

双膦胺镍/甲基铝氧烷催化降冰片烯聚合研究*

孙争光 祝方明 林尚安**

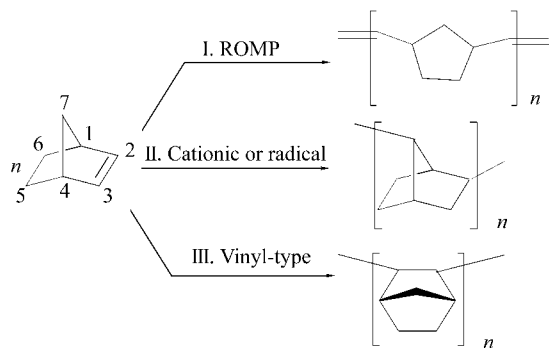
(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

摘 要 合成了一种双膦胺镍配合物 N,N -双(二苯膦基)-对甲氧基苯胺二氯化镍(PNP-Ni),研究了 PNP-Ni/甲基铝氧烷(MAO)体系使降冰片烯(NBE)单体按乙烯基加成聚合的催化性能,考察了各种聚合条件如温度、Al/Ni 比及催化剂浓度对催化效率、单体转化率、聚合物分子量及分子量分布的影响.结果表明,该催化体系具有较高的催化效率,可达到 10^5 g PNBE/(mol Ni)数量级,所得可溶性聚合产物聚降冰片烯(PNBE)重均分子量可高达 1×10^6 以上,分子量分布窄($M_w/M_n < 2$).该 PNBE 具有很好耐热性能,其玻璃化转变温度 T_g 高于 300°C .通过对聚合产物 ^1H 和 ^{13}C -NMR 分析表明,该聚合反应是单体按乙烯基配位聚合机理进行的,聚合产物 PNBE 的 3 种立体构型含量分别为 $[\text{mm}] = 53\%$, $[\text{mr}] = 39\%$, $[\text{rr}] = 8\%$.

关键词 双膦胺镍催化剂,降冰片烯聚合,后过渡金属催化剂,耐热性聚合物,加成聚合

降冰片烯(NBE)是一种重要的环烯烃单体,因其特殊的环状结构而可按开环易位聚合(ROMP)、正离子或自由基聚合及乙烯基配位聚合 3 种方式进行聚合反应(如示意图 1),所得到的聚合产物性质也不同,其中按 III 式的乙烯基配位聚合产物聚降冰片烯(PNBE)具有很高的耐热性、良好的力学性能、高透明性、低介电常数、低吸水性和高阻隔性、抗酸碱和耐化学腐蚀等特点,在光学、微电子、药品和食品包装等方面具有广阔的应用前景^[1,2].目前用于 NBE 乙烯基配位聚合的催化体系主要有 3 类,即钛、钒等 Ziegler-Natta 催化体系,茂金属/MAO 体系以及后过渡金属体系,国内学者也有研究报道^[3~7].但在已报道的催化体系中,双膦金属配合物体系的研究报道不多. Rieger 等^[8]报道了取代基含氟的双膦钨配合物/MAO 体系催化 NBE 加成聚合,显示出很高的聚合活性,得到的聚合产物完全不溶于普通有机溶剂. Janiak 等^[9]研究了双膦镍、钯配合物在 MAO 或 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3/\text{AlEt}_3$ 存在下对 NBE 聚合的催化性能,对于双膦镍/MAO 体系,单体转化率及催化活性均很低. Wass 等^[10]报道了具有 P-N-P 骨架结构的双膦甲胺镍催化乙烯聚合的研究,鲜见催化其他烯烃聚合的报道.本文合成了一种双膦苯胺镍配合物,即 N,N -双(二苯膦基)-对甲氧基苯胺二氯化镍(PNP-Ni),研究了该镍配合物在甲基铝氧烷

(MAO)存在下对 NBE 聚合的催化性能.该新型催化体系的特点是 NBE 聚合按乙烯基配位聚合(示意图 1 中 III 式)方式进行,具有较高的催化活性,所得 PNBE 分子量很高,分子量分布较窄,具有很好耐热性能,且可溶于环己烷、氯苯及多氯苯等溶剂.另外,该催化体系对乙烯齐聚、苯乙烯及甲基丙烯酸甲酯的均聚和共聚均有较高催化活性(另文报道).



