

新型五甲基茂基三苄氧基钛/甲基铝氧烷催化剂合成苯乙烯- 乙烯共聚物及其表征*

方玉堂 祝方明 林尚安

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 以五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$]和甲基铝氧烷(MAO)组成的催化体系用本体法合成出苯乙烯-乙烯共聚物 Poly(S-co-E). 考察了共聚温度, 共聚时间, Al/Ti 摩尔比, 主催化剂浓度[Ti]等条件对共聚反应的影响. 共聚产物经沸丁酮, 沸四氢呋喃(THF)连续抽提分离, 发现共聚物主要存在于 THF 可溶级分中. 可溶级分经 DSC, ^{13}C -NMR, WAXD, DMA 等手段分析, 证明苯乙烯-乙烯共聚物为具有单一玻璃化转变温度(T_g)无熔融温度的无规共聚物, 显示弹性体的粘弹性行为.

关键词 茂金属催化剂, 苯乙烯与乙烯共聚物, 共聚物表征

自从 1986 年 Ishihara^[1]采用单茂钛化合物与甲基铝氧烷(MAO)组成均相催化体系能高效催化苯乙烯间规聚合以来, 单茂钛催化剂催化苯乙烯间规聚合及其与 α -烯烃共聚合的研究成为人们研究的一个热点. 到目前为止, 采用茂金属化合物组成的均相催化体系进行苯乙烯-乙烯共聚合的研究报道不多. 依照催化体系特征和反应条件, 可合成出无规、嵌规、交替共聚物. 早期报道的是 Longo 等使用 $\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$ 催化体系, 合成出苯乙烯-乙烯的共聚物^[2], 后来, Pellechia 等采用 $\text{Cp}^*\text{TiBz}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ 催化体系, 得交替共聚物^[3]. 含有 sPS 和 PE 二嵌段共聚物(PE-*b*-sPS)的研究在专利文献^[4]报道过, 他们使用的是 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3/\text{MAO}$ 催化体系. 近期, 王正辉, 林尚安也报道了以 $\text{CpTi}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 为催化体系合成 PE-*b*-sPS^[5]. 1995 年, Oliva 等用茂锆化合物均相催化体系得到苯乙烯-乙烯无规共聚物^[6]. 而后, 许光学, 林尚安报道采用 $\text{CpTi}(\text{OPh})_3/\text{MAO}$ 均相催化体系合成苯乙烯/乙烯无规共聚物^[7].

过去文献报道的苯乙烯与乙烯共聚反应都是用甲苯为溶剂进行的, 本文使用新型五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$]和甲基铝氧烷(MAO)组成的均相催化体系, 并首次采用无溶剂本体法进行苯乙烯与乙烯共聚合. 考察了共聚温度, 共聚时间, Al/Ti 摩尔比, 主催化剂浓度[Ti]等影响因素, 共聚产物经沸丁酮, 沸四氢呋喃

(THF), 沸氯仿等溶剂连续抽提分离. 发现共聚物主要存在于 THF 可溶级分中, 该级分经 DSC, ^{13}C -NMR, WAXD, DMA 等手段表征证明为苯乙烯-乙烯无规共聚物.

1 实验部分

1.1 试剂及处理

甲苯、苯和正己烷皆为分析纯试剂, 用金属钠回流 8h, 在氮气保护下蒸出. 苄醇为分析纯试剂, 加少量金属钠除水后, 减压蒸馏; 在氮气保护下加入占苯乙烯 1wt% CaH_2 的颗粒固体, 在 60℃ 油浴下磁力搅拌 8h 以去除杂质, 减压蒸馏, 馏分用高纯氮鼓泡脱氧并在氮气下低温保存; 乙烯为聚合级单体, 使用前用气体纯化装置处理.

1.2 催化剂制备

采用苯作溶剂, 自制的五甲基茂基三氯化钛(Cp^*TiCl_3)与苄醇在三乙胺存在下制得主催化剂五甲基茂基三苄氧基钛[$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$]; 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)制得固体 MAO. 用 ^1H -NMR 测定 MAO 中 TMA 的含量^[8].

1.3 共聚合方法

将带有气体导入管和磁力搅拌子的 150mL 二颈聚合瓶经加热真空干燥除氧后, 通入氮气, 然后加入 MAO、苯乙烯, 30℃ 下搅拌 15min, 升至一定温度(如 40℃), 抽除氮气, 再通入乙烯单体, 通

过控制阀调节乙烯进料的速度,使聚合瓶内保持在0.13MPa的恒定压力,加入Ti主催化剂进行苯乙烯-乙烯共聚合反应,聚合一定时间后,用含10% HCl的乙醇溶液终止反应.产物经洗涤、真空干燥后称重并计算共聚反应催化效率.

