

· 研究简报 ·

茂钛催化剂聚 1-丁烯的合成*

黄启谷 祝方明 伍 青 林尚安**

(中山大学高分子所 广州 510275)

关键词 茂钛催化剂, 甲基铝氧烷, 聚 1-丁烯

茂金属催化烯烃聚合以其高活性、定向性等特点受到广泛重视。Kaminsky^[1~4]等用二茂基(Cp、Ind 和 Flu)过渡金属(Ti、Zr 和 Hf)化合物/MAO 催化剂催化 1-丁烯聚合, 可得到间规(*s*PB)、无规(*a*PB)或等规(*i*PB)聚 1-丁烯。Lin^[5]和 Wu^[6]分别用单茂基的 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPr})_3/\text{MAO}$ 和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{MAO}$ 催化剂进行丙烯聚合, 都得到无规聚丙烯(*a*PP), 并研究了催化体系中 Ti 氧化态分布, 认为 Ti^{+4} 有利于 α -烯烃聚合。有关用单茂钛化合物/MAO 催化体系催化 1-丁烯聚合的研究目前较少文献报道。本文用新型茂钛催化剂——五甲基茂基三苄氧基($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$)/改性 MAO(mMAO)催化 1-丁烯聚合, 在适当条件下能合成出超高分子量聚 1-丁烯, 分子量可超过 1×10^6 。为开发聚 1-丁烯的合成和应用以及高分子量聚合物的合成有一定的指导意义。本文着重介绍合成, 将另文介绍所得聚 1-丁烯的结构表征与聚合机理。

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 12h。1-丁烯为聚合级单体, 未经处理。

主催化剂 η^5 -五甲基茂基三苄氧基钛($\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$)和助催化剂改性甲基铝氧烷(mMAO)的合成参考文献[5]。

$\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化剂在甲苯溶液中各种 Ti 的氧化态[Ti(IV)、Ti(III)、Ti(II)]的分布是在高纯氮气保护下, 用重铬酸钾氧化-还原滴定法测定^[5]。

2 1-丁烯聚合反应

将装有加料孔、气体导入管和磁力搅拌子的 150mL 二颈烧瓶经加热真空干燥除氧后, 用高纯氮气置换两次, 然后用 1-丁烯置换。依次加入 mMAO、甲苯和 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 的甲苯溶液, 维持

体系压力为一恒定值; 聚合 1h 后, 用 10wt% 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。

3 MAO 中 TMA 含量与反应体系中 Ti 氧化态分布对催化活性及聚合物分子量的关系

用 TMA 含量分别为 25.9mol%、22.8mol%、18.0mol% 和 14.6mol% 的 mMAO 激活 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 催化 1-丁烯聚合, 研究了 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3/\text{mMAO}$ 催化体系中 mMAO 中 TMA 含量与三种 Ti 氧化态[Ti(IV)、Ti(III)、Ti(II)]的分布、催化活性和聚 1-丁烯分子量的关系, 如表 1 所示。

结果表明在反应体系中 Ti 的氧化态分布与 MAO 中 TMA 含量有密切关系, TMA 能将高价钛还原为低价钛。表中 Run1 至 Run3 的 TMA 含量从 25.9mol% 降为 18.0mol% 时, 催化体系中 Ti(IV) 含量从 14.1mol% 增加到 80.1mol%, 而 Ti(III) 含量从 73.6mol% 降至 19.3mol%, 催化活性由 13.7kgPB/molTi·h 增加到最大值, 91.2kgPB/molTi·h; Run4 的 MAO 中 TMA 含量低至 14.6mol%, 催化活性反而减小, 可能是由于 TMA 含量过低, 不能更多地将茂钛催化剂 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OBz})_3$ 烷基化(甲基化), 形成 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{IV})(\text{OBz})_2(\text{CH}_3)$ 活性中心, 催化活性复降低为 31.6kgPB/molTi·h。Run5 在 Run3 中外加适量的 TIBA 时, 使催化体系中高价钛还原为 Ti(III), Ti(II), 致使 Ti(IV) 的含量急剧下降至 8.2mol%, 无聚合物生成。这些实验都证明 Ti(IV) 活性中心更有利于聚 1-丁烯的合成。

