

β -二酮-茂基二氯化钛/MAO 催化体系用于苯乙烯间规聚合*

许学翔** 孙 敏 于 鹏 景振华**

(石油化工科学研究院 北京 100083)

摘 要 制备了 β -二酮类配体[O,O]的茂基二氯化钛配合物 $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2$. 实验证明, 这类配合物在助催化剂甲基铝氧烷 MAO 作用下, 可催化苯乙烯间规聚合, 显示较高的活性 ($10.7 \times 10^5 \text{ gPS/mol Ti} \cdot \text{h}$). 所得聚合物具有较高的间规度. $\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2/\text{MAO}$ 体系催化活性随铝/钛比的增加呈上升而后衰减, 当铝/钛比为 500 左右时活性最高; 聚合温度较高时会导致催化活性下降. 对聚合物进行了 ^{13}C -NMR 表征.

关键词 二苯甲酰甲烷, 茂配合物, 钛配合物, 苯乙烯间规聚合, 催化剂

茂金属催化烯烃聚合的活性中心被认为是 14 电子结构的金属阳离子配合物 $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ (R 为烷基), 并且金属中心的 Lewis 酸性和周围茂配体的空间构型对其催化活性及聚合产物的结构有直接的影响^[1,2]. 然而, 茂金属须大量 MAO 存在下才能显示高活性, 并且其稳定性较差, 这都一定程度上限制了茂金属催化剂的实际应用. 近几年来, 将含非环戊二烯基配体的金属配合物应用于烯烃均相聚合的研究大量出现^[3], 其中非环戊二烯基配体有含氮化合物^[4-9]和含氧化合物^[10-15]等, 这些非茂配合物可催化乙烯或丙烯聚合, 但活性一般较低.

茂金属中一个环戊二烯基配体被非环戊二烯基配体取代, 使金属中心与一个环戊二烯基和一个非环戊二烯基配位而形成的桥连或非桥连型的配合物, 是一类新型聚烯烃催化剂. 我们曾报道了芳二酚-茂型钛 $[\text{O}, \text{O}]\text{CpTiCl}_2$ ^[16], 8-羟基喹啉-茂型钛 $[\text{O}, \text{N}]\text{CpTiCl}_2$ ^[17], 氮杂茂-茂型钛 NpCpTiCl_2 ^[18] 等一系列这类型的配合物, 这类配合物不仅稳定性好, 而且消耗的助催化剂量较少, 活性高, 对所得聚合物的结构有一定的控制作用.

自日本学者 Ishihara^[19] 发现单茂钛 CpTiCl_3 在甲基铝氧烷 (MAO) 助催化下能使苯乙烯发生间规聚合以来, 已有大量专利文献^[20-23] 报道苯乙烯间规聚合催化剂, 但这些催化剂主要是茂金属或者非茂催化剂. 本文报道一种新型单茂 $\text{CpTi}(\text{dbm})_x\text{Cl}_{3-x}/\text{MAO}$ 催化体系催化苯乙烯间规聚合结果.

1 实验部分

1.1 $\text{CpTi}(\text{dbm})_x\text{Cl}_{3-x}$ 的合成

以下操作均使用 Schlenk 仪器在高纯氮气保护下进行, 所用有机溶剂均为新干燥过的. 实验所用环戊二烯三氯化钛 (CpTiCl_3)、二苯甲酰甲烷 (dbm) 均为试剂级、正丁基锂 (LiBu^n , 摩尔浓度为 2.5 mol/L) 由瑞典 Acros 公司生产, 实验时直接使用. 甲基铝氧烷 (MAO) 的甲苯溶液 (含 MAO $7.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$) 由美国 Albemarle 公司生产, 浓度为 $10 \text{ wt}\%$.

1.1.1 分析与表征 配合物的 C、H 含量用 EA-1108 型元素分析仪测定, Ti 含量用吸光光度法测定. 在 Bruker DMX300 核磁共振仪上测定聚合物的 ^{13}C -NMR 谱, 溶剂为氘代二氯苯, ^1H -NMR 谱则溶剂为 CDCl_3 . 以六甲基硅烷为内标, 测量温度 300 K . 聚合物样品经过数次洗涤与真空干燥. 聚乙烯分子量及分子量分布 M_w/M_n 用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定, 仪器是 PL-GPC200 (英国 Polymer Laboratories 生产). 聚乙烯的熔点和熔融热用差热扫描量热法 (DSC) 测定, 仪器是 Perkin-Elmer DSC-2C 热分析仪, N_2 气氛, 升温速率 10 K/min .

