

Sc(P₂₀₄)₃/烷基铝体系催化降冰片烯聚合*

李 欣 倪旭峰** 沈之荃**

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 以钪的膦酸盐 Sc(P₂₀₄)₃ 和烷基铝组成催化体系催化降冰片烯(NBE)聚合,考察了聚合反应条件对单体转化率、产物分子量以及微观结构的影响. 当以三乙基铝为助催化剂时, [NBE]/[Sc] = 50(摩尔比), [Al]/[Sc] = 30(摩尔比), 40℃ 陈化 5 min, 在甲苯中于 60℃ 聚合 7 h, 单体转化率为 98%, 所得聚合物可部分溶于有机溶剂; NBE 以开环聚合方式为主, 开环产物含量为 81% ~ 88%, 其中顺式双键含量为 48% ~ 58%, 分子量 $2.4 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^3$, 分子量分布 1.9 ~ 2.2. 当以三异丁基铝为助催化剂时, [NBE]/[Sc] = 50(摩尔比), [Al]/[Sc] = 5(摩尔比), 50℃ 陈化 2 h, 80℃ 下于甲苯中聚合 4 h, 单体转化率为 39%, 所得白色聚合产物很难溶于有机溶剂, 以开环聚合方式为主, 产物中反式双键含量 90%.

关键词 膦酸酯钪, 降冰片烯, 开环易位聚合, 加成聚合

双环[2,2,1]庚-2-烯(降冰片烯, NBE)可以通过 3 种方式进行聚合: 开环易位聚合、加成聚合以及阳离子或自由基聚合. 其中加成聚合方式得到的产物熔点很高, 甚至超过其在空气中的分解温度, 单独使用难以成型加工^[1], 但是与其它单体如乙烯共聚后可以得到性能优良的聚合物材料, 近年来相关研究报道也较多^[2~7]; 正离子或自由基聚合方式由于在聚合过程中存在重排和链转移反应, 只能得到 2-, 7-位相连的低分子量(分子量 < 1000)低聚物, 不能用作材料, 因而相关研究较少^[8,9]. 1954 年, 杜邦公司的 Andersen 等最早使用 TiCl₄/LiAlR₄ 体系催化降冰片烯开环易位聚合, 得到主链含有双键的聚合物^[10]. 随着研究的深入, 更多的催化体系被用于催化降冰片烯的开环易位聚合反应^[11,12], 所得聚合产物是一种性能优良的橡胶, 通过加氢以及硫化反应后也得到很好的应用^[13], 已经有工业化产品出现^[14].

稀土催化剂催化降冰片烯与乙烯的共聚合已有文献报道^[15~17], 但关于稀土化合物催化降冰片烯均聚的报道很少, 仅有 Karl 等^[18]以 [Na(12-Krone-4)₂][M{N(SiMe₃)₂}₃(OSiMe₃)]/MAO (其中 M = Sm 或者 Yb) 催化降冰片烯均聚, 所得单体转化率为 9%, 没有对产物进行表征, 无法得知降冰片烯以哪种方式聚合. 本实验室长期致

力于稀土化合物在催化聚合方面的研究, 发现使用膦酸酯钪与烷基铝组成的催化体系可催化降冰片烯以较高单体转化率聚合, 研究了聚合反应条件对单体转化率以及产物微观结构的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

降冰片烯(NBE, Arcos, 纯度 99%), 氩气保护下加入氢化钙回流、蒸出, 配成甲苯溶液备用; 氢化钙(AR 试剂, 上海试剂一厂), 乙醇、盐酸(AR 试剂, 中国医药集团上海化学试剂公司), 三异丁基铝(Al(*i*-Bu)₃, TIBA)、三乙基铝(AlEt₃, TEA) 购自 AKZO Nobel 公司, 未经处理直接使用; 甲苯(AR 试剂, 中国医药集团上海化学试剂公司) 加入金属钠回流至二苯甲酮显蓝色, 现蒸现用.

膦酸酯钪的制备见文献^[19].

