

Sử dụng xúc tác dinuclear half-metallocene và phương pháp trùng hợp gốc ATRP để tổng hợp polystyrene- block-poly(iso-butyl vinyl ether) copolymer

• **Nguyễn Thị Lê Thanh**

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

• **Nguyễn Thị Lê Nhơn**

Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí, Viện Dầu khí Việt Nam

(Bài nhận ngày 10 tháng 12 năm 2014, nhận đăng ngày 23 tháng 09 năm 2015)

TÓM TẮT

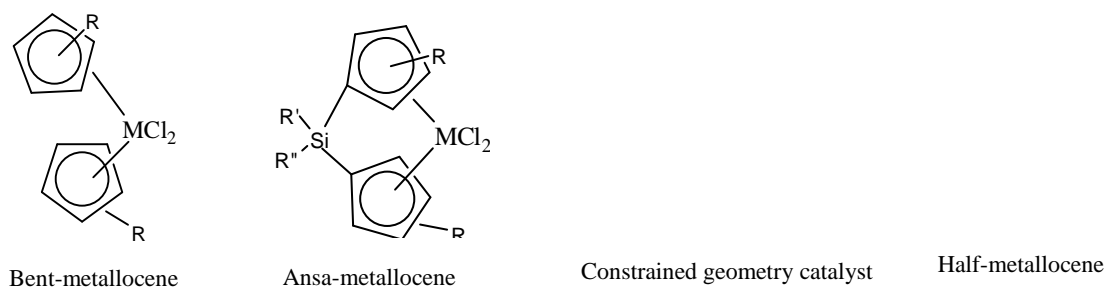
Bằng cách kết hợp việc sử dụng xúc tác metallocene và phương pháp trùng hợp chuyển đổi gốc tự do nguyên tử (ATRP), copolymer polystyrene-block-poly(iso-butyl vinyl ether) đã được tổng hợp. Với phương pháp tổng hợp này, có thể tận dụng được ưu điểm của xúc tác metallocene là có hoạt tính xúc tác cao, polymer thu được có độ điều hòa lập thể cao và ưu điểm của ATRP là có thể tính toán để thu được polymer có khối lượng phân tử mong muốn, độ đa phân tán thấp. Trong báo cáo này, xúc tác hai nhân

Từ khóa: trùng hợp gốc, xúc tác metallocene, ATRP, copolymer, polystyrene, poly(iso-butyl vinyl ether), half-sandwich titanium với cầu nối xylene, $[Ti(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})Cl_2L]_2\text{-ortho}$, metha- $[CH_2\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2]$ ($L = Cl$, $L = O\text{-}2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) được tổng hợp, phân tích đánh giá qua phổ cộng hưởng từ hạt nhân 1H NMR, ^{13}C NMR, phương pháp phân tích nguyên tố và ứng dụng tổng hợp copolymer. Copolymer thu được có độ đa phân tán khối lượng phân tử thấp ($\leq 1,8$) bằng phương pháp đo GPC và độ điều hòa lập thể được cải thiện rõ rệt (giá trị r từ 45 % đến 56 %) qua việc đánh giá phổ cộng hưởng từ hạt nhân của polymer.

MỞ ĐẦU

Việc nghiên cứu xây dựng cấu trúc xúc tác mới và khảo sát ứng dụng nó để tổng hợp vật liệu polymer đã được quan tâm từ rất sớm trong lịch sử phát triển ngành vật liệu polymer. Xúc tác metallocene ứng dụng trong tổng hợp polyolefin

được biết đến với hợp chất ferrocene (biscyclopentadienyliron) từ những năm 1950 và hiện nay có 4 nhóm cấu trúc chính: bent-metallocene, ansa-metallocene, constrained geometry catalyst và half-metallocene như Hình 1 [1, 2].



Hình 1. Cấu trúc của 4 nhóm xúc tác metallocene chính

Việc đẩy mạnh nghiên cứu xúc tác dựa trên các yêu cầu ngày càng cao về hoạt tính xúc tác, khối lượng phân tử và độ đa phân tán khối lượng phân tử polymer, tỉ lệ thành phần copolymer trong polymer thu được, cấu trúc polymer như độ phân nhánh, độ điều hòa lập thể,... Polyolefin tổng hợp được với xúc tác metallocene có khối lượng phân tử lớn, độ đa phân tán nhỏ, độ điều hòa lập thể cao nên tính chất cơ lý của vật liệu rất tốt [3]. Tuy nhiên, điều này cũng gây khó khăn trong việc gia công sản phẩm, dẫn đến hạn chế ứng dụng của vật liệu. Để tăng độ đa phân tán khối lượng phân tử polymer, xúc tác metallocene với nhiều loại nhân trong cấu trúc xúc tác được nghiên cứu, đặc biệt là xúc tác hai nhân. Xúc tác hai nhân có đầy đủ các tính chất ưu việt của xúc tác đơn nhân đồng thời dưới ảnh hưởng của cầu nối hai nhân sẽ có các tác động tích cực đến khả năng cho nhận electron, khả năng che phủ không gian tại nhân xúc tác, tương tác nội phân tử giữa hai trung tâm xúc tác làm tăng tính chọn lọc phản ứng của quá trình polymer hóa [4-6].

