

双核单茂钛催化苯乙烯间规聚合反应

陈 劼^{1,2}, 党 凯³, 裴昌文⁴, 杨玉林¹, 伍晓林², 姜兆华¹

(1. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院博士后流动站, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 大庆油田有限责任公司 勘探开发研究院, 黑龙江 大庆 163712;

3. 大庆油田有限责任公司 锅炉压力容器检验研究中心, 黑龙江 大庆 163712;

4. 大庆油田有限责任公司 大庆油田工程有限公司 黑龙江 大庆 163712)

关键词: 双核催化剂; 聚苯乙烯; 五甲基单茂钛; 间规聚合

中图分类号: O 643. 32

文献标识码: A

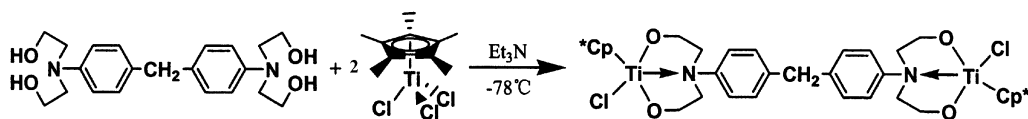
二十世纪八十年代, Ishihara 等人首次使用钛/甲基铝氧烷 (MAO) 催化体系成功地制备了间规聚苯乙烯 (sPS)^[1]. 此后, 由于 sPS 具有结晶速度快, 熔点达 270℃, 赋予了 sPS 不同于一般聚苯乙烯的优良性能, 因此研制新型的苯乙烯间规聚合催化剂成为国内外的研究热点之一. 以往的研究主要集中在催化剂活性的提高, 因为单核催化剂只是单一的活性中心, 所以只能制备窄分子量分布 (MWD) 的 sPS. 近年来, 为了提高 sPS 的加工性能和拓宽 sPS 的分子量分布, 人们使用了不同的茂金属混合物^[2, 3]或者 Ziegler-Natta 催化剂的氢化物和单一的茂金属进行了诸多尝试^[4, 5]. 至今, 使用单一的茂金属催化剂增宽 sPS 的分子量分布的研究报道仍然寥寥无几, 并且效果不是十分理想. 因此, 我们设计并合成了一类新型的双核二乙醇苯胺五甲基氯化单茂钛金属配合物, 在改性的甲基铝氧烷 (MMAO)

作助催化剂时考察了催化剂的苯乙烯聚合行为并且将所得到的聚合物进行了表征和探讨.

1 实验部分

1.1 配合物的合成

氩气氛下, 在干燥的 100 mL Slenk 瓶中加入双二乙醇胺 **1** (1.87 g, 5.0 mmol)、三乙胺 (4.2 mL, 30.0 mmol) 和二氯甲烷 40 mL. 在干冰丙酮浴 (-78℃) 下, 将 40 mL 的五甲基环戊二烯基三氯化钛 (2.90 g, 10.0 mmol) 二氯甲烷溶液缓慢滴加入 Schlenk 瓶中. 滴加完毕, 将反应液缓慢升至室温 (7℃) 后, 继续反应 12 h. 再将反应液中的二氯甲烷溶剂抽除, 用 50 mL 干燥的甲苯溶解残留的黄色固体. 真空过滤, 将滤液浓缩, 得黄色固态双二乙醇苯胺甲基氯化单茂钛 (IV) 配合物 **2** 2.60 g. 收率 75.8%. ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, ppm): δ 7.45



式 1 双核单茂钛配合物的制备

Scheme 1 Synthesis of dinuclear cyclopentadienyl titanium complex

(d, 4H, Ar-H), 7.01 (d, 4H, Ar-H), 4.49 (t, 8H, Ar-H), 5.82 (s, 5H, C₅H₅), 4.49 (t, 8H, O-CH₂), 4.40 (t, 8H, N-CH₂), 1.92 (s, 30H, C₅(CH₃)₅). ¹³C NMR (300.10 MHz, CDCl₃, ppm): δ = 147.3, 131.6, 129.3, 128.1 (C₆H₅), 113.5 (C₅(CH₃)₅), 74.72 (OCH₂), 46.66

(NCH₂), 12.37 (C₅(CH₃)₅). Anal. Calc. for C₄₁H₅₆Cl₂N₂O₄Ti₂: C, 60.98; H, 6.99; N, 3.47. Found: C, 61.09; H, 7.06; N, 3.51%.

