

苯乙烯间规聚合催化剂进展

沈志刚^{1,2}, 林尚安¹

(1. 中山大学高分子研究所, 广州 510275; 2. 上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要:综述了苯乙烯间规聚合主催化剂的研究和开发状况。主要介绍茂、茚、多元稠合环、氟和非茂钛等较高活性催化剂的催化特性。从取代基的电子效应和空间效应以及活性种稳定性等方面阐述了不同催化剂的聚合活性差异。

关键词:苯乙烯间规聚合; 催化剂; 茂钛; 综述

1985年 Iashihara 等首次用茂钛/甲基铝氧烷(MAO)制得高立构度的间规聚苯乙烯(SPS)^[1]。SPS 结晶速度快(远远大于等规聚苯乙烯), 熔点 T_m 可达 270℃以上, 密度和介电常数较低, 而且具有优异的耐化学溶剂性^[2], 由此引发了人们对 SPS 研究的兴趣^[3,5]。苯乙烯间规聚合与 Ziegler-Natta 催化剂配位聚合一样, 均为复合催化体系, 包括主催化剂和助催化剂。目前所采用的助催化剂基本上是 MAO 和硼氟化合物。对于主催化剂的研究较为活跃, 本文从茂、茚、多元稠合环、氟和非茂钛几方面总结了近年来主催化剂的进展情况。

1 茂钛催化剂

茂钛催化剂, 是迄今研究得最多的一类催化剂, 这类化合物的特征是与钛金属直接相连的是一个环戊二烯基(Cp, 简称茂基), 或取代环戊二烯基, 比较典型的是五甲基环戊二烯(Cp^*)。对于茂钛催化剂的研究, 主要集中在两方面的考虑: (1) 环戊二烯基上取代基的电子效应和空间效应对催化剂的活性和产物间规度的影响; (2) 茂钛化合物中辅助配位体对聚合的影响。

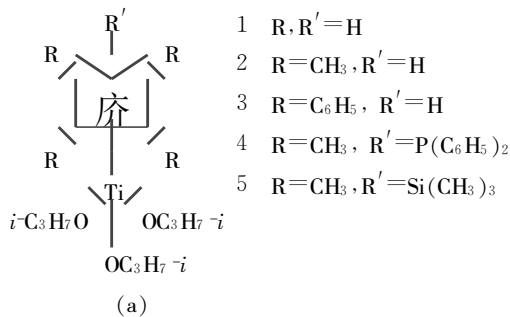
1.1 Cp 上取代基的影响

茂环上的取代基对茂金属催化剂的活性及聚合物的性能影响很大, Compbell^[6]等研究了 $Cp^*Ti(OMe)_3$ 的聚合活性, 其中 Cp^* 为各种取代环戊二烯基, Me 为甲基, 发现活性顺序为 $EtMe_4CpTi(OMe)_3 > Cp^*Ti(OMe)_3 > Me_3SiMe_4Cp(OMe)_3 > Me_4CpTi(OMe)_3 > (Me_3Si)_2CpTi(OMe)_3 > CpTi(OMe)_3$ 。Kucht^[7]等考查了不同取代基的异丙氧基茂钛[图 1(a)]与甲基铝氧烷组成的催化体系用于苯乙烯间规聚合, 结果见表 1。

从以上研究可以看出, 当 Cp 环上有给电子基团取代时, 与没有取代基相比, 催化活性明显提高, 同时得到的 SPS 分子量和熔点较高。这是由于 Cp 上给电子基团有利于茂钛阳离子的稳定, 同时可以抑制 β -H 消除的产生。反之, 如果茂环上有吸电子基团取代, 催化活性反而下降。如果取代基空间体积太过庞大, 即使给电子能力很低, 也会阻碍苯乙烯单体的插入, 聚合活性降低。

基金项目:国家科技部“九五”攻关资助课题(批准号: 96-A12-02-05)。

作者简介:沈志刚(1971—), 男, 高级工程师。1995年毕业于上海科技大学化学系, 获高分子专业硕士学位, 同年进入上海石油化工研究院工作, 长期从事茂金属催化剂制备和苯乙烯间规聚合模试工艺研究。申请发明专利及发表论文多篇, 现是中山大学高分子所林尚安院士的在职博士生。



