

·研究简报·

硅氧硅桥链的双核茂钛催化剂用于乙烯聚合的研究*

冯 茹 苏立明 贺大为**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

王佰全 田公路 许善生 周秀中

(南开大学化学系 天津 300071)

关键词 双核, 茂钛, 均相, 聚合

金属茂与烷氧基铝(MAO)作为烯烃聚合的催化体系以其高活性、立体规整性、窄分子量分布以及温和的聚合条件吸引了众多研究者的注意^[1-4]. 就目前关于金属茂催化剂乙烯聚合机理模型来看^[5-7], 催化剂的催化活性及所得聚合物的性能与环戊二烯基配体、金属离子都有关. 本文所采用的两种催化剂的独特之处在于其同一分子中有两个潜在的活性中心(双核). 这种特殊的结构使其具有一些与单核催化剂所不同的特点.

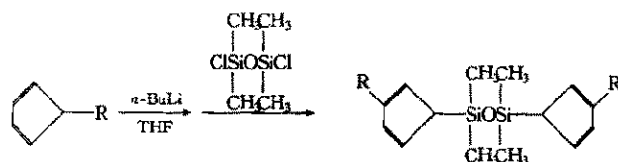
所有实验都用标准的 Schlenk 技术在惰气保护下进行, 所有溶剂都预先经过钠/二苯酮蒸馏纯化.

¹H-NMR 用 JED PMX-60SI 和 JEOL TX-90Q 核磁仪测定. 分子量用粘度法在 135℃ 下, 以十氢萘为溶剂, 用 AV300 自动粘度仪测定. MWD 用 GPC 测定以聚苯乙烯为标准物质, 邻二氯苯为溶剂. 聚合物的熔点和结晶度用 PERKIN-ELMER 的 DSC-7 型示差扫描量热仪测定, 升温速度为 10~20℃/min, 结晶度由公式 $X\% = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100\%$ 计算. ΔH_f^0 为完全结晶聚乙烯的熔化热, 文献值为 66 cal/g. 元素分析和熔点数据未做修正. $(CH_3)_2SiC_5H_5$ ^[8], $CpTiCl_3$ ^[9], $Cl(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2Cl$ ^[9] 和 $C_5H_5(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2C_5H_5$ ^[10] 按文献方法合成.

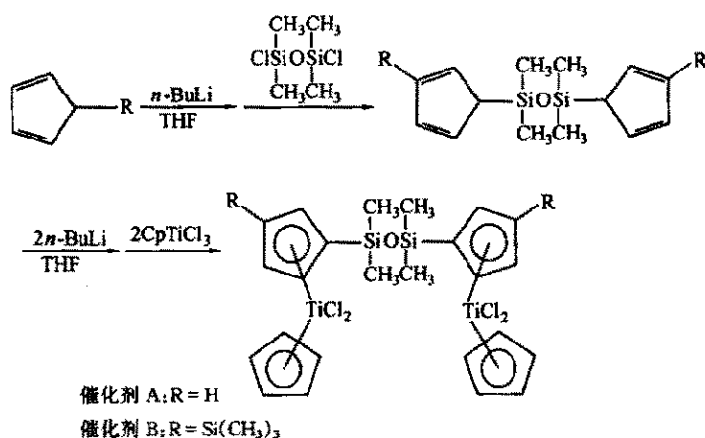
1 聚合

在有磁搅拌的 250mL 反应瓶中用氩气置换三次后, 在反应温度下充入乙烯, 使其压力略高于常压, 依次加入 100mL 甲苯、一定量的 MAO/甲苯溶液和催化剂/二氯甲烷溶液. 反应到规定的时间后, 用酸化甲醇(含 HCl 1%)淬灭. 将所得的聚合物过滤, 用水和乙醇分别洗涤二次, 在减压 60℃ 下干燥 7~8 h 后称重.

2 催化剂合成



* 1997-03-27 收稿, 1998-01-05 修稿; ** 通讯联系人



2.1 C₅H₅(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂C₅H₅ 的合成

在 250 mL Schlenk 反应瓶中, 将 13.83 g (0.1 mol) (CH₃)₃SiC₅H₅ 溶于 100 mL THF, 0℃ 下, 逐渐加入 62.5 mL (0.1 mol, 1.6 mol/L) 的丁基锂/己烷溶液, 冷却至 0℃, 慢慢滴加 9.79 mL (0.05 mol) Cl(CH₃)₂SiOSi(CH₃)₂Cl, 升至室温搅拌 3h. 用饱和的 NH₄Cl 溶液萃取, 水相用乙醚洗涤 (20 mL × 2), 与有机相合并, 用无水 Na₂SO₄ 干燥, 除去溶剂, 减压蒸馏, 收集 b. p. 116~120℃/39.9Pa 馏份, 得淡黄色的液体, 产率 55%, 在 0℃ 放置后成为淡黄色固体. ¹H-NMR (60MHz, CCl₄): δ 6.70 (m), 6.57 (m), 3.10 (m) (total 8H), 0.24 (s, 6H), 0.16 (s, 6H), -0.08 (s, 18H).

