

·研究简报·

杯芳烃钛化合物的合成及用于乙烯和苯乙烯聚合的研究*

李 勇 郑炎松 谢光华**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

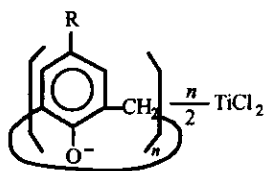
关键词 杯芳烃, 钛化合物, 聚乙烯, 间规聚苯乙烯

在茂金属/甲基铝氧烷(MAO)均相催化体系中, 催化剂的结构起着至关重要的作用, 配体的空间效应、电子效应、中心金属原子的性质决定了聚合活性以及聚合物的性质。

制备间规聚苯乙烯的催化剂已有大量专利和文献报道, 主催化剂主要是有机钛化合物, 助催化剂主要为甲基铝氧烷。在主催化剂中, 以单茂钛化合物居多^[1~3], 近年来, 非茂类催化剂的研究也有进展^[4,5]。

杯芳烃(Calix[n]arene)是一类具有特殊空间构型的芳香化合物, 是由苯酚单元在2,6位以亚甲基桥连的环状化合物, 其中 n 可以是4、6或8。

杯芳烃钛化合物是由杯芳烃上的羟基与四氯化钛反应而生成, 具有以下结构



桥连的钛氧钛—O—Ti—O—连接在两个苯环上, 位于杯的底部, 不同大小的杯芳烃所带的钛原子数不同, 杯[4]为2个钛原子, 杯[6]为3个钛原子, 杯[8]为4个钛原子, 杯环越大, 杯芳烃下端开口越敞开。

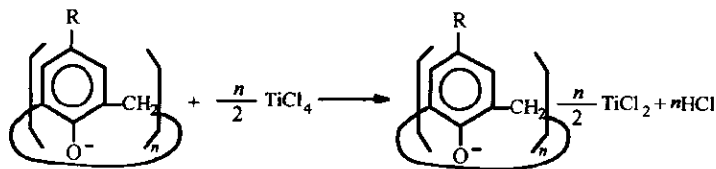
关于烷氧基钛化合物及酚氧基钛化合物的烯烃聚合催化性能已有报道^[7], 杯芳烃化合物是一个研究酚氧基钛化合物催化性能的很好的模型, 通过改变杯的大小, 可改变酚氧基钛间钛氧键的夹角及空间构型, 考察不同大小杯芳烃钛催化行为, 可了解杯芳烃钛化合物的结构与催化性能之间的关系。

关于杯芳烃钛化合物的合成, 已有文献报道^[8]。本文合成了 $n=4, 6$ 和 8 的杯芳烃钛化合物, 以 MAO 为助催化剂, 研究它们对烯烃聚合的催化行为。

1 杯芳烃钛化合物的合成

杯芳烃[4]、[6]、[8]化合物由化学所有机化学实验室提供, 按以下反应合成杯芳烃钛化合物。

* 1996-12-10 收稿, 1997-03-13 修稿; ** 通讯联系人



式中 R = 叔丁基, $n = 4, 6$ 或 8 。

在氮气保护下, 将杯芳烃[6](Calix[6])的二氯甲烷溶液冷却至 -40°C , 按摩尔比为 1:3 的量慢慢滴加入四氯化钛, 在 -40°C 下反应 1h, 溶液变深红色并有 HCl 产生, 回到室温后, 真空蒸去部分溶剂, 得杯芳烃[6]钛化合物 Calix[6] 3TiCl_2 , 产率 80.4%。

用同样方法制备杯芳烃[4]钛和杯芳烃[8]钛化合物。元素分析结果与理论值相符。杯芳烃的 $^1\text{H-NMR}$ 谱上酚羟基上的氢峰消失, 也说明了与 TiCl_4 发生的反应。

Table 1 Results of elemental analysis of $\text{TiCalix}[n]$

	C (%)	H (%)	Cl (%)	Ti (%)
Calc.	60.0	5.9	16.1	10.9
TiCalix[4]	59.2	6.1	16.2	10.4
TiCalix[6]	60.3	6.1	15.9	10.7
TiCalix[8]	59.4	6.2	16.7	10.5

