

β -二酮钛配合物/MAO催化合成间规聚苯乙烯及其热性能

阎卫东

(河北工业大学化工学院 天津)

刘立新 姜涛 李丹

(大庆石油学院石油化工系 安达)

周 鼎 胡友良*

(中国科学院化学研究所,分子科学中心,工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 以 β -二酮钛配合物/MAO 催化苯乙烯间规聚合. 80°C , β -二酮钛浓度为 $4.3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, β -二酮钛与 MAO 的物质的量比为 500 时,聚合活性为 $6.2 \times 10^5 \text{ g}/(\text{mol} \cdot \text{h})$. 该催化剂对温度的稳定性较高. 所得聚合物的熔点在 267°C 左右. 测定了所得间规聚苯乙烯的基本热性能.

关键词 间规聚苯乙烯, 苯乙烯, 间规聚合, β -二酮钛配合物, 热性能

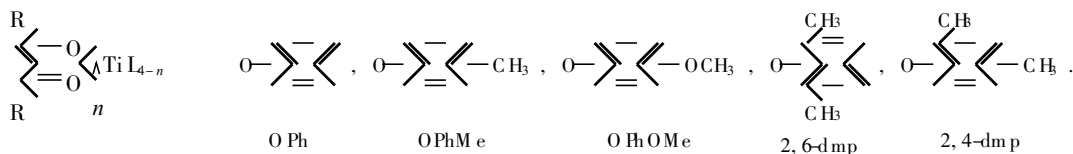
中图分类号: O632.12

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)02-0116-04

自从 Ishihara^[1]于 1986 年报道苯乙烯间规聚合以来,人们对间规聚苯乙烯这种具有潜在应用前景的工程塑料的合成方法和性能进行了大量的研究^[2-5]. 近年来,对合成更为简便、聚合活性较高的新型非茂钛的研究开始引起人们的关注^[2,6]. 我们合成了用于苯乙烯间规聚合的一系列 β -二酮钛配合物^[7,8]. 本文报道聚合条件对 β -二酮钛配合物催化性能的影响,以及所得间规聚苯乙烯的基本热性能.

式中: $\text{R} = \text{CH}_3$, Ph ; $\text{L} = \text{Cl}$, OEt .



Perkin-Elmer DSC-7 差示扫描量热计. Shott AVS-300 粘度计. Bruke DMX-300 核磁共振谱仪.

1.2 实验方法

在两口烧瓶中氮气充排 3 次后,顺序加入定量的甲苯、MAO、苯乙烯和催化剂. 反应 1 h 后立即用 10% 酸化乙醇终止. 过滤并交替醇洗、水洗产物数次, 80°C 真空干燥至恒重,称量,计算聚合活性.

产物经丁酮抽提 6 h,干燥至恒重,称量,根据不溶物所占比例计算间规度. 将经丁酮抽提的样品进行以下测定:以 DSC 在 $50 \sim 300^\circ\text{C}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率扫描,记录第 2 次扫描所测样品熔

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯: AR, 北京化工厂, CaH_2 室温搅拌 8 h,减压蒸出. MAO: 1.4 mol/L 甲苯溶液, Aylbemarle 公司. 甲苯: AR, 北京化工厂, 4A 分子筛处理后,加入金属钠,回流至二苯甲酮变蓝,蒸出使用. 丁酮: AR, 北京化工厂. β -二酮钛配合物按文献方法合成^[6-8],其结构式为:

点 (T_m)及熔融焓 (ΔH). 按式 $i_c = (\Delta H / \Delta H^0) \times 100\%$ 计算结晶度,其中 $\Delta H^0 = 53.2 \text{ J/g}$ ^[9]. 以邻二氯苯为溶剂,于 $(135 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 测定样品特性粘度,按式 $[\eta] = 1.183 \times 10^{-4} M_v^{0.71}$ 计算相对分子质量^[10]. 以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4\text{-d}_2$ 为溶剂,于 130°C 测定样品 ^{13}C NMR.

2 结果与讨论

2.1 产物表征

所得聚苯乙烯的 ^{13}C NMR 谱显示 6 个尖锐而孤立的谱峰. 其中 W41 对应 Ti , W44 对应 Si , 为苯乙烯头尾相接的特征化学位移. W125.6、W127.9 和 W128 为聚苯乙烯苯环 3 种类型碳的特

征化学位移. 苯乙烯的立构规整性主要从 W 145 ~ 146 处的化学位移来判断^[1,11]. 无规聚苯乙烯 (aPS)在 W 145~ 146 处为 1 组多重峰;等规聚苯乙烯 (iPS)在 W 146 处为 1 尖锐峰;间规聚苯乙烯 (sPS)在 W 145. 1 处为 1 尖锐峰^[1,11]. 所得产物在 W 145. 5 处有 1 尖锐峰,且其周围无明显杂峰. 另外,从产物 DSC 谱 (图 1)观察到,所得聚苯乙烯的熔点为 268. 1℃,与已报道的间规聚苯乙烯熔点吻合;而等规聚苯乙烯的熔点通常在 240℃ 左右^[2,12]. 这表明所得的聚苯乙烯具有高间规度.