2.2 合成催化剂 A, B

在 100mL Schlenk 反应器中将 2.50g (11.4mmol) CpTiCl₃ 和 15m LTHF, 0℃ 下逐渐加入 5.7mmol 相应配体的二锂盐 THF 溶液, 搅拌 2h, 回流 8h, 除去溶剂, 加入 25mL CH₂Cl₂, 过滤, 沉淀用 CH₂Cl₂ 洗涤两次, 去掉滤液中的溶剂, 将剩余物用乙醚洗涤二次 (2 × 2 mL), 得到红色固体 A, B, 产率分别为 42% 和 52%.

2.3 催化剂 A, B 的性质

催化剂 A: m. p. 183~5℃, ANAL. calcd. for C₂₀H₃₀Cl₄OSi₂Ti₂: C, 45.90%; H, 4.81%. Found: C, 45.51%; H, 4.82%. ¹H-NMR (90MHz, CDCl₃): δ = 6.90 (t, 4H), 6.56 (m, 14H), 0.36 (s, 12H).

催化剂 B: m. p. 153~5℃. ANAL. calcd. for C₃₀H₄₆Cl₄OSi₄Ti₂: C, 46.65%; H, 6.00%. Found: C, 46.47%; H, 5.66%. ¹H-NMR (90MHz, CDCl₃): δ = 7.09 (m, 6H), 6.56 (d, 10H), 0.32 (d, 12H), 0.24 (s, 18H).

3 乙烯聚合活性

表 1 给出了三种催化剂 (A, B 和 Cp₂TiCl₂) 在不同温度下催化乙烯聚合时的活性变化.

一般说来, 与茂锆相比, 茂钛的催化活性最高点温度较低, 这是因为阳离子活性中心 Cp₂TiR⁺ 在低温下比较稳定. 但是催化剂 B 这种随温度降低而活性单一升高的变化趋势则是反常的. Chien 在用 rac-O[(CH₃)₂SiC₈H₉]₂ZrCl₂^[12] 催化乙烯聚合和用 rac-Et

(Me₄Cp)(Ind)Ti(CH₃)₂^[13]催化丙烯聚合时也观察到类似的现象. 根据 $K_p = Ae^{-E/RT}$ 可知, 聚合速率常数随温度升高而增大, 但在另一方面, 温度的升高使单体在溶剂中的溶解度减小, 从而使聚合速度降低. 二者综合作用的结果使聚合速度-温度曲线上出现峰值. 催化剂 B 在实验温度范围内未出现峰值可能由于其活化能较低, 温度对 K_p 的影响小于对单体浓度的影响所致. 它有活性最高点可能在低于 0℃ 的某个温度.

Table 1 Polymerization activities at different temperatures

Temperature(℃)	70	50	40	30	20	0
CatA(10 ⁵ gPE/molTi/h)	1.38	1.62	4.85	—	2.64	0.50
CatB(10 ⁵ gPE/molTi/h)	1.37	3.85	3.94	4.48	5.88	6.16
Cp ₂ TiCl ₂ (10 ⁵ gPE/molTi/h)			22.2			

Polymerization conditions: Cat A: [Ti]: 26.9 μmol/L, Al/Ti: 1858

Cat B: [Ti]: 50.0 μmol/L, Al/Ti: 1000

从表 1 可以看出, 在相同聚合条件下, 催化剂 A, B 比 Cp₂TiCl₂ 活性低得多. 催化剂活性是由立体效应及中心金属原子的电子密度共同决定的^[14]. 双核催化剂的活性低, 可能是由于其空间位阻大, 不利于单体的插入造成的. 催化剂 A 与 B 相比, 配体有推电子基团 Si(CH₃)₃, 使得电子向钛上移动, 增大了茂环阳离子活性中心的稳定性, 活性相对较高.

4 分子量

不同温度下所得聚合物的分子量如表 2 所示. 与其它均相催化剂类似, 随温度升高, 聚合物的分子量呈明显下降趋势. 但与同样条件下的单核催化剂 Cp₂TiCl₂ 相比, 双核催化剂催化所得聚合物的分子量要低得多. 关于这一点, Stepph 和 Jungling 提出了一个合理的解释^[15]. 众所周知, 聚合物分子量是链转移或链终止反应与链增长反应的相对速度决定的. 在双核催化剂分子中的两个钛原子由于通过桥键基团存在电子偶合和相互作用, 使

Table 2 Influence of polymerization temperature on molecular weight (M_w)

