

·研究简报·

8-羟基喹啉钛配合物/甲基铝氧烷催化体系 用于苯乙烯的间规聚合*

许学翔 周 翥 谢光华**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

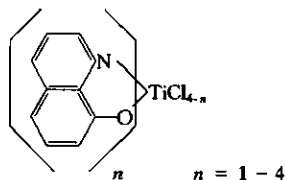
关键词 8-羟基喹啉钛配合物, 苯乙烯, 甲基铝氧烷, 间规聚合

自日本学者 Ishihara^[1]发现单茂钛 CpTiCl_3 在甲基铝氧烷(MAO)助催化下能使苯乙烯发生间规聚合以来, 已有大量专利文献^[2~3]报道苯乙烯间规聚合催化剂. 这些催化剂主要是金属茂化合物. 虽然金属茂化合物在烯烃聚合催化过程中表现出良好的聚合活性, 但是由于其合成困难、产率低及化合物稳定性差等缺点限制了其广泛应用. 非茂金属化合物因具有合成方法简单、化合物稳定性高及较高的聚合催化活性, 成为烯烃聚合催化剂中一个新的研究领域而日益受到人们的广泛重视^[4~6].

我们曾报道了 β -二酮钛配合物/MAO 催化体系对苯乙烯间规聚合的催化行为^[5]. 本文报道另一种非茂型 8-羟基喹啉钛/MAO 催化体系催化苯乙烯间规聚合结果.

1 实验方法

所有操作均在氮气气氛条件下用 Schlenk 技术进行. 搅拌下以不同摩尔比的 8-羟基喹啉乙醚溶液在室温下慢慢滴加至 TiCl_4 乙醚溶液中, 立即有褐色的沉淀析出. 回流 0.5h, 经过滤的固体产物用乙醚洗涤数次, 真空干燥. 根据滴加时 8-羟基喹啉与 TiCl_4 不同的摩尔比, 可分别制得不同摩尔比的配合物, 产率 95%:



元素分析结果: 测量值 % (计算值 %); $n = 1$, C: 36.04 (36.23), H: 2.18 (2.03); N: 4.62 (4.72); $n = 2$, C: 52.89 (53.11), H: 3.06 (2.97); N: 6.73 (6.92); $n = 3$, C: 62.23 (62.88), H: 3.78 (3.52); N: 7.98 (8.15); $n = 4$, C: 68.90 (69.24), H: 4.12 (3.87); N: 8.67 (8.97).

助催化剂 MAO 制备按文献[8]方法进行.

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

* 1996-12-23 收稿, 1997-02-24 修稿; 国家教委博士后基金资助项目; ** 通讯联系人

测聚苯乙烯间规度^[4],用 DSC(PERKIN ELMER DSC4)测定 PS 熔点.

2 结果与讨论

表 1 列出了钛-8-羟基喹啉/MAO 催化体系催化苯乙烯间规聚合的结果.从表 1 可见

Table 1 Results of styrene polymerization with Ti(8-hydroquinine)/MAO catalyst systems^a

cat. ^b	$A^c \times 10^{-5}$	SY (%) ^d	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$T_m(^{\circ}C)$
(8-HQ)TiCl ₃	7.04	98.5	8.80	9.32	270.6
(8-HQ) ₂ TiCl ₂	1.63	93.7	8.98	5.93	269.6
(8-HQ) ₃ TiCl	1.97	94.4	8.94	7.49	269.7
(8-HQ) ₄ Ti	2.92	97.5	14.92	7.81	269.4

a. Polymerization conditions: concentration of titanium complexes 1.5×10^{-5} mol; MAO concentration 7.5×10^{-5} mol; Polymerization temperature 80℃; Polymerization time 1h; Styrene 10 ml; Toluene 25 ml; b. 8-HQ = 8-hydroquinine anion; c. Activity: g PS/molTi·molS·h; d. SY = Syndiotacticity

配体数目不同对催化活性有一定的影响.表现在这四个化合物所得的聚合物产率及间规度是不相同的.当配合物中只有一个 8-羟基喹啉分子时,其催化活性最高.而当配体数目增加到 2 时活性下降.随着配体数目由 2 增加到 4 时,催化活性又逐渐增大,这表明配体数目增加,使金属中心的亲电性增大.从表 1 结果还可看到随着催化活性增加,聚合物间规度增大.表明较高的催化活性有利于立体有规反应.这些结果说明配位数不仅对聚合物产率而且对产物立体有规性均有一定的影响.

