

合成高分子量无规聚丙烯的研究

I. 单茂基钛化合物/MAO 催化丙烯聚合*

谢本恒 伍 青 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 用合成得到的五甲基环戊二烯基三苄氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$]与甲基铝氧烷(MAO)组成新型催化体系进行丙烯的均聚合,研究了影响聚合活性及产物分子量的各种因素.结果表明,用甲基取代钛化合物茂环上的氢可使聚合产物分子量增大一个数量级,所制得的聚丙烯为无规聚丙烯,具有高分子量($M_w = 20 \sim 100 \times 10^4$).

关键词 丙烯聚合, 茂金属催化剂, 无规聚丙烯, 弹性聚丙烯

由 IVB 族过渡金属茂基化合物与甲基铝氧烷(MAO)或其阳离子型化合物组成的均相催化体系,对丙烯聚合显示出非常优异的特性^[1].通过调节茂金属化合物的金属离子类型以及配体的电子效应和空间立体效应,可以有效地合成出等规、间规、无规、和立体嵌段聚丙烯(PP).近年来,对茂金属催化剂分子设计在理论和实践上取得了很大进展,一些新型的具有桥键的双茂基金属化合物^[2~4]或两个茂基可绕茂基-金属键轴转动的摆动式催化剂^[5](Oscillating Catalyst)可合成新颖的弹性 PP.最进,Resconi^[2]用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Flu})_2\text{ZrX}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Me}$) 在单体浓度为 10.5 mol/L 下,得到高分子量无规 PP ($M_w = 44 \times 10^4$).然而,合成弹性 PP 的研究仅局限于双茂基过渡金属催化剂.

我们曾报道了用单环戊二烯基钛化合物可以有效地使丙烯聚合^[6],得到无规 PP,分子量 $< 10 \times 10^4$. 本文报道使用结构对称高、甲基取代茂环氢的新型五甲基环戊二烯基三苄氧基钛[$\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$]与甲基铝氧烷(MAO)结合催化丙烯聚合,得到具有高分子量及良好弹性的 PP.

1 实验部分

1.1 试剂

苯、甲苯、己烷、四氢呋喃和乙醚在 N_2 下用金属钠回流干燥,使用前蒸出.聚合级丙烯经锰分子筛和 0.3 nm 分子筛除氧和干燥.

1.2 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 的合成

$\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 的合成:氮气保护下,往 250 mL 三口烧瓶中加入 1.85 g (47.6 mmol) 钾和 70 mL 四氢呋喃,在室温下滴加 6.5 g (47 mmol) 五甲基环戊二烯和 30 mL THF 的混合液,保持 THF 微沸,反应 16 h ,钾完全消失,溶液呈略带红的深棕色;冰浴下滴加 SiMe_3Cl 6.0 mL ,反应 5 h ,过滤得黄色清亮液体,抽去溶剂得橙红色液体 $\text{Cp}^* \text{SiMe}_3$ 9.85 g

* 1997-10-14 收稿, 1997-12-30 修稿;国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目

(47.4mmol);冰浴下将 $\text{Cp}^* \text{SiMe}_3$ 9.85g 滴入到含 TiCl_4 5.3mL 的甲苯溶液中,搅拌过夜,蒸去溶剂得到红色固体.升华($120^\circ\text{C}/266\text{Pa}$)得到 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 红色晶体 10.7g,产率 78%.

$\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 的酯化:氮气保护下,往 250mL 二口烧瓶中加入 2.09g (7.2mmol) $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 和 60mL 苯,30min 内滴入由 2.34mL (21.6mmol) 苯甲醇、3.5mL (25.2mmol) 三乙胺和 20mL 甲苯的混和溶液,室温下搅拌 24h,得黄色悬浮液,过滤得黄色溶液,真空抽干溶剂得略带棕色的黄色粘液,用 40mL 己烷萃取,萃取液蒸去己烷得金黄色 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 液体 3g.元素分析结果:C 75.13, H 7.39%. NMR 氢谱分析: $\delta = 1.98$, $-\text{C}\text{H}_3$; $\delta = 4.67$, $-\text{C}\text{H}_2\text{-Ph}$; $\delta = 7.17 \sim 7.32$, $-\text{C}_6\text{H}_5$.

1.3 MAO 的合成

在 0°C 及氮气保护下,一定量的 TMA 甲苯溶液慢慢滴加到 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 甲苯溶液中.滴加完后,逐渐升温至 60°C 反应 24h.静置、过滤、抽干,得到白色粉末状的 MAO.起始 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 比为 1.2,得 MAO-1;起始 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$ 比为 1.8,得 MAO2. MAO 中 TMA 的含量用吡啶滴定法测定^[7].

1.4 丙烯聚合反应

丙烯聚合在 100mL 反应瓶中进行,按次序加入 MAO, 20mL 甲苯, 1.0mL $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 溶液,体系总压维持在 140KPa,搅拌聚合 1h.用盐酸酒精溶液终止反应.产物经过滤、用酒精洗涤、烘干后,称重.

