

文章编号: 0529-6579 (1999) 02-0046-05

茂钛催化剂分子设计与苯乙烯间规聚合研究^{*}

I. 单茂钛催化体系设计与苯乙烯间规聚合

祝方明, 王群芳, 方玉堂

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 借助于主催化剂单茂钛化合物分子设计和助催化剂甲基铝氧烷改性构思, 研制出几种有代表性的高活性新型单茂钛催化体系进行苯乙烯间规聚合. 发现: 单茂钛化合物主配体茂基和辅助配体非茂基的电子效应和空间位阻效应对苯乙烯聚合活性和聚苯乙烯的相对分子质量、间规度及熔融温度都有较大的影响. 助催化剂改性甲基铝氧烷(m-MAO)中 TMA 的质量分数达到一个特定值(25.1%)时, 催化体系的催化活性最高. 外加烷基铝(AlR_3)可以部分替代 TMA, 其中外加三异丁基铝(TIBA)效果最好. 对 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/\text{m-MAO}$ 催化体系中钛的氧化态进行了分析, 结果表明烷基铝的含量是影响催化体系中各种钛氧化态分配百分数的主要因素; 活性中心钛的氧化态以 Ti(III)为主时有利于苯乙烯间规聚合.

关键词: 茂钛催化剂; 甲基铝氧烷; 苯乙烯间规聚合; 间规聚苯乙烯

中图分类号: O 630.1 **文献标识码:** A

间规聚苯乙烯(sPS)是茂金属催化剂“定制”的特种聚合物, 具有优良的结晶性和耐热性. 茂金属催化剂合成 sPS 始于 1986 年^[1], 以其高活性、高性能、高附加值和潜在的广泛应用前景而备受重视. 十多年来研究用于苯乙烯间规聚合的茂金属催化体系, 重点集中在催化剂分子设计和催化体系选择方面, 大量专利和文献的研究结果表明单茂钛化合物和甲基铝氧烷(methylaluminoxane, 简称 MAO)是高活性、高效率主催化剂和助催化剂^[2,3]. MAO 的结构、组成复杂; 用水解三甲基铝(TMA)法制备 MAO 时, 无论采取何种水解试剂和处理方法, TMA 都不能完全水解, 得到的固体 MAO 产物中总含有一定量的 TMA^[4], 实际上是改性的 MAO(m-MAO). 不同单茂钛化合物苯乙烯间规聚合研究结果^[2,3]显示, 主配体茂基和辅助配体非茂基的电子效应和空间位阻效应对聚合活性、聚合物的 M_n 和性能都有很大的影响. 但是, 关于单茂钛化合物/m-MAO 体系催化苯乙烯间规聚合时, m-MAO 的具体作用、活性中心性质、聚合反应机理及反应动力学一直没有令人满意的研究结果, 其中很多问题也没能达成共识.

对一系列单茂钛/m-MAO 体系催化苯乙烯间规聚合的聚合条件已经作了探讨^[5-9], 在此基础上本文借助于茂金属化合物分子设计和甲基铝氧烷改性构思, 比较性地研究了几种

* 基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (984145)

收稿日期: 1998-03-17 作者简介: 祝方明, 男, 1966 年生, 博士.

主催化剂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对苯乙烯间规聚合的影响; 选用新型高活性主催化剂茂基三正丙氧基钛[$\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$]与 TMA 含量不同的 6 种 m-MAO 组成的均相催化体系进行苯乙烯间规聚合, 研究 m-MAO 中 TMA 的含量以及外加烷基铝(AlR_3)对聚合行为的影响。

1 实验部份

1.1 试剂处理及催化剂制备

甲苯为 CP, 用金属钠回流 8 h, 在氮气保护下蒸出。苯乙烯为 CP, 用 $\rho=10\%\text{NaOH}$ 溶液洗涤以除阻聚剂, 无水 CaCl_2 干燥 24 h 后再用 TIBA 除水, 在氮气保护下减压蒸馏, 蒸馏液用高纯氮保护并低温保存备用。

m-MAO: 参考文献 [5] 改进方法制备。用吡啶络合容量滴定法测定 m-MAO 中 TMA 的含量, 溶剂为甲苯, 吩嗪作指示剂, 所有操作在严格的氮气保护下进行。

