

聚(酰胺-胺)树状大分子负载钛催化乙烯聚合*

赵春宾¹ 袁养龙^{1**} 张丹枫¹ 黄葆同^{1,2}

(¹ 华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237) (² 中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 用水杨醛对第一代聚(酰胺-胺)(PAMAM)树状大分子通过 Schiff 碱缩合反应进行修饰,然后再与 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 反应,得到了树状大分子负载的钛配合物,并用 ¹H-NMR、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电喷雾电离质谱法(ESI-MS)对其结构进行了表征.用甲基铝氧烷(MAO)活化,将其用作乙烯聚合的催化剂前体.当 Al/Ti 比为 1000 时,可得良好的活性.聚乙烯的粘弹性能表明材料为超高分子量的聚乙烯.

关键词 聚(酰胺-胺), 树状大分子, 乙烯配位聚合, 动态粘弹性

最近,高活性非茂金属催化剂的发展受到很大的关注. Fujita^[1~4] 报道了一类新型的具有非对称螯合酚-亚胺配体的第四族过渡金属配合物,命名为 FI 催化剂,对乙烯聚合具有超高活性,并且产生新型的聚烯烃,例如超高分子量聚乙烯,单分散聚乙烯,乙烯-丙烯共聚物以及高间规度聚丙烯.因而酚-亚胺配合物对乙烯聚合具有很大的应用价值.

由于均相烯烃催化剂在温和的条件下便可达到良好的活性和高的选择性,因而自 1980 年以来,有效的均相过渡金属催化剂的发现是烯烃聚合领域最重要的技术之一^[5]. 然而,在工业应用中,均相催化剂存在许多问题,例如,在聚合过程中,形成的聚合物沉积在反应器壁,引起“包轴效应”^[6]. 因此,在工业上,均相催化剂必须进行非均相化,如金国新等^[6,7] 将带有烯丙基的中性镍催化剂通过自身固定达到非均相化的目的.无机载体和传统的有机聚合物载体已用于均相催化剂的负载化^[8],但难以准确控制催化活性点的数目和位置.树状大分子的独特性能(如完美的结构,良好的溶解性)可以解决这个问题,它们的催化性能被广泛研究^[9,10]. 最近,许多研究小组已经报道了树状大分子催化剂用于烯烃聚合^[11~14]. Mapolie^[11] 报道的第一代聚(丙烯亚胺)吡啶亚胺钨树状大分子, Arévalo^[15] 和 Benito^[16] 分别报道的含有钛和镍的碳硅烷树状大分子,它们对乙烯聚合均具有良好的活性.

在过去数十年中,在聚(酰胺-胺)(PAMAM)树状大分子合成和表征方面做了广泛的研究^[17,18]. PAMAM 树状大分子具有增溶、破乳、稳定等表面活性作用而用作表面活性剂^[19~21]. PAMAM 树枝状大分子众多的端基官能团之间具有强烈的相互作用,因而是制备 LB 单层膜、自组装单层膜的良好材料^[22,23]. 树形大分子 PAMAM 具有内部空腔和丰富的表面官能团,可作为纳米材料的良好模板^[24,25]、药物载体^[26~29] 和催化剂载体^[30~32] 等.在 PAMAM 的这些主要应用中,催化剂代表了最有前途的一类.本文报道了聚(酰胺-胺)负载的水杨醛亚胺-钛树状大分子的制备和表征.在甲基铝氧烷(MAO)存在下,该树状大分子催化剂对乙烯聚合具有良好的催化性能.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

所有操作在氩气氛围下应用标准的 Schlenk 技术进行.溶剂用适当的干燥剂通过回流进行干燥和脱氧处理(四氢呋喃和甲苯用钠丝/二苯甲酮,二氯甲烷用 CaH_2),在氩气条件下现蒸现用.聚合级乙烯用前通过 0.4 nm 分子筛干燥处理.助催化剂为 10% 甲基铝氧烷(MAO)的甲苯溶液,购自 Witco 公司.聚(酰胺-胺)(PAMAM)根据文献^[17]制备.

