

## 茂钛均相催化剂丁二烯聚合研究\*

黄东东 祝方明\*\* 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 由五甲基单茂钛化合物  $\text{Cp}^*\text{TiL}_3$  和甲基铝氧烷(MAO)组成的催化体系进行丁二烯聚合,考察具有不同辅助配体 L 的主催化剂  $\text{Cp}^*\text{TiL}_3$  及外加三异丁基铝(TIBA)对聚合的选择性;讨论了聚合温度、 $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比和催化剂浓度对聚合反应的影响.发现外加适量 TIBA 有助于提高催化活性,而且随着 TIBA 用量的增加聚丁二烯分子量增加.结合钛氧化态分析,说明催化体系中 Ti(III)活性中心更有利于丁二烯聚合.

**关键词** 茂钛催化剂, 甲基铝氧烷(MAO), 聚丁二烯(PBd)

自 1986 年 Ishihara 等<sup>[1]</sup>报道了单茂钛  $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$  催化剂合成 sPS 以来,大量关于单茂钛化合物分子设计与苯乙烯间规聚合关系的研究业已报道,但单茂钛催化体系对共轭双烯烃单体聚合研究报道较少. Ricci 等<sup>[2~4]</sup>发现  $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$  组成的催化体系对共轭双烯烃聚合具有显著活性:(1)由 2,3-二甲基丁二烯,2-甲基戊二烯和(Z)-戊二烯获得 cis-1,4 结构(98%)的聚合物;(2)由 4-甲基戊二烯获得 1,2-间规结构晶型聚合物;(3)其他共轭双烯烃单体获得混合 1,4/1,2 结构的无定型聚合物.

本文采用五甲基茂基三氯化钛 [ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ]、五甲基茂基三苄氧基钛 [ $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ ]、五甲基茂基三对甲氧基苯氧基钛 [ $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$ ]和助催化剂甲基铝氧烷(MAO)组成的催化体系进行丁二烯均聚合.讨论了聚合温度、 $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比、催化剂浓度、外加 TIBA 对聚合反应的影响.结合钛氧化态分析,发现催化体系中 Ti(III)活性中心更有利于丁二烯聚合.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂处理及催化剂制备

甲苯为分析纯试剂,使用前在氮气保护下用金属钠回流 12 h.丁二烯为聚合级单体,使用前用 10 wt% 三乙基铝己烷溶液纯化处理.

五甲基茂基三氯化钛 [ $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ ]、五甲基茂基三苄氧基钛 [ $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ ]、五甲基茂基三对甲

氧基苯氧基钛 [ $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3)_3$ ]和助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的合成参考文献[5]方法.

$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化剂在甲苯溶液中各种 Ti 的氧化态[Ti(II)、Ti(III)、Ti(IV)]的分布是在高纯氮气保护下,用二苯胺磺酸钠作指示剂,重铬酸钾氧化-还原滴定法测定<sup>[5]</sup>.

### 1.2 丁二烯聚合反应

将带有气体导入管和磁力搅拌子的 150 mL 二颈烧瓶经加热真空干燥除氧后,通入氮气,体系维持一定压力,然后依次加入自行研制的 MAO、甲苯和自行研制的茂钛主催化剂,抽除氮气,再通入丁二烯单体,维持体系压力为恒定值下进行聚合.一定时间后,用含 10 wt% HCl 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.

### 1.3 聚丁二烯结构表征和分子量测定方法

以甲苯作溶剂,将干燥好的丁二烯聚合产物配成  $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3}$  g/mL 的稀溶液,30℃ 温度下一点法测定 PBd 的粘均分子量,计算公式为<sup>[6]</sup>:  $[\eta] = 33.9 \times 10^{-3} M_v^{0.688}$ . 美国 Water-Cal/GPC 仪,氯仿作溶剂,聚苯乙烯作为标样,40℃ 下测定,表征聚合物的分子量及分子量分布.