Bên cạnh sự phát triển mạnh mẽ của xúc tác metallocene với ứng dụng chủ yếu trong tổng hợp polyolefin thì việc nghiên cứu và phát triển các hệ xúc tác tổng hợp polymer khác cũng được quan tâm. Phương pháp trùng hợp ATRP được ứng dụng tổng hợp nhiều loại polymer có nhóm phân cực như styrene, acrylate, methacrylate,... Ưu điểm của phương pháp ATRP là khối lượng phân tử polymer thu được khi phản ứng kết thúc có thể dự đoán được từ nồng độ chất khơi mào sử

dụng, độ đa phân tán khối lượng phân tử thấp và độ tinh khiết của polymer cao [7].

Trong bài báo này, tác giả nghiên cứu ứng dụng của họ xúc tác hai nhân half-metallocene với bốn cấu trúc phân tử 2, 3, 4, 5 như Hình 2. Sự ảnh hưởng khác nhau giữa cầu nối hai nhân *ortho* - xylene và *meta* - xylene, cũng như ảnh hưởng tương tác điện tích, tương tác không gian của các nhóm phối trí -Cl, -O-2,6-*i*Pr₂C₆H₃ lên nhân kim loại đã được nghiên cứu với phản ứng tổng hợp syndiotactic polystyrene [8]. Với mục tiêu mở rộng ứng dụng xúc tác với các loại monomer có chứa nhóm phân cực, tác giả khảo sát khả năng ứng dụng của họ xúc tác hai nhân half-metallocene này trong quá trình tổng hợp poly(isobutyl vinyl ether) (PIBVE), một trong những polymer được ứng dụng rộng rãi nhất trong họ poly(vinyl ether) như làm keo dán, chất phủ bề mặt, làm nguyên liệu tổng hợp poly(vinyl alcohol),... [9,10]. Từ đó, tác giả khảo sát khả năng tạo copolymer giữa PIBVE và polystyrene với macromonomer polystyrene tổng hợp với phương pháp ATRP.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Vật liệu

Tất cả các phản ứng đều được thực hiện dưới môi trường khí trơ nitrogen. Nitrogen được cho qua cột silica (4Å) và cột Drierite (8 mesh) nhằm loại bỏ hoàn toàn nước và oxygen.

IBVE, styrene từ hãng Aldrich được loại bỏ nước và oxygen bằng CaH₂ và phương pháp

chung cất. Các dung môi sử dụng trong phản ứng được mua từ DC-chemical Co. như methylene chloride (CH_2Cl_2), toluene phải được tinh chế, loại bỏ nước và oxygen bằng cách chưng cất sau khi khuấy trộn với CaH_2 .

Các hóa chất khác sử dụng như nhà cung cấp: methanol, tetrahydrofuran (THF), hexane (tất cả dung môi mua từ DC-chemical Co), methylaluminumoxane (MAO) (Akzo), allyltrimethylsilane (ATMS) (Fluka), (1-bromoethyl)-benzene (PhEtBr) (Acros), cyclopentadienyl titanium trichloride (CpTiCl_3), 2,2'-bipyridine (bpy), copper(I) bromide (CuBr), titanium tetrachloride (TiCl_4), và neutral aluminum oxide (tất cả các hợp chất này mua từ Aldrich).

Tổng hợp xúc tác hai nhân half-metallocene $[\text{Ti}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{Cl}_2\text{L}]_2\text{-ortho, meta-}[\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2]$ ($\text{L} = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{O-2,6-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$)

Xúc tác hai nhân half-metallocene 2, 3, 4, 5 được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng dưới đây (Hình 2) đã được công bố [5]. Xúc tác được đánh giá cấu trúc và độ tinh khiết qua phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, phương pháp phân tích nguyên tố (EA) và kết quả đo phù hợp với kết quả trong tài liệu tham khảo [8].

Tổng hợp macromonomer polystyrene (Macro-PS)

Macromonomer được tổng hợp theo sơ đồ phản ứng dưới đây (Hình 3) đã được công bố [11]. Macro-PS được kiểm tra lại cấu trúc và khối lượng phân tử qua phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ và đo GPC. Điều kiện tổng hợp và kết quả đo được tổng kết ở Bảng 1.

Tổng hợp poly(iso-butyl vinyl ether)

Phản ứng được thực hiện trong bình phản ứng với hệ thống Schlenk dưới môi trường khí nitrogen. Đầu tiên xúc tác hai nhân metallocene được hòa tan vào dung môi CH_2Cl_2 theo nồng độ

