

新型 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ 茂钛催化剂的苯乙烯 间规本体聚合研究*

沈志刚^{1,2} 周文乐¹ 祝方明² 林尚安^{2**}

(¹上海石油化工研究院 上海 201208) (²中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 对位卤代的苯酚与五甲基茂三氯化钛在三乙胺存在下进行酯化反应,制得五甲基茂基三(对-卤代苯氧基)钛的4种新型化合物 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). 用作主催化剂经甲基铝氧烷(MAO)和三异丁基铝(TIBA)活化,对苯乙烯间规聚合显示出极高的催化活性,催化剂热稳定性好,制得的聚苯乙烯间规度、分子量和熔点均高,在 $\text{MAO/TIBA/Ti} = 400/200/1$ (摩尔比),温度 60°C 时,10 min 催化效率可达 3.47×10^6 gPS/mol $\cdot$ Ti, $\text{MAO/TIBA/Ti} = 400/200/1$ 时茂钛化合物的催化活性几乎是 $\text{MAO/Ti} = 600$ 时的10倍以上;4种茂钛催化剂的活性次序 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_3$.

关键词 配体, 茂钛催化剂, 苯乙烯间规聚合

间规聚苯乙烯(*s*PS)具有熔点高(270°C),结晶速度快,耐溶剂性能好,比重低等特点,完全不同于目前通用无规聚苯乙烯(*a*PS),是一种高性能的工程塑料,可应用于汽车、电子和食品包装等,具有广阔的市场前景. Dow 化学公司已经于2001年在德国建立了 4×10^4 吨/年的工业生产装置. 由于合成间规聚苯乙烯的单体苯乙烯价格相对较低廉,其主要成本在于催化体系. 因此合成高活性、低甲基铝氧烷(MAO)消耗的主催化剂具有重要意义. 由于单茂钛系化合物对苯乙烯间规聚合具有较高的催化活性^[1],而且得到的聚合物间规度较高,尤其引起人们的研究兴趣. 实验发现与钛相连配体对催化剂活性影响较大. Campbell^[2]等报道了几种辅配体相同(均为甲氧基),而环戊二烯基上含有不同取代基的催化剂,在其设定的条件下,对苯乙烯聚合的催化活性次序为 $\text{EtMe}_4\text{CpTi}(\text{OMe})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OMe})_3 > \text{Me}_3\text{SiMe}_4\text{CpTi}(\text{OMe})_3 > \text{Me}_4\text{CpTi}(\text{OMe})_3 > (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CpTi}(\text{OMe})_3 > \text{CpTi}(\text{OMe})_3$, Cp^* 为五甲基环戊二烯基,数据表明环戊二烯基配体上推电子取代基团的存在可使活性中心更稳定,从而提高聚合活性. 而 $\text{Cp}^* \text{TiR}_3/\text{MAO}$ 体系中的 R 辅配体对催化剂活性的影响的次序为 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_3 \approx \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OMe})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OPh})_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3 > \text{Cp}^* \text{TiCl}_3 > \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBu})_3 >$

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{HF}_6)_3$. 林尚安^[3]等合成了含有不同辅配体的茂钛化合物并用于苯乙烯聚合,其中以 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$ 和 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_3$ 催化活性较高. 本文为了研究对位卤代的酚氧基辅配体对催化剂活性的影响,合成了4种新的茂钛化合物 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$); 并把它们用作苯乙烯的间规聚合催化剂,结果发现这类茂钛化合物在甲基铝氧烷和三异丁基铝的存在下,显示出很高的催化活性,具有较好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂处理

甲苯、苯、正己烷皆为分析纯,用钠钾合金/二甲苯回流至溶液变深蓝后,在高纯氮保护下蒸出. 对氟苯酚、对氯苯酚、对溴苯酚、对碘苯酚均为分析纯,直接使用. 三乙胺为分析纯,使用前用活化过的分子筛干燥8 h. 苯乙烯为聚合级,高纯氮鼓泡脱氧0.5 h后,用活化过的氧化铝吸附以除去苯乙烯中杂质,并置于干燥器内低温保存,甲基铝氧烷(MAO, 1.44 mol/L)、三异丁基铝(TIBA, 2 mol/L)均为德国 Witco 公司生产.

