

## 单茂钛化合物/MAO/ $\text{AlR}_3$ 均相催化体系 合成 sPS 与 aPP 研究\*

祝方明 方玉堂 王群芳 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 先考察部分水解三甲基铝(TMA)制备固体改性甲基铝氧烷( $m$ -MAO)时,反应物 $\text{H}_2\text{O}$ 和TMA的摩尔比对固体产物 $m$ -MAO中TMA含量的影响;然后考察不同的钛化合物特别是茂钛化合物( $\text{L}_n\text{TiX}_{n'}$ ,  $n = 1, 2$ ,  $n' = 2, 3$ )和 $m$ -MAO组成的均相催化体系分别进行苯乙烯间规聚合和丙烯无规聚合的效果作比较.在此基础上分析以茂基三正丙氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3]$ 为主催化剂,不同TMA含量的 $m$ -MAO为助催化剂,及外加各种烷基铝( $\text{AlR}_3$ )所组成的催化体系中钛的氧化数,同时对苯乙烯间规聚合和丙烯无规聚合进行比较研究,从中发现活性中心钛的氧化数以Ti(III)为主时有利于苯乙烯间规聚合,不利于丙烯无规聚合;而氧化数以Ti(IV)为主时则对丙烯无规聚合有利.苯乙烯间规聚合时,外加烷基铝可节省MAO用量.

**关键词** 茂金属催化剂,甲基铝氧烷,苯乙烯间规聚合,间规聚苯乙烯,无规聚丙烯

茂金属催化体系的烯烃聚合研究始于五十年代末<sup>[1]</sup>,只是当时选用烷基铝( $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEtCl}_2$ )作助催化剂,聚合活性不高,而且生成的聚合物分子量低,没有受到重视.1980年Kaminsky<sup>[2]</sup>首次用甲基铝氧烷(MAO)作助催化剂,大大提高了茂金属催化体系烯烃聚合活性.与传统的Ziegler-Natta催化体系相比茂金属催化体系催化活性高,活性中心单一,定向配位聚合能力强,所得聚合物分子量分布窄,因此该领域的研究能够得以迅速发展,使茂金属催化体系的烯烃聚合成为高聚物合成研究的前沿课题.茂金属化合物/MAO均相催化体系催化丙烯聚合,分子结构不同的茂金属化合物可以合成无规聚丙烯(aPP)<sup>[3]</sup>、等规聚丙烯(iPP)<sup>[3]</sup>、间规聚丙烯(sPP)<sup>[4]</sup>、立构镶嵌聚丙烯<sup>[5]</sup>,所用主催化剂都是带有桥联或非桥联的双茂基金属(以锆为主)化合物.茂金属催化剂合成出间规聚苯乙烯(sPS)始于1986年, Ishihara<sup>[6,7]</sup>总结出单茂基钛化合物/MAO均相催化体系更有利于苯乙烯间规聚合.由于苯乙烯和丙烯都属于潜在的手性单体,能否以适合于苯乙烯间规聚合的单茂基钛化合物为主催化剂用于丙烯聚合,对于助催化剂MAO结构组成又有什么要求?此项研究一直没见报道.本文在对比各种主催化剂的苯乙烯间规聚合和丙烯无规聚合基础上,选用活性较高的茂基三正丙氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3]$ 为主催化剂与三甲基铝(TMA)含量不同的6种改性MAO( $m$ -MAO)组成的均相催化体系催化苯乙烯聚合和丙

\* 1998-01-21 收稿, 1998-05-10 修稿;国家自然科学基金(基金号 2934010)和广东省自然科学基金资助项目(基金号 960803)

烯聚合,研究 *m*-MAO 中 TMA 的含量以及外加烷基铝( $\text{AlR}_3$ )对两种单体聚合行为的影响.并通过分析催化体系中钛的三种氧化数的分配百分数,发现活性中心钛的氧化数以  $\text{Ti(III)}$  为主时有利于苯乙烯间规聚合,不利于丙烯无规聚合;而氧化数以  $\text{Ti(IV)}$  为主时则对丙烯无规聚合有利.这对于理解茂金属催化体系烯烃配位聚合的特性和立体选择性有一定的阐明意义,也能为进一步合成间规聚苯乙烯/聚丙烯嵌段共聚物时催化体系中  $\text{Al/Ti}$  摩尔比的调控,以及聚合实施方法提供理论依据<sup>[8]</sup>.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及处理