溶液铺膜法制样, Nicolet 205 FTIR 红外光谱仪测定聚丁二烯的红外光谱吸收.利用聚丁二烯在 733、968 和 911  $\text{cm}^{-1}$  处的特征吸收谱带,可以计算出样品中顺式-1,4 结构、反式-1,4 结构和 1,2-结构 3 种异构体的含量<sup>[7]</sup>.

\* 2000-10-16 收稿, 2001-01-12 修稿;国家自然科学基金资助课题(基金号 29634010); \*\* 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 反应条件对丁二烯聚合的影响

2.1.1 单茂钛催化体系对丁二烯聚合的影响

表1列出 MAO 激活 3 种单茂钛化合物用于丁二烯聚合的情形.从表中结果可以看出,单茂钛化合物中的非茂配体的电子效应对催化剂的催化活性、产物的分子量有明显的影响.当  $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$  的氯原子被烃氧基替代后,一方面由于烃氧基的供电子能力强,使活性中心的 Ti 原子的电子云密度增加,活性中心稳定性增强,催化活性增强.另一方面反应中生成的聚合物在甲苯中由于溶胀,粘性较大,其结果降低了催化剂的有效浓度,可能受这个因素影响, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$  催化丁二烯时的初速率最高,聚合体系粘度增大最快,因此活性中心有效浓度下降最快,导致此催化剂的催化活性反而最低.但因其生成的活性中心最稳定,因此其粘均分子量最高.据此可能相反的原因, $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ 活性中心稳定性最差,导致粘均分子量最低. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  活性中心稳定性居中,所以它的粘均分子量也居中,但催化活性相对最高.3 种催化剂活性排序如下: $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3 > \text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3 > \text{Cp}^*\text{TiCl}_3$ .值得注意的是 3 种催化剂所得到的聚丁二烯微观结构变化不明显,基本相同,均以 *cis*-1,4 结构为主.

2.1.2 温度对  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系丁二烯聚合的影响 表 2 所示温度对丁二烯聚合影响较大.随着温度升高,催化活性逐渐增加,当温度达到 60℃时,催化体系的催化活性达到最大值.继续升高温度,丁二烯单体的溶解度降低,催化活性反而降低.温度对产物粘均分子量的影响十分明显,温度越高,产物粘均分子量逐渐增加.这是因为随着温度的升高,MAO 对催化剂的还原能力增强,催化体系中低价钛[ $\text{Ti}(\text{III})$ 、 $\text{Ti}(\text{II})$ ]活性中心含量增加(见下表 5),导致较多高分子量聚丁二烯生成.聚合物微观结构受温度影响较小,以 *cis*-1,4 结构为主.

2.1.3 催化剂浓度对  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系丁二烯聚合的影响 如表 3 所示,固定  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比为 400,随着  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  浓度的增加, $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化丁二烯聚合的活性出现峰值. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  浓度过低,聚合速率低,催化活性较低; $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  浓度过高,聚合初速率大,反应体系的粘度迅速增大,影响单体和催化剂的扩散,催化活性也低. $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  时,催化活性最高.产物的粘均分子量,微观结构等随  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$  浓度的变化,其影响不太明显.

| Table 1 Effect of catalyst structure on butadiene polymerization |                                                             |                           |                        |                 |                   |      |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|------|
| Run                                                              | Catalyst                                                    | Activity<br>(kgP/molTi·h) | $M_n (\times 10^{-4})$ | <i>cis</i> -1,4 | <i>trans</i> -1,4 | 1,2  |
|                                                                  |                                                             |                           |                        | (mol%)          |                   |      |
| 1                                                                | $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$                        | 38.8                      | 30.3                   | 62.7            | 12.6              | 24.7 |
| 2                                                                | $\text{Cp}^*\text{TiCl}_3$                                  | 17.0                      | 18.3                   | 62.5            | 13.2              | 24.3 |
| 3                                                                | $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$ | 14.5                      | 33.7                   | 62.7            | 12.9              | 24.4 |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