2.2 配体对催化剂性能的影响

不同配体 U二酮钛催化剂的性能见表 1. 从表 1 可见,同一系列催化剂的活性与其配体的给电子能力顺序一致: O PhOMe> O Ph Me> O Ph>> Cl. 适当增加催化活性中心的电子密度可削弱苯

表 1 苯乙烯间规聚合反应中配体对 β-二酮钛配合物的影响

Tab. 1 Effect of ligands on the performance of β-diketonate titanium complexes in syndiotactic polymerization of styrene

Catalyst	$10^{-5} A$ $/(g \cdot mol^{-1} \cdot h^{-1})$	T_m $/^{\circ}C$	SY /%
(dbm) ₃ TiCl	0. 19	267	95
(dbm) ₃ Ti(O Ph)	1. 6	268	97
(dbm) ₃ Ti(O Ph Me)	1. 7	269	98
(dbm) ₃ Ti(O PhOM e)	2. 2	269	98
(dbm) ₃ Ti(2, 4-dmp)	1. 6	268	96
(dbm) ₃ Ti(2, 6-dmp)	1. 1	267	96
(dbm) TiCl ₃	0. 16	265	92
(dbm) Ti(OEt) ₃	1. 0	266	94
(acac) TiCl ₃	0. 26	266	94
(acac) Ti(OEt) ₃	1. 2	265	93

dbm: dibenzoylmethane; acac: acetylacetone; O Ph: phenoxy; O Ph Me: *p*-methylphenoxy; O PhOMe: *p*-methoxyphenoxy; dmp: dimethylphenoxy; O Et: ethoxy. Polymerization conditions: temperature 80℃, *c*(Ti) = 2. 5× 10⁻⁴ mol/L, time 1h, *n*(Al) /*n*(Ti) = 400, Toluene 10 mL, Styrene 25 mL; SY: Syndiotacticity; *A*: polymerization activity, g of polystyrene per mole Ti and hour.

乙烯增长链的 Ti- C键,有利于苯乙烯单体向活性中心配位,以及增长链与单体苯乙烯间的插入反应,从而提高聚合活性^[13]. 然而由于二甲基苯氧基对活性中心的空间位阻较大,使之聚合活性有所下降;并且配体为 2,6-二甲基苯氧基的 U二酮钛配合物的聚合活性低于 2,4-二甲基苯氧基的 U二酮钛配合物的相应值. 单一 U二酮配体的催化剂催化苯乙烯间规聚合时,所得产物的间

规度较低,在 92% ~ 94% 之间. 对此尚无满意的理论解释.

2.3 聚合条件的影响

选择 (dbm)₃ Ti(O Ph)考察反应条件对苯乙烯间规聚合的影响. 结果见表 2. 催化剂浓度为 2. 9× 10⁻⁴ mol/L, *n*(Al) /*n*(Ti) < 500 时,随铝钛比增加,聚合活性从 0. 6× 10⁵ g/(mol° h)迅速上升到 3. 5× 10⁵ g/(mol° h). 而 *n*(Al) /*n*(Ti) 在 500 ~ 1400 范围内,聚合活性仅由 3. 5× 10⁵ g/(mol° h)上升到 3. 8× 10⁵ g/(mol° h),提高幅度不大. 随铝钛比从 250 增加到 1400, sPS 的间规度 (SY)从 88% 上升到 96%,之后基本不变. sPS 的相对分子质量随铝钛比的增加而有所降低. 从目前基本接受的机理来看,催化剂与 MAO 相互作用形成活性中心,彼此处于一种化学平衡^[2]. 此外 MAO 中的甲基铝把 Ti(IV)还原成具有对苯乙烯间规聚合有催化活性的 Ti (III)^[2]. 因而提高 MAO 浓度有利于增加活性中心的浓度,使聚合活性上升. 当 *n*(Al) /*n*(Ti) 达到一定值后,生成的大量 sPS 形成凝胶甚至析出,阻碍了苯乙烯单体向活性中心接近,一些活性中心也可能被生成的 sPS 包裹起来,因此聚合活性未能进一步提高. 这可能是铝钛比提高到一定程度后,聚合活性基本不变的原因之一. MAO 增加,链转移几率也增加,使得 sPS 的相对分子质量有所下降.

