

·研究简报·

β -二酮钛配合物/甲基铝氧烷催化体系用于 苯乙烯的间规聚合*

许学翔 谢光华

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

关键词 β -二酮钛配合物, 苯乙烯, 甲基铝氧烷, 间规聚合

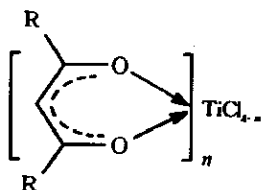
苯乙烯聚合物可分为无规聚苯乙烯(a-PS), 等规聚苯乙烯(i-PS), 间规聚苯乙烯(s-PS).

s-PS熔点高达270℃, 比通用聚苯乙烯a-PS高3倍, 比i-PS也高40℃, 与尼龙66相近. 此外它还有耐化学品, 耐水和蒸汽, 冲击强度及刚性均优, 易成形和模塑, 制品尺寸稳定性好等优良性能, 在工业上有广泛的应用前景.

制备s-PS的催化剂, 已有大量专利和文献报道. 主催化剂几乎都是有机钛化合物, 其中以单茂钛化合物与钛酸酯类化合物居多, 且性能最好^[1~3]. 本文以新的 β -二酮钛配合物/甲基铝氧烷(MAO)催化体系研究苯乙烯的间规聚合, 发现催化剂的活性较高且得到高间规度的s-PS.

1 实验

所有操作均在氮气气氛条件下用Schlenk技术进行. β -二酮钛配合物按常规方法合成. 在搅拌下以不同摩尔比的 β -二酮钛醚溶液在室温下慢慢滴加至 TiCl_4 乙醚溶液中, 立即有深红色的沉淀析出. 回流0.5 h, 经过滤的固体产物用乙醚洗涤数次, 真空干燥. 根据滴加时 β -二酮与 TiCl_4 不同的摩尔比, 可分别制得不同摩尔比的配合物:



其中 $n = 1, 2, 3$ 和 4 . $R = \text{CH}_3$ 为乙酰丙酮钛配合物— $(\text{acac})_n\text{TiCl}_{4-n}$; $R =$ 苯基为二苯基甲酰甲烷钛配合物— $(\text{dbm})_n\text{TiCl}_{4-n}$.

元素分析结果: 测量值% (计算值%); $(\text{acac})_n\text{TiCl}_{4-n}$ 体系: $n = 1$, C: 23.13 (23.77), H: 3.38 (2.79); $n = 2$, C: 37.61 (37.97), H: 4.93 (4.46); $n = 3$, C: 46.89 (47.41), H: 6.31

* 1996-07-11 收稿; 1996-09-06 修稿; 国家教委博士后基金资助项目

(5.57); $n = 4$, C: 53.98 (54.15), H: 7.12 (6.36). (dbm) $_n$ TiCl $_4$ 体系: $n = 1$, C: 47.05 (47.81), H: 3.13 (2.94); $n = 2$, C: 63.82 (63.67), H: 3.93 (3.93); $n = 3$, C: 71.03 (71.84), H: 4.89 (4.42); $n = 4$, C: 76.11 (76.65), H: 5.03 (4.72).

聚合反应是在 N $_2$ 气氛下 100 ml 的玻璃反应瓶中进行. 加料顺序为甲苯-MAO-催化剂-苯乙烯. 反应后加入含有盐酸的乙醇(10%)终止反应, 产物用乙醇洗涤数次, 真空干燥. 聚合物分子量及分子量分布用凝胶色谱法(Water 150C GPC 仪)测定. 用丙酮萃取法测聚苯乙烯间规度^[2], 用 DSC(PERKIN ELMER DSC4)测定 PS 熔点.

2 结果

所得聚合结果列于表 1. 从表中可见, β -二酮钛配合物与 MAO 组成催化剂体系对苯乙烯聚合有高活性, 且可制得高间规度 s-PS, 其催化结果已接近或超过 CpTiCl $_3$ 的结果^[5]. 羰基上不同的取代基对催化活性和聚合物分子结构有明显的影响. 乙酰丙酮钛配合物催化活性低于二苯基甲酰甲烷钛配合物. 但前者所得的聚苯乙烯的分子量和间规度则明显高于后者. 还可见, n 值对催化剂的活性, 聚合物分子量和分子量分布都有显著的影响.