1.1.2 (二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)二氯化钛 $[\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2]$ 的制备 取 3 mmol 二苯甲酰甲烷 (dbm) 加入 30 mL 干燥的乙醚搅拌溶解, 0°C 下滴入正丁基锂 (1.2 mL , 2.5 mol/L), 立即生成白

* 2001-11-15 收稿, 2002-01-15 修稿; 国家科技部 973 项目 (项目号 G1999064801); ** 通讯联系人

色沉淀,室温反应 2 h,呈白色乳状液,即为二苯甲酰甲烷锂盐 $[(C_{15}H_{11}O_2)Li]$ 的乙醚溶液。

将锂盐和 3 mmol $CpTiCl_3$,搅拌均匀,保持 80℃回流 2 h,冷却至室温,过滤,真空下浓缩滤液至约 5 mL,加入新蒸的正己烷 5 mL,过滤,固体用 10 mL 己烷洗两次,得 0.53 g 黑红色的配合物 1: $CpTi(C_{15}H_{11}O_2)_2Cl_2$,产率为 86 wt%。元素分析: C 实测值 59.39 (理论值 59.0); H 3.85 (3.90); Ti 14.19 (14.60)。 $^1H-NMR(\delta)$: 4.1 (^1H , $-CH-$ 单峰); 6.89 (5H, C_5H_5 , 单峰); 7.49 ~ 7.55 (10H, C_6H_5 , 多峰)。

1.1.3 二(二苯甲酰甲烷基)(环戊二烯基)氯化钛 $[CpTi(dbm)_2Cl]$ 的制备 将 3 mmol 的 $CpTiCl_3$ 与 10 mL 甲苯形成的溶液冷却至 0℃,滴入上述得到的 $(C_{15}H_{11}O)_Li$ 乳状液,溶液变为深红色,室温搅拌 4 h,过滤,用 10 mL 甲苯洗两次,将所得滤液浓缩至约 5 mL,过滤,得 0.77 g 褐红色配合物 2: $CpTi(C_{15}H_{11}O_2)_2Cl$,产率为 75 wt%。元素分析: C 70.58 (70.66); H 4.60 (4.54); Ti 14.11 (14.39)。 $^1H-NMR(\delta)$: 4.08 (2H, $-CH-$ 单峰); 6.87 (5H, C_5H_5 , 单峰); 7.48 ~ 7.57 (20H, C_6H_5 , 多峰)。

1.2 苯乙烯聚合反应

将 100 mL 装有搅拌器的反应瓶用 N_2 气置换三次,加料顺序为甲苯-MAO-催化剂-苯乙烯甲苯,反应一段时间,停止反应后,先用过量乙醇,再用少量盐酸终止反应,将反应物在过量乙醇中继续搅拌 1 h,过滤,并依次用乙醇、水、乙醇洗涤,60℃下真空干燥 4 h,称量所得聚合物。所得间规聚苯乙烯分别用 GPC 和 DSC 测分子量、分子量分布及熔点。用丙酮萃取法测聚苯乙烯间规度^[24]。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂的比较

表 1 列出了 $CpTi(dbm)_xCl_{3-x}/MAO$ 催化体系催化苯乙烯间规聚合的结果。从表 1 可以看到 3 种催化剂的活性、间规度及熔点的变化顺序为: $CpTi(dbm)Cl_2 > CpTi(dbm)_2Cl > CpTiCl_3$ 。其原因在于 dbm 取代 Cl 后,既增加了活性中心电子密度,又使空间位阻作用加大,从而增加催化活性的同时也使得聚合过程变得更加立体有规性。但是两个 dbm 取代两个 Cl 会大增加整个配体环境的位阻效应,妨碍苯乙烯的插入,同一个 dbm 取代一个 Cl 相比,催化活性有所下降。

Table 1 Polymerization of styrene using the $CpTi(dbm)_xCl_{3-x}/MAO$ system^a

Entry	Catalyst	$A^b \times 10^{-5}$	SY(%) ^c	$T_m(^\circ C)$
1	$CpTi(dbm)Cl_2$	4.25	95.1	270.58
2	$CpTi(dbm)_2Cl$	3.67	97.2	271.04
3	$CpTiCl_3$	2.65	94.3	270.45

^aPolymerization condition: concentration of titanium complexes 1.5×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 500; polymerization temperature 60℃; polymerization time 1.0 h; styrene 10 mL; toluene 10 mL.

