 用量比对苯乙烯聚合的影响

Tab. 2 Effect of Cp*Ti(OBz)₃ and MAO molar ratio on styrene polymerization

$c(\text{MAO}) \times 10^2 /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$m(\text{Al})/m(\text{Ti})$	Y/g	i(苯乙烯) %	催化活性 ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$W_B/\%$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\theta_m/^\circ\text{C}$	$M_n \times 10^5$
4.2	410	2.04	11.3	10 200	98.0	101.2	269.8	2.56
8.6	830	16.90	93.9	84 500	98.3	102.5	269.5	2.99
11.5	1 100	17.42	96.8	87 100	96.5	101.1	267.3	1.96
15.3	1 500	16.18	89.9	80 900	92.2	99.7	266.6	1.75

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol/L}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $\theta_p = 70^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$

2.2.3 Cp*Ti(OBz)₃ 浓度 催化剂浓度 ($c(\text{Ti})$) 在 $4.52 \times 10^{-5} \sim 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 范围内 Y 随 $c(\text{苯乙烯})$ 增加而线性增加, 说明 $c(\text{Ti})$ 对聚合速率呈一级反应关系. 催化活性在

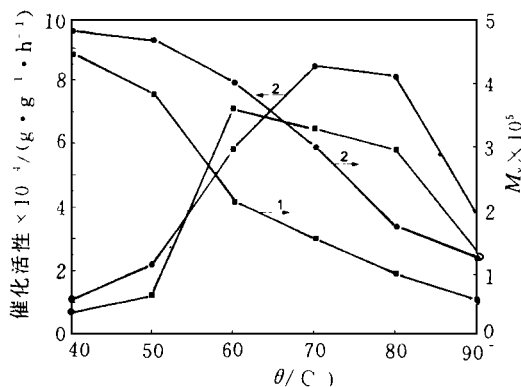


图 1 CpTi(OBz)₃/MAO (1) 和 Cp*Ti(OBz)₃/MAO (2) 体系催化苯乙烯聚合催化活性和 sPS 的 M_n 与 θ_p 的关系

Fig. 1 Catalytic activity and molecular weight of sPS versus reaction temperature of styrene polymerization with CpTi(OBz)₃/MAO (1) and Cp*Ti(OBz)₃/MAO (2)

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
 $c(\text{MAO}) = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830$,
 $c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol/L}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$

$c(\text{Ti})$ 等于 $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时达到最大值, 然后降低; 因为 $c(\text{Ti})$ 太大, 苯乙烯很快聚合, 聚合体系迅速粘稠, 单体扩散受到影响, 使聚合速率减慢.

2.2.4 单体浓度 图 3 所示, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯聚合, 催化活性随单体浓度

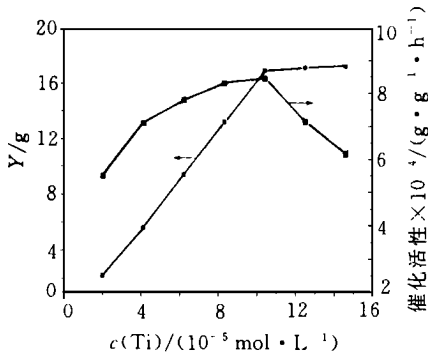


图 2 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯 $c(\text{Ti})$ 与 Y 和催化活性的关系

Fig. 2 Yield and catalytic activity versus concentration of catalyst on styrene polymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$

聚合条件: $c(\text{MAO}) = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$,
 $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830, c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol/L}$,
 $\theta_p = 70^\circ\text{C}, t = 1 \text{ h}$

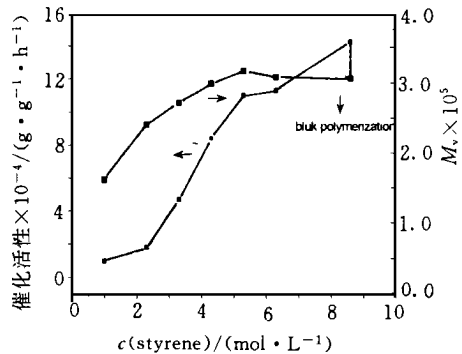


图 3 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯聚合 $c(\text{Styrene})$ 与催化活性和 M_n 的关系

Fig. 3 Polystyrene molecular weight and catalytic activity versus concentration of monomer on styrene polymerization with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$

聚合条件: $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}, c(\text{MAO}) = 8.6 \times 10^{-2} \text{ mol/L}, m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830, \theta_p = 70^\circ\text{C}, t = 1 \text{ h}$

($c(\text{Styrene})$) 增加而增加; 聚合物 M 在 $c(\text{苯乙烯})$ 等于 5.3 mol/L 时最大. 由催化活性可计算推断出 $c(\text{Styrene})$ 与其 i 的关系: 当 $c(\text{苯乙烯})$ 为 $1.81 \sim 4.32 \text{ mol/L}$ 范围内聚合, 其 i 随 c 增加而线性增加, 说明 $c(\text{苯乙烯})$ 对聚合速率呈一级反应关系; 由于 $c(\text{苯乙烯})$ 增加聚合速率加快, 聚合体系迅速粘稠, 影响单体扩散速率, $i(\text{苯乙烯})$ 在 $c > 4.32 \text{ mol/L}$ 时逐渐降低.