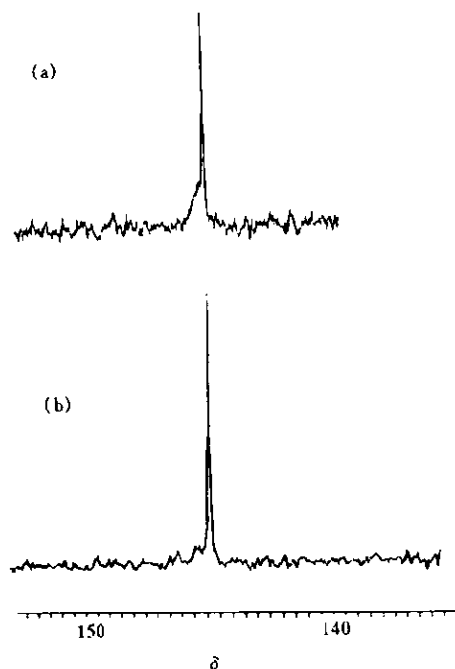


Fig. 1 ^{13}C -NMR spectra of PS

(a) raw polymer; (b) acetone insoluble fraction

Table 1 The activity of catalyst and behaviour of resalling polystyrene^a

Cat. ^b	A ^c $\times 10^{-6}$	S-PS% ^d	$M_w \times 10^4$	M_w/M_n	T_m (°C)
1a	0.257	94.2	20.25	9.8	268.7
1b	0.324	94.3	22.65	10.6	267.9
1c	0.410	94.1	30.27	15.0	268.8
1d	0.480	92.4	17.35	11.8	268.5
2a	1.91	92.4	17.03	9.8	268.9
2b	2.31	92.2	6.38	6.8	268.9
2c	3.24	91.3	10.51	8.5	270.3
2d	1.03	93.4	12.96	7.8	269.0
CpTiCl $_3$	3.64	91.0	5.40	1.93	266

^a Polymerization conditions: [Ti] = 1.5×10^{-5} mol, [MAO] = 7.5×10^{-3} mol, styrene 10 ml, toluene 25 ml, at 80°C for 1 h;

^b In (acac) $_n$ TiCl $_4$, $n = 1$, 1a; $n = 2$, 1b; $n = 3$, 1c; $n = 4$, 1d. acac = acetylacetonate

In (dbm) $_n$ TiCl $_4$, $n = 1$, 2a; $n = 2$, 2b; $n = 3$, 2c; $n = 4$, 2d. dbm = dibenzoylmethane;

^c Catalytic activity: g PS (mol Ti mol S. hr) $^{-1}$;

^d Syndiotactic;

^e Polymerization conditions: [Ti] = 1.25×10^{-5} mol, [MAO] = 7.5×10^{-3} mol, styrene 23 ml, toluene 100 ml, at 50°C for 1 h

此类化合物所得的聚苯乙烯分子量分布较宽, 说明本文催化剂可能是多种活性中心.

所得 PS 间规度均在 90% 以上熔点在 268~270℃ 之间. 此外, 通过 ^{13}C -NMR 分析也证实了 PS 的间规构型特征(图 1). 连接苯环的 α -C 的化学位移可明显区别不同立体构型的聚苯乙烯. s-PS 的化学位移在高场 $\delta = 145.1$, i-PS 在低场 $\delta = 146.2$, 而 a-PS 则在 145.1~146.7 之间有 5 个峰^[1]. 图 1a 为未经丙酮抽提的 PS, 除大部分为 s-PS 外, 存在有少量的 a-PS; 图 1b 为丙酮不溶的 PS, 则基本上为纯的 s-PS.

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M et al. *Macromolecules*, 1986, 19:2464
- 2 Zambelli A, Oliva L, Pellecchia C. *Macromolecules*, 1989, 22:2129
- 3 Chien J C W, Salajka Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, 29:1243
- 4 Xie Guanghua(谢光华), Wang Jinmei(王金梅), Zhang shengqing(张盛庆). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1994, 4:495
- 5 Ishihara N, Kuramoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1988, 21:3356

SYNDIOTATIC POLYMERIZATION OF STYRENE USING TITANIUM-DIKETONATE COMPLEXES/ METHYLALUMINOXANE SYSTEMS

XU Xuexiang, XIE Guanghua

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

Abstract Titanium β -diketonate complexes in combination with methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst are highly active towards styrene polymerization, giving polymers with high syndiotacticity and high molecular weights. The results of polymerization showed that the catalytic activity of dibenzoylmethane complexes/MAO is higher than that of acetylacetone complexes/MAO, molecular weight and syndiotacticity of polymers from the former is lower than that from the latter. The molecular weight distribution of polymers is broader, indicating the titanium β -diketonate complexes may be a "multi-site" catalyst.

Key words Titanium β -diketonate complex, Methylaluminoxane, Styrene, Syndiotactic Polymerization