甲苯、苯和正己烷为化学纯试剂,用金属钠回流 8h,氮气保护下蒸出.甲醇、乙醇、丙醇、丁醇为分析纯试剂,加少量金属钠除水后,减压蒸馏;苯酚为分析纯试剂.苯乙烯为化学纯试剂,10%  $\text{NaOH}$  溶液洗涤以除阻聚剂,无水  $\text{CaCl}_2$  干燥 24h 后用  $\text{CaH}_2$  除水,氮气保护下减压蒸馏,蒸馏液用高纯氮鼓泡脱氧在氮气下低温保存;丙烯的聚合级单体,用前用气体纯化装置处理.二茂基二氯化钛( $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ )和茂基三氯化钛( $\text{CpTiCl}_3$ )自制.

### 1.2 催化剂制备

*m*-MAO,参考文献[9],用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  作水源,甲苯作溶剂,部份水解三甲基铝(TMA)制得 MAO. $^1\text{H-NMR}$  测定 MAO 中 TMA 的含量<sup>[10]</sup>.

茂基三烷氧基钛 $[\text{CpTi}(\text{OR})_3]$ <sup>[11]</sup>,苯作溶剂, $\text{CpTiCl}_3$  和醇的反应产物再用己烷萃取制得.

### 1.3 聚合方法

苯乙烯聚合<sup>[8,11]</sup>将带有加料孔和气体导入管的密闭 250mL 二口烧瓶真空干燥除氧,氮气保护下加入甲苯、 $\text{AlR}_3$ (需要的话)、*m*-MAO 和 Ti 主催化剂的甲苯溶液,采用已优化的 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ 摩尔比为 800,25℃ 下磁力搅拌 10min 后注入苯乙烯.聚合一定时间后,用 10% 氯化氢乙醇溶液终止反应,产物经洗涤、真空干燥后称重以计算单体转化率和催化活性.

丙烯聚合<sup>[9]</sup>将装有加料孔、气体导入管和磁力搅拌子的 250mL 二颈烧瓶经加热真空干燥除氧后,通入氮气,并使体系维持一定压力,然后加入 *m*-MAO、甲苯和 Ti 主催化剂,采用已优化的 $[\text{Al}]/[\text{Ti}]$ 摩尔比为 200,在 30℃ 下反应 15min,升至特定温度,抽除氮气,再通入丙烯单体,通过控制阀调节丙烯通入的流量,并使整个反应在指定的压力下进行.聚合过程中每隔一定时间测定记录丙烯的聚合量.聚合一定时间后,用含 10% 氯化氢的乙醇溶液终止反应.产物经洗涤、真空干燥后称重并计算催化活性.

### 1.4 茂钛化合物/MAO 均相催化体系钛氧化数的分析

采用文献[12]提供的方法,用重铬酸钾容量法测定苯乙烯间规聚合和丙烯无规聚合茂钛化合物/MAO 均相催化体系钛氧化数 $[\text{Ti(II)}]$ 、 $[\text{Ti(III)}]$ 、 $[\text{Ti(IV)}]$ 的含量;二苯磺酸钾作指示剂,所有操作在严格的氮气保护下进行.

### 1.5 聚合反应产物的分离与表征

苯乙烯聚合反应产物用沸丁酮抽提 8h,不溶部分经 $^{13}\text{C-NMR}$  分析为 sPS<sup>[11]</sup>,真空干燥称重后计算间规度.丙烯聚合反应产物用沸庚烷抽提 8h,可溶部分经 $^{13}\text{C-NMR}$  分析为

aPP<sup>[9]</sup>, 蒸发溶剂再真空抽干称重后计算无规度. 用 WATER-CALC/GPC 仪, 135℃ 下测定 sPS 和 aPP 分子量及其分布, O-二氯苯作溶剂. PERKIN-ELMERDSC-7C 示差扫描量热计在氮气保护下记录 sPS 的 DSC 谱, 升温和降温速率均为 10℃/min.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性 MAO 助催化剂的制备