林尚安^[16,17]等报道了具有 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{OPhOCH}_3)_3$ 结构的茂钛催化剂,发现这种催化剂稳定性好,在聚合温度 90°C 时,仍显示极高催化活性,得到的 SPS 分子量也较高。这可能是由于双氧原子与苯环之间形成 $\text{p}-\pi$ 共轭。这类催化剂的规律性研究仍在进行之中。钱延龙等^[18,19]将 CpTiCl_3 中一个氯原子用烷氧基取代后,发现催化活性明显增加, $\text{CpTiCl}_2(\text{OMe}) > \text{CpTiCl}_2(\text{OEt}) > \text{CpTiCl}_2(\text{O}^i\text{Pr}) > \text{CpTiCl}_3$,而且这类烷氧基单取代的化合物与三取代的不同,产物均为固体,非常容易制备和纯化。最近 Kim^[20]引入一个富电子的多配位基三乙氧基氨 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3]^{3-}$ 辅助配体来代替 $\text{Cp}^* \text{TiX}_3$ 中的三个单配位基 X 基团,发现这种催化剂对热和空气稳定性较好,活性也远远超过 $\text{Cp}^* \text{TiCl}_3$ 。

2 茚钛催化剂

Ready^[21,22]等用茚环(Ind)代替茂环(Cp)后,发现合成的 IndTiCl_3 催化剂聚合活性远远高于 CpTiCl_3 ,而且反应对聚合温度、催化剂浓度和铝钛比较不敏感,得到的产物分子量和间规度也较高。典型的茚类催化剂(见图2)有单茚钛化合物(b)、苯并[e]茚钛化合物(c)^[23]、四氢苯并[e]茚钛化合物(d)^[24]。

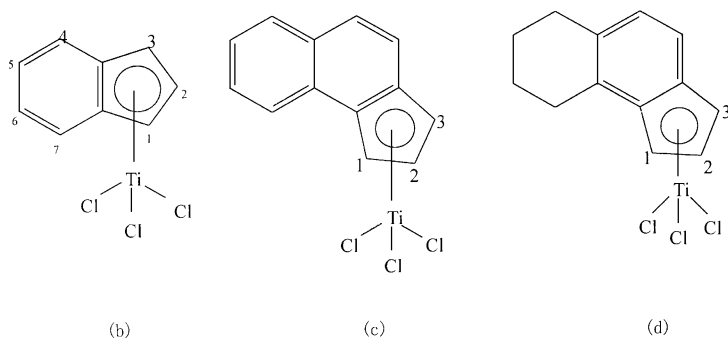


图2 典型的茚类催化剂

这三类茚钛化合物用于苯乙烯间规聚合情况见表3,结果显示茚环取代后情形更加复杂,虽然茚基中也有 η^5 相结合的五元环,但与茂环相比,他们并不对称,五元环上碳到钛原子的距离并不相同。因此 η^5 上不同位置被相同基团取代后,催化活性也不同,对于取代基为给电子基团,以甲基单取代活性最高,随着甲基取代基增加,活性明显下降;但被吸电子苯基取代后,活性反而升高,这可能由于苯环的共轭作用,使钛活性中心更稳定。

苯并[e]茚和四氢苯并[e]茚类化合物,活性更高,约为单茚类的 5~6 倍。动力学研究发现这类化合物在聚合体系中产生的活性种数量远远大于单茚化合物。另外,苯并[e]茚类化合物显示出极强的对空气稳定性。图3为两种催化剂暴露于空气中一定时间后,催化活性变化的情况,很明显苯并[e]茚类化合物活性中心不易失活,这对于茂金属催化剂十分罕见。茚类化合物虽然比茂类要稳定,但在用于苯乙烯间规聚合时,要使主催化剂达到最高活性所需铝钛比较高,一般在 1000~4000 左右,另外茚钛化合物合成也比较复杂。