随着催化剂浓度的提高,聚合活性大幅度提高,从 0. 7× 10⁵ g/(mol° h)提高到 6. 2× 10⁵ g/(mol° h);而 *c*(Ti) > 4. 3× 10⁻⁴ mol/L 后,随着催化剂浓度提高,聚合活性基本保持不变,间规聚苯乙烯的熔点、结晶度和分子量有所下降,但变化不大. 随温度升高,聚合活性不断上升,聚苯乙烯间规度、sPS 的熔点、结晶度和分子量均下降. 这种影响规律也可以从反应机理得到解释. Chien^[14]认为,主催化剂与助催化剂 MAO 间形成的“紧密离子对”是苯乙烯间规聚合的活性中心. 升高温度,这种“紧密离子对”的自由度增加,加上苯乙烯插入活性中心速率提高,使活性中心控制增长链立构规整性的能力下降,产物的结晶度下降. 同时,升温也有助于副反应如链转移和苯乙烯的自由基聚合加剧,致使产物的分子相对质量和间规度下降.

表 2 反应条件对苯乙烯聚合的影响

Tab. 2 Effect of polymerization conditions on syndiotactic polymerization of styrene catalyzed by $(\text{dbm})_3\text{Ti}(\text{OPh})/\text{MAO}$

$10^4c(\text{Ti})$ $/(\text{mol}^{\circ}\text{L}^{-1})$	$n(\text{Al}) /$ $n(\text{Ti})$	t $/^{\circ}\text{C}$	$10^{-5}A$ $/(\text{g}^{\circ}\text{mol}^{-1}\text{h}^{-1})$	SY $\%$	T_{m} $/^{\circ}\text{C}$	ΔH $/(\text{J}^{\circ}\text{g}^{-1})$	i_{c} $\%$	$[\text{Z}]$ $/(\text{dL}^{\circ}\text{g}^{-1})$	$10^{-4}M_{\text{v}}$ $/(\text{g}^{\circ}\text{mol}^{-1})$
3.1	250	80	0.6	88	260	16.3	30.6		
2.6	500	80	3.5	97	268	24.5	46.1	1.22	45
2.9	730	80	3.8	96	266	19.1	35.9	1.02	35
3.1	1000	80	3.7	96	267	19.8	37.2	1.03	35
2.9	1400	80	3.7	96	267	20.3	38.1	1.01	34
0.86	500	80	0.7	94	264	19.3	36.2	1.22	45
1.7	500	80	2.8	96	267	24.5	40.0	1.21	44
4.3	500	80	6.2	97	269	21.3	46.1	1.14	41
8.6	500	80	6.1	96	267	21.6	40.6	1.14	41
12	500	80	6.1	96	265	20.2	37.9	1.09	38
3.1	500	40	0.24	98	267	25.2	47.7	1.32	50
2.9	500	70	3.2	96	266	25.2	47.3	1.28	48
3.1	500	80	3.5	96	266	25.2	47.3	1.04	35
2.6	500	95	3.9	94	264	19.2	36.1	0.89	29

Polymerization time 1 h, Toluene 10 mL, Styrene 25 mL.

2.4 间规聚苯乙烯的热性能

图 1为 sPS的 DSC谱. 曲线 1在 110℃左右出现 1个小的熔融峰. 这主要是 sPS在它的玻璃化温度 (T_g)以下聚合得到的. 聚合物的分子链堆积时产生一定的内应力,当温度升高到 T_g 时,分子链开始运动,需要吸热来消耗内应力. 269.77℃处 1强吸热峰是 sPS的晶体熔融峰. 从曲线 3观察到, sPS的结晶温度为 230.19℃,

结晶焓为 25.93 J/g. 从 sPS的第 2次升温曲线 2观察到,其高温区分裂成 2个熔融峰分别为 255和 268.1℃. 255℃左右的熔融峰为 sPS不完善结晶的 U晶型向更稳定的 T晶型转换的过程.

图 2为 sPS的动态热失重曲线. 从图中观察到,在 300℃下 sPS较为稳定,加热 30 min时仅失重 5%. 但是在 350℃时,热稳定性较差,25 min时失重接近 50%. 这表明在 300℃以下间规

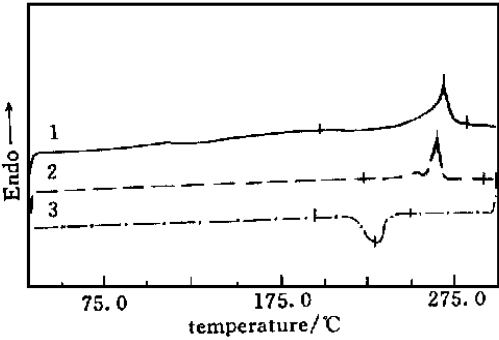


图 1 间规聚苯乙烯的 DSC曲线
(催化剂 $(\text{dbm})_3\text{Ti}(\text{OPh})/\text{MAO}$)