| Table 2 Effect of temperature on butadiene polymerization with $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ |                                     |                           |                        |                 |                   |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|------|
| Run                                                                                                            | Temperature<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Activity<br>(kgP/molTi·h) | $M_n (\times 10^{-4})$ | <i>cis</i> -1,4 | <i>trans</i> -1,4 | 1,2  |
|                                                                                                                |                                     |                           |                        | (mol%)          |                   |      |
| 4                                                                                                              | 40                                  | 2.5                       | 21.3                   | 65.0            | 18.2              | 16.8 |
| 1                                                                                                              | 60                                  | 38.8                      | 30.3                   | 62.7            | 12.6              | 24.7 |
| 5                                                                                                              | 80                                  | 34.1                      | 38.4                   | 60.3            | 13.7              | 26.0 |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

| Table 3 Effect of catalyst concentration on butadiene polymerization with $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ |                                      |                           |                        |                 |                   |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------|-----------------|-------------------|------|
| Run                                                                                                                       | $[\text{Ti}] \times 10^4$<br>(mol/L) | Activity<br>(kgP/molTi·h) | $M_n (\times 10^{-4})$ | <i>cis</i> -1,4 | <i>trans</i> -1,4 | 1,2  |
|                                                                                                                           |                                      |                           |                        | (mol%)          |                   |      |
| 6                                                                                                                         | 6                                    | 7.6                       | 31.1                   | 62.6            | 12.6              | 24.8 |
| 7                                                                                                                         | 8                                    | 32.6                      | 30.8                   | 62.4            | 12.7              | 24.9 |
| 1                                                                                                                         | 10                                   | 38.8                      | 30.3                   | 62.7            | 12.6              | 24.7 |
| 8                                                                                                                         | 12                                   | 27.4                      | 28.7                   | 62.5            | 12.4              | 25.1 |

Polymerization conditions:  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ ,  $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

**2.1.4  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  的摩尔比对  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系丁二烯聚合的影响** 如图 1 所示,  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  体系催化丁二烯聚合时需要较高的  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比. 固定主催化剂浓度  $[\text{Ti}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , 当  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400 (\text{mol/mol})$  时, 体系的催化活性和聚合物分子量较高;  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比过高, 过量的 MAO 可能将对丁二烯聚合有利的  $\text{Ti}(\text{III})$  活性中心进一步还原成  $\text{Ti}(\text{II})$ .  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比过低, 不能形成足够多的活性中心, 同样不利于丁二烯的聚合. 产物的分子量随  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比增加, 呈明显的上升. 这一现象与一般的烯烃聚合不同, 可能是因为随着  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比的增高, 体系中低价钛活性中心增加 (见表 5), 有利于制得分子量更高的聚丁二烯. 聚合物微观结构受  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  比影响不明显, 以 *cis*-1,4 结构为主.

**2.1.5  $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Ti}$  的摩尔比对  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系丁二烯聚合的影响** 表 4 所示, 研究表

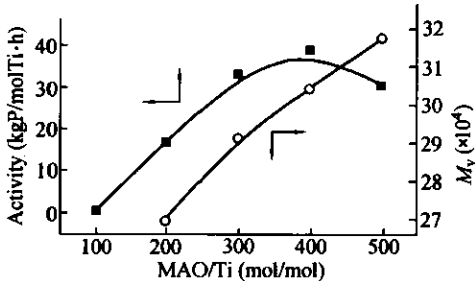


Fig. 1 Effect of  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  molar ratio on the catalytic activity and molecular weight

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ ,  $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $t = 60 \text{ min}$