1.5 聚丙烯产物的表征

在索氏抽提器中用乙醚及庚烷对 PP 产物进行抽提. PP 样品的分子量用粘度法测定, 25mg 样品溶解在四氢萘中,用乌式粘度计在 135°C 测定其特性粘度,按以下等式^[8]计算分子量:

$$[\eta] = 1.85 \times 10^{-4} M_w^{0.737}$$

2 结果与讨论

2.1 不同单茂基钛催化剂

用三个不同单茂基钛化合物与 MAO-2 组成催化剂进行丙烯聚合比较,结果见表 1. 由表 1 可见茂环上的取代对 PP 产物的分子量有非常大的影响,用甲基把茂环的氢全取代可使聚合产物分子量增大一个数量级而催化活性变化不大.茂金属化合物其它配位基团的改变也影响 PP 产物的分子量和催化剂的活性.在相同的聚合条件下,苯氧基化合物呈现比氯化物高一倍的催化活性,所得 PP 产物的分子量也比后者高两倍.不同 PP 产物在外观上有很大的差别, $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ 制得的 PP 是透明带粘性的软固体,而由五甲基环戊二烯基钛的氯化物或酯化物制得的 PP 是不带粘性的弹性固体.

虽然均相茂金属催化丙烯聚合中影响产物分子量的因素是复杂的^[16],本文的结果清晰地表明了茂环和非茂环配体结构对 PP 分子量的影响.茂金属催化丙烯聚合中增长链的 $\beta\text{-H}$ 或 $\beta\text{-CH}_3$ 消去引起的链转移是影响产物分子量的主要原因.当用具有推电子性的烷基取代茂环的氢以及推电子的烷氧基配体,可增加钛中心的电荷密度,降低其正电性,相应地降低了增长链 β 位碳原子的正电性,从而减少发生以上链转移反应的机率.此外,

配位基体积增大将增加配体与增长链之间的非键相互作用,使 β -H 转移反应过渡态的活化能增大^[2].

Table 1 Propylene polymerizations with monocyclopentadienyltitanium compounds/MAO2 catalysts

Metallocene	[Al]/[Ti](mol/mol)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	$M_w \times 10^{-4}$
CpTi(OBz) ₃	330	8.49	4.4
Cp*TiCl ₃	330	3.66	12.9
Cp*Ti(OBz) ₃	330	7.20	41.9

Cp: cyclopentadienyl; Cp*: 1, 2, 3, 4, 5-pentamethylcyclopentadienyl;
Conditions: [Ti] = 5.2×10^{-4} mol/L; toluene = 20mL; P = 140kPa; T = 40℃; t = 1h

2.2 不同 MAO 对丙烯聚合的影响

用 Cp*Ti(OBz)₃/MAO 催化丙烯聚合时,助催化剂 MAO 中的 TMA 含量对催化活性影响较大.如表 2 所示,用 TMA 含量较高的 MAO-1 作助催化剂,丙烯完全不能聚合,而 TMA 含量较低的 MAO-2 可有效地使催化剂呈现活性.用甲苯处理 MAO1 一次和二次以减少 TMA 残留量(MAO1-1 和 MAO1-2),可使催化剂呈现活性并随 TMA 含量下降而增加.这是因为 TMA 具有较强的还原能力,随着 TMA 含量增加,其可把茂基钛由高价态还原成低价态,使丙烯聚合困难.对催化体系价态分析研究表明单茂基钛催化丙烯聚合的活性中心钛的价态为 IV.因此,使用低 TMA 含量的 MAO 作助催化剂是单茂基钛化合物成功进行丙烯聚合的关键.

从表 3 看到,随着 Al/Ti 比逐渐增加,聚合反应的活性是先随之增大,后又迅速降低,

Table 2 Propylene polymerization with different MAO cocatalysts

MAO	Preparation condition H ₂ O/Al(mol/mol)	TMA in MAO (%)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	$M_w \times 10^{-4}$
MAO1	1.2	24.5	0	
MAO2	1.8	15.4	7.20	41.9
MAO1-1	treating MAO1 with toluene once	19.5	2.85	33.3
MAO1-2	treating MAO1 with toluene twice	17.4	6.27	31.5

Conditions: [Cp*Ti(OBz)₃] = 5.2×10^{-4} mol/L; Al/Ti = 330; T = 40℃; P = 140KPa; t = 1h; Toluene, 20mL

Table 3 Effect of molar ratio of [MAO2]/[Cp*Ti(OBz)₃] on propylene polymerization

[MAO2](mol/L)	[Al]/[Ti](mol/mol)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	$M_w \times 10^{-4}$
0.089	170	3.16	35.4
0.099	190	4.90	34.4
0.115	220	7.03	38.7
0.125	240	8.54	40.2
0.172	330	7.20	41.9
0.271	520	0.57	26.3

Conditions are the same as Table 1

在 Al/Ti = 200~350 范围,达到最佳催化活性.这是因为 MAO 的作用决定的,MAO 对主催化剂进行烷基化,并与主催化剂形成复合物,进而形成活性中心.因此在[MAO]较低时,增加[MAO]能提高催化活性.而同时,因 MAO 所含有的 TMA 对主催化剂有还原作

用,所以太高的 MAO 量使催化活性迅速降低.产物分子量随 Al/Ti 比的变化与催化活性变化规律基本一致,但变化幅度较小.