MAO 是茂金属催化体系的高效助催化剂, 研究表明<sup>[10]</sup>, 用水解 TMA 法制备 MAO 时, 无论采取何种水解试剂和处理方法, TMA 都不能完全水解的, 得到的固体 MAO 产物中总存在一定量的 TMA, 实际上是改性的 MAO (*m*-MAO). 而 *m*-MAO 中 TMA 含量对烯烃聚合影响很大. 本文用  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  于 60℃ 下水解溶于甲苯中的 TMA, 过滤后, 真空蒸发溶剂, 得到固体 *m*-MAO; 通过调控  $\text{H}_2\text{O}$  与 TMA 的摩尔比, 得到 5 种 TMA 含量分别为 30.6mol%, 25.1mol%, 23.8mol%, 21.5mol%, 18.8mol% 的 *m*-MAO, 即 *m*-MAO1、*m*-MAO2、*m*-MAO3、*m*-MAO4、*m*-MAO5. 将其中的 *m*-MAO2 溶于体积比为 1:1 的甲苯和己烷的混和溶剂中, 然后在 90℃ 下真空抽干溶剂, 所得固体产物 *m*-MAO6, TMA 含量最低为 15.6mol%.

### 2.2 不同茂钛主催化剂的苯乙烯间规聚合和丙烯无规聚合

均相催化体系中, 用不同钛化合物作主催化剂, 以 *m*-MAO2 为助催化剂, 选择最佳铝(MAO 和 TMA 的铝总量)/钛摩尔比为 800<sup>[11]</sup>进行苯乙烯间规聚合, 以 *m*-MAO5 为助催化剂, 选择最佳铝(MAO 和 TMA 的铝总量)/钛摩尔比为 200<sup>[9]</sup>进行丙烯无规聚合, 主催化剂钛的配体对聚合活性影响很大,  $\text{CpTiCl}_3 > \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{CpTi}(\text{OR})_3 > \text{CpTiCl}_3$  (R 为烷基或芳基); 而非茂钛化合物(如  $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 、 $\text{TiCl}_4$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_2\text{Cl}_2$ )的催化活性远远小于单茂钛化合物, 但是, 所得聚合物分子量较高. 对于  $\text{CpTi}(\text{OR})_3$ , R 为烷基时, 碳原子个数增加, OR 基给电子能力增强, 催化活性增大, 但是, 由于空间位阻的影响,  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$  的催化活性  $> \text{CpTi}(\text{OBu}^n)_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3 > \text{CpTi}(\text{OPr}^i)_3$ ,  $\text{CpTi}(\text{OBu}^n)_3 > \text{CpTi}(\text{OBu}^i)_3 > \text{CpTi}(\text{OBu}^t)_3$ .  $\text{CpTi}(\text{OPh})_3$ / *m*-MAO 催化苯乙烯间规聚合活性较大, 催化丙烯无规聚合则活性较小. 从表 1 可以看出, 不同单茂钛化合物/*m*-MAO 均相催化体系对苯乙烯和丙烯的配位聚合时产物的间规度(聚苯乙烯)和无规度(聚丙烯)和聚合物的分子量的影响均不大.

### 2.3 烷基铝对 $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ / *m*-MAO/ALR<sub>3</sub> 催化苯乙烯间规聚合和丙烯聚合的影响

2.3.1 *m*-MAO 中 TMA 含量对苯乙烯间规聚合的影响 用 TMA 含量不同的 *m*-MAO 组成  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ / *m*-MAO 均相催化体系进行苯乙烯间规聚合, 并分析催化体系中钛的氧化数. 从表 2 可知, 在固定  $\text{Al}(\text{MAO} + \text{TMA})/\text{Ti}$  摩尔比的条件下, 具有还原作用的 TMA 含量高的催化体系中低氧化数的钛[Ti(II) + Ti(III)]的百分含量也高, 催化体系的活性则主要随 Ti(III)含量增减而增减. *m*-MAO2 所属催化体系中 Ti(III)的百分含量最高, 该催化体系催化苯乙烯间规聚合活性也最高; 可能因为 Ti(III)活性中心较 Ti(IV)多一个空位轨道, 这样更有利于聚合过程中含有苯环位阻的苯乙烯单体向活性中心钛配位, 且苯环上的大  $\pi$  键随碳-碳双键同时分别配位到两个空位使得钛中心电子云密度增大, 促进进一步的移位、插入和链增长反应. *m*-MAO5 中 TMA 含量少, 催化体系 Ti(III)含量也