1.2 茂钛化合物制备及表征

150 mL 装有磁力搅拌的三口瓶经真空干燥,

* 2003-01-06 收稿, 2003-03-16 修稿; 国家科技部“九五”攻关(批准号 96-A12-02-05)、国家自然科学基金项目(基金号 20174050)和中石化重点资助课题; ** 通讯联系人

用高纯氮置换 3 次,加入五甲基茂基三氯化钛 ($\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$) 2.5 mmol 和苯 40 mL.在常温下通过恒压漏斗加入溶有三乙胺(9 mmol)和对氟(氯、溴、碘)苯酚(7.5 mmol)的苯溶液 20 mL,60 min 滴完,升温至 75℃,反应 2 h 后,停止加热,常温搅拌 5 h.在氮气保护下用 3# 沙芯过滤,滤液常温下真空抽干后得褐色固体,用甲苯和己烷混合液重结晶二次,得浅黄色固体 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 400 MHz), 2.15(S, 15H, CH_3), 6.75~6.95(m, 12H, C_6H_4); 元素分析:实验值: C 65.06%, H 5.30, F 10.97%; 理论值: C 65.11%, H 5.23%, F 11.04%; 质谱 MS: $m/e = 516(\text{M}, 36.99\%), 517(\text{M} + 1, 43.13\%), 406(\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_2, 100\%)$ $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_3$: $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \delta, 400 \text{ MHz})$, 2.15(S, 15H, CH_3), 6.75~7.25(m, 12H, C_6H_4); 元素分析:实验值: C 59.25%, H 4.79, Cl 18.71%; 理论值: C 59.42%, H 4.77%, Cl 18.83%; 质谱 MS: 566($\text{M}, 32.18\%$), 567($\text{M} + 1, 41.25\%$), 438($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_2, 100\%$).

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br})_3$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 400 MHz), 2.15(S, 15H, CH_3), 6.55~7.35(m, 12H, C_6H_4); 元素分析:实验值: C 48.16%, H 3.93, Br 33.91%; 理论值: C 48.07%, H 3.86%, Br 34.33%; 质谱 MS: $m/e = 699(\text{M}, 37.75\%), 700(\text{M} + 1, 34.15\%), 527(\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br})_2, 100\%)$.

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_3$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ , 400 MHz), 2.15(S, 15H, CH_3), 6.55~7.50(m, 12H, C_6H_4); 元素分析:实验值: C 39.98%, H 3.30, I 44.80%; 理论值: C 40.01%, H 3.21%, I 45.36%; 质谱 MS: $m/e = 840(\text{M}, 8.92\%), 841(\text{M} + 1, 3.72\%), 220(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I}, 100\%), 527(\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_2, 100\%)$

1.3 苯乙烯间规聚合及聚合物表征

在干燥的带支口的 100 mL 试管中加入搅拌磁子,高纯氮吹扫 3 次,加入精制苯乙烯 10 mL,置于水浴中,在设定的聚合温度下搅拌,依次加入相应的三异丁基铝(TIBA),甲基铝氧烷(MAO),5 min 后加入茂钛化合物.催化剂进行本体聚合反应,经过一段时间后加入盐酸-乙醇(10%)终止,聚合物用高速粉碎机打碎成粉末,用酒精充分洗涤后,80℃真空干燥备用.

以邻二氯苯作溶剂,采用乌氏粘度计,在 135℃下测定 $[\eta]$,并通过 $[\eta] = 1.38 \times 10^{-4} M_v^{0.7}$ 求出粘均分子量 M_v ; 用 PERKIN-ELMER DSC-7C 示差扫描量热计在氮气保护下记录 DSC 谱,升温速率 20 K/min.以 Mettler DL-37 水份仪测定苯乙烯中水含量(采用双组分卡尔费休试剂);HP5890 气相色谱仪测定苯乙烯中苯乙炔含量.