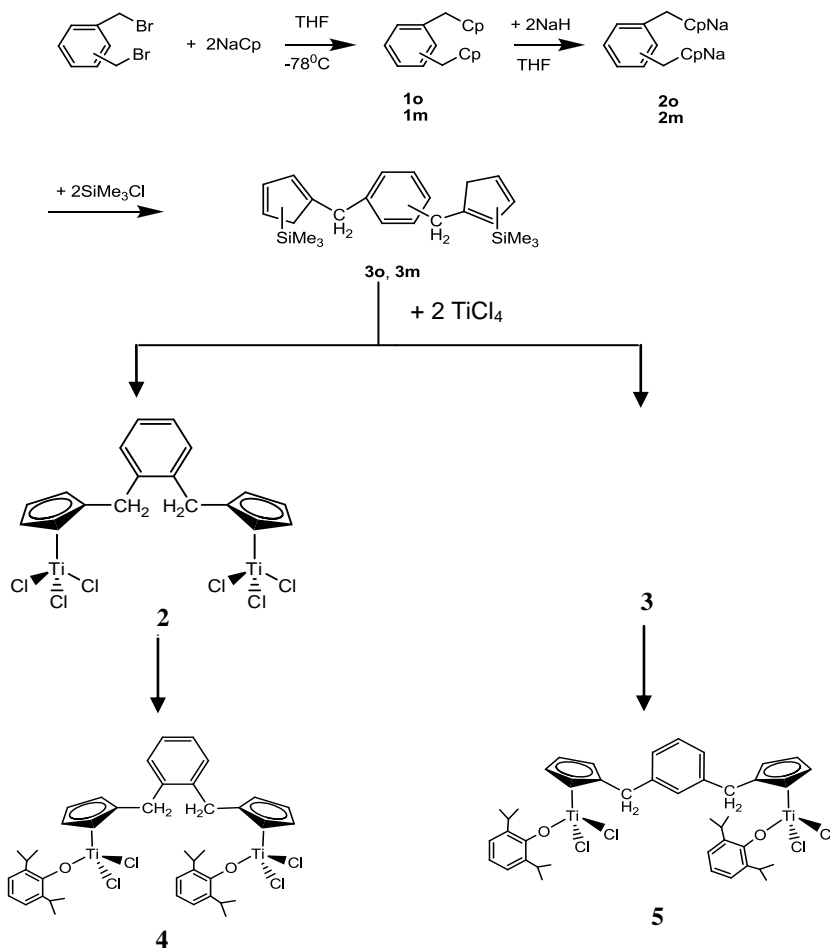
tính toán trước. Dung dịch xúc tác được bơm vào bình phản ứng và nhiệt độ dung dịch được điều chỉnh phù hợp nhiệt độ phản ứng. Tiếp đến MAO được bơm vào bình phản ứng. Sau 5 phút, IBVE được bơm vào bắt đầu quá trình polymer hóa. Sau thời gian polymer hóa tính toán, dừng phản ứng bằng dung dịch methanol chứa 10 % HCl. Polymer được lọc và sấy khô với tủ sấy chân không ở nhiệt độ phòng.

Tổng hợp copolymer polystyrene và poly(iso-butyl vinyl ether)

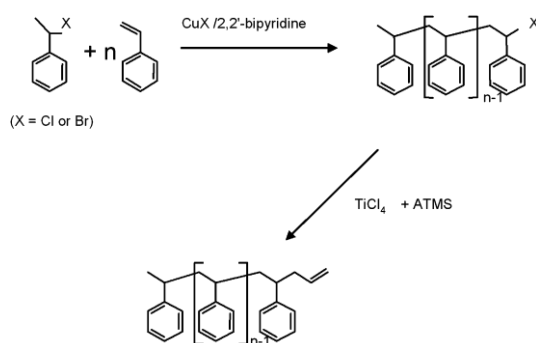
Copolymer được tổng hợp dưới hệ thống và qui trình gần giống với tổng hợp PIBVE. Sau thời gian t_1 , PIBVE hình thành được chiết ra và đánh giá lại khối lượng phân tử, macromonomer được cho vào, phản ứng copolymer trong 1 giờ. Hỗn hợp copolymer sau khi dừng phản ứng được lọc, sấy khô, cân khối lượng thu được. Sau đó, hỗn hợp copolymer được hòa tan ở nhiệt độ sôi trong dung môi iso-propyl alcohol 12 giờ để tách loại Macro-PS dư. Phần dung dịch hòa tan, có chứa copolymer được chưng cất dưới áp suất thấp, sau đó được sấy khô. Phần không tan là Macro-PS được thu hồi, sấy khô. Tất cả sản phẩm được cân, tính toán hiệu suất phản ứng, phân tích cấu trúc copolymer.

Phương pháp phân tích

Khối lượng phân tử polymer (macro-PS, PIBVE, copolymer) được đo với thiết bị GPC Water, cột styragel HR5E, bơm Water 515, dung môi là THF, chuẩn là polystyrene ($1,31 \cdot 10^3 \text{ g/mol}$ – $3,58 \cdot 10^6 \text{ g/mol}$). Độ chuyển hóa được tính qua nồng độ IBVE còn lại đo bằng thiết bị GC HP 6890, đầu dò FID, cột J&W Scientific 30 m DB WAX Megabore với dung môi THF, chất chuẩn là anisole. Kết quả đo cộng hưởng từ hạt nhân (NMR) tiến hành đo trên máy Bruker DPX-300 FT-NMR, dung môi CDCl_3 , ở nhiệt độ phòng với các xúc tác hai nhân half-metallocene ở nhiệt độ 50°C với polymer.