^b Activity: gPS/mol Ti·h

^c SY = syndiotacticity

2.2 $CpTi(dbm)Cl_2/MAO$ 催化体系,聚合温度对聚合行为的影响

从表 2 可以看到,随着温度的升高,催化活性逐渐降低,在 40℃以下聚合物的间规度呈上升趋势而后又逐渐下降。其原因有二:温度升高,一方面催化剂易分解,金属活性中心易失活;另一方面,活性中心的结构改变由间规活性中心变成无规活性中心,引起间规度的下降,这也表明较高的催化活性有利于立体有规反应。随着聚合反应温度的升高,聚合物相对分子质量逐渐下降。这表明随着温度的升高, $\beta-H$ 消除速率增加,从而导致聚合物分子量下降。聚合物分子量分布在 40℃以下时很宽,表明存在着多种活性中心,这可能是由于多个 MAO 分子与配合物进行配位而形成桥连多核配合物,导致多种催化活性中心出现。但在反应温度为 60℃以上时,聚合物的分子量分布变窄,这可能是温度升高后,使得多核配合物的桥连键断裂而形成单核配合物,导致催化活性中心趋向单一化。

Table 2 Effect of polymerization temperature on the $CpTi(dbm)Cl_2/MAO$ system^a

Polymerization temperature(℃)	$A^b \times 10^{-5}$	SY(%) ^c	M_n	M_w/M_n	$T_m(^\circ C)$
25	11.85	91.7	13.2	10.17	270.12
40	10.70	98.7	6.39	11.62	271.04
60	5.31	95.1	8.27	3.86	270.45
80	1.96	85.6	5.18	3.87	262.52
100	1.79	61.1	2.80	5.49	254.01

^aPolymerization condition: concentration of titanium complexes 1.5×10^{-5} mol; Al/Ti molar ratio 500; polymerization time 30 min.; styrene 10 mL; toluene 10 mL.

^b Activity: gPS/mol Ti·h

^c SY = syndiotacticity

2.3 $CpTi(dbm)Cl_2/MAO$ 催化体系,聚合时间聚合行为的影响

从表 3 可以看到,(1)随反应时间的增加,催化剂的活性逐渐降低,原因在于反应进行 2 ~

3 min 后,就有凝胶产生,并且越来越多,最后结块,将部分催化剂包埋起来,导致催化剂活性降低;另一方面,随着反应时间增加,催化活性中心部分失活也导致催化活性下降。(2)聚合物的间规度、熔点没有明显变化,均保持较高的水平.这说明该反应的链传递速率较大,同时生成的聚合物中,间规部分中的立构化纯度较高.

Table 3 Effect of polymerization time on the CpTi(dbm)Cl₂/MAO system^a

Polymerization time (min)	<i>A</i> ^b × 10 ⁻⁵	SY(%) ^c	<i>T</i> _m (℃)
10	12.01	99.1	271.91
20	11.20	98.8	270.80
30	10.70	98.7	271.04
60	6.56	95.6	269.96
120	3.12	93.5	268.20

^aPolymerization condition: concentration of titanium complexes 1.5 × 10⁻⁵ mol; Al/Ti molar ratio 500; polymerization temperature 60℃; styrene 10 mL; toluene 10 mL

^b Activity: gPS/mol Ti·h

^c SY = syndiotacticity

2.4 Al/Ti 摩尔比对 CpTi(dbm)Cl₂/MAO 催化体系的影响

从表 4 可看到,(1)Al/Ti 摩尔比在 500 以下,活性随 Al/Ti 摩尔比的增加而显著增加,这可能

由 Al/Ti 摩尔比低时,不足以使较多的 Ti(Ⅳ)还原成 Ti(Ⅲ)所致;Al/Ti 摩尔比在 500 以上,Al/Ti 摩尔比的变化对活性的影响很小.这表明在该催化体系中,Al/Ti 摩尔比在 500 以上,随着 MAO 浓度增大,有效的活性中心浓度达到饱和,此时仅需要较低的 Al/Ti 摩尔比时就可产生较高的聚合活性。(2)聚合物的间规度随着 Al/Ti 摩尔比的增加而有所下降.这表明过高的 Al/Ti 摩尔比将使部分间规活性中心转变为无规活性中心。(3)熔点变化不大,均保持较高.说明在本试验采用的 Al/Ti 摩尔比范围内,所生成的聚合物中,间规部分中的立构化纯度较高.