2.3 聚合产物的表征

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化苯乙烯间规聚合, 聚合条件为 $c(\text{Ti}) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $m(\text{Al})/m(\text{Ti}) = 830, c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol/L}, V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}, \theta_p = 70^\circ\text{C}, t = 1 \text{ h}$; 聚合反应产物用沸丁酮抽提 8 h, 将不溶部分 sPS 作为样品进行 M 测定和分子链结构表征.

2.3.1 结构表征 样品 sPS 的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱见图 4a, 在 $\delta = 145.398$ 处只有 1 个 sPS 分子链苯环上 C-1 的特征尖峰, 与文献 [1] 报道一致. sPS 的红外光谱分析, 没有发现 sPS 分子链螺旋形结构的特征吸收峰 ($1364, 1314, 1297$ 和 1185 cm^{-1}); 但在波数为 1220 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 可以推断该峰与 sPS 分子链间规立构聚集态结构有关. 对 sPS 进行广角 X 射线衍射分析, 在 $2\theta = 15.63^\circ$ 和 $2\theta = 17.71^\circ$ 处出现 2 个强锐衍射峰 (图 4b), 说明 sPS 分子链是平面锯齿形结构. 用分峰法计算出该 sPS 的结晶度为 41%.

2.3.2 GPC 样品 sPS $M_w = 3.12 \times 10^5$; 相对分子质量分布系数 $M_w/M_n = 1.9$. M_n 分布较窄 (图 5a), 原因是 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 均相催化体系只有一种活性中心进行苯乙烯间规

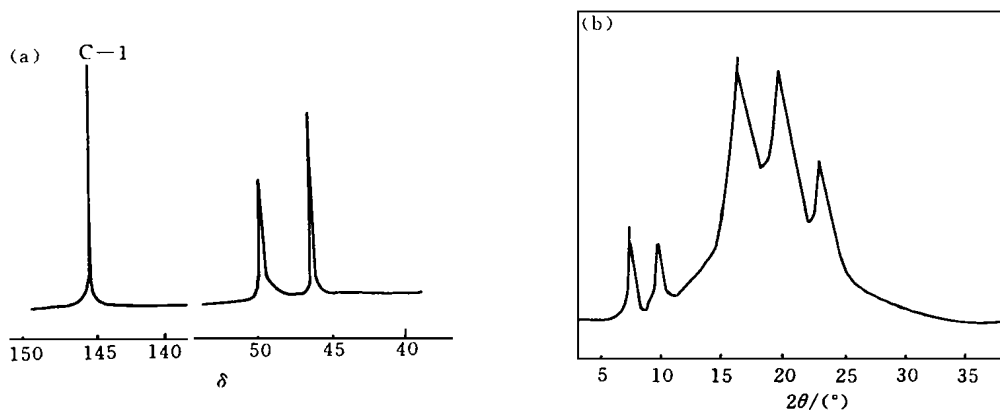


图 4 $Cp^*Ti(OBz)_3/MAO$ 合成 sPS 的 ^{13}C NMR(a) 和 WAXD(b) 谱图

Fig. 4 ^{13}C NMR spectrum(a) and WAXD(b) of sPS obtained with $Cp^*Ti(OBz)_3/MAO$

聚合, 或有一种以上的活性中心, 但它们进行苯乙烯间规聚合时链增长速率常数与链转移速率常数之比非常接近.

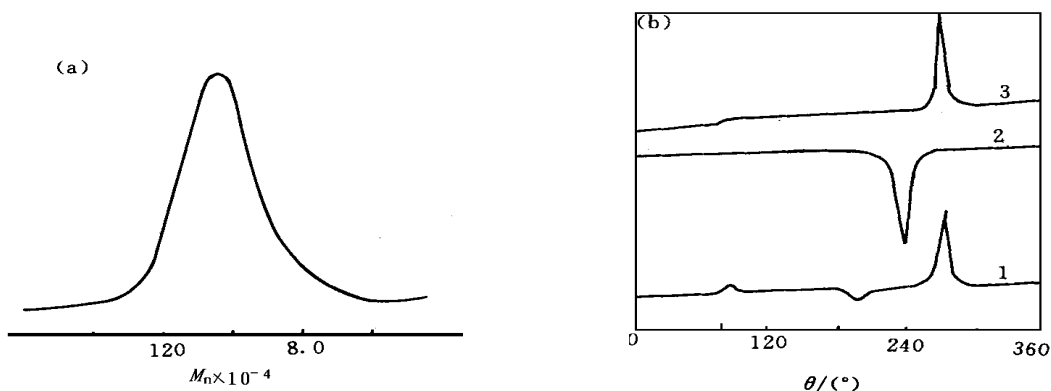


图 5 $Cp^*Ti(OBz)_3/MAO$ 合成 sPS 的 GPC 曲线(a) 和 DSC 谱图(b)