Hình 2. Sơ đồ phản ứng tổng hợp bốn cấu trúc xúc tác hai nhân half-metalocene $[\text{Ti}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{Cl}_2\text{L}]_2\text{-ortho, meta-}[\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2]$ ($\text{L} = \text{Cl}$, $\text{L} = \text{O-2,6-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$) 2, 3, 4, 5



Hình 3. Sơ đồ tổng hợp macromonomer polystyrene

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**Tổng hợp macromonomer polystyrene**

Macro-PS được tổng hợp theo phương pháp trùng hợp gốc ATRP, sau đó chuyển hóa nhóm –Br cuối mạch thành nhóm allyl. Trong bài báo, tác giả chọn hệ xúc tác ATRP phổ biến nhất trong các hệ dùng tổng hợp PS được áp dụng trong tài liệu tham khảo [11]. Tỉ lệ nồng độ các chất để tổng hợp PS với nhóm –Br cuối mạch

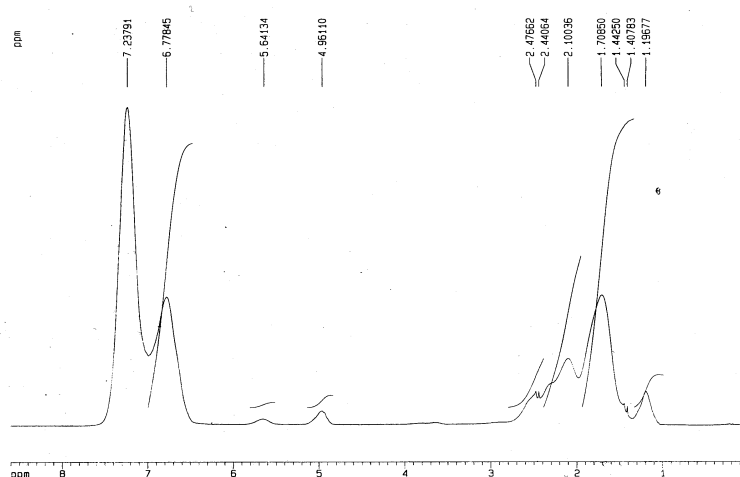
được chọn như sau: [PhEtBr]: [CuBr]: [bpy]= 1: 1: 2,5; tỉ lệ [Styrene] và [PhEtBr] được chọn theo tính toán để có được giá trị khối lượng phân tử mong muốn. Để đảm bảo các nhóm –Br được allyl hóa hoàn toàn, lượng ATMS và TiCl₄ được dùng dư vì có thể rửa loại bỏ chúng ra khỏi polymer một cách dễ dàng. Chọn ba giá trị khối lượng phân tử Macro-PS để khảo sát phản ứng tổng hợp copolymer nên điều kiện phản ứng ATRP và allyl hóa được thiết kế như Bảng 1.

Bảng 1. Điều kiện và kết quả tổng hợp Macro-PS ở 110 °C, dung môi toluene

Ký hiệu mẫu	[Styrene] (mol/L)	[PhEtBr] (mmol/L)	t _{pol} hóa (giờ)	[ATMS] (equiv)	[TiCl ₄] (equiv)	Mn (g/mol)	Mw/Mn
Macro-PS-1500	6,27	422	3	1,5	1,5	1450	1.04
Macro-PS-3000	5,87	253	3	3	1,5	2980	1.05
Macro-PS-10000	8,26	55	15	10	6	9800	1.08

Kết quả đo phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của Macro-PS (Hình 4) với sự xuất hiện của hai pic tại vị trí 5,96 ppm và 4,96 ppm của

nhóm CH₂ = CH– và sự mất đi của nhóm –CH₂–Br tại pic 4,67 cho thấy nhóm allyl đã thay thế nhóm –Br.

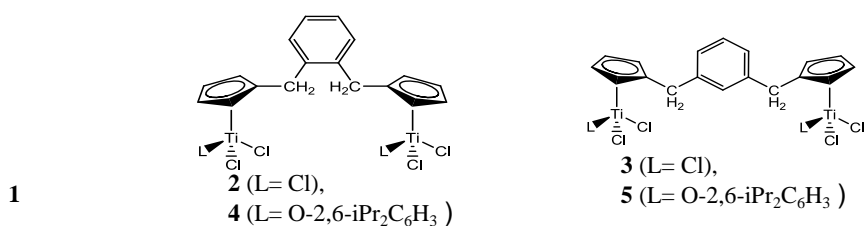


Hình 4. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹H-NMR của Macro-PS3000

Qua kết quả đo, nhận thấy ba mẫu Macro-PS đã được tổng hợp với ba giá trị khối lượng phân tử khác nhau. Độ đa phân tán khối lượng phân tử là rất nhỏ (khoảng 1,05), đây chính là ưu điểm của polymer khi được trùng hợp với phương pháp ATRP.

Tổng hợp homo poly(iso-butyl vinyl ether)

Phản ứng polymer hóa (Hình 5) được thực hiện với 4 cấu trúc xúc tác và xúc tác thương mại đơn nhân cyclopentadienyl titanium trichloride (CpTiCl₃) ở nhiệt độ -10 °C, tỉ lệ nồng độ các chất như sau: [IBVE]/[catalyst]/[MAO] = 8000:1:100.