茂基三氯化钛(CpTiCl_3)和五甲基茂基三氯化钛(Cp^*TiCl_3)自制, $w\geq 99\%$ 。茂基三正丙氧基钛[$\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$]、茂基三苄氧基钛[$\text{CpTi}(\text{OBz})_3$]和五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$]按文献 [6] 方法制备。

1.2 聚合方法

将带有加料孔和气体导入管的密闭 150 mL 二口烧瓶真空干燥除氧后, 氮气保护下依次加入 m-MAO、甲苯、 AlR_3 (需要的话) 和主催化剂单茂钛化合物的甲苯溶液, 搅拌 10 min 后加入苯乙烯。恒温下聚合一定时间, 用 $\varphi=10\%$ 的氯化氢乙醇溶液终止反应, 产物经洗涤、真空干燥后称量以计算单体转化率和催化活性。

1.3 茂钛化合物/m-MAO/ AlR_3 催化体系中钛氧化数的分析

按照文献 [7] 提供的方法, 用重铬酸钾容量法测定苯乙烯间规聚合茂钛化合物/m-MAO/ AlR_3 均相催化体系中钛氧化态[Ti(II), Ti(III), Ti(IV)] 的质量分数; 二苯磺酸钾作指示剂, 所有操作在严格的氮气保护下进行。

1.4 聚合反应产物的分离与表征

苯乙烯聚合反应产物用沸丁酮抽提 8 h, 不溶部分为 sPS, 经真空干燥称量后计算间规度。用 WATER-CALC/GPC 仪和粘度法测定样品的 M_n , o-二氯苯作溶剂。PERKIN-ELMERDSC-7C 示差扫描量热仪在氮气保护下测定 sPS 熔融温度。

2 结果与讨论

2.1 茂钛催化剂分子设计与苯乙烯间规聚合

茂钛催化剂经助催化剂 m-MAO 激活后进行苯乙烯间规聚合, 茂钛化合物容易形成间规定向选择性强、催化活性高的活性中心, 并且能够通过控制茂钛化合物的分子结构裁剪出不同 M_r 的 sPS。按照 Zambelli 提出的苯乙烯间规定向聚合端基控制机理, 活性中心钛原子要求有较多的空轨道和较宽松的配位环境; 单茂钛由于有夹心结构的二茂钛有小的空间位阻, 因此更有利于苯乙烯间规聚合^[5]。单茂钛催化剂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对苯乙烯间规聚合的影响都很大; 表 1 所示, 主配体为供电子能力较强的 Cp^* 时, 茂钛催化剂的催化活性和聚合产物 M_r 及 sPS 的熔融温度都比简单的 CpTiCl_3 催化剂要高, 即 $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3 > \text{CpTiCl}_3$, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3 > \text{CpTi}(\text{OBz})_3$;

而且因为五甲基茂钛催化剂的热稳定性好，在较高温度下仍然能够合成出 M_r 较大的聚苯乙烯。以上结果可以解释为，一方面茂基供电子能力增强，会使活性中心钛的电子云密度增大而削弱 Ti—C 键，从而有利于单体苯乙烯向活性中心 Ti 的配位和增长链与单体苯乙烯之间的插入反应。另一方面单茂钛化合物/*m*-MAO 催化体系进行苯乙烯间规聚合，在聚合温度不太低时，链转移主要是增长链的 β -氢消除反应，提高茂基配体的供电子能力可削弱钛中心夺取苯乙烯增长链的 β -氢能力，从而提高聚苯乙烯的 M_r ，并可提高催化活性。对于 $CpTi(OR)_3$ (OR 为烃氧基)，由于 OR 电子效应和空间位阻效应的影响，催化活性以 $CpTi(OPr^i)_3$ 为最大。从表 1 还可以看出，非茂基辅助配体基本上不影响单茂钛化合物/*m*-MAO 体系的苯乙烯间规定向配位聚合性质和聚合物的。

表 1 不同配体的单茂钛催化剂苯乙烯间规聚合¹⁾

Tab 1 Styrene syndiospecific polymerization with different ligands mono-titanocene catalysts