2 结果和讨论

2.1 单体精制

由于茂金属催化剂对单体的要求非常苛刻,一般的苯乙烯原料不能直接用于聚合,还需脱除对催化体系有毒害的杂质,主要是水、苯乙炔、阻聚剂,比较理想的处理结果是 H_2O 、苯乙炔、酚(阻聚剂)含量均在 10×10^{-6} 以下.表 1 列出精制前后杂质的比较,用常规干燥剂分子筛虽然能够脱除水份,但不能除掉其中的苯乙炔,对阻聚剂(酚)的吸附效果也不理想;而用活化过的活性氧化铝作为吸附剂(球形 $\Phi 3 \sim 5 \text{ mm}$),显然效果较佳.以每 100 mL 粗苯乙烯中加入吸附剂量来看,一般用 30 g 活性氧化铝就能达到聚合所需的要求.

Table 1 Impurity content of styrene before and after purification

Before purification ($\times 10^{-6}$)	After purification($\times 10^{-6}$)			
	Zeolite (30 g)	Activated alumina (10 g)	Activated alumina (20 g)	Activated alumina (30 g)
H_2O	260	8	16	10
Phenylacetylene	60	60	16	12
Inhibitor	18	12	11	9

Purification condition: Mixed 12 h at room temperature;

Styrene = 100 mL

2.2 四种新型茂钛催化剂的苯乙烯本体间规聚合结果

鉴于一般文献报道苯乙烯在本体聚合时,初期(时间 $< 30 \text{ min}$)的反应速率很快,因此我们着重考察初期聚合反应结果.表 2 显示,4 种茂钛催化剂在较低的 Al/Ti 比 $\text{MAO/Ti} = 600$ 时,50℃即有较高相对催化效率($R.E.$),而且得到的 sPS 间规度、熔点和分子量都很高.随着温度升高,从 50℃到 90℃,相应的催化活性增加近 4 倍,说明这类茂钛化合物热稳定性非常好.而对于 $\text{Cp}^* \text{TiF}_3$ 和 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 来说,在 70℃催化剂活性就开始下降^[4],这可能是 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ 化合物结构中,氧原子上的孤对电子、苯环和卤素原子上的孤

对电子形成 $p-\pi-p$ 共轭,使电子云密度分布更均匀,从而稳定了钛(Ti)活性中心,使其寿命延长,从而使得这类化合物具有高的催化活性和较高的分子量.从表中可进一步发现,4种茂钛化合物催化剂的相对催化效率增大的次序为 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$. 可能是卤素中吸电子能力 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$,而极化能力次序恰相反,这对钛活性中心影响程度也不同,这2种次序的协调作用,有利于配位聚合中苯乙烯单体对钛活性中心的配位和插入链增长反应,而且取代基空间位

阻 $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$,含氟配体的茂钛催化剂活性种更易使苯乙烯配位插入^[5],因此活性最大.当温度升高时,由于均相茂钛催化剂的苯乙烯聚合生长链的终止主要受 $\beta\text{-H}$ 消除反应^[6]和活性链向烷基铝(MAO中含有TMA)链转移所控制^[7],温度升高这两种反应都加快,引起分子量降低.在相同条件下,含氟茂钛催化剂合成的SPS分子量最大,这可能是由于氟的吸电子作用使钛中心更稳定,在链增长、链转移、链终止三者的竞争过程中能使链增长优势更明显.