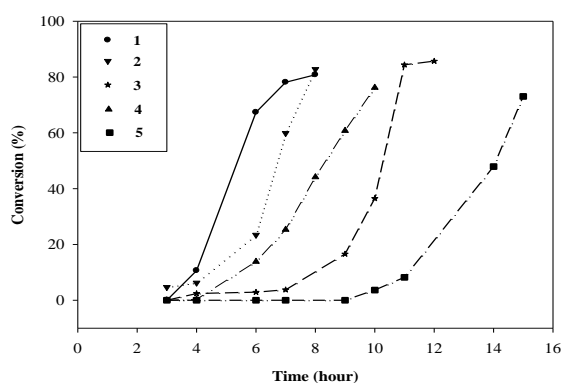


Hình 5. Sơ đồ tổng hợp polymer PIBVE

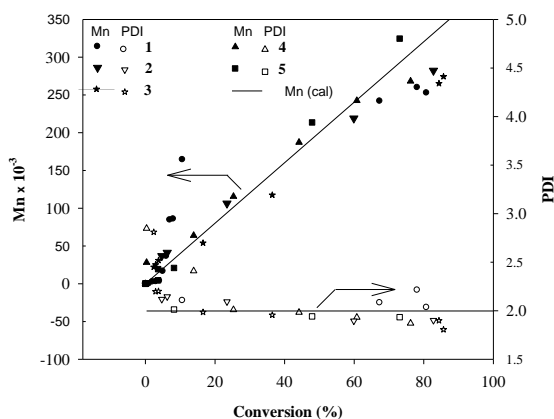
Có thể nhận thấy qua Hình 6 và 7, hoạt tính xúc tác, khối lượng phân tử polymer phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc của xúc tác. Độ đa phân tán khối lượng phân tử của PIBVE hầu như không thay đổi (gần bằng 2), thể hiện đặc trưng của xúc tác metallocene là có sự đồng bộ khi hình thành tâm hoạt động xúc tác trong phản ứng polymer hóa. Ở nhiệt độ -10 °C, phản ứng cần phải có một khoảng thời gian hoạt hóa xúc tác, thời gian để bắt đầu quá trình polymer hóa kéo dài theo thứ tự xúc tác 1 < 2 < 4 < 3 < 5 đồng thời với tốc độ phản ứng giảm dần. Điều này có thể được giải thích do sự tăng cường mật độ electron lên nhân Ti, làm cho nhân xúc tác ở trạng thái ổn định hơn và sự cản trở không gian của cầu nối xylene và nhóm ligand L trên nhân Ti làm hạn chế quá trình chuyển vị electron từ monomer vào Ti⁺ nên tốc độ phản ứng của xúc tác hai nhân chậm hơn xúc tác đơn nhân CpTiCl₃, xúc tác có nhóm -O-2,6-iPr₂C₆H₃ chậm hơn nhóm -Cl. Xúc tác cho hoạt tính cao thì khối lượng phân tử polymer thu được sẽ thấp cũng là xu hướng chung của phản ứng trùng hợp với xúc tác metallocene.

Tuy nhiên, với yêu cầu chất lượng ngày càng cao của vật liệu hiện đại, khối lượng phân tử và cấu trúc polymer là vấn đề được quan tâm hiện nay. Nếu xem phản ứng polymer hóa là một phản ứng “living polymerization”, thì có thể tính toán khối lượng phân tử qua công thức $M_n = ([M]_0/2[cat]_0)M_M C$, trong đó $[M]_0$, $[cat]_0$ là nồng độ ban đầu của monomer IBVE và của xúc tác

hai nhân (mỗi phân tử xúc tác có hai nhân, nên nồng độ của tâm hoạt động ban đầu là gấp đôi với nồng độ xúc tác ban đầu, bằng 2 $[cat]_0$), M_M là khối lượng phân tử của monomer IBVE, C là độ chuyển hóa. Kết quả cho thấy khối lượng phân tử polymer tăng dần theo độ chuyển hóa, đặc biệt với xúc tác hai nhân, nhận thấy có mối quan hệ gần tuyến tính giữa M_n và C. Khi độ chuyển hóa còn thấp, giá trị M_n thực tế chỉ sai số so với giá trị tính toán khoảng 10 % nhưng khi C > 60 % thì M_n của polymer trở nên nhỏ hơn giá trị lý thuyết, trừ xúc tác 5. Đối với xúc tác metallocene, phản ứng polymer hóa có thể diễn ra theo cơ chế “coordination” hoặc theo cơ chế “cationic” dựa vào nhiệt độ phản ứng. Ở nhiệt độ -10 °C, có thể phản ứng đã diễn ra theo cơ chế cationic, nhân xúc tác càng hoạt động ổn định với quá trình chuyển vị β - H càng thể hiện đặc tính “living”. Đây là một ưu điểm của hệ xúc tác giúp cho việc tính toán dự đoán khối lượng phân tử polymer và thực hiện các phản ứng copolymer.



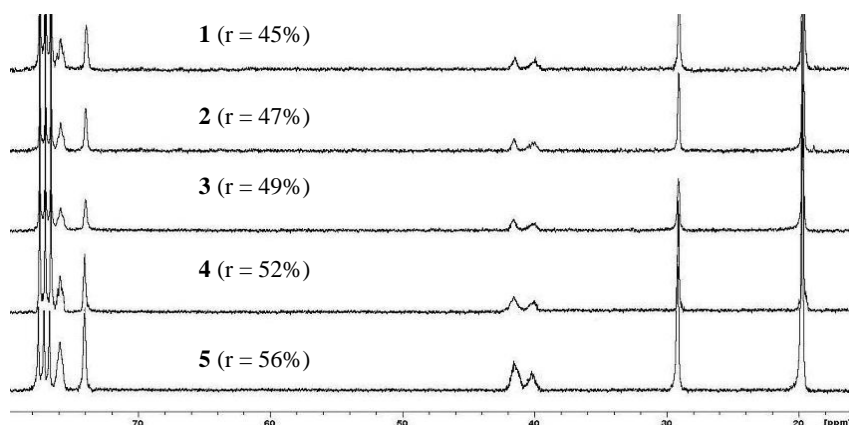
Hình 6. Quan hệ giữa độ chuyển hóa C và thời gian phản ứng tổng hợp PIBVE