MAO 中 TMA 含量越高聚合物分子量越小。因为 TMA 含量越高聚合物增长链向 TMA 转移速率加快。TMA 含量为 25.9mol% 时, 所得聚合物为粘性固体, 分子量仅为 3.2×10^4 ; TMA 含量为 18.0mol% 时, 聚合物分子量超过 1.0×10^6 。

Table 1 1-Butene polymerization with Cp*Ti(OBz)₃/mMAO catalysts

Run	mMAO sample	TMA in MAO (wt %)	Ti oxidation state (mol %)			Activity (kgP/mol Ti·h)	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$
			Ti(II)	Ti(III)	Ti(IV)		
1	mMAO1	25.9	12.3	73.6	14.1	13.7	0.32
2	mMAO2	22.8	4.3	58.5	37.2	41.9	6.67
3	mMAO3	18.0	0.6	19.3	80.1	91.2	10.60
4	mMAO4	14.6	0.3	13.8	85.9	31.6	5.31
5	mMAO3/TIBA*	18.0	20.6	71.2	8.2	trace	—

* External addition of TIBA, $Al_{TIBA}/Ti = 50$ (mol/mol); Polymerization conditions: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$, $Al_{mMAO}/Ti = 200$ (mol/mol), $P_{C_4H_8} = 130$ kPa, $T_p = 30^\circ C$, toluene 20 mL, $t_p = 1$ h

4 反应条件对 1-丁烯聚合的影响

4.1 聚合温度的影响 催化剂体系 Cp*Ti(OBz)₃/mMAO3 在不同聚合温度对 1-丁烯聚合的影响(见表 2, Run6~9), 在 30℃ 聚合时, 催化活性最高. 反应温度再高, 聚合反应速率常数增大, 但是 1-丁烯在甲苯中的浓度降低, 产物聚 1-丁烯的产量下降.

温度低于 30℃, 尽管 1-丁烯在反应介质中的浓度增大, 但反应速率常数减小, 导致聚合速率减小, 因此催化活性在 30℃ 时出现最大值(91.2 kgPB/molTi·h). 聚合物分子量随反应温度升高而降低. 因为温度升高链转移速率增大. 反应温度大于 40℃, 聚合物为表层粘性固体; 30℃ 及以下温度所得聚合物为分子量高达 1.0×10^6 (Run6, 7) 以上的韧性固体.

Table 2 Effects of conditions on polymerization of 1-butene with Cp*Ti(OBz)₃/mMAO3 catalyst

Run	T_p ($^\circ C$)	Al/Ti (mol/mol)	$P_{C_4H_8}$ (kPa)	Activity (kgP/molTi·h)	$\overline{M}_w \times 10^{-5}$
6	0	200	130	26.6	11.68
7	30	200	130	91.2	10.60
8	40	200	130	38.4	6.27
9	50	200	130	23.9	4.32
10	30	150	130	64.9	8.57
11	30	250	130	52.8	7.86
12	30	300	130	46.6	5.46
13	30	400	130	trace	—
14	30	200	108	53.1	—
15	30	200	115	69.9	6.52
16	30	200	141	108.9	10.83

Polymerization conditions: $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L, toluene 20 mL, $t_p = 1$ h

4.2 Al/Ti(mol/mol)的影响 MAO 是茂金属催化体系中常用的助催化剂, 它的主要作用是, (1) 除掉反应体系中的杂质; (2) 对主催化剂 Cp*Ti

(OBz)₃ 的烷基化和 Ti 还原作用; (3) 起链转移剂的作用. 催化活性在 Al/Ti = 200 时(Run7)有一峰值(见表 2, Run7, 10~13). Al/Ti 值低于 200 时, 催化活性随 Al/Ti 比值增大而增加. 可能是随着 MAO 的用量增加, 主催化剂形成了更多的活性中心; Al/Ti 比值高于 200 时, 催化剂活性随 Al/Ti 值增大反而减小, 聚合物分子量也降低. Al/Ti 比值过高, 活性中心向 MAO 转移的可能性增大; MAO 中的 TMA 还能将 Ti(IV) 还原为 Ti(III) 和 Ti(II), 而只 Ti(IV) 有利于 1-丁烯聚合^[6].