明, 外加 TIBA 对丁二烯聚合有较大影响. 随着 TIBA 的加入, 能够将更多的  $\text{Ti}(\text{IV})$  被还原成  $\text{Ti}(\text{III})$  和  $\text{Ti}(\text{II})$ , TIBA 激活  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系, 进行丁二烯的聚合, 活性提高到最大值, 再继续外加 TIBA, 丁二烯的聚合活性下降. 适宜丁二烯聚合的反应体系中, 活性中心以  $\text{Ti}(\text{III})$  为

Table 4 Effect of external TIBA on butadiene polymerization with  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$

| Run | $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Ti}$<br>(mol/mol) | Activity<br>(kgP/molTi·h) | $M_n (\times 10^{-4})$ | Ti oxidation state (mol %) |                   |      |
|-----|--------------------------------------------------|---------------------------|------------------------|----------------------------|-------------------|------|
|     |                                                  |                           |                        | <i>cis</i> -1,4            | <i>trans</i> -1,4 | 1,2  |
| 13  | 50                                               | 48.9                      | 34.2                   | 61.3                       | 11.4              | 27.3 |
| 14  | 100                                              | 56.3                      | 39.7                   | 61.3                       | 8.8               | 29.9 |
| 15  | 200                                              | 36.3                      | 46.5                   | 59.8                       | 9.9               | 30.3 |

Polymerization conditions:  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ ,  $t = 60 \text{ min}$ ,  $T_p = 60^\circ\text{C}$

Table 5 Chemical analyst of Ti oxidation state in butadiene polymeric system

| Run | Temperature<br>( $^\circ\text{C}$ ) | $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$<br>(mol/mol) | TIBA/Ti<br>(mol/mol) | Ti oxidation state (mol %) |         |        |
|-----|-------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------|----------------------------|---------|--------|
|     |                                     |                                                 |                      | Ti(II)                     | Ti(III) | Ti(IV) |
| 1   | 60                                  | 400                                             | -                    | 13.7                       | 70.4    | 15.9   |
| 5   | 80                                  | 400                                             | -                    | 16.3                       | 72.1    | 11.6   |
| 10  | 60                                  | 200                                             | -                    | 9.8                        | 66.1    | 24.1   |
| 13  | 60                                  | 400                                             | 50                   | 16.8                       | 73.2    | 10.0   |
| 14  | 60                                  | 400                                             | 100                  | 19.1                       | 74.0    | 6.9    |
| 15  | 60                                  | 400                                             | 200                  | 25.8                       | 67.3    | 6.9    |

Conditions:  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $P_{\text{Bd}} = 0.13 \text{ MPa}$ , TMA weight percent in MAO is 25.1%

主 (见表 5), 过多的外加 TIBA 影响单体与活性中心的配位插入, 故外加 TIBA 不宜过多. 随着 TIBA 的逐渐加入, 粘均分子量逐渐升高. 聚合物各种微观结构变化不明显, 仍以 *cis*-1,4 为主.

**2.2  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  催化体系的钛氧化态分布**

表 5 列出在  $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  均相催化体系下, 不同丁二烯聚合条件的 Ti 氧化态分析结果. 在固定  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比的条件下, 提高聚合反应温度, 催化体系中低价钛  $[\text{Ti}(\text{II}) + \text{Ti}(\text{III})]$  的百分含量也增加; 固定聚合反应温度, 降低  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  摩尔比的条件下, 低价钛  $[\text{Ti}(\text{II}) + \text{Ti}(\text{III})]$  的百分

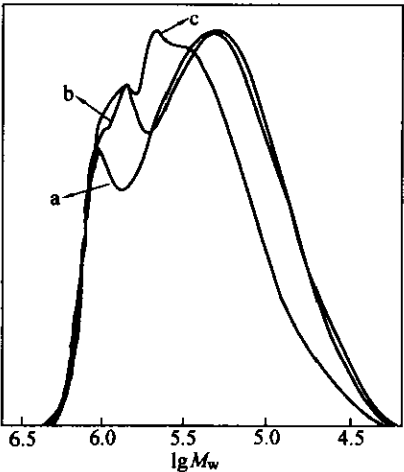


Fig. 2 GPC curves of polybutadiene obtained from Run 1 (a), Run 13 (b) and Run 14 (c)