Hình 7. Quan hệ giữa khối lượng phân tử Mn, độ đa phân tán PDI của PIBVE và độ chuyển hóa C

Độ điều hòa lập thể của PIBVE cũng được đánh giá qua phân tích phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C -NMR (Hình 8). Tỷ lệ racemic (r) và meso (m) được tính theo tỉ lệ diện tích pic của methylene carbons $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}i\text{Bu})-]$ tại vị trí 39–42 ppm. Kết quả tính toán cho thấy giá trị r tăng theo thứ tự xúc tác $1 < 2 < 3 < 4 < 5$ phù hợp

với các kết quả nghiên cứu về tổng hợp syndiotactic polystyrene [8]. Mặc dù IBVE không có nhóm phenyl công kênh như styrene, nhưng nó lại mang nhóm $-\text{OR}$ giàu electron nên nó sẽ tương tác với nhân xúc tác để tăng độ điều hòa lập thể của PIBVE. Xúc tác 1 có cấu trúc đơn nhân nên không có sự chọn lọc không gian và electron nên độ điều hòa lập thể của PIBVE thu được là thấp nhất. Xúc tác 4 và 5 đều cho giá trị r cao hơn xúc tác tương ứng là 2 và 3 cho thấy vai trò điều hòa lập thể của nhóm L tốt hơn của cầu nối xylene. Điều đó cũng dễ thấy vì nhóm $-\text{O}-2,6\text{-iPr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ có cấu trúc không gian công kênh và có khả năng cho electron liên hợp làm tăng mật độ electron, tăng sự chọn lọc không gian cho quá trình polymer hóa IBVE. Mặt khác, cầu nối m -xylene giữa hai nhân xúc tác tạo khoảng cách giữa hai nhân xúc tác lớn hơn cầu nối o -xylene, hạn chế được sự tương tác nội phân tử giữa hai nhân tốt hơn, giúp tăng giá trị r của PIBVE.



Hình 8. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ^{13}C -NMR của PIBVE với xúc tác 1, 2, 3, 4, 5 tại độ chuyển hóa khoảng 35%, dung môi CDCl_3 ở 50°C

Tổng hợp copolymer

Polyolefin được ứng dụng rộng rãi trong đời sống hiện đại vì khả năng bền hóa học, tính chất cơ lý tốt, dễ gia công và tái chế. Tuy nhiên, sự vắng mặt các nhóm chức phân cực của polyolefin gây khó khăn trong ứng dụng làm keo dán, nhuộm màu, in ấn,.. Với mục đích cải thiện hạn

chế này, nghiên cứu gắn kết các nhóm phân cực vào phân tử polyolefin, tác giả đã thực hiện khảo sát phản ứng copolymer PIBVE – PS. Như đã trình bày, quá trình tổng hợp PIBVE với xúc tác hai nhân half-metallocene thể hiện là “living polymerization” nên nó gợi ra ý tưởng sau khi PIBVE được hình thành, có thể cho tiếp một loại monomer khác để tiếp tục phản ứng polymer hóa.

Dựa trên kết quả khảo sát tổng hợp PIBVE, chọn xúc tác 3 sử dụng copolymer, hai vùng giá trị Mn của PIBVE khảo sát: Mn ~ 55000 và Mn ~ 118000 (độ chuyển hóa phản ứng đạt khoảng 16 % sau thời gian $t_1 = 9$ giờ và khoảng 36 % sau $t_1 = 10$ giờ) và thời gian thực hiện phản ứng copolymer là 1 giờ, như vậy tổng thời gian khảo sát polymer hóa là 10 giờ và 11 giờ. Half-metallocene là họ xúc tác tốt để tổng hợp syndiotactic polystyrene nên chọn styrene đưa vào thực hiện phản ứng copolymer. Tuy nhiên, qua kết quả đo cộng hưởng từ hạt nhân, tác giả không thấy được sự hiện diện các peak của nhóm phenyl và đo GPC cho thấy phản ứng dừng lại

ngay khi đưa styrene vào (Mn của PIBVE trước và sau khi cho styrene không thay đổi đáng kể). Điều này có thể giải thích là do mật độ electron lớn trong các monomer IBVE cùng với sự hiện diện mật độ electron của nhóm thế cồng kềnh phenyl, các nhóm cho electron này sẽ tương tác với trung tâm xúc tác hoạt động làm cản trở quá trình “coordination” của monomer làm phản ứng polymer kết thúc.