Table 4 Effect of Al/Ti ration on the activity for CpTi(dbm)Cl₂/MAO system^a

Al/Ti(molar ratio)	<i>A</i> ^b × 10 ⁻⁵	SY(%) ^c	<i>T</i> _m (℃)
200	7.61	96.8	270.9
500	10.7	98.7	271.04
800	10.01	97.3	271.32
1000	9.79	92.8	270.10
1500	9.53	93.1	270.22

^aPolymerization condition: concentration of titanium complexes 1.5 × 10⁻⁵ mol; polymerization time 30 min; styrene 10 mL; toluene 10 mL

^b Activity: gPS/mol Ti·h

^c SY = syndiotacticity

Table 5 Assignment of ¹³C-NMR spectra of polystyrene and syndiotacticity

Sample	Characteristic	Assignment			Chemical shift	Syndiotacticity (%)		Polymerization condition
		Triads	Tetrads	Hexads		R	SY	
1	145.8	rr mm	rmr	rrmr	46.63	91.0	95.1	Al/Ti = 500 <i>T</i> = 60℃ <i>t</i> = 30 min <i>V</i> = 10 mL
			rrm	rrmm	45.60			
			rrr	rrrr	45.08			
			rrn	rrmn	43.97			
					41.72			
					41.50			
2	145.8	rm rr mm	rmr	rrmr	46.60	98.08	98.7	Al/Ti = 500 <i>T</i> = 40℃ <i>t</i> = 30 min <i>V</i> = 10 mL
			rrm	rrmm	45.57			
			rrr	rrrr	45.04			
			rrn	rrmn	43.91			
					42.53			
					41.67			
3	146.1	rm rr mm			41.44	91.20	95.6	Al/Ti = 500 <i>T</i> = 40℃ <i>t</i> = 60 min
			rmr	rrmr	46.43			
			rrm	rrmm	45.39			
			rrr	rrrr	44.87			
			rrn	rrmn	43.75			
					42.36			
4	145.8	rm rr			41.50	98.45	98.8	Al/Ti = 500 <i>T</i> = 40℃ <i>t</i> = 20 min
			rmr	rrmr	46.61			
			rrm	rrmm	45.59			
			rrr	rrrr	45.08			
			rrn	rrmn	43.97			
					42.30			
					41.70			

Cat: CpTi(dbm)Cl₂; R: calculated syndiotacticity by ¹³C-NMR;SY:calculated syndiotacticity by the boiling butanone-insoluble

2.5 间规聚苯乙烯的结构分析

由 ^{13}C -NMR 光谱按下式计算间规度:

$$R = \frac{1/2[\text{rm}] + [\text{rr}]}{[\text{rm}] + [\text{rr}] + [\text{mm}]} \times 100$$

聚苯乙烯有 5 种不同的化学环境的碳核,分

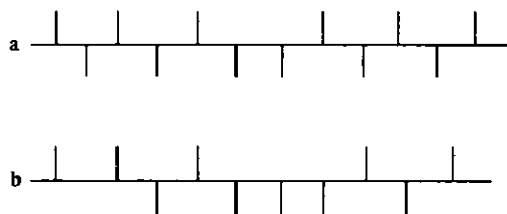
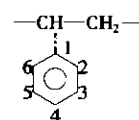


Fig. 1 The possible structure of *s*PS



通常认为 C-1 峰的位置可作为特征峰,用于区分和判断 *a*PS, *i*PS 和 *s*PS^[19]. 亚甲基碳区峰和次甲基区峰分裂较完全,能更好地反映精细结构. 按照文献[24]对溶解在邻二氯苯中的 *s*PS 的 ^{13}C -NMR 谱图中三单元组、四单元组和六单元组峰的归属,进而计算出 *s*PS 的间规度,结果见表 5.