1.4 共聚产物的抽提与分离

将产物置于 Soxhlet 抽提器中,先用沸丁酮(80.5℃)抽提,分可溶与不可溶两级分.可溶级分含 aPS,不溶部分再用沸四氢呋喃抽提,同样收集两级分.可溶级分为苯乙烯-乙烯共聚物 Poly(S-co-E),不溶级分进一步用沸氯仿抽提,可溶级分为苯乙烯-乙烯多嵌段共聚物,不溶级分为 sPS 及 PE.

1.5 结构表征

INOVA-500 型核磁共振仪纪录聚合物的 ¹³C-NMR 谱,样品浓度为 20%(溶剂为 DCCl₃),测试温度为 60℃,DCCl₃ δ 77.00 峰作为参考标准.日本理光 D/MAX-3AX-射线衍射仪测定聚合物的 X-衍射谱图. Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热仪测定聚合物的 DSC 曲线. Du Pont 980 型动态力学分析仪(DMA)测定聚合物的 DMA 谱图.

2 结果与讨论

2.1 无溶剂苯乙烯/乙烯共聚合反应

2.1.1 温度对共聚合反应的影响 聚合温度影响乙烯与苯乙烯共聚合的催化效率和产物的组成.温度升高,链增长速率常数增加,聚合速率将增加;但随着温度的升高,发生链转移速率增大,同时乙烯单体在苯乙烯里溶解性会减少,各方面作用的结果,对于 Cp* Ti(OBz)₃/MAO 催化体系,发现 40℃ 时,共聚物重量百分含量最多(31.5wt%),90℃ 催化效率最大(3477gP/gTi),如图 1 所示.

2.1.2 反应时间对共聚合的影响 反应时间对苯乙烯与乙烯共聚合行为的影响见表 1.从共聚物占共聚反应产物的重量百分含量看,最佳共聚反应时间为 30min(Run4),Run4 样品经沸丁酮、沸 THF 及沸氯仿连续抽提,结果表明,共聚物 Poly(S-co-E)主要存在于 THF 的可溶级分中, Poly(S-co-E)占共聚反应产物的重量百分比高达 88.6wt%. 延长共聚时间,虽然催化效率有所提高,但所得共聚物重量百分含量却显著降低,如 Run5, Run6.这可能是由于刚开始时(5min),由于乙烯、苯乙烯聚合需要一定的启动时间,因此产物少,共聚物的量也少,随着时间的推移(10~30min),形成共聚物 Poly(S-co-E)的量显著增加,在 30min 时共聚物含量达到最大值;以后,由于体系粘度的增加,乙烯在体系的溶解量减少,且乙烯与活性中心间的作用受阻,不利于共聚合,如 Run8,当反应 90min 后,乙烯基本不吸收,增加的主要为 sPS 均聚物.

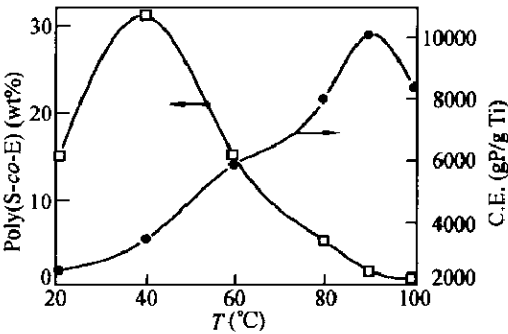


Fig. 1 Effect of temperature on copolymerization of styrene and ethylene
copolymerization conditions [Ti] = 1.0 × 10⁻³ mol/L, Al/Ti = 200 (mol/mol); TMA in MAO 15.6 (mol%), P(C₂H₄) = 0.13MPa, styrene = 20mL, t = 2h

Table 1 Influence of polymerization time on copolymrization of styrene and ethylene with Cp* Ti(OBz)₃/MAO catalytic system