少,此时进行苯乙烯间规聚合活性很低.聚合产物的间规度(*S. I.*)和熔融温度不随催化体系中 MAO 和 TMA 含量比例的改变而改变,但是聚合物的分子量则随 TMA 含量减小而增高,也就是说,TMA 的存在量只影响 Ti(Ⅲ)活性中心的数量,不影响苯乙烯间规聚合立体选择性,但 TMA 同时起到链转移的作用.

Table 1 Syndio-specific styrene and atactic-specific propene polymerization with various titanium catalysts and *m*-MAO cocatalyst

| Titanium catalysts                   | Styrene polymerization                   |                                     |                                           |                                                     | Propene Polymerization                   |                                     |                                        |
|--------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------|
|                                      | Activity $\times 10^{-4}$<br>(gPS/gTi·h) | <i>S. I.</i> <sup>a</sup><br>(wt %) | <i>T</i> <sub>m</sub> <sup>b</sup><br>(℃) | <i>M</i> <sub>w</sub> <sup>c</sup> $\times 10^{-4}$ | Activity $\times 10^{-3}$<br>(gPS/gTi·h) | <i>A. I.</i> <sup>d</sup><br>(wt %) | <i>M</i> <sub>w</sub> $\times 10^{-4}$ |
| TiCl <sub>4</sub>                    | 0.6                                      | 98.0                                | 267.3                                     | 26.9                                                | 0.2                                      | 93.0                                | 18.6                                   |
| Ti(OBu) <sub>4</sub>                 | 0.8                                      | 97.8                                | 265.4                                     | 25.7                                                | 0.4                                      | 92.9                                | 18.3                                   |
| Ti(OBu) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | 0.5                                      | 96.9                                | 264.2                                     | 28.0                                                | 0.2                                      | 94.1                                | 20.2                                   |
| Cp <sub>2</sub> TiCl <sub>2</sub>    | 0.1                                      | 96.6                                | 268.6                                     | 31.2                                                | 0.7                                      | 91.6                                | 28.6                                   |
| CpTiCl <sub>3</sub>                  | 1.2                                      | 97.0                                | 266.1                                     | 12.5                                                | 0.8                                      | 95.3                                | 10.7                                   |
| CpTi(OPh) <sub>3</sub>               | 7.0                                      | 96.2                                | 257.6                                     | 9.8                                                 | 1.2                                      | 94.8                                | 9.8                                    |
| CpTi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 5.8                                      | 95.4                                | 260.1                                     | 8.4                                                 | 2.7                                      | 95.9                                | 8.9                                    |
| CpTi(OEt) <sub>3</sub>               | 7.8                                      | 95.8                                | 256.9                                     | 9.1                                                 | 4.1                                      | 96.2                                | 8.6                                    |
| CpTi(OPr <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> | 8.5                                      | 95.5                                | 258.1                                     | 9.4                                                 | 4.6                                      | 97.2                                | 9.5                                    |
| CpTi(OPr <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> | 5.7                                      | 96.1                                | 259.4                                     | 8.9                                                 | 3.6                                      | 95.6                                | 9.8                                    |
| CpTi(OBu <sup>n</sup> ) <sub>3</sub> | 7.6                                      | 95.8                                | 257.8                                     | 8.9                                                 | 4.0                                      | 97.1                                | 9.3                                    |
| CpTi(OBu <sup>i</sup> ) <sub>3</sub> | 4.8                                      | 97.2                                | 261.2                                     | 9.9                                                 | 3.2                                      | 96.1                                | 10.5                                   |
| CpTi(OBu <sup>t</sup> ) <sub>3</sub> | 1.6                                      | 98.0                                | 258.9                                     | 10.3                                                | 2.6                                      | 96.5                                | 10.6                                   |