图 1 为聚合物可能的结构图.在结构 a 中,能

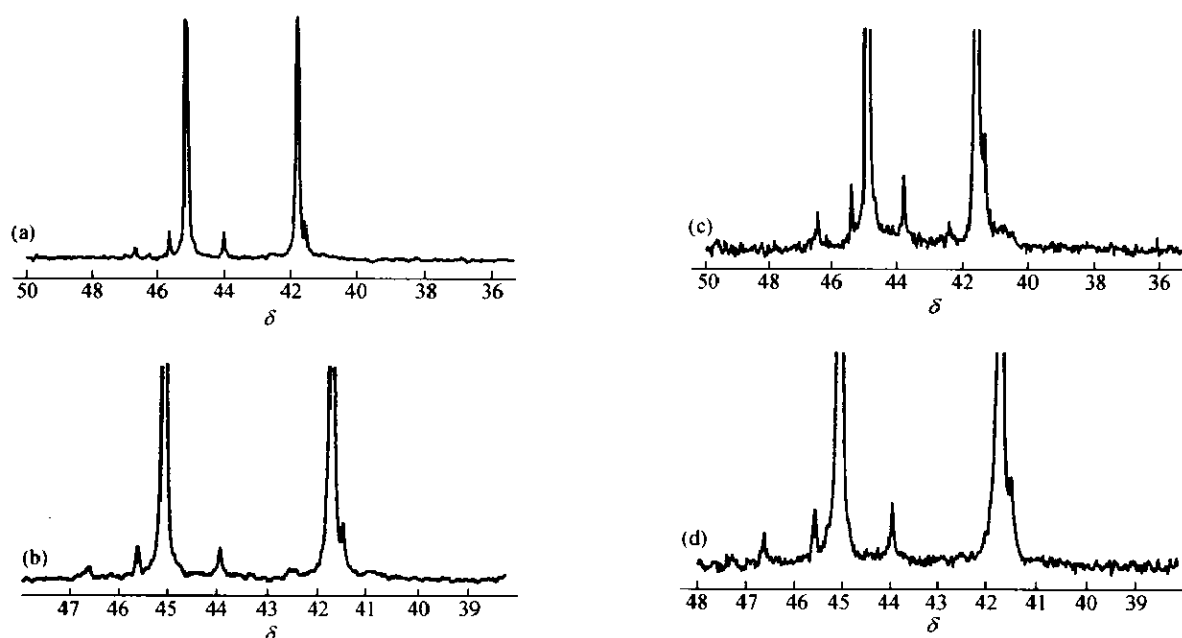


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of polystyrene

a) Sample 1; b) Sample 2; c) Sample 3; d) Sample 4

观察到 4 个六单元组峰,即 *rrrrr*, *rrrrm*, *rrrmr* 和 *rrmrr*.且 $[\text{rrrrm}]:[\text{rrrmr}]:[\text{rrmrr}]$ 等于 2:2:1. 结构 b 中,也能观察到的四个六单元组峰为 *rrrrr*, *rrrrm*, *rrrrm* 和 *rrmmr*,且吸收很强, $[\text{rrrrm}]:[\text{rrmmr}]$ 等于 1:1.

对照由催化体系 a~d 制得的聚合物谱图图 2 所能观察到的 4 个六单元组峰为: *rrrrr*, *rrmrr*, *rrrrm* 和 *rrmmr*.其中 *rrmrr*, *rrrrm* 和 *rrmmr* 的峰强度很弱.只有在放大的谱图中才能观察到,而 $[\text{rrrrm}]$ 和 $[\text{rrmmr}]$ 之比小于 1. 因此,该聚合物是由两种不同链结构组成,其中以结构 a 为主.该类

聚合物的分子量分布较宽,也间接地证实了两种链结构组成的聚合物的存在.同时也说明由计算的间规度要小的原因.

从以上链微观序列分布的讨论可以推断,聚合机理是按照链端基控制机理进行的,因而产生具有结构 a 的链结构聚合物.随着聚合反应的进行,大量的聚苯乙烯析出,并对催化剂包埋,因此这时聚合反应体系由均相变为多相,此时聚合机理按照活性中心控制机理进行,从而产生链结构 b 的聚合物.