1.2 聚合操作

所有聚合操作均在氩气保护的无水无氧条件下进行. 聚合瓶经反复真空抽烤、通氩气数次后, 在氩气保护下加入定量的膦酸酯钪和烷基铝, 在选取的温度下陈化, 最后加入 NBE 的甲苯溶液, 在设定聚合条件下进行聚合. 聚合结束后用乙醇(含 5 wt% HCl)终止反应, 聚合产物用乙醇和丙酮清洗数次, 过滤后真空干燥至恒重, 得到的固体

* 2012-02-20 收稿, 2012-03-27 修稿; 国家重点基础研究发展计划(973 计划, 项目号 G2011CB606001) 和国家自然科学基金(基金号 21174121) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xufengni@zju.edu.cn; zhiquan_shen@163.com

doi: 10.3724/SP.J.1105.2012.12042

用称重法计算产率.

1.3 聚合产物的表征

聚合物的微观结构用 Mercury300 核磁共振仪 (¹H-NMR, 300 MHz; ¹³C-NMR, 75 MHz) 测定, 氘代邻二氯苯或氘仿为溶剂, TMS 为内标. 聚合物的数均分子量 *M_n* 以及分子量分布 (MWD) 由凝胶渗透色谱仪器 (Waters1525/2414) 测定, 四氢呋喃为溶剂, 流速 1.0 mL/min, 聚苯乙烯为标样. 聚合物的红外光谱采用涂膜法, 使用 Bruker Vector 22 仪器测定.

2 结果与讨论

2.1 Sc(P₂₀₄)₃/AlEt₃ 体系催化降冰片烯聚合

2.1.1 聚合条件对聚合物产率的影响

考察了聚合反应条件对聚合物产率的影响, 结果见表 1. 在 *n*_{Al}:*n*_{Sc} = 30 (摩尔比)、*n*_{NBE}:*n*_{Sc} = 50 (摩尔比)、40℃ 陈化 5 min、60℃ 聚合 7 h 的聚合条件下, 最高产率为 98%. 随着 *n*_{Al}:*n*_{Sc} 从 20 增加到 40, 聚合物产率从 54% 增加至 71%. 催化剂陈化温度从 30℃ 升高至 60℃, 产率先增加后降

Table 1 Polymerization of NBE catalyzed by Sc(P₂₀₄)₃/TEA system

Entry	<i>n</i> _{Al} : <i>n</i> _{Sc} (molar ratio)	Aging temperature (℃)	Aging time (min)	Reaction temperature (℃)	Yield (%)
1 ^a	20	40	5	60	54
2 ^a	30	40	5	60	70
3 ^a	40	40	5	60	71
4	30	40	5	60	89
5	30	40	10	60	90
6	30	40	20	60	87
7	30	40	5	40	51
8	30	40	5	50	72
9	30	40	5	70	68
10	30	30	5	60	86
11	30	50	5	60	75
12	30	60	5	60	69
13 ^b	30	40	5	60	98

^a *V*_{tol} = 2.1 mL; ^b Polymerized for 7 h; Conditions: *n*_{Sc} = 1.3 × 10⁻⁴ mol, *n*_{NBE}:*n*_{Sc} = 50 (molar ratio), polymerized in toluene for 3 h, *V*_{tol} = 1.6 mL

低, 说明升高温度至 40℃ 以上不利于活性中心的生成; 陈化时间从 5 min 增加至 20 min, 产率基本不变. 聚合温度从 40℃ 升高至 70℃, 单体转化率先增大后减小; 延长聚合反应时间从 4 h 至 7 h, 单体转化率从 89% 增加到 98%. 所得产物为白色粉末, 室温下可部分溶于有机溶剂.

2.1.2 聚合产物的结构表征

图 1、2 分别为所得聚合产物的核磁共振碳谱和氢谱, 从图中均可见—C=C—双键的存在 (δ = 133 ~ 135, 图 1; δ = 5.1 ~ 5.4, 图 2), 证明所得聚合物中存在开环产物. 由氢谱计算可得到产物中烯氢与烷氢相对含量之比为 1:4.9, 而从开环产物分子式中可知烯氢与烷氢含量之比应为 1:4, 产物烯氢比例有所降低. 这可能是由于产物中部分双键发生了交联反应, 以及存在部分降冰片烯加成产物. 进而计算得到产物中开环聚合结构所占比例为 85%, 说明在此聚合体系以及聚合条件下, 降冰片烯的聚合方式以开环为主; 其中顺式双键 (4c, 图

2) 与反式双键 (4t, 图 2) 的比例为 4:6.