Fig. 5 GPC curve(a) and DSC spectrum(b) of sPS obtained with $Cp^*Ti(OBz)_3/MAO$

1 sPS 的第一次升温情况; 2 sPS 的降温曲线; 3 sPS 第二次升温

2.3.3 DSC 分析 图 5b 是样品 sPS 的 DSC 曲线, 曲线 1 是 sPS 的第一次升温情况, $\theta_m = 269.5^\circ C$, 在 $197.9 \sim 213.2^\circ C$ 有 1 个 sPS 分子链重排的放热峰, 在 $95.7 \sim 108.8^\circ C$ 有小吸热峰, 因为聚合温度低于聚苯乙烯的 T_g , 聚合物堆集时会产生内应力, 所以温度升至 T_g 时分子链段开始运动, 需要吸热以消除这种内应力. 曲线 2 是 sPS 的降温曲线, 结晶温度 $\theta_c = 236.8^\circ C$. 曲线 3 是 sPS 的第二次升温情况, 明显出现 $T_g = 98.3^\circ C$.

参 考 文 献

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto T M. Crystalline syndiotactic polystyrene. *Macromolecules*, 1986, 19, 2464

- 2 Ishihara N, Kuramoto T M, Uio M. Stereospecific polymerization of styrene giving the syndiotactic polystyrene. *Macromolecules*, 1988, 21: 3356
- 3 Salajka Z, Dong S H, Chien C W J. Syndiospecific polymerization of styrene 3. catalyst structure. *Macromolecule*, 1992, 25: 3199
- 4 Quyoum T, Wang Q, Judoret M J, et al. η^5 -C₅M_e₃TiM_e₃B(C₆F₅)₃: A carbocationic olefin polymerization initiator masquerading as a Ziegler-Natta catalyst. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 6435
- 5 Foster P, Chien C W, Rausch M D. Highly stable catalysts for the syndiospecific polymerization of styrene. *Organometallics*, 1996, 15: 2404
- 6 Ready E T, Chien C W J, Rausch M D. Alkyl-substituted indenyl titanium precursors for stereospecific Ziegler-Natta polymerization of styrene. *J Organomet Chem*, 1996, 519 (21-28): 21
- 7 Maezawa H, Kuramoto M. Process using titanocene catalysts for preparations of syndiotactic polystyrene. 美国专利. US Pat 5 023 322. 1991
- 8 祝方明, 林尚安. 茂金属催化剂的苯乙烯间规聚合. *高等学校化学学报*, 1997 (12): 1
- 9 Maezawa H, kuramoto M. Process for producing styrene-based polymers and catalyst. 美国专利. US Pat 5 023 222. 1991
- 10 Campbell Jr R E, Hefner J G. Aluminoxane-titanocene catalysts for syndiotactic polymerization of styrene. 美国专利. US Pat 5 196 490. 1993
- 11 Cam D, Albizzati E. Characterization of methylalumoxane by means gel permeation chromatography. *Makromol Chem*, 1990, 191: 1641

Synthesis of Syndiotactic Polystyrene with η^5 -Pentamethylcyclopentadienyltribenzyloxy Titanium and Methylaluminoxane Catalyst System

Zhu Fangming Fang Yutang Wang Qunfang Huang Dongdong Lin Shang'an*

Abstract Catalytic activity and specificity of [Cp*Ti(OBz)₃]/MAO and [Cp*Ti(OBz)₃]/MAO for the syndiospecific polymerization of styrene were compared. The second system is a highly active and syndiospecific catalyst for styrene polymerization at 50~90°C. The influence factors, such as polymerization temperature, catalyst and styrene concentration, on styrene polymerization have been studied. When the final polymerization product was extracted with boiling butanone for 8 h, the insoluble fraction gave 98.2% to 98.7% syndiotactic polystyrene (sPS) with high molecular weight ($M_w = 4.6 \times 10^5 \sim 1.9 \times 10^5$) and high melting temperature (269.5~270°C). The sPS obtained was characterized by GPC, ¹³C NMR, FTIR, WAXD and DSC.

Keywords metallocene, syndiotactic polystyrene, syndiospecific polymerization of styrene, η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzyloxy titanium catalyst

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China