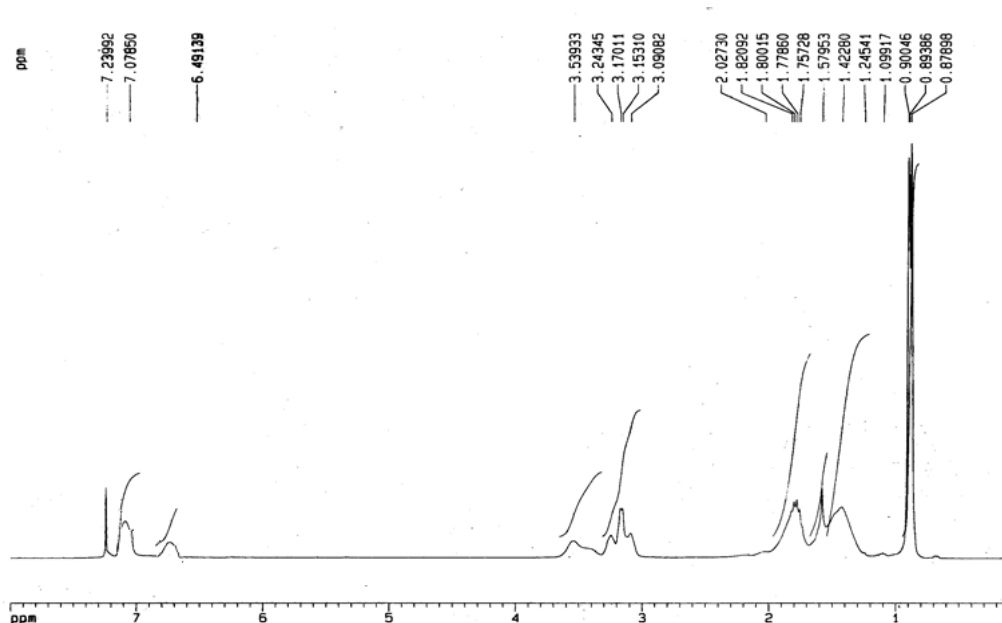
Để giảm sự liên hợp electron, tác giả sử dụng Macro-PS tổng hợp từ phương pháp ATRP kết hợp với phản ứng allyl hóa thay thế cho monomer styrene. Kết quả là quá trình copolymer hóa diễn ra được trình bày ở Bảng 2.

Bảng 2. Điều kiện và kết quả tổng hợp copolymer ở $-10\text{ }^\circ\text{C}$, xúc tác 3, dung môi CH_2Cl_2 , $[\text{IBVE}]/[\text{Cat.}]/[\text{MAO}] = 8000:1:100$; $[\text{Macro-PS}]/[\text{PIBVE}] = 1:1$

Ký hiệu mẫu	Macro-PS	t_1 (giờ)	$t_{\text{pol hóa}}$ (giờ)	Mn (PIBVE) (g/mol)	PDI (PIBVE)	Mn (Copolymer) (g/mol)	PDI (Copolymer)	% Macro-PS còn dư
Co-1	1500	9	10	54500	1,7	55800	1,8	20,0
Co-2	3000	9	10	55000	1,8	57300	1,7	22,3
Co-3	10000	9	10	54700	1,8	63300	1,7	25,2
Co-4	1500	10	11	117500	1,6	118800	1,7	28,5
Co-5	3000	10	11	118000	1,7	119900	1,8	33,4
Co-6	10000	10	11	118200	1,7	123400	1,8	52,1

Kết quả cho thấy khối lượng phân tử của polymer sau khi chiết tách loại bỏ Macro-PS tăng nhẹ và độ đa phân tán khối lượng phân tử gần như không đổi so với PIBVE được lấy ra từ phản ứng tổng hợp copolymer ngay trước khi cho Macro-PS vào chúng tỏ phản ứng tiếp tục xảy ra khi cho Macro-PS vào. Hạn chế của quá trình khảo sát là không thể chọn thời gian đưa Macro-PS vào khi PIBVE có Mn nhỏ hơn để thấy rõ sự tăng của Mn vì khi đó độ chuyển hóa của phản ứng quá thấp. Do độ tan của copolymer và homo PIBVE là gần giống nhau, nên chỉ tìm được dung môi tách loại Macro-PS ra khỏi hỗn hợp polymer sau phản ứng. Macro-PS được thu hồi và đem cân lại sau phản ứng, kết quả cho thấy có sự khác

biệt về tỉ lệ Macro-PS còn lại. Đối với mẫu Co-1, 2, 3 tỉ lệ Macro-PS còn lại dao động khoảng 20 % đến 25 %, trong khi đó mẫu Co-4, 5, 6 tỉ lệ Macro-PS còn lại tương đối lớn, dao động từ 28 % đến 52 %, điều đó cho thấy với khối lượng phân tử homopolymer lớn có sự cản trở không gian làm hạn chế quá trình copolymer hóa. Giá trị Mn của copolymer nằm trong khoảng giá trị Mn (PIBVE) đến giá trị Mn (PIBVE) + Mn (Macro-PS) cho thấy phản ứng polymer hóa dừng ngay khi phân tử Macro-PS tham gia phản ứng. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ có sự hiện diện đầy đủ các peak thể hiện nhóm chức trong copolymer (Hình 9) đã khẳng định được là Macro-PS đã gắn kết với PIBVE tạo copolymer.