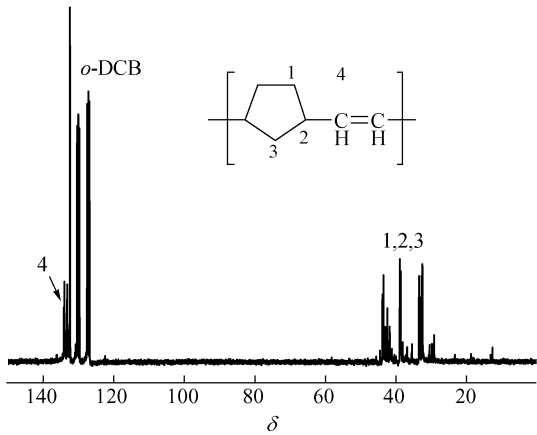


Fig. 1 ¹³C-NMR spectrum of PNBE obtained in entry 13

进一步对反应产物中的可溶部分进行 GPC 和 ¹H-NMR 测试, 考察了不同聚合反应条件对所得产物分子量、分子量分布以及微观结构的影响, 结果示于图 3 和表 2. 由表 2 可知, 升高聚合温度

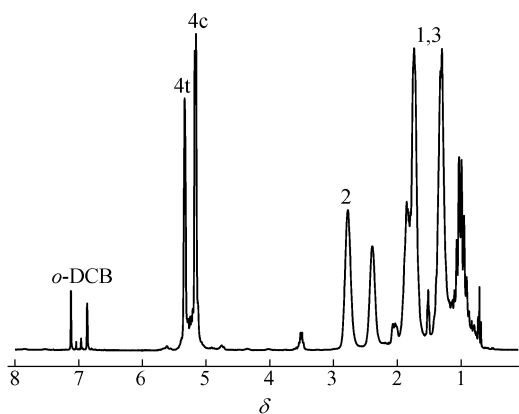


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PNBE obtained in entry 13

不利于开环反应,产物中反式双键含量随着烷基铝用量降低而增加;聚合温度升高,产物分子量下降,因为高温下聚合有利于链转移反应;陈化温度升高则所得聚合产物分子量增大;烷基铝用量以

及陈化时间对聚合产物分子量及微观结构影响不明显;在较高聚合反应温度下得到的产物溶解性较好.由图 3 可知聚合产物 GPC 曲线为对称的单峰.

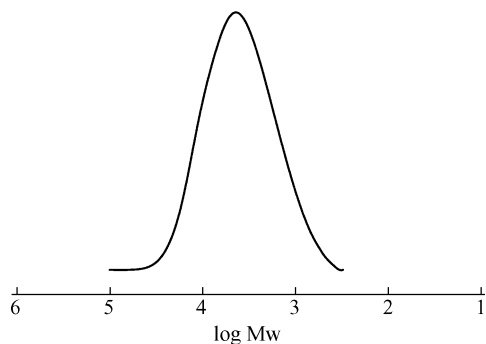


Fig. 3 GPC curve of PNBE (soluble fraction of entry 6 in Table 1)

Table 2 Effect of different reaction conditions on molecular weight and microstructure of soluble fraction of PNBE

Entry	$n_{Al}:n_{Sc}$ (molar ratio)	Aging temperature ($^{\circ}C$)	Aging time (min)	Reaction temperature ($^{\circ}C$)	Soluble fraction ^a (%)	M_n $\times 10^{-3}$	M_w/M_n	O: A ^b	t: c ^c	ROMP ratio ^d (%)
1	20	40	5	60	66	2.7	2.0	1:4.9	52:48	85
3	40	40	5	60	69	2.8	2.2	1:4.8	43:57	86
6	30	40	20	60	53	2.8	2.0	1:4.7	43:57	88
9	30	40	5	70	81	2.4	2.1	1:5.2	43:57	81
12	30	60	5	60	69	3.0	1.9	1:4.9	42:58	85

^a Fraction dissolved in toluene; ^b O: A = olefinic to aliphatic proton molar ratio; ^c t: c = *trans*-to *cis*-carbon double bond molar ratio; ^d ROMP ratio = molar % of ring-opened unit.