Table 2 Styrene bulk polymerization using Cp* Ti(O-C₆H₄-X)₃ precursors activated with MAO^a

Precursor	<i>T</i> _p ^b (°C)	Yield(g)	<i>R</i> · <i>E</i> · ^c (× 10 ⁻⁶)	<i>s</i> -PS ^d (%)	<i>T</i> _m (°C)	<i>M</i> _n ^e (× 10 ⁻⁵)
Cp* Ti(O-C ₆ H ₄ -F) ₃	50	0.53	0.53	96.7	273	6.32
	60	0.82	0.82	97.3	271	5.99
	70	1.07	1.07	96.6	272	5.68
	80	1.63	1.63	98.1	271	4.98
	90	2.06	2.06	97.4	272	4.37
Cp* Ti(O-C ₆ H ₄ -Cl) ₃	50	0.47	0.47	97.9	272	5.41
	60	0.77	0.77	97.8	269	4.92
	70	0.97	0.97	96.9	272	4.66
	80	1.51	1.51	97.1	271	4.11
	90	1.98	1.98	97.5	270	3.63
Cp* Ti(O-C ₆ H ₄ -Br) ₃	50	0.43	0.43	97.7	270	5.63
	60	0.74	0.74	96.3	271	5.22
	70	0.92	0.92	96.6	272	4.83
	80	1.41	1.41	98.3	269	4.32
	90	1.86	1.86	98.1	271	3.94
Cp* Ti(O-C ₆ H ₄ -I) ₃	50	0.35	0.35	97.3	269	5.84
	60	0.53	0.53	97.3	271	5.43
	70	0.80	0.80	95.9	269	4.82
	80	1.13	1.13	97.1	271	4.09
	90	1.54	1.54	98.1	270	3.73

^aPolymerization conditions: [Ti] = 100 μmol/L; [MAO] / [Ti] = 600; Styrene volume = 10 mL; Polymerization time = 30 min

^b*T*_p, polymerization temperature

^c*R*·*E*· (relative catalytic efficiency) = (g bulk PS)/(mol Ti·30 min)

^d*s*-PS(%) = [(g of 2-butanone insoluble PS)/(g of bulk PS)] × 100

^e*M*_n, molecular weight determined by intrinsic viscosity

2.3 三异丁基铝对苯乙烯间规聚合的影响

从表3可知,保持总的Al/Ti比不变,当三异丁基铝代替部分MAO后,4种茂钛催化剂的在初期反应时间10 min的相对催化效率均明显增大,MAO/TIBA/Ti = 400/200/1时催化剂的催化效率几乎是MAO/TIBA/Ti = 600/0/1时的10倍以上,在聚合温度60℃时,表3的数据比表2中30 min内相应4种催化剂的相对催化效率高出4倍以上.这可能一方面由于TIBA加入后对体系起到了很好

的破杂效果;另一方面TIBA的加入促进了将Ti(Ⅳ)还原成Ti(Ⅲ)单茂钛化合物^[8,9],电子顺磁共振(ESR)等实验表明Ti(Ⅲ)可能是构成间规聚苯乙烯的活性中心^[10,11],单一使用三甲基铝(TMA)时,由于还原能力太强,有可能把Ti(Ⅳ)还原成更低价的Ti(Ⅱ),催化活性反而降低.另外三异丁基铝中异丁基基团与MAO中的甲基有交换作用,其结果导致MAO的体积增大^[12],从而增加了催化活性中心的稳定性,提高了催化效率.

Table 3 Effect of TIBA on styrene bulk polymerization^a

Precursor	MAO/Ti ^b	TIBA/Ti ^b	<i>R. E.</i> ^c ($\times 10^{-6}$)	<i>T</i> _m (°C)	<i>s</i> -PS (%)	<i>M</i> _v ($\times 10^{-5}$)
Cp ⁺ Ti(O-C ₆ H ₄ -F) ₃	600	0	0.33	273	97.3	5.69
	400	200	3.47	272	97.1	4.12
Cp ⁺ Ti(O-C ₆ H ₄ -Cl) ₃	600	0	0.28	270	98.5	5.13
	400	200	3.39	269	97.1	3.89
Cp ⁺ Ti(O-C ₆ H ₄ -Br) ₃	600	0	0.22	270	96.7	5.32
	400	200	2.97	271	98.1	3.99
Cp ⁺ Ti(O-C ₆ H ₄ -I) ₃	600	0	0.19	270	97.5	5.19
	400	200	2.38	269	97.2	4.01