Styrene polymerization condition: [Ti] =  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L, [Al(*m*-MAO2)] =  $8.32 \times 10^{-2}$  mol/L, [Al(*m*-MAO2)]/[Ti] = 800 (mol/mol), [Styrene] = 4.32 mol/L, Toluene 20 mL, Temperature 60℃, *t* = 1 h

Propene polymerization conditions: [Ti] =  $1.04 \times 10^{-3}$  mol/L, [Al(*m*-MAO5)] =  $2.08 \times 10^{-1}$  mol/L, [Al(*m*-MAO5)]/[Ti] = 200 (mol/mol), P(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) = 0.12 MPa, Toluene 20 mL, Temperature 50℃, *t* = 1 h

<sup>a</sup>Syndiotactic index; Weight % boiling acetone insoluble fraction; <sup>b</sup>Melting temperature by DSC determination; <sup>c</sup>Obtained by GPC; <sup>d</sup>Atactic index; Weight % boiling heptane soluble fraction

Table 2 Styrene polymerization with CpTi(OPr<sup>n</sup>)<sub>3</sub> and different *m*-MAO catalyst system

| Run NO. | <i>m</i> -MAO Sample | Ti oxidation state (mol %) |       |       | Activity $\times 10^{-4}$<br>(gPS/gTi·h) | <i>S. I.</i><br>(wt %) | <i>T</i> <sub>m</sub><br>(℃) | <i>M</i> <sub>w</sub> $\times 10^{-4}$ |
|---------|----------------------|----------------------------|-------|-------|------------------------------------------|------------------------|------------------------------|----------------------------------------|
|         |                      | Ti(Ⅱ)                      | Ti(Ⅲ) | Ti(Ⅳ) |                                          |                        |                              |                                        |
| 1       | <i>m</i> -MAO1       | 9.6                        | 78.5  | 11.9  | 6.8                                      | 95.1                   | 256.8                        | 6.8                                    |
| 2       | <i>m</i> -MAO2       | 3.1                        | 83.8  | 13.1  | 8.5                                      | 95.5                   | 258.1                        | 9.4                                    |
| 3       | <i>m</i> -MAO3       | 1.6                        | 70.4  | 28.0  | 5.5                                      | 95.3                   | 254.3                        | 9.9                                    |
| 4       | <i>m</i> -MAO4       | 0.8                        | 56.9  | 42.4  | 3.2                                      | 95.6                   | 258.7                        | 10.3                                   |
| 5       | <i>m</i> -MAO5       | 0.3                        | 38.1  | 61.6  | 0.3                                      | 95.2                   | 259.8                        | —                                      |
| 6       | <i>m</i> -MAO6       | 0.0                        | 11.4  | 88.6  | 0.0                                      | —                      | —                            | —                                      |

Polymerization conditions: [Ti] =  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L, [Al(*m*-MAO)] =  $8.32 \times 10^{-2}$  mol/L, [Al(*m*-MAO)]/[Ti] = 800 (mol/mol), [Styrene] = 4.32 mol/L, Toluene 20 mL, Temperature 60℃, *t* = 1 h

3.2.2 *m*-MAO 中 TMA 含量对丙烯聚合的影响 用 TMA 含量不同的 *m*-MAO 组成的 CpTi(OPr<sup>n</sup>)<sub>3</sub>/*m*-MAO 催化体系进行丙烯无规聚合,见表 3 所示,结果与表 2 进行苯乙烯

间规聚合相反. TMA 含量高的 *m*-MAO1 组成的催化体系 Ti(Ⅲ)的百分含量高, 丙烯无规聚合的催化活性低. 而 *m*-MAO5 催化体系由于 TMA 含量低, Ti(Ⅳ)被还原少, 丙烯聚合活性高. 可能因为此时四价钛活性中心的亲电性比 Ti(Ⅲ)更大, 有利于让给电子能力 (与苯乙烯单体相比较)较弱的丙烯单体与之配位, 促进链增长反应, 故催化活性提高. 同样可以看出, TMA 含量不影响催化活性中心的丙烯无规立体选择性, 但能起到链转移作用, 降低聚合物分子量.