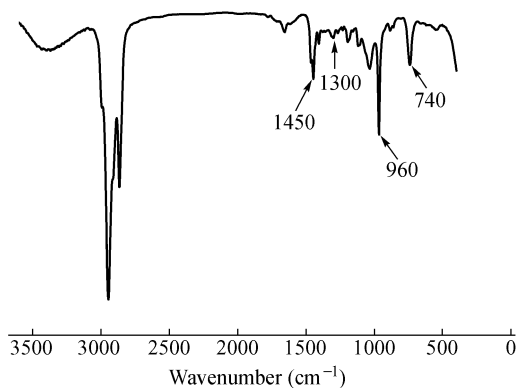


Fig. 4 FTIR spectrum of PNBE obtained in entry 1 (soluble fraction)

对产物可溶部分进行红外测试,结果见图 4,可以在 740 cm^{-1} (顺式—C=C—面外摇摆震动)、960 cm^{-1} (反式—C=C—面外摇摆震动)处清楚地看到开环产物的特征吸收峰;此外在 1300 cm^{-1} 处可见较弱的峰,归属为加成聚合产物桥碳

(—CH₂—)的特征峰,证明有少量加成产物的存在^[20].

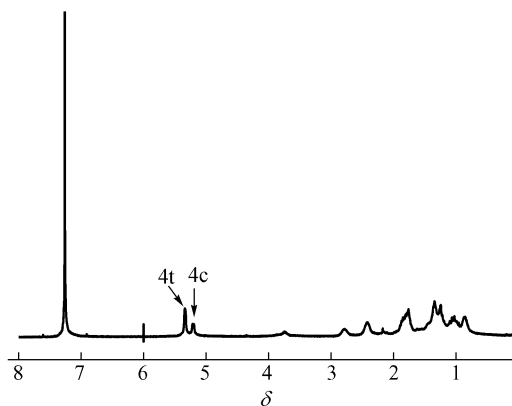


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of PNBE obtained in entry 13 (insoluble fraction)

产物中的不溶部分,经氘仿浸泡溶胀后,进行了¹H-NMR测试,结果见图 5.由于产物不溶,因此信号较弱,但仍可见聚合物中反式结构含量较可

溶部分多,顺反双键含量之比为 53:47;烯氢与烷氢的相对含量之比为 O:A=1:7.16,计算可得开环部分含量为 66%,说明在产物的不溶部分中,存在着较多的加成聚合物结构或者较高的交联程度,使得双键含量较少.

2.2 Sc(P₂₀₄)₃/TIBA 体系催化降冰片烯聚合

2.2.1 聚合反应条件对聚合物产率的影响

如表 3 所示,以 TIBA 为助催化剂,50℃ 陈化 2 h,在 $n_{Al}:n_{Sc}=5$ (摩尔比)、 $n_{NBE}:n_{Sc}=50$ (摩尔比)、80℃ 聚合 4 h 的条件下,可得最高聚合物产率为 39%.随着 $n_{Al}:n_{Sc}$ 从 5 增加到 20 (摩尔比),产率降至 2.2%;催化体系陈化温度从 30℃ 升高

至 70℃,产率先增加后降低,说明陈化产生的催化活性中心在 50℃ 以上时稳定性变差,或者在此陈化温度下得到的活性中心对降冰片烯单体的催化活性不高;陈化时间从 1 h 增加至 2.5 h,产率先增加后降低,陈化时间为 2 h 时产率相比 1 h 时没有明显增大,1 h 即可基本陈化完全;聚合温度从 70℃ 升高至 90℃,产率增加不明显;延长聚合反应时间从 4 h 至 8 h,产率没有明显增加.所得聚合物为白色硬块状,150℃ 下仍不溶于邻二氯苯,可能得到了交联产物或者产物具有很高的分子量.

Table 3 Polymerization of NBE catalyzed by Sc(P₂₀₄)₃/TIBA system

Entry	$n_{Al}:n_{Sc}$ molar ratio	Aging temperature (℃)	Aging time (h)	Reaction temperature (℃)	Yield (%)
14	5	50	1	80	35
15	10	50	1	80	20
16	15	50	1	80	4.7
17	20	50	1	80	2.2
18	5	50	1.5	80	38
19	5	50	2	80	39
20	5	50	2.5	80	33
21	5	30	1	80	9.6
22	5	40	1	80	33
23	5	60	1	80	24
24	5	70	1	80	21
25	5	50	1	70	31
26	5	50	1	90	36
27 ^a	5	50	1	80	39

Conditions: $n_{Sc}=8.5\times10^{-5}$ mol, $n_{NBE}:n_{Sc}=50$ (molar ratio), $V_{tol}=2$ mL, polymerized in toluene for 4 h;^aPolymerized for 8 h

2.2.2 聚合产物的结构表征

由于所得产物不溶于有机溶剂,使用氘代邻二氯苯将产物浸泡溶胀后,在 150℃ 下进行高温核磁测试,谱图如图 6、图 7 所示.