^a Polymerization conditions: [Ti] = 100 μmol/L; Styrene volume = 10 mL; Polymerization time = 10 min

^b MAO/Ti, TIBA/Ti (molar ratio); *T*_p = 60 °C

^c *R. E.* (relative catalytic efficiency) = (g bulk polymer)/(mol Ti) · 10 min

从图 1 可见,当总的 Al/Ti 摩尔比为 800 保持不变,而改变 TIBA/Ti 摩尔比,当 TIBA/Ti 比从 0 到 300 时,催化活性急剧增加,达到最大.继续增大 TIBA 比例时(也就是说降低体系中 MAO 比例),活性又开始下降.因为 MAO 的一个重要作用是使钛中心原子的烷基化^[13],用量太少时,可能会影响 Ti 活性中心的浓度.4 种茂钛催化剂的比较可知,用含氟催化剂制备的间规聚合物的分子量最高,无论是否有三异丁基铝存在,催化活性大小次序均是 Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-F)₃ > Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-Cl)₃ > Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-Br)₃ > Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-I)₃. 由于 TIBA 是苯乙烯增长链的链转移剂,随着 TIBA 的加入,聚苯乙烯分子量下降,而间规度和熔点基本保持不变,说明三异丁基铝的加入不影响苯乙烯间规插入特性.

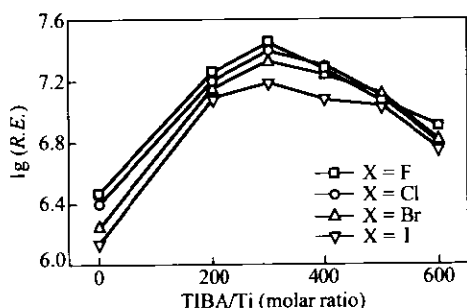


Fig. 1 Dependence of relative catalytic efficiency (*R. E.*) on TIBA with Cp⁺ Ti(O-Ph-X)₃ catalyst for the polymerization of styrene within 10 min

Polymerization condition: [Ti] = 100 μmol/L; styrene volume = 10 mL; total Al(MAO + TIBA)/Ti = 800 (molar ratio); time = 10 min; *T*_p = 60 °C

2.4 4 种茂钛化合物催化聚合动力学

为了进一步了解这类茂钛化合物的催化性能,考察了 1 h 内在甲苯溶剂中苯乙烯间规聚合

情况,图 2 显示该反应动力学曲线.在 MAO/TIBA/Ti = 400/200/1 (摩尔比),钛浓度为 66.7 μmol/L,聚合温度为 60 °C 时,前 30 min 聚合速率变化较大,后面比较平稳.由于聚合开始时,苯乙烯与活性中心钛配位后迅速进行插入和增长,聚合速率极大,随后由于单体转化率增大,单体浓度及扩散速度均下降,以及活性中心部分被屏蔽,聚合速率减慢,4 种茂钛催化剂的活性再次出现与前相同的次序,其中 Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-I)₃ 在甲苯中活性明显低于其他 3 种催化剂.

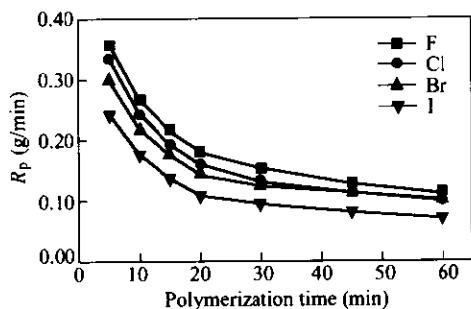


Fig. 2 Kinetics curves of styrene polymerization catalyzed by Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-X)₃/MAO/TIBA

MAO/TIBA/Ti = 400/200/1 (molar ratio); [Ti] = 66.7 μmol/L; styrene = 10 mL; toluene = 20 mL; *T*_p = 60 °C