表 3 不同茚钛催化剂用于苯乙烯间规聚合^a

主催化剂	$A^b \times 10^{-7}$	$s\text{-Ps}^c/\%$	$T_m/^\circ\text{C}$	$M_w \times 10^{-5}$
(1) IndTiCl ₃	2.54	93.4	265	3.0
(2) 2-(Me)-IndTiCl ₃	3.99	95.5	270	3.07
(3) 1,2-(Me) ₂ IndTiCl ₃	1.3	90.6	271.1	—
(4) 1,2,3-(Me) ₃ IndTiCl ₃	0.13	93.3	271.2	—
(5) 1-(Pr)IndTiCl ₃	1.9	82.1	268.1	—
(6) 1-(<i>n</i> -Bu)IndTiCl ₃	0.24	79.6	271.2	—
(7) 1-(Ph)IndTiCl ₃	7.7	90.0	260.7	4.24
(8) 2-(Ph)IndTiCl ₃	5.2	91.3	262.5	3.23
(9) 1,3-(Ph) ₂ IndTiCl ₃	3.6	94.8	262.0	4.96
(10) Benz[e]IndTiCl ₃	17	92.5	270.4	5.45
(11) 2-(Me)-Benz[e]IndTiCl ₃	18	92.8	275.2	4.24
(12) 1,2,3-(Me) ₃ BenzIndTiCl ₃	2.0	96.0	276	3.23
(13) [2-(Me)-3-(Ph)-1thBenz[e]Ind]TiCl ₃	13.61	95.2	270	0.95
(14) [2,3-(Me) ₂ thBenz[e]Ind]TiCl ₃	12.70	96.1	272	1.79
(15) [1,2,3-(Me) ₃ thBenz[e]Ind]TiCl ₃	7.80	97.5	272	2.56
(16) [2-(Me)-3-(Ph)-1thBenz[e]Ind]TiCl ₃	21.77	98.7	275	6.57

^a 聚合条件:1~12 聚合温度 50℃, Al/Ti=4000, [Ti]=50μM; 13~16 聚合温度 60℃, Al/Ti=1000, [Ti]=83.3μM;
^b A(催化活性)=(克聚合物)/(摩尔钛·摩尔苯乙烯·小时);
^c s-Ps%(间规度)=(克丁酮抽提不溶物)/(克聚合物)×100;
Pr, 丙基; Bu, 丁基; Me, 甲基; Ph, 苯基。

3 多元稠合环钛高效催化剂

近几年有人报道了含稠合环的高效钛催化剂(图4)。Brintzinger 合成茂菲钛化合物(e)^[25],当 R 为苯基时,用于苯乙烯间规聚合,在 75℃时催化活性可达 7.5×10⁸gPS/mol Ti·mol styrene·h,是迄今文献报道活性最高的催化剂,但美中不足的是,所需铝钛比较高,需 4000 左右。这种化合物高活性可归结于活性钛上巨大的稠合环的“平顶”与苯乙烯单体之间形成 π 堆栈(π-stacking),稳定了活性中心。日本专利最近公开了六氢化奥(甘菊环)类催化剂(f)^[26],与环戊二烯相连的是一个饱和七元环,令人惊奇的是这种催化剂在 50℃,铝钛比只有 150 时,聚合活性高达 5.7×10⁸gPS/mol Ti·mol styrene·h,比在相同条件下的 Cp^{*}Ti(OCH₃)₃ 催化剂活性高 3~4 倍,具有很好的工业应用前景。

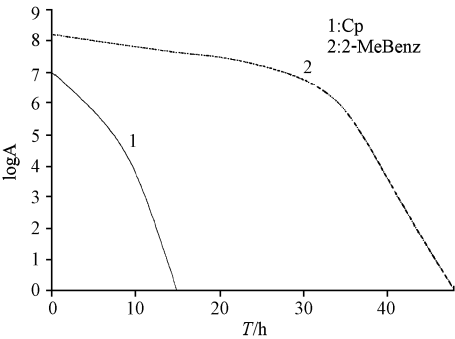


图 3 二种催化剂(1: CpTiCl₃ 2: 2-Me-Benz[e]IndTiCl₃)的甲苯溶液暴露于空气中催化剂失活情况(催化活性的对数与催化剂暴露于空气中时间关系图)