¹H-NMR, Bruker AVANCE 光谱仪, TMS 作内标,扫描频率为 500 MHz. MS, HP 5989A 质谱

* 2006-10-17 收稿, 2006-12-12 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: qlyuan@ecust.edu.cn

仪.元素分析,EA-1106 型分析仪. ICP-AES,美国热电 IRIS 1000 型.特性粘度 $[\eta]$ 用乌氏粘度计在 135℃ 下进行测量,粘均分子量(M_v)通过下列公式计算 $[\eta] = 6.77 \times 10^{-2} M_v^{0.67}$ ^[7].熔融和结晶温度通过 Modulated DSC 2910 热分析仪测定,在氮气条件下加热速率为 10 K/min. 聚乙烯的粘弹性用 Thermo Haake Rheostress 600 转矩流变仪来测定,温度为 220℃,频率为 1 Hz,最高摆动应力为 10 kPa.

1.2 树状大分子载体 2 的制备

第一代的 PAMAM 是按照参考文献由乙二胺通过重复的 Michael 加成和胺基化反应制备的^[17],得到的产物为黄色的油状液体. ESI-MS, $m/z = 517.3[M]^+$.

水杨醛 (8.75 g, 71.65 mmol) 添加到 PAMAM (4.60 g, 8.91 mmol), 无水 Na_2SO_4 (2.0 g) 以及乙醇 (80 mL) 的混合物中. 该混合物在搅拌条件下回流 12 h. 然后过滤, 滤液冷却到 0℃, 黄色晶体从溶液中析出. 过滤收集晶体, 并用乙醇重结晶, 可得到 7.65 g (92%) 黄色固体粉末. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 13.34 (s, 2H, OH), 8.46 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$), 8.06 (t, $J_{\text{H,H}} = 5.5$, 2H, CO-NH), 6.85 ~ 7.39 (m, 8H, Ar-H), 3.60 (t, $J_{\text{H,H}} = 5.8$, 4H, H-f), 3.31 (m, 4H, H-e), 2.54 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.8$, 4H, H-c), 2.31 (s, 2H, H-a), 2.12 (t, $J_{\text{H,H}} = 6.9$, 4H, H-b) (H-标号见图 1). ESI-MS (m/e , 相对强度, %): 933.3 (M^+ , 100). 元素分析 $\text{C}_{50}\text{H}_{64}\text{N}_{10}\text{O}_8$ (933.12): C 64.36; H 6.91; N 15.01. 元素分析: C 64.21; H 6.92; N 14.74.

1.3 树状大分子负载的钛配合物 3 的制备

在树状大分子 2 (0.61 g, 0.65 mmol) 的 THF (80 mL) 溶液中加入 NaH (0.078 g, 2.60 mmol), 该混合物在室温下搅拌 24 h. 黄色固体粉末从溶液中析出, 未经纯化直接用于下步反应. $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ (0.44 g, 1.22 mmol) 添加到上述溶液中, 室温搅拌数小时. 然后过滤, 桔黄色固体粉末用二氯甲烷萃取以除去 NaCl, 得到的溶液浓缩, 加正己烷析出桔黄色固体粉末. 过滤, 固体再用甲苯和正己烷洗涤, 真空干燥. 产率, 0.34 g (44%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.61 (s, 2H, $\text{N}=\text{CH}$), 8.47 (s, 2H, CO-NH), 6.90 ~ 7.54 (m, 8H, Ar-H), 3.68 (s, 4H, H-f), 3.37 (d, 8H, H-e and H-c), 3.16 (s, 6H, H-a and H-b). ESI-MS (m/e , 相

对强度, %): 1117 ($\text{M}^+ - \text{Ti}$, 4), 1053 ($\text{M}^+ - 2\text{Ti}-\text{O}$, 10), 977 ($\text{M}^+ - 2\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$, 10), 907 ($\text{M}^+ - 2\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 - 2\text{Cl}$, 8), 905 ($\text{M}^+ - 2\text{Ti}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4 - 2\text{Cl}-2\text{H}$, 18). 元素分析 $\text{C}_{50}\text{H}_{60}\text{N}_{10}\text{O}_8\text{Cl}_4\text{Ti}_2$ (1166.63): Ti 8.21. ICP-AES: Ti 9.31.