Scheme 1 Three different types of norbornene polymerization

1 实验部分

1.1 主要试剂与原料

甲苯、二氯甲烷、无水乙醚,分析纯,广州化学试剂厂,使用前严格除水蒸出;对甲氧基苯胺,分析纯,上海国药试剂公司; Ph_2PCl , 95%, Fluka 公

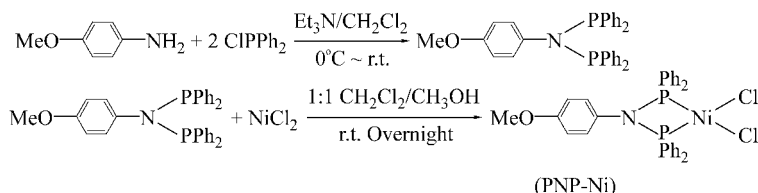
* 2005-11-08 收稿,2005-11-21 修稿 国家自然科学基金(基金号 20334030)重点资助项目和广东省自然科学基金(基金号 039184)团队资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: ceszf@zsu.edu.cn

司三乙胺,分析纯,天津试剂厂,使用前蒸出;
 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,化学纯,广州化学试剂厂,使用 SOCl_2
 除水;降冰片烯(NBE)为 Aldrich 试剂,在 50 ~
 60℃下经金属钾熔融干燥并回流 12 h 后蒸出,并
 配成 0.4 g/mL 甲苯溶液待用;MAO 用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot$
 $18\text{H}_2\text{O}$ 部分水解三甲基铝(AlMe_3)自制得到($\text{H}_2\text{O}/$
 $\text{Al} = 1.3$)。

1.2 催化剂的合成

所有实验都在干燥 N_2 保护下进行.新型结构的 N,N -双(二苯膦基)-对甲氧基苯胺二氯化镍配合物(PNP-Ni)参考文献[11,12]方法合成(如示意图 2 所示).在 0℃下,将 Ph_2PCl (4.41 g, 20.0 mmol)缓慢加入到含有 NEt_3 (2.6 g, 25 mmol)的对甲氧基苯胺(1.23 g, 10 mmol) CH_2Cl_2 (50 mL)溶液中,室温搅拌 2 h,减压抽除溶剂,残余物用无水乙

醚洗涤、过滤,然后将滤液抽干,得到的固体物再用 CH_2Cl_2 /无水乙醚在 -20℃下重结晶得到无色固体产物 N,N -双(二苯膦基)-对甲氧基苯胺(PNP).元素分析(按 $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{NOP}_2$ 计算,%) :C 75.31(75.75), H 5.52(5.54), N 1.99(2.85); ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ) :3.72 (s, 3H, OCH_3), 6.60 ~ 6.82 (m, 4H, $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_4-$), 7.20 ~ 7.63 (m, 20H, $-\text{P}_2(\text{C}_{24}\text{H}_{20})$).将所得配体(PNP)的 CH_2Cl_2 溶液加入到等物质的量的 NiCl_2 甲醇溶液中,搅拌过夜,得到镍配合物(PNP-Ni),元素分析(按 $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{NNiOP}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 计算,%) :C 54.42(54.44), H 4.23(4.14), N 1.83(1.98).该配合物的晶体结构在剑桥晶体数据库中的编号为 CCDC 286709.



Scheme 2 Synthesis of N,N -bis(diphenylphosphino)- p -methoxyaniline nickel(II) dichloride

1.3 降冰片烯的聚合

所有聚合实验均在严格无水、无氧的条件下进行.将 50 mL 装有磁搅拌子的二口聚合瓶在红外灯烘烤下抽真空 1 h,除尽水分和空气,冷却时用氮气置换 3 次后再充氮气至瓶内有稍许正压,依次加入计量的 MAO、甲苯、降冰片烯及催化剂溶液,保持总体积为 20 mL.恒温搅拌聚合,加入 10% 的盐酸-乙醇溶液终止反应并沉淀 24 h,所得聚合物用乙醇洗涤 3 次后,于 60℃下真空干燥至恒重,称量聚合产物,计算单体转化率和催化效率,并进行相关表征.

1.4 聚降冰片烯的表征

^1H 和 ^{13}C -NMR 表征采用美国 Varian 公司 Mercury-Plus 300 型核磁共振谱仪,常温测试,溶剂为氘代邻二氯苯,TMS 为内标.聚合物分子量及分子量分布采用 Waters Alliance GPC 2000 型凝胶色谱仪,溶剂为 1,2,4-三氯苯,测试温度为 135℃,流速为 1.0 mL/min,并用标准的聚苯乙烯样品校正.热失重分析(TGA)采用 NETZSCH 公司的 TG-209 型热失重分析仪, N_2 气氛,升温速率 20 K/min, 50℃至 600℃范围内记录失重曲线.差示扫描量

热分析(DSC)采用 Perkin-Elmer 公司 MDSC TA-2910 差热扫描仪测定, N_2 气氛,以 20 K/min 升温速率升温至 300℃,恒温 2 min,以 20 K/min 降温至 20℃,再以 20 K/min 升温至 300℃,记录二次升温曲线.