Table 3 Propene polymerization with  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$  and different *m*-MAO catalyst system

| Run NO. | <i>m</i> -MAO Sample | Ti oxidation state (mol %) |       |       | Activity $\times 10^{-3}$ (gPS/gTi·h) | S. I. (wt %) | $M_w \times 10^{-4}$ |
|---------|----------------------|----------------------------|-------|-------|---------------------------------------|--------------|----------------------|
|         |                      | Ti(Ⅱ)                      | Ti(Ⅲ) | Ti(Ⅳ) |                                       |              |                      |
| 7       | <i>m</i> -MAO1       | 8.3                        | 71.8  | 19.9  | 0.0                                   | —            | —                    |
| 8       | <i>m</i> -MAO2       | 5.1                        | 64.6  | 30.3  | 0.6                                   | 96.3         | 6.2                  |
| 9       | <i>m</i> -MAO3       | 1.8                        | 60.5  | 37.7  | 1.8                                   | 96.4         | 7.7                  |
| 10      | <i>m</i> -MAO4       | 0.3                        | 45.7  | 54.0  | 3.1                                   | 96.6         | 8.3                  |
| 11      | <i>m</i> -MAO5       | 0.0                        | 25.8  | 74.2  | 4.6                                   | 97.2         | 9.5                  |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Al}(m\text{-MAO})] = 2.08 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Al}(m\text{-MAO})]/[\text{Ti}] = 200$  (mol/mol),  $P(\text{C}_3\text{H}_6) = 0.12 \text{ MPa}$ , Toluene = 20mL,  $t = 1 \text{ h}$ , A. I. = Atactic index

2.2.3 外加烷基铝( $\text{AlR}_3$ )对苯乙烯间规聚合的影响 如前表 2 所述,  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO}$  催化苯乙烯间规聚合, 要求 *m*-MAO 中含有较高量的 TMA. *m*-MAO6 含有最低量的 TMA, 在甲苯溶液中, 由于 MAO 和 TMA 强烈的缔合作用, 没有游离的 TMA<sup>[11]</sup>, 因此,  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO6}$  催化体系不能进行苯乙烯间规聚合. 表 4 所示, 外加烷基铝

Table 4 Influence of external additional of  $\text{AlR}_3$  on styrene polymerization with  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO6}$  catalyst system

| Run NO. | $\text{AlR}_3(\text{add})$ (mmol) | Ti oxidation state (mol %) |       |       | Activity $\times 10^{-4}$ (gPS/gTi·h) | S. I. (wt %) | $T_m$ (°C) | $M_w \times 10^{-4}$ |
|---------|-----------------------------------|----------------------------|-------|-------|---------------------------------------|--------------|------------|----------------------|
|         |                                   | Ti(Ⅱ)                      | Ti(Ⅲ) | Ti(Ⅳ) |                                       |              |            |                      |
| 12      | 0                                 | 0.0                        | 11.4  | 88.6  | 0.0                                   | —            | —          | —                    |
| 13      | TMA(0.42)                         | 1.2                        | 65.7  | 33.1  | 4.2                                   | 95.3         | 258.7      | 9.2                  |
| 14      | TMA(0.83)                         | 3.4                        | 78.5  | 18.1  | 6.8                                   | 95.4         | 258.3      | 8.5                  |
| 15      | TMA(1.24)                         | 8.1                        | 76.4  | 15.5  | 6.1                                   | 94.6         | 258.5      | 7.6                  |
| 16      | TMA(1.66)                         | 18.6                       | 72.3  | 9.1   | 5.5                                   | 95.0         | 258.1      | 6.6                  |
| 17      | TEA(0.42)                         | 4.8                        | 68.9  | 26.3  | 5.1                                   | 95.8         | 258.5      | 8.9                  |
| 18      | TEA(0.83)                         | 11.6                       | 75.2  | 13.2  | 5.8                                   | 95.3         | 258.6      | 7.4                  |
| 19      | TEA(1.24)                         | 22.8                       | 74.9  | 2.3   | 4.2                                   | 95.1         | 258.3      | 6.8                  |
| 20      | TEA(1.66)                         | 41.2                       | 56.8  | 2.0   | 3.7                                   | 93.8         | 258.5      | 6.2                  |
| 21      | TIBA(0.83)                        | 2.2                        | 71.9  | 25.9  | 7.3                                   | 96.3         | 259.4      | 11.1                 |
| 22      | TIBA(1.24)                        | 3.8                        | 75.8  | 20.4  | 7.8                                   | 95.4         | 258.9      | 10.3                 |
| 23      | TIBA(1.66)                        | 9.8                        | 88.3  | 1.9   | 8.2                                   | 95.2         | 258.5      | 8.8                  |
| 24      | TIBA(2.08)                        | 15.5                       | 77.3  | 7.2   | 6.8                                   | 95.6         | 258.1      | 6.3                  |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Al}(m\text{-MAO6})] = 8.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Al}(m\text{-MAO6})]/[\text{Ti}] = 800$  (mol/mol),  $[\text{Styrene}] = 4.32 \text{ mol/L}$ , Toluene = 20mL,  $t = 1 \text{ h}$