1.4 乙烯聚合

500 mL 的反应釜在真空条件下加热到 60℃ 约 30 min, 然后冷却到反应温度. 在乙烯气体氛围下, 加入甲苯和树状大分子催化剂, 然后加入 MAO 的甲苯溶液. 反应釜被密封, 开动搅拌器, 并导入乙烯气体以达到所需的压力进行反应. 达到给定的时间后, 释放乙烯压力, 溶液中加入乙醇的盐酸溶液 (10%) 终止聚合反应. 然后过滤, 白色固体粉末用乙醇洗涤. 得到聚乙烯在 50℃ 的真空条件下干燥.

2 结果与讨论

2.1 树状大分子负载钛配合物的制备与表征

PAMAM 水杨醛亚胺树状大分子的合成路线如图 1 所示. 由于高代数的 PAMAM 水杨醛亚胺树状大分子溶解性不好, 因此仅合成了第一代的树状大分子. PAMAM 与水杨醛通过 Schiff 碱缩合反应可得到功能化树状大分子 2, 产率高达 92%. 通过 $^1\text{H-NMR}$, ESI-MS 和元素分析对树状大分子 2 进行了表征, 在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, $\text{CH}=\text{N}$ 和 OH 信号峰的出现证明了该缩合反应, ESI-MS 谱中显示的分子离子峰与理论分子量一致.

将树状大分子 2 溶于无水 THF 中, 与 NaH 反应, 所得到的钠盐与 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 反应可得到新型的树状大分子负载的钛配合物. 为了避免形成双核和单核配合物的混合物, 4 倍量的 NaH 以及 2 倍量的 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 是必要的. 树状大分子催化剂的结构通过 $^1\text{H-NMR}$ 、ICP-AES 和 ESI-MS 证实. 树状大分子及其负载钛后的 $^1\text{H-NMR}$ 如图 2 所示, 在 $\delta = 2.5$ 处, 出现 $\text{DMSO}-d_6$ 的水信号峰. 由于树状大分子负载催化剂中包含有少量的二氯甲烷, 在 $\delta = 5.8$ 处显示其对应的信号峰. 与相应的载体相比, 树状大分子催化剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图加宽, 并且形成配合物后, 受金属钛的影响, H-a、H-b、H-c、H-d 和 H-g 信号峰均移向低场. 值得一提的是, CO-NH 基团可能会与 TiCl_4 反应. 在图 2(B) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中, 受金属的影响, CO-NH 质子峰位发生变化, 但是质子数没有变化, 说明它们并没有