2 结果与讨论

2.1 Al/Ni 比的影响

Al/Ni 摩尔比对催化体系的催化效率有很大影响,不同 Al/Ni 比对 PNP-Ni/MAO 体系催化降冰片烯聚合反应的影响如表 1 所示.实验表明,PNP-Ni 配合物必须在 MAO 的作用下才对降冰片烯的聚合显示出活性.当 Al/Ni 比较低时,催化效率和单体转化率均很低.随着 Al/Ni 比的增加,催化效率先增加后降低,最佳的 Al/Ni 比值为 500. Al/Ni 比对聚合物的分子量及分布也有一定的影响,随着 Al/Ni 比的增加,聚合物分子量稍降低,分子量分布稍变宽.可能是由于降冰片烯单体特殊的空间环状结构,降冰片烯 C2、C3 位双键向 Ni 活性中心顺式配位插入,金属镍中心与增长链都处于环的同一面,难以发生 β -H 消除反应,增长链有可

能向 MAO 转移,因而随着 Al/Ni 比的增加,聚合物分子量略有变低,分子量分布略有变宽,但仍具有高分子量和窄分布的特点.

Table 1 Influence of Al/Ni ratio on polymerization of NBE catalyzed by PNP-Ni/MAO*

Run	Al/Ni	t_p (min)	Conversion (%)	Catalytic efficiency (10^5 g PNBE/ (mol Ni))	M_w ($\times 10^6$)	M_w/M_n
1	200	60	trace	~ 0	—	—
2	300	20	24.7	1.53	1.87	1.44
3	500	20	41.0	2.54	1.66	1.80
4	700	20	29.3	1.82	1.32	1.82

* Polymerization conditions : $[Ni] = 0.32\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $T_p = 20^\circ\text{C}$, $[NBE] = 2.13\text{ mol/L}$ Solvent toluene , $V_{\text{total}} = 20\text{ mL}$

2.2 聚合温度对聚合的影响

聚合温度对催化降冰片烯聚合的影响如表 2 所示. 在 $0\sim 50^\circ\text{C}$ 温度范围内,PNP-Ni/MAO 催化体系显示出了较高的催化效率. 在 20°C 时该催化体系的催化效率最高,为 $2.54\times 10^5\text{ g PNBE}/(\text{mol Ni})$. 温度对聚合物的分子量也有较大影响,随着温度的升高,聚合物的分子量降低.

Table 2 Influence of temperature on polymerization of NBE catalyzed by PNP-Ni/MAO*

Run	$T(^{\circ}\text{C})$	Conversion (%)	Catalytic efficiency (10^5 g PNBE/ (mol Ni))	M_w ($\times 10^6$)	M_w/M_n
5	0	31.5	1.93	2.19	1.27
3	20	41.0	2.54	1.66	1.80
6	30	33.1	2.06	1.58	1.52
7	50	30.2	1.87	1.29	1.15

* Polymerization conditions : $[Ni] = 0.32\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, Al/Ni = 500, $[NBE] = 2.13\text{ mol/L}$, $t_p = 20\text{ min}$ Solvent toluene , $V_{\text{total}} = 20\text{ mL}$

从表 1 和表 2 中发现,所得聚合产物 PNBE 的分子量很高,分子量分布较窄 ($M_w/M_n < 2$),这可能是由于这一特殊的双膦胺镍 (PNP-Ni)/MAO 催化体系存在单一的高活性催化中心、且 NBE 单体的聚合增长链在结构上不具备发生 $\beta\text{-H}$ 链转移的条件,故在聚合过程中难于发生链转移所致.