Temperature ℃	70	50	40	30	20	0
Cat A(10 ⁴ g/mol)	1.21	12.0	12.6	16.3	—	23.9
Cat B(10 ⁴ g/mol)	0.84	9.78	10.4	11.1	30.6	59.0
Cp ₂ TiCl ₂ (10 ⁴ g/mol)			37.9			

Polymerization conditions: Cat A: [Ti]: 26.9 μmol/L, Al/Ti: 1858

Cat B: [Ti]: 50.0 μmol/L, Al/Ti: 1000

Table 3 Property of polyethylene polymerized by various catalysts

Cat	A	B	Cp ₂ TiCl ₂
T_m (℃)	137	132	137
Crystallinity(%)	72	48	85
MWD	9.56	9.65	3.6

Polymerization conditions: $T_p = 40^\circ\text{C}$

Cat A: [Ti]: 26.9 μmol/L, Al/Ti: 1858

Cat B: [Ti]: 50.0 μmol/L, Al/Ti: 1000

其一端被 MAO 活化形成 CpTiR⁺ 时会对另一端的钛原子产生吸电子作用, 造成两个相邻的钛原子在形成阳离子活性中心和保持中性时存在一定的平衡关系. 由于钛原子的吸电子作用, 降低了与中性钛核相连的环戊二烯基配体上的电子云密度, 使 β-H 消除反应速度升高, 分子量下降.

5 聚合物的特征

表 3 给出分别用三种催化剂所得聚合物的测试结果. 从这些数据中, 我们可以看到与单核催化剂 Cp₂TiCl₂ 相比, 用这两种新的双核钛催化剂催化所得聚合物的熔点、

结晶度降低,而分子量分布较宽.说明在催化剂体系中存在着不止一种催化活性点.

REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Miri M, Sinn R, et al. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1983, (4):417~421
- 2 Ewen J A. *T Am Chem Soc*, 1984, 106:6355~6364
- 3 Chien J C W, Wang B P. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1988, 26:3089~3112
- 4 Wield F R W P, Zsolnai L, Huttner G, et al. *J Organomet Chem*, 1982, 232:233~247
- 5 Hlatky C G, Turner H W, Eckman R R. *J Am Chem Soc*, 1989, 111:2728~2729
- 6 Yang X, Stern C L, Marks T J. *J Am Chem Soc*, 1991, 113:3623~3625
- 7 Piers W E, Bercaw J E. *J Am Chem Soc*, 1990, 112:9406~9407
- 8 Fritz H P, Kreiter C G. *J Organomet Chem*, 1965, 4:313~319
- 9 Cardoso A M, Clark R J H, Moorhouse S. *J Chem Soc. Dalton Trans*, 1980, 1156~1160
- 10 Sakurai H, Tominaga K, Waltanable T, Kumada M. *Tetrahedron Lett*, 1966, 45:5493~5496
- 11 Caourtis M D, D'Errico J J, Duffg D N, Epstein P S, et al. *Organometallics*, 1983, 2:1808~1814
- 12 Song W, Shackett K, Chinen J C W, et al. *J Organomet Chem*, 1995, 501:375~380
- 13 Chien J C W, Llinas G H, Raush M D, et al. *J Am Chem Soc*, 1991, 113:8569~8570
- 14 Lee Ik-Mo, Gauthier W J, Ball J M, et al. *Organometallics*, 1992, 11:2115~2122
- 15 Jungling S, Mulhaupt R. *J Organomet Chem*, 1993, 460:191~195
- 16 Boeslow D S, Newburg N. *J Am Chem Soc*, 1959, 81:81~86

DISILOXANE BRIDGED BINUCLEAR TITANOCENE CATALYSTS FOR ETHYLENE POLYMERIZATION

FENG Ru, SU Liming, HE Dawei

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

WANG Baiquan, TIAN Gonglu, XU Shansheng, ZHOU Xiuzhong

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071*)

Abstract Two tetramethyldisiloxanediy bridged binuclear titanocenes $\text{Cl}_2\text{CpTiCp}^*$ ($(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cp}^* \text{TiCpCl}_2$ ($\text{Cp}^* =$ substituted cyclopentadienyl, $\text{R} = \text{H}$ in catalyst A, $\text{R} = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ in catalyst B) have been synthesized by the reacting dilithium salts of Cp^* ($(\text{CH}_3)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{Cp}^*$ with CpTiCl_3 in the yields of 42% and 51% respectively. Their catalysis behavior for the polymerization of ethylene under different conditions were investigated, and compared with mononuclear metallocene, cyclopentadienyl-titanium dichloride. The result showed that these two catalysts have a middle activity for ethylene polymerization. The MWD of the polyethylene were rather wide and the highest molecular weight was as high as $5.9 \times 10^4 \text{g/mol}$. Furthermore, catalyst B exhibited unexpected temperature dependence for ethylene polymerization.

Key words Binuclear, Titanocene, Ethylene, Homogeneous, Polymerization