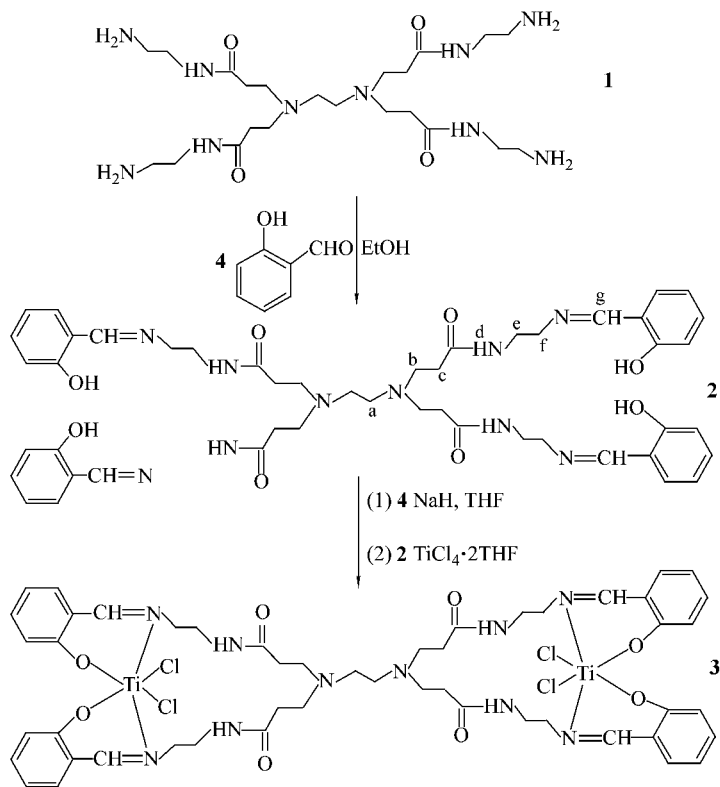


Fig. 1 Schematic route of preparation of dendrimer-supported Ti complex

与钛进行化学键配位. 同时用 ICP-AES 测得的钛含量与理论值接近, 在误差范围内.

变化时, 树状大分子催化剂 3 的催化活性在 2.242 和 56.56 kg PE/(mol Ti·h) 之间变动. 结果表明催

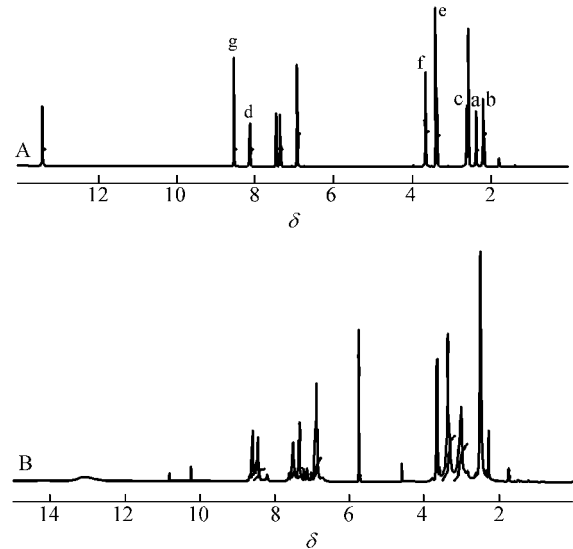


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of the support 2 (A) and the complex 3 (B)

2.2 催化乙烯聚合

PAMAM 负载的钛配合物作为催化剂前体, 用甲基铝氧烷 (MAO) 活化, 用于乙烯聚合, 聚合数据显示于表 1. 为了考察聚合条件对产率的影响, 进行了一系列实验. 当 Al/Ti 在 500 ~ 1500 范围内

Table 1 The results of ethylene polymerization catalyzed by catalyst 3

Entry ^a	Catalyst (μmol)	Al/Ti	PE (g)	Activity (kg PE/(mol Ti·h))	M _v × 10 ⁻⁶	T _m (°C)	T _c (°C)
1	19.45	500	0.0218	2.242	1.39	138.75	115.26
2	19.45	800	0.0265	2.725	1.47	139.42	112.23
3	19.45	1000	0.5501	56.56	1.28	137.87	116.54
4	19.45	1500	0.3969	40.81	1.32	138.04	110.38
5	9.725	1000	0.0017	0.1748	n. d. ^d	n. d.	n. d.
6 ^b	19.45	1000	0	0	n. d.	n. d.	n. d.
7 ^c	19.45	1000	0.2156	66.51	1.18	136.81	113.19

^a Polymerizations run in 90 mL of dry toluene at 1.0 MPa of ethylene, 25°C, reaction time 30 min; ^b TiCl₄·2THF was only used as catalyst; ^c Reaction time was 10 min; ^d Not determined