Ti 催化剂	T_p/K	$SC^2)/\%$	催化活性 ³⁾	$SI^4)/\%$	T_m/K	$M_w \times 10^{-4}$
$CpTiCl_3$	323	43.3	3.9	96.1	535.9	7.8
$CpTi(OPr^i)_3$	333	80.0	7.2	95.5	531.1	9.4
$CpTi(OBz)_3$	333	79.1	7.1	95.6	531.9	8.2
Cp^*TiCl_3	343	85.4	7.7	98.7	543.2	24.5
$Cp^*Ti(OBz)_3$	353	93.9	8.5	98.3	542.5	31.2

1) 聚合条件: $c(Ti) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[Al(m\text{-MAO}_2)] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n[Al(m\text{-MAO}_2)]/n(Ti) = 800$, $c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$;
2) 苯乙烯转化率; 3) 催化活性的单位为 $10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$; 4) SI 为间规度

2.2 助催化剂 MAO 和烷基铝对苯乙烯间规聚合的影响

MAO 是茂金属催化剂烯烃聚合高活性助催化剂。但是 MAO 的结构和组成，特别是 MAO 中 TMA 的作用不够明确，这样影响了对催化剂活性中心形成、结构和微观控制烯烃聚合反应规律的研究。

本研究用不同铝的烷基化合物激活 $CpTi(OPr^i)_3$ 进行苯乙烯间规聚合。调控合成 *m*-MAO 条件得到 6 种 x (TMA) 分别为 30.6%, 25.1%, 23.8%, 21.5%, 18.8% 和 15.6% 的 *m*-MAO, 即 *m*-MAO1, *m*-MAO2, *m*-MAO3, *m*-MAO4, *m*-MAO5 和 *m*-MAO6。

表 2 的结果显示：只有 MAO 和烷基铝 (AlR_3) 的协同作用才能激活 $CpTi(OPr^i)_3$ 进行苯乙烯间规聚合，1~3 组分别用三甲基铝 (TMA)、三乙基铝 (TEA) 和三异丁基铝 (TIBA) 作助催化剂，催化体系几乎没有活性；9 组用 x (TMA) 最低的 *m*-MAO6 作助催化剂，由于 MAO 和 TMA 有强烈的缔合作用，在甲苯溶液中，游离的 TMA 很小^[5]，催化体系活性也很低。通过对催化体系中钛氧化态的分析可以知道， AlR_3 将催化体系中的 Ti (IV) 还原成 Ti (III) 和 Ti (II)，而催化活性则主要随 $x[Ti (III)]$ 的增减而增减。*m*-MAO2 所属催化体系虽然 x (TMA) 最高，但是有相当部分 Ti (IV) 过分还原成 Ti (II)，致使 $x[Ti (III)]$ 相对降低，催化活性反而不太高。因此，催化活性 *m*-MAO1 < *m*-MAO2 > *m*-MAO3 > *m*-MAO4 > *m*-MAO5 > *m*-MAO6。 $CpTi(OPr^i)_3$ /*m*-MAO 体系，如果 *m*-MAO 中 x (TMA) 低，可以通过外加 AlR_3 来提高催化活性，见表 2 的 10~12 组，但是 AlR_3 不同效果有差别，好坏次序为：TIBA > TMA > TEA；其原因，一方面 TMA 和 TEA 还原性较强，容易使催化体系中 Ti (IV) 过分还原成 Ti (II)，不过 TMA 和 MAO 有较好的缔合作用，还原性相对 TEA 来说要低，另一方面苯乙烯

增长链向 TMA 和 TEA 发生链转移比向 TIBA 要容易, 造成催化体系活性和产物 M_r 相对 TIBA 来说要低. 从表 2 还可以看出 $CpTi(OR^n)_3/m-MAO$ 体系催化苯乙烯间规聚合, 聚合产物的间规度几乎不因催化体系中 $x(TMA)$ 的高低而改变, 聚合物的 M_r 在 $x(TMA)$ 不太高的情况下受 $x(TMA)$ 的影响也不明显; 也就是说, $x(TMA)$ 只影响催化体系中 $Ti(III)$ 的百分含量和催化活性, 不影响苯乙烯间规聚合立体选择性.