2.3 聚合温度及单体浓度的影响

聚合温度对丙烯聚合的活性及产物的分子量有明显影响.从表 4 所列结果可看到,丙烯聚合活性在 40℃ 时最佳,高于或低于此温度,活性均明显下降.聚合产物分子量随聚合温度降低而增加,在 0℃ 下聚合,产生的 PP 其分子量可高达 100×10^4 . 温度对活性的影响是复杂的,一方面聚合速率常数 K_p 值随温度升高而增大,另一方面温度升高使部分活性中心易失活,同时单体在溶液中的浓度随温度而改变,因此活性随温度有一最佳值.聚合物的分子量主要是由 K_p 及链转移速度常数 K_t 的比值决定的,由于一般链转移反应的活化能高于链增长反应的活化能,所以低的聚合温度使产物分子量增加.

Table 4 Propylene polymerization with $Cp^*Ti(Obz)_3/MAO-2$ at different temperatures

T (℃)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	M_w $\times 10^{-4}$	Solubility in ether (wt%)
0	1.50	103.7	95.5
20	2.79	75.7	96.5
30	3.56	44.5	
40	7.20	41.9	99.7
50	1.66	22.0	
60	0.88	18.7	97.6

Conditions are the same as Table 1

Table 5 Effect of monomer pressure on propylene polymerization with $Cp^*Ti(Obz)_3/MAO-2$ catalyst

Total pressure (kPa)	Activity $\times 10^{-4}$ (gPP/molTi·h)	$M_w \times 10^{-4}$
107	2.10	27.1
120	3.48	29.1
140	7.20	41.9

Conditions are the same as Table 1

聚合活性及产物分子量随单体浓度的增加而增加(见表 5).聚合活性对单体浓度的依赖性符合一般的聚合速度对单体浓度的正比关系. PP 产物的分子量随单体浓度增加而明显增大,表明链转移反应并不是向单体转移为主,而可能是以 β -H 向活性中心转移或向助催化剂转移为主.详细的链转移反应机理有待进一步的研究.

REFERENCES

- (a) Gupta V K, Satish S P, Bhardwaj I S. *J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys*, 1994, C34(3):439~514;
(b) Huang J, Remple G L. *Prog Polym Sci*, 1995, 20:459~526
- Resconi L, Jones R L. *Organometallics*, 1996, 15:988~1005
- Babu G N, Newmark R A, Cheng H N, Llinas G H, Chien J C W. *Macromolecules*, 1992, 25:7400~7402
- Gauthier W J, Corrigan J F, Taylor N J, Collins S. *Macromolecules*, 1995, 28:3771~3778
- Coates G W, Waymouth R M. *Science*, 1995, 267:217~219
- Ye Zhong(叶忠), Wu Qing(伍青), Lin Shangan(林尚安). '95 National Polymer Conference (95'全国高分子学术论文报告会论文集), 1995. 116~117
- Jordan D E. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(14):2150~2153
- Person D S, Fetters L J, Younghouse L B, Mays J W. *Macromolecules*, 1988, 21:478~484

**SYNTHESIS OF HIGH MOLECULAR WEIGHT
ATACTIC POLYPROPYLENE
I. PROPYLENE POLYMERIZATION
WITH MONOCYCLOPENTADIENYL TITANIUM
COMPOUND/MAO CATALYSTS**

XIE Benheng, WU Qing, LIN Shangan

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

Abstract Propylene polymerizations in the presence of various monocyclopentadienyltitanium compounds and methylaluminoxanes (MAO) have been investigated. It was found that by substituting methyl group for hydrogen in the cyclopentadienyl ring, the titanocene catalyst affords a polypropylene with increasing molecular weight by one order of magnitude. Residual AlMe_3 content in MAO has a determinative effect on catalytic activity for the propylene polymerization. An excess of AlMe_3 in the catalyst system, such as 25% AlMe_3 in MAO, hinders the polymerization by reducing the Ti species to inactive lower valent states. The effects of molar ratio of MAO to Ti complex, polymerization temperature and monomer pressure on catalytic activity and molecular weight of the products are studied in detail. Thus, atactic polypropylene with the molecular weight range of $20 \sim 100 \times 10^4$, much higher than that prepared by unsubstituted cyclopentadienyltitanium complex has been synthesized by η^5 -pentamethylcyclopentadienyltitanium tribenzoyl oxide/MAO catalyst. The atactic polypropylenes exhibit excellent elasticity.

Key words Propylene polymerization, Metallocene catalyst, Atactic polypropylene, Elastomeric polypropylene