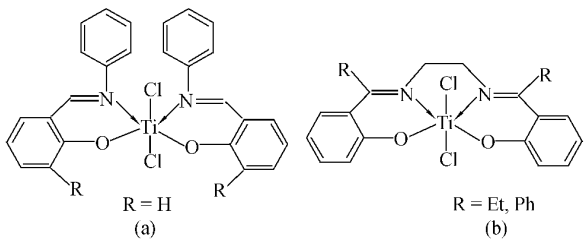


Fig. 3 Salicylaldiminato and related complexes

化活性随 Al/Ti 的增加而浮动,当 Al/Ti 为 1000 时,可达到良好的活性.而且,聚乙烯的产量、分子量、熔点以及结晶温度随反应时间的延长而增加.当催化剂用量降低到 $9.725 \mu\text{mol}$ 时,仅有痕量聚合物生成. Huang^[33] 报道了用中性水杨醛亚胺配合物(图 3a)催化乙烯在甲苯中的聚合,在 Al/Ti 为 1000 时,活性为 $6.3 \text{ kg PE}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$. 氮原子上取代基的大小对聚合活性有显著的影响,取代基空间立体位阻的降低致使活性降低^[34]. Corden^[35] 用配合物(图 3b)在甲苯中聚合乙烯,活性非常低 ($< 1 \text{ kg PE}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$). 为了研究树状大分子的结构对催化性能的影响,树状大分子催化剂 3 用作作为乙烯聚合的催化剂的前体. 结果表明与前面提到的配合物(图 3b)相比,树状大分子催化剂 3 具有较高的活性,在 Al/Ti 比为 1000 时,活性可达 $56.56 \text{ kg PE}/(\text{mol Ti} \cdot \text{h})$,这可能是由于在同样分子内树状大分子催化剂前体的活性点的局部浓度较高. 可是,与 Fujita 报道^[1,6] 的在酚氧邻位(图 3a, $R = ^i\text{Bu}, \text{Ph}.$)具有大体积位阻的催化剂前体相比,树状大分子催化剂 3 的活性稍低,这是因为在水杨醛亚胺类配合物中,体积庞大的取代基遮蔽轴向平面,阻止链终止,而该催化剂的位阻较小,因而容易引起链终止反应. 另外,还可观察到树状大分子催化剂和 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 之间明显的活性差别,当 $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ 用作催化剂前体时,并没有得到聚乙烯产品. 而且,用树状大分子催化剂 3 可得到高分子量聚乙烯, M_v 达到 1.47×10^6 ,可与茂金属催化得到的聚乙烯相当. 由 DSC 测定的聚乙烯的熔点 (T_m) 在 136°C 和 140°C , 结晶温度 (T_c) 在 $110 \sim 117^\circ\text{C}$ 之间,结果表明该聚合物为线型低密度聚乙烯^[11].

2.3 聚乙烯的粘弹性

在 220°C 条件下,聚乙烯的动态储能和损耗模量 (G' 和 G'')、复数粘度 (η^*) 和动态粘度 (η') 作为频率 (f) 的函数显示于图 4(a) 和 (b) 中. 在整个研究的频率范围内,储能模量均高于损耗模量,显示了聚乙烯的高弹性. 聚乙烯的动态粘流性能,

与 Mackley 和 Kontopoulou^[36,37] 报道的超高分子量聚乙烯的类似,这是由于大分子链间的缠结造成的. 聚合物的分子量越高,聚合物链越容易缠结和相互作用. 聚乙烯的高弹性显示了聚乙烯为超高分子量聚乙烯,该结果与粘均分子量测定的结果一致.