表 2 不同助催化剂激活苯乙烯间规聚合¹⁾

Tab 2 Styrene syndiospecific polymerization with $CpTi(OR^n)_3$ and different cocatalysts

组别	助催化剂 ²⁾	$x/\%$			催化活性 ³⁾	SI/ %	T_m/K	$M_w \times 10^{-5}$
		Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)				
1	TMA(Q 8)	—	—	—	trace	—	—	—
2	TEA(Q 8)	—	—	—	trace	—	—	—
3	TIBA(Q 8)	—	—	—	trace	—	—	—
4	mr-MAO1	9.6	78.5	11.9	6.3	95.1	256.8	7.8
5	mr-MAO2	3.1	83.8	13.1	7.2	95.5	531.1	9.4
6	mr-MAO3	1.6	70.4	28.0	5.5	95.3	529.3	9.9
7	mr-MAO4	0.8	56.9	42.4	3.2	95.6	531.7	10.3
8	mr-MAO5	0.3	38.1	61.6	0.3	95.2	532.8	—
9	mr-MAO6	0.0	11.4	88.6	trace	—	—	—
10	mr-MAO6+TMA(Q 8)	3.4	78.5	18.1	6.8	95.4	531.3	8.9
11	mr-MAO6+TEA(Q 8)	11.6	75.2	13.2	5.8	95.3	531.6	7.8
12	mr-MAO6+TIBA(Q 8)	2.2	71.9	25.9	7.3	96.3	531.4	10.1

1) 聚合条件: $c(Ti)=1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[Al(m-MAO_2)]=8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $n[Al(m-MAO_2)]/n(Ti)=800$, $c(\text{Styrene})=4.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{甲苯})=20 \text{ mL}$, $t=1 \text{ h}$;
2) 括号里的数字为 AlR_3 的质量, mmol; 3) 催化活性的单位为 $10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

2.3 $CpTi(OR^n)_3$ 和 m-MAO 用量比与苯乙烯间规聚合

m-MAO 激活主催化剂茂钛化合物进行苯乙烯间规聚合, 要求有一个合理的 $n(Al)/n(Ti)$. 表 3 所示, $CpTi(OR^n)_3/m-MAO2$ 体系催化苯乙烯间规聚合, 当 $n(Al)/n(Ti)=800 \sim 1\,000$ 时催化活性较高; 低于此值, m-MAO 不能与主催化剂形成足够多的活性中心, 致使催化活性降低; 高于此值, 由于增长链向 MAO 和 TMA 链转移速率加快, 催化活性和聚合物 M_r 都降低. m-MAO₂ 与 $CpTi(OR^n)_3$ 要求如此高的 $n(Al)/n(Ti)$ (600~1 000), 原因为: ① 用于除去溶剂和单体苯乙烯中的杂质; ② 催化体系中 TMA 由于与 MAO 有强烈的缔合作用, 游离的起烷基化及还原作用的 TMA 相对较小, 因此为了保证催化体系中有足够多游离的 TMA, 不仅要求 m-MAO 中要含有一定量的 TMA, 而且 m-MAO 用量也要相对增加; ③ m-MAO 中的 MAO 有负载 TMA 和与 $Ti(III)$ 化合物形成活性中心等作用; ④ 以表 3 中 14 组的苯乙烯间规聚合为例: $CpTi(OR^n)_3$ 的浓度为 $1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; 根据表 2 的实验结果可以指定 $Ti(III)$ 化合物为活性中心, $x[Ti(III)]$ 占总 Ti 的 83.8%, 因而可以计算出催化体系中活性中心数等于 $3.49 \times 10^{-6} \text{ mol}$; 由 GPC 测得聚合产物 M_n 为 4.6×10^4 , 如果假定苯乙烯增长链发生链转移后失去活性, 则可以推断出聚合物产量应为活性中心数 $\times M_n$, 即 $3.49 \times 10^{-6} \times 4.6 \times 10^4 = 0.16 \text{ (g)}$, 而实际聚合产量 14.4 g 远远大于理论计算值 0.16 g, 因此可以断定苯乙烯增长链发生链转移后的茂钛化合物经 m-MAO 活化后仍然具有活性, 同时可以计算出 $3.49 \times 10^{-6} \text{ mol}$ 的活性中心在 1 h 内平均可以进行 $14.4/0.16=90$ 次聚合. 这样要求有大量的 m-MAO₂ 来不断活化茂钛化合物进行苯乙烯间规聚合.