研究还发现,在不同聚合温度下,PNP-Ni/MAO 体系催化降冰片烯聚合得到的 PNBE 结构相似,其 ^1H 和 ^{13}C -NMR 图谱如图 1 所示. 由 ^1H -NMR 可见,在化学位移 $0.8\sim 3.0$ 范围内出现的峰为脂肪氢的共振峰,可分别归属为对应的 C5/C6 上的亚甲基氢、桥碳 C7 的亚甲基氢、C1/C4 上次甲基氢和 C2/C3 上次甲基氢产生的共振峰. 此外,化学

位移在 $5.0\sim 6.0$ 范围内未出现由开环易位聚合反应得到的产物的双键共振峰,参照文献^[13]的结果,说明 PNP-Ni/MAO 体系催化 NBE 聚合是按 2, 3-位碳双键配位加成聚合方式进行的,聚合产物为乙烯基加成产物而没有开环聚合产物. 聚合产物 PNBE 的 ^{13}C -NMR 图谱如图 1(b) 所示,不同的序列结构导致 PNBE 结构中的 C1/C4 形成了 3 个共振峰,即对应着 mm($\delta = 39$)、mr($\delta = 40$)和 rr($\delta = 41.5$) 3 种立体构型,根据各共振峰的积分面积可计算出 3 种立体构型的含量分别为 mm = 53%,mr = 39%,rr = 8%.

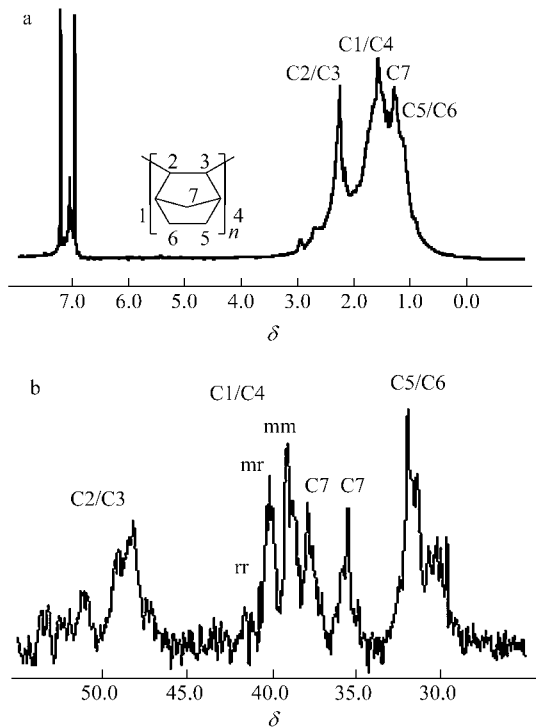


Fig.1 ^1H and ^{13}C -NMR spectrum of polynorbornene catalyzed by PNP-Ni/MAO(sample run3)

2.3 催化剂浓度对聚合的影响

在选定的聚合温度 20°C 、Al/Ni 比为 500 时,不同催化剂浓度对降冰片烯聚合的影响如图 2 所示. 从图 2 中可看出,当镍催化剂浓度较低 ($1.6\times 10^{-4}\text{ mol/L}$) 时,聚合速度慢,体系的催化效率和聚合产量均较低. 提高催化剂浓度,聚合速度加快,体系催化效率提高,在较短的时间 (20 min) 内,聚合体系渐呈凝胶状态,催化剂浓度达到 $3.2\times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 时,催化效率达到最高,单体转化率达到 41%. 进一步提高镍催化剂浓度,单体的转化率和催化效率均降低. 出现该现象的原因是随着催化剂浓度的进一步提高,单体转化加快,聚合体系粘

度迅速增大,单体向活性中心扩散受阻,因而导致催化效率降低.

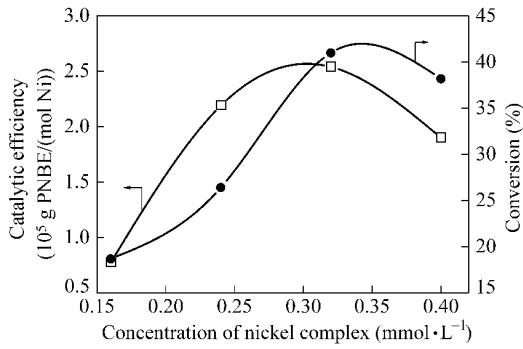


Fig. 2 Influence of catalyst concentration on polymerization of NBE catalyzed by PNP-Ni/MAO
Polymerization conditions :Al/Ni = 500, T_p = 20℃, [NBE] = 2.13 mol/L Solvent :toluene, V_{total} = 20 mL