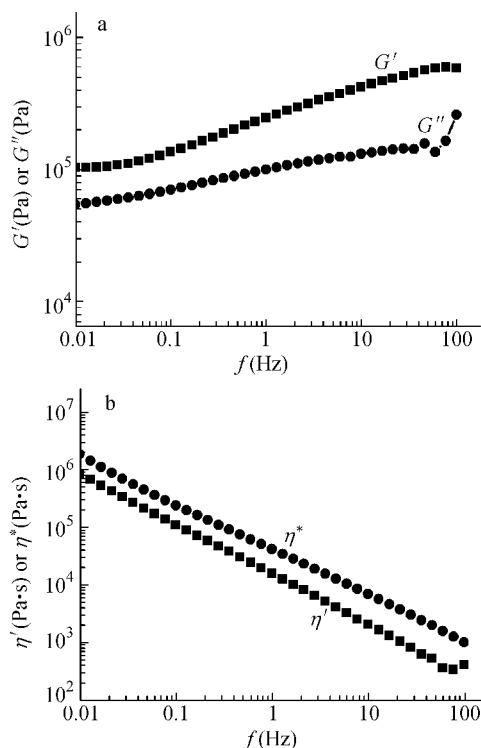


Fig. 4 Viscoelastic properties of polyethylene as a function of frequency at 220°C

a) Storage and loss moduli; b) Complex viscosity and dynamic viscosity

综上所述,本文制备了一种 PAMAM 负载的含钛的树状大分子催化剂,作为催化剂前体,用 MAO 活化,用于乙烯聚合. 当 Al/Ti 为 1000 时,具有良好的活性,且高于类似结构的单分子催化剂的活性. 对该聚乙烯进行了动态流变研究,结果表明聚乙烯为超高分子量的. 由于树枝状大分子催化剂具有独特的结构,分子内活性点的局部浓度较高,可以改善催化剂的性能,因而对烯烃聚合的发展具有巨大的潜在应用价值.

REFERENCES

- 1 Saito J, Mitani M, Matsui S, Matsukawa N, Fujita T. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1333 ~ 1336
- 2 Matsukawa N, Matsui S, Mitani M, Saito J, Tsuru K, Kashiwa N, Fujita T. *J Mol Catal A*, 2001, 169: 99 ~ 104
- 3 Matsui S, Mitani M, Saito J, Tohi Y, Makio H, Matsukawa N, Takagi Y, Tsuru K, Nitabaru M, Nakano T, Tanaka H, Kashiwa N, Fujita T. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6847 ~ 6856

4 Saito J,Mitani M,Onda M,Mohri J I,Ishii S I,Yoshida Y,Nakano T,Tanaka H,Matsugi T,Kojoh S I,Kashiwa N,Fujita T. *Macromol Rapid Commun*, 2001,22 1072 ~ 1075

5 Imanishi Y,Naga N. *Prog Polym Sci*,2001,26 1147 ~ 1198

6 Zhang D,Jin G X,Hu N H. *Chem Commun*,2002,574 ~ 575

7 Zhang D,Jin G X,Hu N H. *Eur J Inorg Chem*,2003,1570 ~ 1576

8 Hlatky G G. *Chem Rev*,2000,100 1347 ~ 1376

9 Astruc D,Chardac F. *Chem Rev*,2001,101 2991 ~ 3024

10 van Heerbeek R,Kamer P C J,van Leeuwen P W N M,Reek J N H. *Chem Rev*,2002,102 3717 ~ 3756