**Table 5** Influence of external addition of  $\text{AlR}_3$  on styrene polymerization with  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO2}$  catalyst system

| Run NO. | $m\text{-MAO2} + \text{TIBA}(\text{add})$<br>(mmol + mmol) | Ti oxidation state (mol%) |         |        | Activity $\times 10^{-4}$<br>(gPS/gTi·h) | S. I.<br>(wt%) | $T_m$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $M_w \times 10^{-4}$ |
|---------|------------------------------------------------------------|---------------------------|---------|--------|------------------------------------------|----------------|---------------------------------|----------------------|
|         |                                                            | Ti(II)                    | Ti(III) | Ti(IV) |                                          |                |                                 |                      |
| 25      | 1.66 + 0.42                                                | 1.9                       | 51.4    | 46.7   | 3.7                                      | 95.9           | 258.6                           | 9.2                  |
| 26      | 1.66 + 0.83                                                | 2.5                       | 76.3    | 21.2   | 8.1                                      | 95.5           | 258.9                           | 8.8                  |
| 27      | 1.66 + 1.24                                                | 3.1                       | 68.8    | 28.1   | 6.9                                      | 95.7           | 258.6                           | 7.5                  |
| 28      | 1.66 + 1.66                                                | 3.9                       | 81.6    | 14.5   | 8.0                                      | 95.4           | 258.7                           | 7.1                  |
| 29      | 2.48 + 0.83                                                | 3.8                       | 70.6    | 25.6   | 7.3                                      | 95.6           | 259.9                           | 8.2                  |
| 30      | 1.24 + 0.83                                                | 2.7                       | 51.1    | 46.3   | 3.9                                      | 94.9           | 258.1                           | 8.4                  |
| 31      | 0.83 + 0.83                                                | 2.5                       | 49.0    | 48.5   | 3.2                                      | 95.6           | 258.5                           | 7.4                  |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Styrene}] = 4.32 \text{ mol/L}$ , Toluene = 20mL,  $t = 1 \text{ h}$

( $\text{AlR}_3$ )于  $m\text{-MAO6}$  所属催化体系中可以将更多的 Ti(IV)还原 Ti(III),从而使之具有活性;其效果好坏次序为三异丁基铝(TIBA) > 三甲基铝(TMA) > 三乙基铝(TEA),其原因,一方面 TMA 和 TEA 还原性较强,使催化体系中钛过分还原成 Ti(II)而不利提高催化活性,不过与 TEA 相比较 TMA 和 MAO 有较好的缔合作用,会相对降低它的还原性;另一方面苯乙烯增长链向 TMA 和 TEA 发生链转移比向 TIBA 要容易,造成催化体系活性和产物分子量相对 TIBA 来说都偏低.不同烷基铝的外加量各自有一个最适值,相对于  $m\text{-MAO6}$  用量的摩尔比大致以  $\text{Al}(m\text{-MAO6}) : \text{Al}(\text{TMA}) = 4 : 1$ ,  $\text{Al}(m\text{-MAO6}) : \text{Al}(\text{TEA}) = 4 : 1$ ,  $\text{Al}(m\text{-MAO6}) : \text{Al}(\text{TIBA}) = 2 : 1$  为最佳值,此时  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO6}/\text{AlR}_3$  体系催化苯乙烯间聚合活性最高,聚合物分子量也较高.