以对位卤代的苯氧基作为辅配体的四种新型茂钛催化剂 Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-X)₃ 用于苯乙烯间规聚合时,显示极高的催化活性,随着聚合温度升高活性增加,90 °C 催化剂活性最高.保持总铝钛比不变,当催化体系中部分三异丁基铝代替甲基铝氧烷后,茂钛催化剂活性进一步急剧上升,最大时增加 10 倍以上.无论是本体聚合还是溶液聚合,4 种茂钛催化剂的活性次序为 Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-F)₃ > Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-Cl)₃ > Cp⁺ Ti(O-C₆H₄-Br)₃ >

$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_3$. 催化剂不仅活性高, 热稳定性好, 而且所需的 MAO/Ti 比也不高, 制得的间规聚 合物熔点可达 270°C , 间规度大于 96%, 分子量达 $5 \times 10^5 \sim 6 \times 10^5$, 具有工业应用前景.

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Kuranoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1988, 21:356 ~ 362
- 2 Campbell R E, Newman T H, Malanga M T. *Macromol Symp*, 1995, 97:151 ~ 153
- 3 Zhou Fangming(祝方明), Ling Shangan(林尚安), Zhou Wenle(周文乐), Tu Jianjun(涂建军), Chen Dequan(陈得铨). *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报), 1998, 19(11):1844 ~ 1847
- 4 Kaminsky W, Lenk S, Scholz V. *Macromolecules*, 1997, 30(25):7647 ~ 7651
- 5 Duncalf D J, Wade H J. *Macromolecules*, 1996, 29:6399 ~ 6410
- 6 Newman T J, Borodychuk K, Pleasant M. US patent, C08F, 5428120. 1995-06-27
- 7 Fang Yutang(方玉堂), Zhu Fangming(祝方明), Wang Qunfang(王群芳), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (1):41 ~ 45
- 8 Tomotsu N, Kuramoto M, Takeuchi H, Maezawa H. *Metallocenes*, 1996, 96:211 ~ 213
- 9 Tomotsu N, Ishihara N, Newman T H, Malanga M T. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 128:167 ~ 190
- 10 Zambelli A, Pellicchia C, Oliva L. *Makromol Chem*, 1991, 192:223 ~ 227
- 11 Chien J C W, Salaika Z, Dong S. *Macromolecules*, 1992, 25:3199 ~ 3205
- 12 Campbell R E, Newman T J. *Macromolecular Symposia*, 1995, 97:151 ~ 153
- 13 Shen Zhigang(沈志刚), Lin Shangan(林尚安). *Polymer Bulletin*(高分子通报), 2002, (3):45 ~ 51

NEW HIGHLY ACTIVE CATALYSTS $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ FOR BULK SYNDIOSPECIFIC POLYMERIZATION OF STYRENE

SHEN Zhigang^{1,2}, ZHOU Wenle¹, ZHU Fangming², LIN Shangan²

(¹ Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

(² Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Four kinds of ancillary ligands $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ [$\text{X}(\text{p}) = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$] were introduced in the design of novel monotitanocene catalysts, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$. All of the new catalysts show high activity for styrene syndiotactic polymerization. The catalytic activity of the four monotitanocene increased in the order: $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{I})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Br})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl})_3 < \text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$. The addition of triisobutylaluminum (TIBA) to the catalyst system caused a dramatic increase of *s*-PS yield. At 90°C , $\text{MAO/TIBA/Ti} = 400/200/1$ (molar ratio), the catalytic efficiency of $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$ is up to 3.46×10^6 g polymer/mol $\cdot$ Ti $\cdot$ 10 min. The polymerization activity of $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X})_3$ at $\text{MAO/TIBA/Ti} = 400/200/1$ (molar ratio) is about 10 times higher than that at $\text{MAO/Ti} = 600$ (in the absence of TIBA). The catalytic efficiency of the catalyst and the molecular weight were affected by catalyst composition, monomer concentration and polymerization temperature. The kinetics of styrene syndiotactic polymerization in toluene was also studied.

Key words Ligand, Monotitanocene, Styrene syndiotactic polymerization