REFERENCES

- 1 Sinn H, Kaminsky W. *Adv Organomet Chem*, 1980, 18: 99 ~ 108
- 2 Kaminsky W. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1998, 5: 1413 ~ 1418
- 3 Yi Jianjun(义建军), Zhao Wei(赵伟), Xu Xuexiang(许学翔), Chen Wei(陈伟), Jing Zhenhua(景振华). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2000, (6): 455 ~ 460
- 4 Korine D H, Eisen M S. *J Organomet Chem*, 1995, 503: 307 ~ 314
- 5 Flores J C, Chien J C W, Rausch M D. *Organometallics*, 1995, 14: 2106 ~ 2108
- 6 Horton A D, de With J, van der Linden A J, van de Weg H. *Organometallics*, 1995, 15: 2672 ~ 2674
- 7 Scollard J D, McConville D H, Payne N C, Vittal J J. *Macromolecules*, 1996, 29: 5241 ~ 5243
- 8 Cozzi P G, Gallo E, Floriani C, Chiesi-Villa A, Rizzole C. *Organometallics*, 1995, 14: 4994 ~ 4996
- 9 Brand H, Capriotti J A, Arnold J. *Organometallics*, 1994, 13: 4469 ~ 4475
- 10 Mitani M, Oouchi K, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. *Polymer Bull*, 1995, 34: 199 ~ 203
- 11 Conti G, Arribas G, Altomare A, Ciardelli F. *J Mol Catal*, 1994, 89: 41 ~ 50
- 12 van der Linden A, Schaverien C J, Meijboom N, Ganter C, Orpen A G. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 3008 ~ 3012
- 13 Miyatake T, Mizunuma K, Seki Y, Kakugo M. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1989, 10: 349 ~ 352
- 14 Oouchi K, Mitani M, Hayakawa M, Yamada T, Mukaiyama T. *Makromol Chem Phys*, 1996, 197: 1545 ~ 1551
- 15 Janiak C, Scharmann T G, Lange K C H. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 655 ~ 667
- 16 Yi Jianjun(义建军), Yu Peng(于鹏), Xu Xuexiang(许学翔), Zhao Wei(赵伟), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (3): 342 ~ 346
- 17 Yi Jianjun(义建军), Xu Xuexiang(许学翔), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 678 ~ 682
- 18 Xu Xuexiang(许学翔), Yi Jianjun(义建军), Jing Zhenhua(景振华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 683 ~ 686
- 19 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 20 Chien J C W, Salajka Z. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1991, 29: 1253 ~ 1261
- 21 Tatsuya M, Kooji M, Masahiro K. *Macromol Chem Macromol Symp*, 1993, 66: 3008 ~ 3021
- 22 Xu Xuexiang(许学翔), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (2): 683 ~ 686
- 23 Xu Xuexiang(许学翔), Zhou Nai(周籁), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (6): 746 ~ 748
- 24 Rendy T E, Chien J C W, Raush M D J. *Organomet Chem*, 1996, 519: 21 ~ 29

**SYNTHESIS OF A TITANIUM COMPLEX
CONTAINING β -DIKETONE LIGAND AND ITS CATALYSIS FOR
SYNDIOTACTIC POLYMERIZATION OF STYRENE**

XU Xuexiang, SUN Min, YU Peng, JING Zhenhua

(Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083)

Abstract Syndiotactic polystyrene (sPS) is a new class of thermoplastics and is unusual among polystyrenes for its properties. Since Ishihara reported on the titanium complexes with mono-cyclopentadienyl ligand for production of sPS, a lot of catalysis for styrene syndiotactic polymerization has been reported in the literature. A series of half-metallocene complexes have been reported in our studies, these catalysts have high stability and activity for olefin polymerization with low molar ratio of aluminium/titanium and produce polymers with different chain microstructures. In the paper, synthesis of half-metallocene complexes $[\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2]$ and $[\text{CpTi}(\text{dbm})_2\text{Cl}]$ containing β -diketone ligand are described. It is proved by the experiments that $[\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2]$ is active for styrene polymerization at 40°C with MAO activation, and exhibits higher activity than CpTiCl_3 . Giving the polymers with high syndiotacticity. For the $[\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2]/\text{MAO}$ system, the activity is “up and down” type with increase in the Al/Ti molar ratio, and up to the highest when the Al/Ti molar ratio is about 500, $10.7 \times 10^5 \text{ gPS/molTi} \cdot \text{h}$ or so; also the activity decreases when the polymerization time is too high. The polymers prepared by $[\text{CpTi}(\text{dbm})\text{Cl}_2]$ were extracted with boiling *n*-butanone and characterized by ^{13}C -NMR.

Key words β -Diketone, Half-metallocene, Titanium complexes, Styrene syndiotactic polymerization, Catalysis