2 实验方法

聚苯乙烯间规度用丁酮抽提法及 $^{13}\text{C-NMR}$ 法测定。

聚合方法及聚合物其他性能的测试方法, 同以前发表的论文中所述^[5,6]。

3 乙烯聚合

乙烯聚合结果列于表 2。

Table 2 Results of ethylene polymerization^a

Catalyst	$A^b \times 10^4$	$M_w \times 10^6$	$T_m (^\circ\text{C})$
Calix[4]Ti	1.36	1.22	136.7
Calix[6]Ti	1.84	5.06	141.5
Calix[8]Ti	2.04	1.74	139.6

a. Polymerization conditions: $[\text{Ti}] = 10 \mu\text{mol}$; $\text{Al/Ti} = 500$; toluene = 50.0 mL; $T_p = 40^\circ\text{C}$; $t = 0.5\text{h}$

b. Activity: $\text{gPE}(\text{mol Ti} \cdot \text{h})^{-1}$

乙烯聚合结果表明, 聚合活性与其它酚氧基钛化合物相当^[7], 说明酚氧钛键对聚合活性的贡献起决定作用。从杯[4]、[6]到杯[8], 乙烯聚合活性略有增加, 这可能由于随着杯环的加大, 杯底更加敞开, 钛原子活性中心周围的空间加大, 有利于单体分子向活性中心扩散与链增长。所获聚乙烯分子量均高达 10^6 以上, 杯环大小对分子量的影响无明显规律性。

4 苯乙烯聚合

苯乙烯聚合结果列于表 3.

Table 3 Results of styrene polymerization^a

Catalyst	$A^b \times 10^4$	S-PS ^c (%)	T_m (°C)
Calix[4]Ti	6.59	90.6	265.6
Calix[6]Ti	6.89	92.3	270.4
Calix[8]Ti	7.56	0	—

a. Polymerization conditions: [Ti]: 10 μ mol; Al/Ti = 500; toluene = 10.0 mL; T_p = 80°C; t = 1.0 h; styrene = 15.0 mL

b. Activity = g. PS (mol Ti·h)⁻¹

c. Syndiotacticity

杯芳烃[n]Ti/MAO 体系, 催化苯乙烯聚合, 具有中等程度的活性, 杯[4]和[6]得到间规度在 90% 以上的间规聚苯乙烯, 杯[8]Ti 只得无规聚苯乙烯. 说明杯环过大, 不利于间规聚合, 导致无规聚合物的产生.

致谢 本工作得到黄志镗教授的关心和建议, 特表谢意

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464~2465
- 2 Zambelli A, Oliva L, Pellecchia C. *Macromolecules*, 1989, 22: 2129~2130
- 3 Chien J, Salajka Z. *J Polym Sci, Part A, Polym Chem*, 1991, 29: 1243~1251
- 4 Miyatake T, Mizunuma K, Kakugo M. *Makromol Chem, Macromol Symp*, 1993, 66: 203~214
- 5 Xu Xuexiang (许学翔), Xie Guanghua (谢光华). *Acta Polymica Sinica* (高分子学报), 1997, 2: 254~256
- 6 Liang B, Li Yong, Xie G. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17: 193~195
- 7 Kaminsky W, Lenks. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2093~2105
- 8 Simon G Bott, Anthony W Coleman, Jerry L Atwood. *J Chem Soc Chem Commun*, 1996, 610~611

SYNTHESIS OF CALIXTITANIUM COMPOUNDS AND USING FOR ETHYLENE AND STYRENE POLYMERIZATIONS

LI Yong, ZHENG Yansong, XIE Guanghua

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

Abstract Several calix[n]titanium compounds ($n = 4, 6, 8$) have been synthesized and used for ethylene and styrene polymerization. Results show that ethylene was polymerized by calix[n]titanium/MAO systems with mild activity and very high molecular weight, and styrene was polymerized with high activity and syndiotacticity. In the case of calix[4]titanium and calix[6]titanium, the polystyrene obtained had syndiotacticity more than 90%. No syndiotactic polymer but only atactic polystyrene was obtained by calix[8]titanium compound.

Key words Calix[n]titanium, Ethylene, Styrene, Polymerization