4 氟类催化剂

Kaminsky^[27]等发现当 CpTiCl₃ 中辅助配体 Cl 被 F 替代后,显示出异常高的催化活性,其中 Cp^{*}TiF₃ 活性是 Cp^{*}TiCl₃ 的 40 倍,Schellenberg^[28]在 Cp^{*}TiF₃/MAO 体系中加入苯基硅烷(PhSiH₃),当 PhSiH₃/Cp^{*}TiF₃ 摩尔比为 300~600 时,催化活性明显增加,但也发生了向 PhSiH₃ 链转移,而使聚合物分子量下降。Xu^[29]等进一步发现茚氟钛化合物活性更高,约为茂氟钛的 4.5 倍,见表 4。

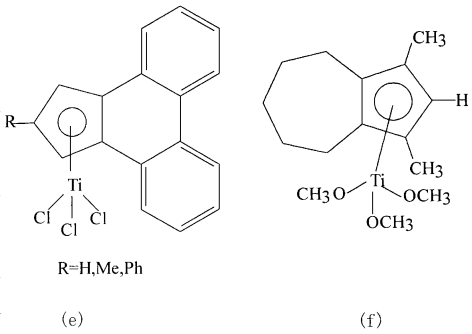


图 4 含稠合环的高活性钛催化剂

表 4 各种氯、氟取代茂茚钛化合物催化苯乙烯间规聚合^a

主催化剂	A ^b	间规度 ^c /%	T _m /°C	M _w ^d ×10 ⁻⁵
CpTiCl ₃	198	75.3	258	0.5
Cp [*] TiF ₃	2800	86.2	265	1.2
(MeCp)TiCl ₃	370	82.5	263	—
(MeCp)TiF ₃	3600	88.7	269	—
Cp [*] TiCl ₃	40	97.2	271	1.8
Cp [*] TiF ₃	940	99.4	277	7.9
IndTiCl ₃	400	94.3	268	1.0
IndTiF ₃	12500	98.1	275	5.2
(MeInd)TiCl ₃	600	94.2	268	1.4
(MeInd)TiF ₃	17500	99.0	276	6.5

^a 聚合温度 50℃,聚合时间 10min;
苯乙烯浓度=4.38mol/L,[Ti]=6.25×10⁻⁵mol/L, Al/Ti=300;
^b A(催化活性)=(千克聚合物)/(摩尔钛·小时);
^c (间规度)用¹³C-NMR 测定;
^d 分子量通过特性粘度测定。

由于氟原子电负性极大,具有很强的极化作用,这种 Ti—F 键之间强的极化,有利于 F 被 MAO 所取代,使 MAO 与亲电子的钛金属接近,从而产生更多活性种。茚氟钛化合物比 CpTiF₃ 活性高是由于茚基比 Cp 有更大的给电子能力,而 Cp^{*} 虽然给电子能力极强,但空间位阻太大,因此只有具有强的给电子能力,并且空间位阻不大,才有利于链增长而不会由于 β-H 消除而发生终止。

Xu 等用 ESR 和氧化还原方法分别检测了 MeIndTiF₃ 和 MeIndTiCl₃ 催化体系中 Ti 价态的分布情况,发现氟钛体系中 Ti(Ⅱ):Ti(Ⅲ):Ti(Ⅳ)是 15.2:72.5:12.1,而 Cl 钛体系中比例为 76.2:20.5:3.3,显然氟钛体系中构成活性中心的 Ti(Ⅲ)价态浓度远远高于 Cl 催化剂。氟茂和氟茚催化剂在较低铝钛比 Al/Ti=300 时,显示出极高的聚合活性,而且产物的分子量和熔点高。从综合成本考虑,是一类较理想的催化剂。

Schellenberg^[30]等进一步考察了含氟的八氢茚钛化合物用于苯乙烯间规聚合,发现只要在辅助配体中引入一个含氟的基团就能明显提高 SPS 分子量。

5 非茂钛催化剂

上述四类催化剂有一个共性,无论是茂、茝还是稠合环,其中都含有一个五元环戊二烯环。总体上说,这四类催化剂合成步骤比较复杂,原料成本较高。近年来,合成方法简便,成本较低的非茂钛催化剂的研究开始引起人们的关注^[31~34],见表 5。从结构上看,这类化合物均有螯合配体。聚合时所需铝钛比也不高,但催化活性跟前面几类相比要低得多。在非茂钛化合物中,以 β -二酮类化合物活性最高,而且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。另外,这类催化剂有一种明显特征是制得的 SPS 分子量分布较宽,一般 $M_w/M_n>6$,这可能是由于多种活性中心所致^[35]。