Run	Time of polymn. (min)	Monomer feeding ratio(S:E) (mol/mol)	C. E. (gP/gTi)	Composition of copolymerization products			Weight of copolymer (g)
				Copolymer ^a (wt%)	sPS ^b (wt%)	PE ^b (wt%)	
1	5	97:3	5	13.8	26.2	60.0	0.0388
2	10	95.5:4.5	436	77.1	9.8	13.1	0.3362
3	20	94.4:5.6	807	82.1	8.8	10.1	0.6625
4	30	93.2:6.8	1105	88.6	6.4	5.0	0.9790
5	40	92.9:7.1	1256	79.5	15.6	4.9	0.9985
6	60	92.5:7.5	1449	70.5	20.7	8.8	1.022
7	90	92.4:7.6	2350	46.6	45.3	8.1	1.095
8	120	92.4:7.6	3477	31.5	63.0	5.5	1.095

^a calculated from the THF-soluble fration; ^b estimated from elemental analysis and ¹³C-NMR spectra of the THF-insoluble fration
copolymerization conditions: [Ti] = 1.0 × 10⁻³ mol/L, [Al] = 0.2mol/L, Al/Ti = 200 (mol/mol), TMA in MAO 15.6 (mol%); P(C₂H₄) = 0.13Mpa, styrene = 20mL, T = 40℃

2.1.3 Cp*Ti(OBz)₃/MAO 催化体系中 Al/Ti 摩尔比, [Ti] 的浓度对共聚反应的影响 根据文献[9]报道, 在 α -烯烃的配位(共)聚合中, 催化效率与催化体系的活性中心性质密切相关, 活性中

心钛以 Ti(IV) 为主时, 有利于乙烯配位(共)聚合、不利于苯乙烯进行均聚合, 活性中心钛以 Ti(III) 为主时, 其结果正好相反. Al/Ti 摩尔比, [Ti] 的浓度对共聚反应的影响见表 2.

Table 2 Effect of Al/Ti molar ratio and [Ti] concentration on copolymerization of styrene with ethylene

Run	Al/Ti (mol/mol)	[Ti] × 10 ⁴ (mol/L)	C. E. (gP/gTi)	Composition of copolymerization products			Weight of copolymer (g)
				Copolymer ^a (wt %)	sPS ^b (wt %)	PE ^b (wt %)	
9	50	10.0	375	5.30	92.25	2.45	0.0199
10	100	10.0	1205	21.8	74.88	3.32	0.2627
11	200	10.0	3477	31.5	63.0	5.5	1.095
12	300	10.0	5215	10.1	87.41	2.49	0.5267
13	400	10.0	5737	3.50	94.76	1.74	0.2008
14	500	10.0	5418	0	98.34	1.66	0
15	200	8.0	4346	23.8	73.09	3.11	0.8275
16	200	6.0	2500	7.90	90.6	1.50	0.1185
17	200	12.0	3338	24.6	69.2	6.20	0.9854
18	200	14.0	3329	15.7	61.42	7.18	0.7321

Determination of a and b is the same as Table 1; copolymerization conditions TMA in MAO 15.6 (mol %), P(C₂H₄) = 0.13Mpa, styrene = 20mL, T = 40℃, t = 2h

固定 Cp*Ti(OBz)₃ 的 [Ti] 浓度 1.0×10^{-3} mol/L, 共聚合反应的催化效率在 Run 13 中 Al/Ti 摩尔比 400 出现峰值, 但共聚物含量、共聚物的量在 Run 11 中 Al/Ti 摩尔比 200 为最高. 因为随着 Al/Ti 比的增加, 一方面能将更多的 Ti(IV) 活性中心还原为 Ti(III) 活性中心, 这不利于乙烯配位(共)聚合、有利于苯乙烯进行均聚合反应, 另一方面增长链向 MAO 及 MAO 里的 TMA 链转移速率增大. 如 Run 14, 当 Al/Ti 摩尔比 500 时, 产生大量的 sPS(98.34%) 和少量的 PE, 没有共聚物产生. 固定 Al/Ti 摩尔比为 200, 随着 [Ti] 浓度的增加, 共聚物的含量提高, 当 [Ti] = 1.0×10^{-3} mol/L 时, 共聚物含量、共聚物的量最多, 但 [Ti] = 8.0×10^{-4} mol/L 时, 催化效率达最值.

2.2 乙烯/苯乙烯共聚产物的分离与表征

表 3 中的各聚合物为使用 Cp*Ti(OBz)₃/MAO 催化体系在相同条件下聚合所得的样品. 将四种样品分别用沸丁酮抽提 8h, 不溶部分再依次用沸 THF、沸氯仿抽提 8h, 发现在 THF 可溶级分里, 样品 4 比样品 3 的可溶物大很多, THF 可溶物占样品 4 的 31.5(wt %). 对照样品 1~3 的抽提结果, 可知 THF 可溶物主要为苯乙烯与乙

烯的共聚物 Poly(S-co-E). THF 可溶级分的 ¹³C-NMR 谱见图 2.