表 3 CpTi (OPrⁿ)₃ 和 m-MAO2 用量比对苯乙烯间规聚合的影响¹⁾

Tab 3 Effect of CpTi (OPrⁿ)₃ and m-MAO2 molar ratio on styrene syn diospecific polymerization

组别	$\frac{d[Al(m-MAO1)]}{(mol \cdot L^{-1})}$	$\frac{n[Al(m-MAO)]}{n(Ti)}$	$\frac{Y}{\%}$	催化活性 ²⁾	$\frac{SI}{\%}$	$\frac{T_m}{K}$	$M_n \times 10^{-4}$
12	416	400	2.1	1.1	96.0	532.8	4.8
13	624	600	8.4	4.2	95.6	531.6	4.6
14	832	800	14.4	7.2	95.5	531.1	4.6
15	1 040	1 000	15.6	7.8	95.2	531.0	4.5
16	1 248	1 200	14.1	7.0	94.6	529.6	3.9

1) 聚合条件: $c(Ti) = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c[Al(m-MAO_2)] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $n[Al(m-MAO_2)]/n(Ti) = 800$, $c(\text{Styrene}) = 4.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $V(\text{甲苯}) = 20 \text{ mL}$, $t = 1 \text{ h}$; 2) 催化活性的单位为 $10^{-4} \text{ g} \cdot (\text{g} \cdot \text{h})^{-1}$

参考文献:

[1] ISHIHARA N, SEIMIYA T, KURAMOTO T M. Crystalline syndiotactic polystyrene [J] . Macromolecules, 1986, 19: 2464.

[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] KUCHT A, KUCHT H, BARRY S, et al. New syndiospecific catalysts for styrene polymerization [J] . Organometallics, 1993, 12: 3075.

[4] RESCONI L, BOSSI S, ABIS L. Study on role of methylalumoxane in homogenous olefin polymerization [J] . Macromolecules, 1990, 23: 4489.

[5] 祝方明, 林尚安. 茂金属催化剂的苯乙烯间规聚合 [J] . 高等学校化学学报, 1997, 12: 2065.

[6] 祝方明, 方玉堂, 王群芳, 等. 五甲基茂基三苯氧基钛/MAO 合成间规聚苯乙烯 [J] . 中山大学学报 (自然科学版), 1998, 37 (5): 43~48.

[7] CHIEN J C W, SALAJKA Z J, DONG S. Syndiospecific polymerization of styrene 3. catalyst structure [J] . Macromolecules, 1992, 25: 3199.

Design of Titallocene Catalytic Systems and Styrene Syndiospecific Polymerization

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

Abstract: Novel and highly active one η^5 -cyclopentadienyl ligand titanium metallocene catalytic systems for styrene syndiospecific polymerization were obtained by the molecular design of metallocene complexes and modification of methylaluminoxane (MAO). The catalytic activity, stereospecificity, molecular weight and melting temperature of polystyrene are affected by steric and electronic changes of η^5 -cyclopentadienyl ligands and non-cyclopentadienyl ancillary ligands of these titanocene complexes. The pentamethylcyclopentadienyl ligand is beneficial for obtaining high catalytic activity and molecular weight and melting temperature of polystyrene. The influences of the percentage contents of TMA in m-MAO which can reduce Ti (IV) to Ti (III) on polymerization of styrene have been investigated in detail, Ti (III) is good for styrene syndiospecific polymerization in a higher catalytic activity. The external addition of alkylaluminium (AlR₃) to [CpTi (OPrⁿ)₃]/modified methylaluminoxane (m-MAO) catalytic system may alternates partially TMA in m-MAO, and tri-isobutylaluminum (TIBA) is more effective than trimethylaluminum (TMA) and triethylaluminum (TEA).

Keywords: metallocene catalyst; titanocene catalyst; methylaluminoxane; syndiospecific polystyrene

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

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net