4.3 催化剂与单体浓度的影响 固定 Al/Ti = 200, 改变主催化剂 $[Cp^*Ti(OBz)_3]$ 浓度, 结果表明催化活性与主催化剂浓度之间有一峰值关系, $[Ti] = 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 时催化活性最高(91.2 kgPB/molTi·h). 聚合物分子量随催化剂浓度增大而减小(见图 1). 主催化剂浓度过高时, 初

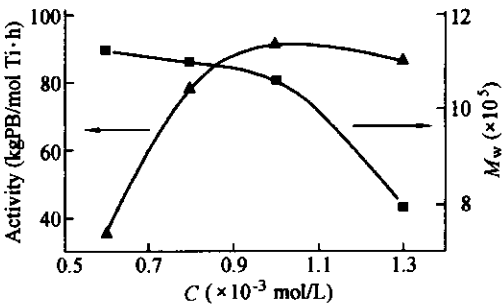


Fig. 1 Effect of catalyst concentration on the catalytic activity and molecular weight

期反应速率较快, 反应体系粘度增大迅速, 导致单体扩散困难和催化活性中心被聚合物包埋而降低活性. 1-丁烯的压力增大, 与单体浓度增大等效, 催化活性和聚合物分子量都随 1-丁烯的压力增大而增大(见表 2, Run 7, 14~16).

REFERENCES

- 1 Kaminsky W, Kulper K, Wild F R W P. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1985, 24: 507~508
- 2 Ewen J A, Jones R I, Razavi A, Ferrara J D. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6255~6259
- 3 Resconi L, Abis L, Francosono G. *Macromolecules*, 1992, 25: 6814~6817
- 4 Longo P, Grasi A, Pellicchia C, Zambelli A. *Macromolecules*, 1987, 20: 1015~1018
- 5 Zhu Fangming(祝方明), Fang Yutang(方玉堂), Lin Shangan(林尚安). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4): 424~429
- 6 Wu Qing, Ye Zhong, Gao Qinghai, Lin Shangan. *J of Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1998, 36: 2051~2057

SYNTHESIS OF 1-POLYBUTENE WITH TITANOCENE CATALYST

HUANG Qigu, ZHU Fangming, WU Qing, LIN Shangan

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

Abstract A novel poly(1-butene) was synthesized with η^5 -pentamethylcyclopentadienyl-tribenzoyloxytitanium($\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OBz})_3$) and modified methylaluminoxane (MAO). The influence of various conditions (e. g., catalyst composition, temperature, Al/Ti, pressure of monomer, and catalyst concentration) on the catalytic activity, molecular weight of the products were investigated in detail. It was found that the catalyst exhibited highest activity of 91.3 kgPB/molTi·h at $T = 30^\circ\text{C}$, and $\text{Al/Ti}(\text{mol/mol}) = 200$. The catalytic activity and molecular weight were sensitive to the TMA content in MAO and external TIBA. Catalytic activity and molecular weight were decreased with increasing the content of TMA in MAO. External addition of TIBA can deactivated the catalyst. Molecular weight of the products was increased with decreasing temperature and Ti concentration. The catalyst had the highest activity at a Ti concentration of $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. The molecular weight of poly(1-butene) is high, over one million by GPC method. The results showed that with this catalyst system, a high molecular weight poly(1-butene) can be synthesized.

Key words Titanocene catalyst, Methylaluminoxane, Poly(1-butene)