1.2 苯乙烯聚合

在干燥的 250 mL 聚合瓶中加入制备的双二乙醇胺钛 (IV) 配合物 **2** 6.87 mg (20.0 μmol Ti)、无

水甲苯 100 mL 和 5 mL 苯乙烯, 搅拌溶解, 加入 2 mol/L 的改性甲基铝氧烷 (MMAO) 5, 10, 15, 20 mL, 30, 50, 70, 90℃ 常压聚合 10 min. . 把反应液倒入 200 mL 10% 的盐酸乙醇溶液中, 过滤、乙醇洗涤三次, 70℃ 真空干燥, 再用 2-丁酮回流 12 h, 过滤得聚合物 sPS .

2 结果和讨论

使用配体 **1** 和五甲基氯化单茂钛在三乙胺作缚酸剂下反应, 合成了配合物 **2**, 进行了¹H 和¹³C 核磁共振表征(见图 1). 考察了配合物 **2** 在不同温度和铝钛比的情况下苯乙烯聚合行为. 将制备得到的聚合物进行了 DSC、核磁共振和凝胶渗透色谱表

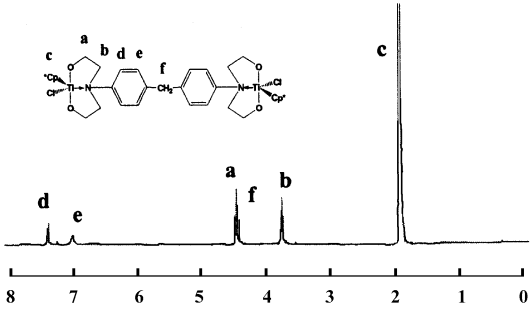


图 1 配合物 **2** 的¹H NMR

Fig. 1 ¹H NMR spectra of complex **2**

征, 测得了聚苯乙烯的熔点、间规度、分子量和分子量分布, 实验结果见表 1 和表 2.

表 1 温度对苯乙烯聚合的影响

Table 1 Temperature effect on polystyrene polymerization

Entry ^a	T (℃)	PS (g)	A ^b (× 10 ⁷)	Conversion (%)	T _m ^c	SI ^d (%)	M _w ^e	M _w / M _n
1	30	0.29	0.20	6.4	277.9	95.2	109 000	5.32
2	50	1.30	0.90	28.7	278.9	95.0	91 200	3.87
3	70	2.67	1.85	59.0	276.3	94.8	79 000	3.01
4	90	2.57	1.77	56.7	275.3	94.2	70 000	2.99
Cp * TiCl ₃	30	0.88	0.62	19.3	274.6	97.7	136 000	1.70
Cp * TiCl ₃	50	2.62	1.84	57.6	272.9	96.0	114 000	1.73
Cp * TiCl ₃	70	3.00	2.12	65.9	272.7	95.4	87 000	2.09

a. Polymerization conditions; [styrene] = 0.436 mol/L, [Ti] = 0.20 mmol/L; 10 min; b. Activity = g sPS/mol_{Ti} · C_{st} · h; c. Determined by DSC (heating rate: 20 ℃/min.); d. SI = Syndiotacticity (2-butanone insoluble portion whose tacticity was established by ¹³C NMR in 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane-d₂); e. Determined by GPC

表 2 铝钛比对苯乙烯聚合的影响

Table 2 Effect of Al/Ti molar ratio on polystyrene polymerization

Entry ^a	Al/Ti	PS (g)	A ^b (× 10 ⁷)	Conversion (%)	T _m ^c	SI ^d (%)	M _n ^e	M _w / M _n
5	500	3.32	2.29	73.3	279.2	95.2	87 000	2.95
3	1 000	2.67	1.85	59.0	277.0	94.8	79 000	3.01
6	1 500	2.35	1.62	51.9	276.7	94.2	68 000	2.74
7	2 000	1.71	1.18	37.7	279.7	94.5	63 000	2.69

a. Polymerization conditions; [styrene] = 0.436 mol/L; 10 min; 70℃; b. Activity = g sPS/mol_{Ti} · C_{st} h; c. Determined by DSC (heating rate: 20 ℃/min; d. SI = Syndiotacticity (2-butanone insoluble portion whose tacticity was established by ¹³C NMR in 1, 1, 2, 2-tetrachloroethane-d₂; e. Determined by GPC

表 1 给出了 **2**/MAO 催化体系的活性随聚合反应温度的变化而改变的情况, 催化活性随温度的升高先上升而后下降, 至 70 ℃ 达到最大值 1.85 × 10⁷ g sPS/mol_{Ti} · C_{st} · h, sPS 的分子量和分子量分布却随着温度的升高而减小. 这可能是由于过高的反应温度容易使金属活性中心失活及温度上升苯乙烯溶解度降低.