表 5 所示,外加 TIBA 过量时,由于对钛的过分还原及链转移作用的影响,使催化体系活性和聚合物分子量都降低,但外加 TIBA 太少时, Ti(IV)还原成 Ti(III)的量就少. MAO 用量也不能过少,否则不能与  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$  形成足够多的活性中心.适当地外加 TIBA 可以节省  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3/m\text{-MAO2}$  体系催化苯乙烯间规聚合时  $m\text{-MAO2}$  用量,当实验 26<sup>#</sup> 中  $\text{Al}(m\text{-MAO2}) : \text{Ti} = 400(\text{mol/mol})$ ,且  $m\text{-MAO2}$  和 TIBA 用量最佳摩尔比为 1:0.5(Run26)时,该催化体系活性和聚合物分子量最高,  $m\text{-MAO2}$  用量最经济.

## REFERENCES

- 1 Breslow D S, Newburg N R. J Am Chem Soci, 1959, 5: 81~86
- 2 Sinn H, Kaminsky W. Angew Chem Int Ed Engl, 1980, 19(5): 390~394
- 3 Gupta V K, Satish S, Bhardwaj I S. J M S Rev, Macromol Chem Phys, 1994, C34(3): 439~443
- 4 Ewen J A, Elder M J, Jones R I, Keii T, Soga K. Catalytic Olefin Polymerization, Elsevier, Tokyo, 1990: 439~444
- 5 Ewen J A, Elder M J, Jones R I. Makromol Chem, Macromol Symp, 1991, 48/49: 253~258
- 6 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto T M. Macromolecules, 1986, 19: 2464~2465
- 7 Ishihara N, Kuramoto T M, Uio M. Macromolecules, 1988, 21: 356~360
- 8 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4)462~468
- 9 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (1)83~89
- 10 Resconi L, Bossi S, Abis L. Macromolecules, 1990, 23: 4489~4492

- 11 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1997, 12:2065~2069
- 12 Chien J C W. Macromolecules, 1992, 25:3199~3204

## STUDIES ON STYRENE SYNDIOSPECIFIC POLYMERIZATION AND PROPENE ATACTIC POLYMERIZATION WITH TITANOCENE/MAO/ $\text{AlR}_3$ HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS

ZHU Fangming, FANG Yutang, WANG Qunfang, LIN Shangan

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

**Abstract** Syndiotactic polystyrene and atactic polypropene were synthesized with different titanium compounds, in particular of  $\eta^5$ -cyclopentadienyltri-*n*-propoxy titanium [ $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ ] and modified methylaluminoxane (*m*-MAO) homogeneous catalytic system. The titanium ligands affect catalytic activity of styrene syndiospecific polymerization and propene polymerization. The effects of the percentage contents of the trimethylaluminum (TMA) coexisted in *m*-MAO, which can be controlled by changing  $\text{H}_2\text{O}$  and TMA molar ratio during the preparation of MAO by partial hydrolysis of TMA with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , on polymerization of styrene and propene have been studied in detail. The external addition of alkylaluminium ( $\text{AlR}_3$ , trimethylaluminum, triethylaluminum, tri-isobutylaluminum) to  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ /*m*-MAO catalytic systems may also influence both catalytic activity and molecular weights of syndiotactic polystyrene produced. The oxidation states of titanium in different  $\text{CpTi}(\text{OPr}^n)_3$ /*m*-MAO catalytic systems were determined by redox titration method. It results that  $\text{Ti}(\text{III})$  is good for styrene syndiospecific polymerization in higher catalytic activity, while  $\text{Ti}(\text{IV})$  is good for propene's polymerization. Oxidation state of titanium in catalyst system does not clearly affect the tacticity of these two kind of polymers obtained.

**Key words** Metallocene catalyst, Titanocene catalyst systems, Methylaluminoxane, Styrene syndiospecific polymerization, Propene polymerization