含量也降低;外加 TIBA,低价钛  $[\text{Ti}(\text{II}) + \text{Ti}(\text{III})]$  的百分含量明显增加,而且在  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400$ ,  $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Ti} = 100$  的聚合反应体系,  $\text{Ti}(\text{III})$  的百分含量最高,聚合活性最高(表4)。丁二烯与苯乙烯同属共轭键单体,故丁二烯可能与苯乙烯的聚合机理<sup>[5]</sup>较相似,活性中心  $\text{Ti}(\text{III})$  对丁二烯有更高的催化聚合活性。

图2给出了 Run 1、Run 13 和 Run 14 合成的聚丁二烯 GPC 谱图,它们的  $M_w/M_n$  值分别为 2.45、2.37 和 2.15,与传统的 Ziegler-Natta 催化剂

所合成的聚丁二烯相比分子量分布较窄。分子量分布曲线呈现双峰或三峰,说明聚合反应是多催化活性中心聚合反应。值得注意的是,随着催化体系中 TIBA 加入量的增加,反应体系中低价钛  $[\text{Ti}(\text{II})、\text{Ti}(\text{III})]$  活性中心的含量也相应增加,聚丁二烯分子量增大,因此低价钛活性中心更有利于合成高分子量的聚丁二烯。至于聚丁二烯分子量分布随  $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Ti}$  摩尔比增加而变窄,可能是因为  $\text{Ti}(\text{III})$  活性中心具有更高的催化活性,在整个聚合产物中它提供更多的聚丁二烯。

## REFERENCES

- 1 Ishihara N, Semioya I, Voin C. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 2 Ricci G, Italia S, Giarrusso A, Porri L. *J Organometallic Chemistry*, 1993, 451: 67 ~ 72
- 3 Ricci G, Italia S, Porri L. *Macromolecules*, 1994, 27: 868 ~ 869
- 4 Zambelli A, Proto A, Longo P, Oliva P. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195: 2623 ~ 2631
- 5 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shang'an(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4): 424 ~ 429
- 6 Brandrup J, Immergut E H. *III Polymer Handbook*. New York: John Wiley & Sons, 1980. 5 ~ 6
- 7 Shen Deyan(沈德言). *Infrared Spectrum Application in Polymer Studies(红外光谱法在高分子研究中的应用)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1982. 170 ~ 172

## SYNTHESIS OF POLYBUTADIENE WITH TITANOCENE CATALYST

HUANG Dongdong, ZHU Fangming, LIN Shang'an

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

**Abstract** Polybutadienes were synthesized with  $\eta^5$ -pentamethycyclopentadienyltri group titanium  $[\text{Cp}^* \text{TiL}_3, \text{L} = \text{chloride, benzyloxy, } p\text{-methoxyphenoxy}]$  in the presence of methylaluminoxane (MAO). The influences of polymerization temperature  $[T_p]$ , catalyst concentration  $[\text{Ti}]$  and  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti}$  molar ratio on butadiene polymerization have been studied. The external addition of triisobutylaluminum (TIBA) into the catalyst system gave a great promotion on the catalytic activity and the molecular weight of polybutadienes. The results showed that the best polymerization conditions with  $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  as the catalytical system were  $[\text{Ti}] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $T_p = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al}_{\text{MAO}}/\text{Ti} = 400 (\text{mol/mol})$  and  $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Ti} = 100$ . The oxidation states of active titanium centers in  $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$  catalytic system have been determined by the redox titration method. It seems that the active center of  $\text{Ti}(\text{III})$  is favourable for butadiene polymerization with higher catalytic activity.

**Key words** Titanocene catalyst, Methylaluminoxane, Polybutadiene