同母体配合物五甲基氯化单茂钛相比较, 双核二乙醇胺钛催化剂 **2** 的活性和制备的聚合物的间规度、分子量都略有降低, 但是分子量分布却明显增宽且呈双峰分布(见图 2), 这可能是因为双核催化剂具有两个活性中心, 较单核催化剂的单一活性中心相比, 空间位阻增大, 活性中心与苯乙烯单体的配位几率减小, 易于发生β-消除反应所致^[6]. 并

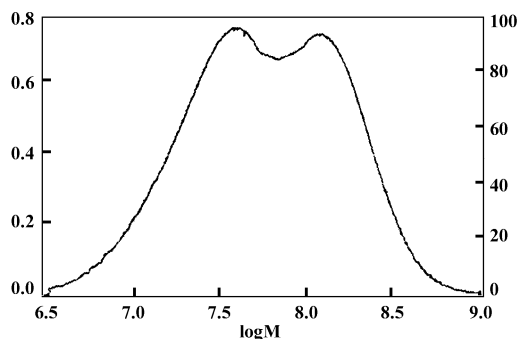


图2 聚苯乙烯的 GPC 双峰分布曲线

Fig. 2 GPC dimodal trace of polystyrene

且, 双核配合物的两个金属中心由于空间位阻的原因, 可能在生成活性中心 Ti^{3+} 的次序上产生影响, 而导致制备的聚合物出现双峰分布。

表2显示了配合物 **2** 与 MAO 体系催化苯乙烯聚合反应条件对催化活性的影响。 **2**/MAO 体系催化活性随铝/钛比的增加而逐渐降低, sPS 的分子量也随着温度的升高而减小, 但是分子量分布基本不受铝钛比的影响。这可能是由于过多的助催化剂 MAO 不仅在活性中心的形成与稳定化过程中起作用, 而且会使活性中心过度还原为无催化活性的状态(如 Ti^{2+})所致。

3 结 论

3.1 合成了新型的双核二乙醇苯胺五甲基氯化单茂钛配合物 **2**。

Dinuclear Titanocene for Syndiotactic Polystyrene

CHEN Jie^{1,2}, DANG Kai³, PEI Chang-wen⁴, YANG Yu-lin¹, WU Xiao-lin², JIANG Zhao-hua¹

(1. *Haerbin Institute of Technology Postdoctoral Station of School of Materials Science and Engineering, Haerbin 150001, China;*

2. *Daqing Oilfield Company Ltd. Exploration and Development of Research Institute, Daqing 163712, China;*

3. *Daqing Oilfield Company Ltd. Boiler and Pressure Vessel Inspection and Research Centre,*

Daqing 163712, China; 4. Daqing Oilfield Engineering Company Ltd, Daqing 163712, China)

Abstract: A new type of dinuclear titanocene was prepared by the reaction of bis(N, N-diethoxyl-aniline)-methane with pentamethylpentadienyl titanium trichloride in the presence of excessive triethylamine. The dinuclear titanocene displays catalytic activities towards the syndiospecific polymerization of styrene in the presence of modified methylaluminoxane (MMAO) as a cocatalyst, and produces higher molecular weight and syndiotacticity polystyrenes having bimodal molecular weight distribution than their mother complex Cp^*TiCl_3 . Also, the study of polymerization behavior of dinuclear titanocene was carried out under the different polymerization temperature and Al/Ti molar ratio.

Key words: Dinuclear catalyst; Polystyrene; Pentamethylpentadienyl titanium trichloride; Syndiotactic polymerization

3.2 双核二乙醇胺钛催化剂 **2** 可以较高活性地催化苯乙烯聚合, 得到高间规的聚苯乙烯。

3.3 使用 **2** 催化苯乙烯聚合得到聚苯乙烯, 分子量分布较宽并且呈双峰分布, 而且 **2** 在 90℃ 高温下仍然可以催化苯乙烯聚合, 是一种具有工业应用前景的茂金属催化剂。

参考文献:

- [1] Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*[J], 1986, **19**: 2 464
- [2] a) Stricklen P M. US [P]. 4939217, 1990. *Chem. Abstr.* [J], 1990, **113**: 116 088
b) Wang Jian-feng(王剑峰), Wang Li(王立). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2004, **18**(3): 234 ~ 240
c) Yuan You-ling(袁幼菱), Tao Ruo-yuan(陶若渊), Wang Li(王立). *J. Mol. Catal. (China)*(分子催化)[J], 2002, **16**(2): 92 ~ 96
- [3] Lee D, Yoon K. *Polymer*[J], 1997, **38**(6): 1 481 ~ 1 483
- [4] Ishikawa T, Kondo Y, Japanese [P]. 62109809, 1987, *Chem. Abstr.* [J], 1987, **107**: 116 760
- [5] Nowlin T E, Shirodka P P, US [P]. 5032562, 1991; *Chem. Abstr.* [J], 1991, **115**: 160 025
- [6] Schellenberg J, Tomotsu N. *Prog. Polym. Sci.* [J], 2002, **27**: 1 925 ~ 1 982