11 Smith G,Chen R,Mapolie S. *J Organomet Chem*,2003,673 111 ~ 115

12 Beerens H,Wang WJ,Verdonck L,Verpoort F. *J Mol Catal A*,2002,190 1 ~ 7

13 Gatard S,Kahlal S,Mery D,Nlate S,Cloutet E,Saillard J Y,Astruc D. *Organometallics*,2004,23 1313 ~ 1324

14 Méry D,Astruc D. *J Mol Catal A*,2005,227 1 ~ 5

15 Arévalo S,de Jesús E,de la Mata F J,Flores J C,Gómez R,Rodrigo M M,Vigo S. *J Organomet Chem*,2005,690 4620 ~ 4627

16 Benito J M,de Jesús E. *Chem Commun*,2005,5217 ~ 5219

17 Tomalia D A,Naylor A M,Goddard W A. *Angew Chem Int Ed*,1990,29 138 ~ 175

18 Niu Y,Sun L,Crooks R M. *Macromolecules*,2003,36 5725 ~ 5731

19 Hu Y,Joseph J M,Stephanie T L. *J Colloid Interf Sci*,2004,273 148 ~ 154

20 Milhem O M,Myles C,Mckeown N B. *Int J Pharm*,2000,197(1-2) 239 ~ 241

21 Checkik V,Crooks R M,Zhao M Q. *J Am Chem Soc*,1999,121 4910 ~ 4911

22 Tsukruk V V,Rinderspacher F,Bliznyuk V N. *Langmuir*,1997,13 2171 ~ 2176

23 Fu R Q,Xu T G,Cheng Y Y. *J Membr Sci*,2004,240 141 ~ 147

24 Keki S,Torok J,Deak G. *J Colloid Interf Sci*,2000,229(2) 550 ~ 553

25 Groehn F,Bauer B J,Akpalu Y A. *Macromolecules*,2000,33(16) 6042 ~ 6050

26 Bhadra D,Bhadra S,Jain S. *International Journal of Pharmaccutics*,2003,257 111 ~ 124

27 Ruedekom W,Ludak L,Krisanee S. *J Controlled Release*,2003,88 1 ~ 9

28 Hu Hui(胡晖),Cao Zhonglin(曹中林),Fan Xiaodong(范晓东),Huang Yi(黄怡). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2006,(4) 574 ~ 580

29 Chen Lirong(陈丽蓉),Zhong Hong(钟竑),Jia Xinru(贾欣茹),Qin Yang(秦洋),Liao Qing(廖清),Li Mingqian(李明谦),Wei Yen(危岩). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*,2001,(4) 553 ~ 556

30 Gong A J,Fan Q H,Chen Y M. *J Molecular Catalysis A Chemical*,2000,159 225 ~ 232

31 Zhao M Q,Sun L,Crooks R M. *Polym Prepr*,1999,40 400 ~ 401

32 Alper H,Arya P,Bourque S. *Can J Chem*,2000,78(6) 920 ~ 924

33 Huang J L,Lian B,Qian Y L,Zhou W Z. *Macromolecules*,2002,35 4871 ~ 4874

34 Gibson V C,Spitzmesser S K. *Chem Rev*,2003,103 283 ~ 316

35 Corden J P,Errington W,Moore P,Wallbridge M G H. *Chem Commun*,1999,323 ~ 324

36 Gao P,Mackley M R. *Polymer*,1992,33(19) 4075 ~ 4080

37 Rezaei M. *Polym Eng Sci*,2005,45 678 ~ 686

ETHYLENE POLYMERIZATION CATALYZED BY POLY(AMIDOAMINE)-SUPPORTED TITANIUM DENDRITIC CATALYSTS

ZHAO Chunbin¹, YUAN Qiaolong¹, ZHANG Danfeng¹, HUANG Baotong^{1,2}

(¹ School of Materials Science & Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The first-generation poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimer was modified by the salicylaldehyde via a Schiff-base condensation reaction, and reacted with $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ to give rise to a novel dendrimer-supported titanium complex. Its architecture was determined by $^1\text{H-NMR}$, ICP-AES and ESI-MS. The application as a catalyst precursor, activated by methylaluminoxane (MAO), for ethylene polymerization was also carried out. The results revealed that the metallocene catalyst for the polymerization of ethylene had a higher activity (56.56 kg PE/(mol Ti $\cdot$ h), at a ratio of Al/Ti = 1000) in comparison with the corresponding phenoxy-imine complexes. The melting point temperature (T_m) of the polyethylene as determined by DSC was 138 $^\circ\text{C}$, and the crystallization temperature (T_c) was 116 $^\circ\text{C}$. The apparent molecular weight of the polyethylene (M_v) was 1.28×10^6 by viscometry. The results implied that these polymers were linear low-density polyethylene. The viscoelastic properties of the polyethylene also indicated that the polyethylene was of ultra high molecular weight.

Key words Poly(amidoamine), Dendrimer, Ethylene coordination polymerization, Dynamic viscoelastic property