根据 Grant-Paul 经验公式^[10], 计算出共聚物 Poly(S-co-E) 可能出现的苯乙烯与乙烯共聚物链不同序列结构中有关 C 原子的化学位移, 其结果与观察值基本吻合, 见表 4.

Table 3 Fractionation of PS, PE, PS/PE blends and S/E copolymerization products

Sample	Polymer (wt %)	C. E. (gP/gTi)	Successive extraction fraction(wt %)			Residue
			Boiling butanone(8h)	Boiling THF(8h)	Boiling Chloroform(8h)	
1	PS	9150	1.5(aPS)	0.5	3.5	94.5
2	PE	1500	0	1.1	1.5	97.4
3	PS/PE Blends PS/PE(90.6:9.4)	—	1.4	0.8	2.4	95.4
4	Copolymer Products S/E(90.6:9.4)	3477	1.7	31.5	3.6	63.2

* S/E denotes weight percent of styrene with ethylene in total products; polymerization conditions for all samples: [Ti] = 1.0×10^{-3} mol/L, Al/Ti = 200 (mol/mol), TMA in MAO 15.6mol %, P(C₂H₄) = 0.13Mpa, styrene = 20ML, T = 40℃, t = 2h

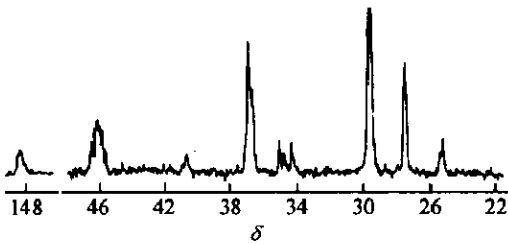


Fig. 2 ¹³C-NMR spectrum of THF soluble fraction of sample 4 in Table 4

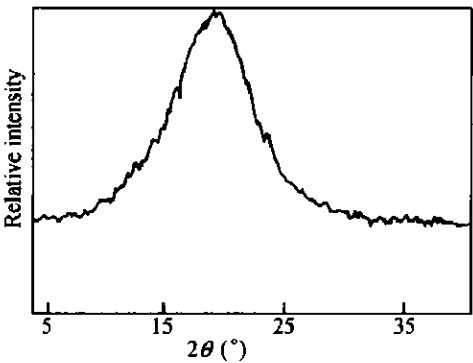


Fig. 4 WAXD curve of THF soluble fraction of sample 4 in Table 4

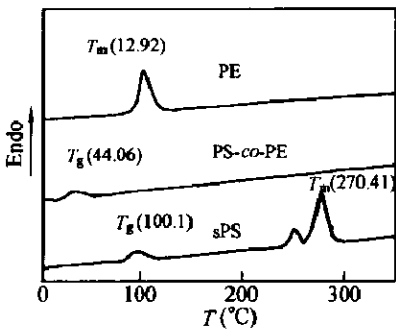


Fig. 3 DSC spectrum of THF soluble fraction of sample 4 and insoluble fraction (PS, PE) of sample 1, sample 2 in Table 4

Table 4 Peak assignments of ¹³C-NMR spectrum of THF soluble fraction of sample 4

Peak	Carbon type	Sequence	Chemical shift(δ)	
			calcd.	obsd.
1	Ph—Cl			146.32
2	T _{δδ}	ESE	45.89	46.03
3	T _{ββ}	SSS	40.90	40.66
4	S _{αδ} + S _{αγ}	SEE n≥1 + SES	36.88	37.00
5	S _{αβ}	SES	34.89	35.08
6	S _{γγ} + S _{γδ} + S _{βδ}	SEES + SEEE n≥1 + EEE n≥1	29.95	29.72
7	S _{ββ}	SEE	27.88	27.59
8	S _{ββ}	SES	25.27	25.27

上述归属结果表明,除出现苯乙烯-苯乙烯序列、乙烯-乙烯序列的特征共振峰[苯乙烯的苯基C₁(PhC₁) δ = 146.32, T_{ββ} (40.66), 乙烯的 S_{δδ} (29.72)]外,还有多个它们各自均聚物不会出现的共振峰 [δ 为 46.03, 37.00, 35.08, 29.72, 27.59, 25.27 分别归属于共聚物链序列 T_{δδ}, S_{αδ} (S_{αγ}), S_{αβ}, S_{γγ} (S_{γδ}, S_{βδ}), S_{ββ}, S_{ββ}], 从二元序列结构的有关 C 原子的积分强度计算出共聚物中两种单体的摩尔比 S/E=37.5:62.5, 进一步元素分