2.4 聚合物的热性能

聚降冰片烯的热失重分析(TGA)如图3所示.在温度升高到400℃时,聚合物仅失重约5%,当温度高于400℃时,该聚合物开始加速分解,并

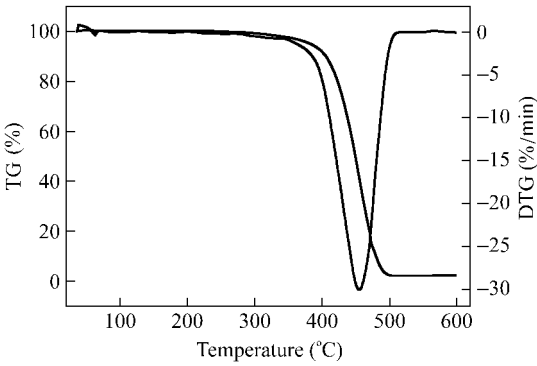


Fig.3 TGA curves of polynorbornene (sample 3)

在455℃时热分解速率达到最大,失重约55%,而其完全分解的温度则在600℃以上,说明该催化体系催化聚合得到的PNBE具有很好的热稳定性.对PNBE进行DSC测试,结果表明,在0~300℃范围内,降冰片烯聚合物的DSC曲线上没有热量吸收的信号.由于降冰片烯加成聚合物的玻璃化转变温度 T_g 非常接近它的分解温度,因此难以得到其玻璃化转变温度.

REFERENCES

1 Janiak C, Lassahn P G. J Mol Catal A Chem, 2001, 166 :193 ~ 209
2 Gao Haiyang (高海洋), Zhang Ling (张玲), Wu Qing (伍青). Polymer Bulletin (高分子通报), 2004, (1) :44 ~ 49
3 Mi Xia (宓霞), Yan Weidong (阎卫东), Hong Han (洪瀚), Ke Yucai (柯毓才), Hu Youliang (胡友良). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, (5) :604 ~ 607
4 Lü Yingying (吕莹莹), Wu Qing (伍青), Lu Zejian (卢泽俭). Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2001, 22 (1) :160 ~ 162
5 Sun W H, Yang H J, Li Z Z, Li Y. Organometallics, 2003, 22 :3678 ~ 3683
6 Li X F, Li Y S. J Polym Sci Part A Polym Chem, 2002, 40 :2680 ~ 2685
7 Gao H Y, Guo W J, Bao F, Gui G Q, Zhang J K, Zhu F M, Wu Q. Organometallics, 2004, 23 :6273 ~ 6280
8 Worsche R, Debaerdemaeker T, Klinga M, Rieger B. Eur J Inorg Chem, 2000, (9) :2063 ~ 2070
9 Lassahn P G, Lozan V, Wu B, Weller A S, Janiak C. Dalton Trans, 2003, (23) :4437 ~ 4450
10 Cooley N A, Green S M, Wass D F, Heslop K, Orpen A G, Pringle P G. Organometallics, 2001, 20 (23) :4769 ~ 4771
11 Fei Z F, Scopelliti R, Dyson P J. Dalton Trans, 2003, (14) :2772 ~ 2779
12 Bonfim J A S, de Souza F P, Filgueiras A L, de Sousa A G, Gambardella M T P. Polyhedron, 2003, 22 :1567 ~ 1573
13 Haselwander T F A, Heitz W. Macromol Rapid Commun, 1997, 18 :689 ~ 695

NORBORNENE POLYMERIZATION BY A NONEL BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)-AMINE NICKEL(II) COMPLEX/MAO CATALYTIC SYSTEM

SUN Zhengguang, ZHU Fangming, LIN Shang'an

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A nickel(II) catalyst of diphosphinoamine complex [*N,N*-bis(diphenylphosphino)-*p*-methoxyaniline nickel(II) dichloride] was synthesized. Norbornene polymerization catalyzed by this nickel(II) complex (PNP-Ni)/MAO system was investigated. The influence of reaction parameters (temperature, Al/Ni mole ratio, and catalyst concentration) on polymerization of norbornene was evaluated. Results showed that the catalytic system displayed high catalytic efficiency with 10^5 g PNBE/(mol Ni) magnitude order. The M_w of polynorbornene is higher than 1×10^6 g·mol⁻¹ and the MWD is narrow ($M_w/M_n < 2$). Also, the PNBE is of excellent heat-resistant property and the T_g is higher than 300°C, and it is soluble in cyclohexane, chlorobenzene, and so on. According to ¹H and ¹³C-NMR spectra, the polymerization mechanism is vinyl-addition type polymerization, and the contents of stereo-triad of PNBE are (mm) = 53%, (mr) = 39%, (rr) = 8%.

Key words Bis(diphenylphosphino)amine nickel(II) complex, Norbornene polymerization, Late transition metal catalyst, Heat-resistant polymer, Vinyl addition polymerization