表 5 主要的非茂钛催化剂

主催化剂	催化剂浓度/(mmol·L ⁻¹)	铝钛比	聚合温度/℃	催化活性/kg(mol·h) ⁻¹	熔点/℃	间规度/%
Ti(OEt) ₄	0.41	800	50	19.8	—	—
Ti(Obu) ₄	0.33	43	50	14.3	275	93
TiBz ₄	0.63	100	50	18.3	—	—
Ti(acac) ₂	0.63	100	50	6.4	—	—
Ti(acac) ₃	0.88	130	50	76	274	96
(acac) ₂ TiCl ₂	0.88	110	50	76.1	273	95
(acac)Ti(OEt) ₃	0.42	500	80	150	265	93
(dbm) ₃ Ti(OPh)	0.42	500	80	160	268	97
(dbm) ₃ Ti(OPhMe)	0.42	500	80	170	269	97
(dbm) ₃ Ti(OPhOMe)	0.42	500	80	220	269	97
(8-HQ)Ti(OEt) ₃	0.42	500	80	100	267	95
(mbmp)TiCl ₂	3.3	150	80	0.23	268	>95
(ebmp)TiCl ₂	3.3	150	80	0.91	256	>95
(ebmp)Ti(O ⁱ Pr) ₂	3.3	150	80	0.41	259	>95
(ebmp)TiCp [*] Cl	3.3	150	80	42.2	275	>95
(tbmp)TiCl ₂	3.3	150	80	3.64	268	>95
(tbmp)TiCp [*] Cl	3.3	150	80	14.0	271	>95
(sibmp)TiCl ₂	3.3	150	80	11.4	268	>95
(EtN) ₂ TiCl ₃	2.2	50	50	20.0	270	96

注:acac 为乙酰丙酮基;dbm 为二苯甲酰甲烷基;8-HQ 为八羟基喹啉基;mbmp 为亚甲基桥联二酚;ebmp 为亚乙级桥联二酚;tbmp 为硫基桥联二酚;sibmp 为亚砷桥联二酚;EtN 为乙胺。

除了上述几类催化剂,双中心催化剂^[36]、桥联催化剂^[37]、非钛金属催化剂^[38]、无机物为载体^[39,40]和高分子为载体^[41]的负载型催化剂也有不少报道,但由于聚合活性不高,本文没有作详细论述。

6 结语

综上所述,虽然用于苯乙烯间规聚合主催化剂取得不少进展,但与乙烯聚合催化剂相比,活性仍较低,铝钛比也较高。目前对于催化剂结构中主、副配体对苯乙烯间规聚合的影响还缺乏系统、规律性的研究,很难从分子设计的角度去设计合成高活性催化剂。因此,对已知的各种主催化剂进行分析总结,从中得到一些规律,对指导我们今后研制更高活性催化剂具有重要意义。

参考文献:

- [1] Ishihara N, Seimiya T, Kuramoto M, et al. *Macromolecules*, 1986, 19, 2464.
- [2] Jan H, Schut. *Plastic Technology*, 1993, 2, 26.
- [3] Chien J C W, Salajka Z. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1991, 29, 1243.
- [4] Chien J C W, Salajka Z. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1991, 29, 1253.
- [5] Chien J C W, Salajka Z, Dong S. *Macromolecules*, 1992, 25, 3199.
- [6] Campbell R E, Malanga M T. *Metcon '93*, 1993, 315.
- [7] Kucht A, Kucht H, Chien J C W, et al. *Organometallics*, 1993, 12, 3075.
- [8] Newman T H, Borodichuk K K. *Polym Prep*, 1999, 40(1), 387.
- [9] Campbell R E, Newman T H, Malanga M T. *Macromol Symp*, 1995, 97, 151.
- [10] Po R, Cardi N. *Prog Polym Sci*, 1996, 21, 47.
- [11] Maezawa H, Tomotsu N, Kuramoto M. *US*, 4978730, 1990.
- [12] Chien J C W, Zdenek S. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1991, 29, 1243.
- [13] Grassi A, Lamberti C, Zambelli A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 1884.
- [14] Grassi A, Zambelli A, Laschi F. *Organometallics*, 1996, 15, 480.
- [15] Tomotsu N, Ishihara N, Newman T H, et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 128, 182.
- [16] 祝方明,王群芳,林尚安等. *石油化工*, 1999, 4, 174.
- [17] 沈志刚,周文乐,卢文奎等. *石油炼制与化工*, 2000, 32(7), 9.
- [18] Liu J F, Huang J L, Qian Y L, et al. *Polymer Journal*, 1997, 9(2), 182.
- [19] Liu J F, Huang J L, Qian Y L, et al. *Polymer Bulletin*, 1996, 37, 719.
- [20] Kim Y, Hong E, Lee M H, et al. *Organometallics*, 1999, 18, 36.
- [21] Ready T E, Day R O, Chien J C W, et al. *Macromolecules*, 1993, 26, 5822.
- [22] Ready T E, Chien J C W, Rausch M D. *Organometallic Chemistry*, 1999, 583, 11.
- [23] Foster P, Chien J C W, Rausch M D. *Organometallics*, 1996, 15, 2404.
- [24] Xu G, Chien D. *Macromolecules*, 2000, 33, 2825.
- [25] Schneider N, Prosenc M H, Brintzinger H H. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997, 545—546, 291.
- [26] Inoe N, Jinno M, Shiomura A T. *JP*, 10—182714, 1994.
- [27] Kaminsky W, Ienk S, Scholz V. *Macromolecules*, 1997, 30(25), 7647.
- [28] Schellenberg J, Newman T H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 38, 3476.
- [29] Xu G, Ruckenstein E. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37, 2481.
- [30] Schellenberg J. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 38, 2428.
- [31] Wang J, Liu Z H, Wang D, et al. *Polymer International*, 2000, 49, 1665.
- [32] Okuda J, Masound E. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 543.
- [33] 阎卫东,周鼎,胡友良等. *催化学报*, 1999, 20(6), 671.
- [34] 阎卫东,周鼎,胡友良等. *石油化工*, 1999, 28, 716.
- [35] 许学翔,谢光华. *高分子学报*, 1997, 2, 253.

(下转第 68 页)

- [51] Yan B, Li W. J Org Chem, 1997, 62, 9354.
[52] Yan B, Martin P C, Lee J. J Combin Chem, 1999, 1, 78.

Methods of Analysis and Identification of Polymer-supported Functional Groups

LUO Jun-tao, HUANG Wen-qiang*

(State key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,
Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This review introduced the various methods of detection and identification of polymer-supported functional groups in solid-phase organic synthesis.

Key words: Polymer-supported functional groups; Chemical analysis methods; Instrument analysis methods; Solid phase organic synthesis

(上接第 51 页)

- [36] Lee D H, Lee K B, Noh S K, et al. Macromol Rapid Commun, 1995, 16, 265.
[37] Miyashita A, Mabika M, Suzuki T. Proc Int Symposium on Synthetic, Milano, Italy, 1994.
[38] Pellicchia G, Longo P, Grassi A, et al. Makromol Chem Rapid Commun, 1987, 8, 227.
[39] Soga K, Monoi T. Macromolecules, 1990, 23, 1560.
[40] Soga K, Nokatani H. Macromolecules, 1990, 23, 957.
[41] Xu J T, Ouyang J Y, Fan Z q, et al. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000, 38, 127.

Development of Catalysts for Syndiotactic Polymerization of Styrene

SHEN Zhi-gang^{1,2}, LIN Shang-an¹

(1. Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai, 201208, China)

Abstract: The current development of catalysts used for syndiotactic polymerization of styrene has been reviewed. This paper focused on some high active catalysts including cyclopentadienyltitanium, indenyltitanium, fused-ring titanium, fluorinated-titanium and non-metallocene titanium. The different activity of catalysts was explained with the electron and steric effect of substituents and the stability of active species.

Key words: Syndiotactic polystyrene; Catalysts; Metallocene-titanium; Review