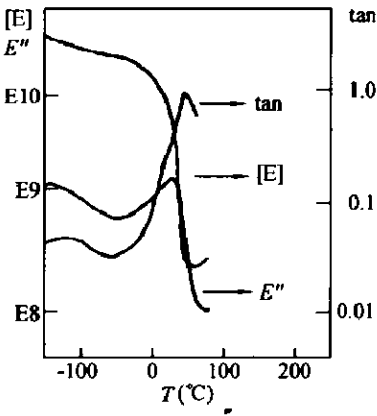


Fig. 5 DMA spectrum of THF soluble fraction of sample 4 in Table 4

析,其结果为 C:H=89.02:9.56(wt%), 即 C:H=1.29(mol/mol), 经计算(根据苯乙烯和乙烯两链节中总的碳氢原子个数比)得共聚物中苯乙烯和乙烯两链节的比为 S/E=37.9:62.1 (mol/mol). 其结果与碳谱分析相吻合. 该共聚物经 DSC 分析(见图 3), poly(S-co-E)共聚物具有单一的玻璃化转变温度(T_g=44.06℃), 而 sPS 和 PE 两种均聚物的 T_m 分别为 270.41℃和 112.92℃, 即使苯乙烯链节含量高达 37.5% (mol%), 共聚物里也不出现熔点(T_m). WAXD(见图 4)分析表明, Poly(S-co-E)共聚物没有特征结晶吸收峰, 与 DSC 的结果相一致, 因此, 可认为 Poly(S-co-E)共聚物为非晶形无规共聚物. DMA 图谱(图 5)显示该共聚物具有明显的粘弹性行为, 在温度 45.3℃处出现一个尖而锐的主内耗峰(α 峰, 对应于其玻璃化转变 T_g), 进一步证明 Poly(S-co-E)共聚物为无定型共聚物.

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Semiya T, Karamoto M. *Macromolecules*, 1986, 19:2464~2465
- 2 Longo P, Grassi A, Oliva L. *Makromol Chem* 1990, 191:2387~2392
- 3 Pellicchia C, Pappalardo D. *Macromolecules*, 1996, 29:1158~1161
- 4 Naganuma A, Tazaki T, Machida S. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP patent 04130114*. 1992-114-130 (to Misui Totsu Chemicals Co); *Chem Abstr*, 1993, 118, 7536t
- 5 Wang Zhenghui (王正辉), Lin Shangan (林尚安). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1998, 6:720~725
- 6 Oliva L, Caporaso L, Pellicchia C. *Macromolecules*, 1995, 28:4665~4667
- 7 Guangxuc Xu, Shangan Lin. *Macromolecules*, 1997, 30:685~693
- 8 Resconi L, Bossini S, Abis C. *Macromolecules*, 1990, 23:4489~4491
- 9 Qing Wu, Zhong Ye, Qinghai Gao, Shangan Lin. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199:1715~1720
- 10 Grant D M, Paul E G. *J Amer Chem Soc*, 1964, 86:2984~2990

**STUDIES ON η^5 -PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYLTRIBENZYLOXY
TITANIUM AND METHYLALUMINOXANE CATALYST FOR SYNTHESIS OF
STYRENE-ETHYLENE COPOLYMER AND ITS CHARACTERIZATION**

FANG Yutang, ZHU Fangming, LIN Shangan

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

Abstract The copolymerization of styrene and ethylene was carried out using a novel catalytic system of η^5 -pentamethylcyclopentadienyltribenzyloxy titanium $[\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3]$ and methylaluminoxane (MAO). The optimum copolymerization conditions, including copolymerization temperature (T), time (t), Al/Ti molar ratio and $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$ concentration ($[\text{Ti}]$) were investigated. The copolymerization products were fractionated by successive solvents extraction with boiling butanone and THF. The copolymers, chiefly existed in THF soluble fractions, were isolated and characterized by ^{13}C -NMR, DSC, WAXD and DMA methods. They are confirmed to be an elastoplastic and amorphous random copolymer $[\text{poly}(\text{S-co-E})]$ with a single glass transition temperature ($T_g = 44.06^\circ\text{C}$) and a viscoelastic behavior.

Key words $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ catalytic system, Styrene-Ethylene copolymer, Copolymer characterization