在以往烯烃聚合催化剂的研究中,人们通常认为: N 孤对电子能够占据活性中心空间、阻碍烯烃配位从而导致催化剂活性降低或失活.在本研究中, 8-羟基喹啉有: N 孤对电子,但对苯乙烯聚合仍有较高的催化活性,所得产物为间规聚合物.这一点与配位原子全为氮原子的不同,全氮配位原子的化合物对苯乙烯聚合催化活性很低且得到的是无规聚苯乙烯^[10].

如 β -二酮钛/MAO 体系一样^[7],由这些催化剂所制备的聚合物的分子量分布较宽,表明 8-羟基喹啉钛配合物也不是一个单一活性中心催化剂,这可能是由于多个 MAO 分子与配合物进行配位而形成多种催化物种所致.

我们还考查了在本体聚合条件下 8-羟基喹啉钛配合物对苯乙烯间规聚合的催化作用(表 2).发现本体时其催化活性比溶剂聚合均高三倍,催化活性的提高使聚合物的间规度及熔点也有所提高.

Table 2 Results of bulk polymerization of styrene with Ti(8-hydroquinine)/MAO catalyst systems^a

Cat. ^b	$A^c \times 10^{-5}$	SY % ^d	$T_m(^{\circ}C)$
(8-HQ)TiCl ₃	19.9	98.9	272.4
(8-HQ) ₂ TiCl ₂	5.18	96.5	271.6
(8-HQ) ₃ TiCl	6.54	97.3	272.1
(8-HQ) ₄ Ti	7.27	97.9	272.4

a. Polymerization conditions: concentration of titanium complexes 1.5×10^{-5} mol; MAO concentration 7.5×10^{-5} mol; Polymerization temperature 80℃; Polymeriation time 1h; Styrene 10 ml; b. 8-HQ = 8-hydroquinine anion; c. Activity: g PS/mol·Ti·molS·h; d. SY = Syndiotacticity

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. *Macromolecules*, 1986, 19:2464~2465
- 2 Ishihara N, Kuramoto M, Uoi M, U S Pat, 1987, 4:680, 353
- 3 Chien J C W, Salajka Z. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1991, 29:1253
- 4 Tatsuya M, Kooji M, Masahiro K. *Macromol Chem Macromol Symp*, 1993, 66:203~214
- 5 Oliva L, Pellecchia G, Cinguina P, et al. *Macromolecules*, 1989, 22:1642~1646
- 6 Linden van der A, Schaverien C, Meijboom N, et al. *J Am Chem Soc*, 1995, 117:3008~3021
- 7 Xu Xuexiang(许学翔), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, 2
- 8 Xie Guanghua(谢光华), Wang Jinmei(王金梅), Zhang Shengqing(张盛庆). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, 4:495~498
- 9 Tjaden E B, Swanson D C, Jordan R F. *Organometallics*, 1995, 14:371~389
- 10 Zambelli A, Oliva L, Pellecchia C. *Macromolecules*, 1989, 22:2129~2130.

SYNDIOTATIC POLYMERIZATION OF STYRENE USING TITANIUM-8-HYDROXYQUINOLINATE COMPLEXES/METHYLALUMINOXANE SYSTEMS

XU Xuexiang, Zhou Nai, XIE Guanghua

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

Abstract Titanium-8-hydroxyquinolate complexes in combination with methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst are highly active towards styrene polymerization, giving polymers with high syndiotacticity. The molecular weight distribution of polymers is broader, indicating the titanium 8-hydroxyquinolate complexes may be a "multi-site" catalyst.

Key words Titanium 8-hydroxyquinolate complex, Methylaluminoxane, Styrene, Syndiotactic polymerization