Fig. 1 DSC traces of syndiotactic polystyrene obtained by using $(\text{dbm})_3\text{Ti}(\text{OPh})/\text{MAO}$

Polymerization conditions temperature 80℃ ,
 $c(\text{Ti}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$; time 1 h; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 400$,
Toluene 10 mL, Styrene 25 mL
1. curve for first time; 2. curve for second time;
3. falling temperature curve

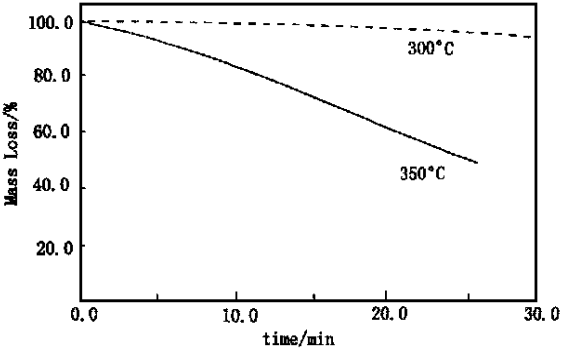


图 2 间规聚苯乙烯的动态热失重曲线
(催化剂同图 1)

Fig. 2 Dynamic thermogravimetric spectra of syndiotactic polystyrene obtained by

using $(\text{dbm})_3\text{Ti}(\text{OPh})/\text{MAO}$
Polymerization conditions temperature 80℃ ,
 $c(\text{Ti}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$,
time 1 h; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 400$,
Toluene 10 mL; Styrene 25 mL

聚苯乙烯的稳定性较好.

参 考 文 献

- 1 Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, *et al.* *Macro-molecules*, 1986, **19**(9): 2464
- 2 Po' R, Cardi N. *Prog Polym Sci*, 1996, **21**: 47
- 3 LI Hai-Peng(李海鹏), SHEN Jia-Rui(沈家瑞), ZHU Fang-Ming(祝方明). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1999, **16**(2): 27
- 4 Kaminsky W, Lenk S, Scholz V, *et al.* *Macromolecules*, 1997, **30**(25): 7647
- 5 Schneider N, Prosenc M H, Brintzinger H H. *J Organomet Chem*, 1997, **545~ 546** 291
- 6 Okuda J Masoud E. *Macromol Chem Phys*, 1998, **199** 543
- 7 YAN Wei-Dong(阎卫东), ZHOU Nai(周 甯), HON H Han(洪瀚), *et al.* *Shiyou Huagong*(石油化工), 1998, **27**(9): 653
- 8 YAN Wei-Dong(阎卫东), ZHOU Nai(周 甯), FENG Ru(冯茹), *et al.* *Cuihua Xuebao*(催化学报), 1999, **20**(6): 671
- 9 Pasztor JR A J, Landes B G, Karjala P J. *Thermo-chimica Acta*, 1991, **177** 187
- 10 Gianotti G, Valvassori A. *Polymer*, 1990, **31**: 473
- 11 Soga K, Yu C H, Shiono T. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1988, **9** 351
- 12 Tomotsu N, Ishihara N, Newman T H, *et al.* *J Mol Catal A: Chem*, 1998, **128** 167
- 13 ZHU Fang-Ming(祝方明), FANG Yu-Tang(方玉堂), LIN Shang-An(林尚安). *Zhongshan Daxue Xuebao*(中山大学学报), 1998, **37**(5): 68
- 14 Chien J C W, Salajka Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1991, **29** 1243

Syndiotactic Polystyrene Catalytically Prepared over β -Diketonate Titanium Complex /MAO and Its Thermal Properties

YAN Wei-Dong

(School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin)

LIU Li-Xin, JIANG Tao, LI Dan

(Daqing Petroleum Institute, Anda)

ZHOU Nai, HU You-Liang*

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The syndiospecific polymerization of styrene was carried out via U-diketonate titanium complex /M AO. The polymerization activity approached to 6.2×10^5 g / (mol $^{\circ}$ h) in reaction conditions: catalyst 4.3×10^{-4} mol/L, molar ratio of aluminum to titanium 500: 1, 80 $^{\circ}$ C and 1 h. The melting temperature of the syndiotactic polystyrene was about 267 $^{\circ}$ C. The effects of molar ratio of aluminum to titanium, concentration of U-diketonate titanium complex and temperature on polymerization were investigated. The polymer was characterized by 13 C NMR and DSC. The thermal properties of the syndiotactic polystyrene were discussed.

Keywords syndiotactic polystyrene, styrene, syndiospecific polymerization, U-diketonate titanium complex, thermal property