Hình 9. Phổ cộng hưởng từ hạt nhân $^1\text{H-NMR}$ của copolymer, dung môi CDCl_3 , ở $50\text{ }^\circ\text{C}$

KẾT LUẬN

Xúc tác hai nhân half-sandwich titanium với cầu nối *o*-xylene và *m*-xylene được tổng hợp, đánh giá lại cấu trúc, độ tinh khiết phù hợp với kết quả tham khảo tài liệu [8]. Với 4 loại xúc tác hai nhân half-metallocene và xúc tác thương mại CpTiCl_3 , quá trình tổng hợp PIBVE được khảo sát. PIBVE tạo thành có khối lượng phân tử lớn, PDI nhỏ và đặc biệt là với hệ xúc tác hai nhân quá trình polymer hóa thể hiện như “living polymerization” khi Mn tăng tuyến tính với độ chuyển hóa. Hoạt tính xúc tác giảm dần theo thứ tự $1 > 2 > 4 > 3 > 5$, tuy nhiên polymer thu được có độ điều hòa lập thể tăng dần theo thứ tự $1 < 2 < 3 < 4 < 5$, giá trị r tăng từ 45 % đến 56 %. Copolymer hóa giữa IBVE và styrene được tiến hành trên điều kiện khảo sát quá trình tổng hợp PIBVE và sử dụng Macro-PS. PS thu được từ

phương pháp ATRP và phản ứng allyl hóa có khối lượng phân tử nhỏ, PDI nhỏ phù hợp với vai trò macromonomer. Kết quả cho thấy quá trình copolymer hóa thành công, khi tách loại Macro-PS rồi vẫn thấy các peak đại diện nhóm phenyl hiện diện trong phổ NMR của copolymer. Copolymer thu được thừa hưởng cấu trúc điều hòa lập thể của PIBVE, khối lượng phân tử tăng nhẹ so với khối lượng phân tử PIBVE, độ đa phân tán khối lượng phân tử nhỏ (≤ 1.8). Điều này mở ra khả năng thực hiện biến tính polyolefin thông qua phản ứng copolymer giữa polyolefin và một poly vinyl ether.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ thực hiện thí nghiệm, đo đạc từ Precision Polymerization Research Lab., Yeungnam University và cảm ơn sự hỗ trợ một phần kinh phí nghiên cứu từ Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM.

Synthesis of polystyrene-block-poly(iso-butyl vinyl ether) by dinuclear half-metallocene catalyst and atom transfer radical polymerization

- **Nguyen Thi Le Thanh**
University of Technology, VNU-HCM
- **Nguyen Thi Le Nhon**
The Petrovietnam Research and Development Center for Petroleum Processing

ABSTRACT

The synthesis of polystyrene-block-poly(iso-butyl vinyl ether) by using the combination of metallocene catalyst and atom transfer radical polymerization (ATRP) has been tried. This synthetic method takes advantages of both metallocene catalyst to form stereoregular polymer with high activity and ATRP with the controlled molecular weights and low polydispersity. The recent dinuclear half-sandwich complexes of titanium with xylene bridge, $[Ti(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})Cl_2L]_2\text{-ortho}$, $\text{meta-}[CH_2\text{-}$

$C_6H_4\text{-CH}_2]$ ($L = Cl$, $L = O\text{-}2,6\text{-}iPr_2C_6H_3$) were successfully synthesized. These catalysts were characterized by 1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis. Copolymers have been characterized by using gel permeation chromatography (GPC) and nuclear magnetic resonance (NMR). The collected copolymers have got narrow molecular weight distribution (≤ 1.8) and the improvement of stereoregularity (racemo dyads, r , are from 45 % to 56 %).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. G.. Natta, Crystalline high polymers of α -olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 1708-1710 (1955).
- [2]. D.S. Breslow, N.R. Newburg, Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride — alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 5072-5073 (1957).
- [3]. K. Nomura, J. Liu, S. Padmanablan, Nonbridged half-metallocenes containing anionic ancillary donor ligands: New promising candidates as catalysts for precise olefin polymerization, *J. Mol. Catal. A*, 267, 1-29 (2007).
- [4]. M. Ainooson, F. Meyer, Bimetallic approaches in olefin polymerization and metathesis, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition)*, Vol. 8, 433-458 (2013).
- [5]. N.T.L. Nhon, N.T.L. Thanh, C.P.T. My, S.K. Noh, Control of both molecular weight and comonomer response of ethylene polymerization via utilization of alkyl branches at the para-xylene bridge of new dinuclear constrained geometry catalysts, *Polymer*, 53, 2591-2598 (2012).

- [6]. M. Haehnel, S. Hansen, K. Schubert, P. Arndt, A. Spannenberg, H. Jiao, and U. Rosenthal, Synthesis, Characterization and reactivity of group 4 Metallocene Bis(diphenylphosphino)acetylene Complexes—A Reactivity and Bonding Study, *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 17556–17565 (2013).
- [7]. K. Matyjaszewski, Handbook of radical polymerization, A John Wiley & Sons, Inc. Publication (2002).
- [8]. N.T.B. Linh, S.K. Noh, Preparation of new dinuclear half-titanocene complexes with ortho- and meta-xylene linkages and investigation of styrene polymerization, *J. Organomet. Chem.*, 694, 3438-3443 (2009).
- [9]. M. Biswas, A. Mazumdar, P. Mitra, Encyclopedia of polymer science and engineering, 17, Wiley, New York, 446 (1989).
- [10]. J. Barwich, H.W.J. Müller, J.C. Salamone, Ed., Polymeric materials encyclopedia, 11, CRC Press, Inc., Florida, p.8572 (1996).
- [11]. U. Schulze, T. Fónagy, H. Komber, G. Pompe, J. Pionteck, B. Iván, Synthesis of poly(propene-g-styrene) graft copolymers by metallocene catalyzed copolymerization of propene with allyl-terminated polystyrene macromonomer obtained via quasiliving atom transfer radical polymerization and the effect of the grafts on blending polypropene with polystyrene, *Macromolecules*, 36, 4719-4726 (2003).