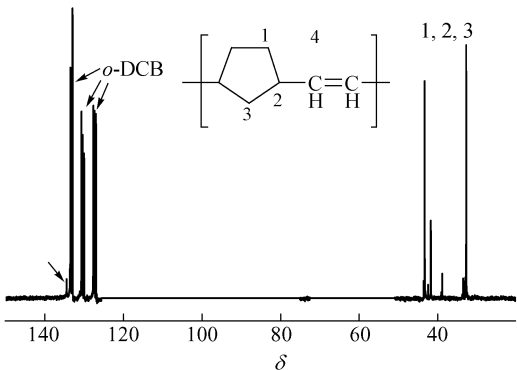


Fig. 6 ¹³C-NMR spectrum of PNBE obtained by entry 14

由图 6,7 中均可见—C=C—双键的存在(δ

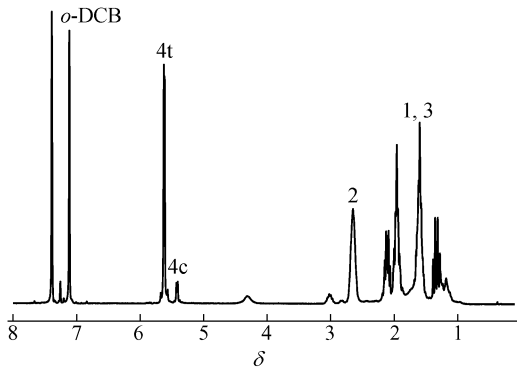


Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of PNBE obtained by entry 14

=134~136,图6;δ=5.4~5.6,图7),证明此催化体系可以催化降冰片烯进行开环聚合.由氢谱积分计算可知产物中烯氢与烷氢相对含量之比为 1:5.47,同样为产物中部分双键发生了交联反应或者存在部分降冰片烯加成产物所致.产物中

顺式双键和反式双键结构相对含量之比为 1:9.

对比以上 2 种催化体系的实验结果,可知以 $\text{Sc}(\text{P}_{204})_3$ 和烷基铝组成的双组份催化体系催化降冰片烯聚合,聚合产物以开环为主,说明催化体系中可能有稀土卡宾的形成,催化降冰片烯进行了开环易位聚合.当使用三异丁基铝作为助催化剂时,由于异丁基的空间位阻要大于乙基,而降冰片烯单体的双环结构也有较大的空间位阻,因此单体与烷基化的活性中心配位以及进一步增长都比较困难,导致此体系催化活性相对三乙基铝为助催化剂时低,也导致了降冰片烯的开环以空间位阻较小的反式结构为主;较大的空间位阻也会保护活性中心不被有害杂质进攻,并使链转移发生困难,因此得到的产物可能会有较高的分子量.相

应的,使用三乙基铝作为助催化剂,得到的开环聚合产物的顺式结构含量增大,得到的产物分子量可能相对较低.

3 结论

分别以三异丁基铝和三乙基铝为助催化剂,与 $\text{Sc}(\text{P}_{204})_3$ 组成双组份催化体系催化降冰片烯聚合,以三异丁基铝为助催化剂时,单体转化率较低,得到的产物不溶于有机溶剂,以开环聚合方式为主;使用三乙基铝为助催化剂时,在一定聚合条件下单体转化率可达 98%,得到可部分溶解于有机溶剂的产物,对可溶产物进行分析表征发现降冰片烯仍以开环聚合为主,聚合反应条件对聚合物微观结构、分子量有一定影响,但不明显.

REFERENCES

- 1 Keii T, Soga K. Catalytic Olefin Polymerization. Tokyo-Amsterdam; Kodansha-Elsevier, 1990. 425
- 2 Sartori G, Ciampelli F C, Cameli N. Chim Ind (Milan), 1963, 45: 1478 ~ 1482
- 3 Tsujino T, Saegusa T, Furukawa J. Makromol Chem, 1965, 85: 71 ~ 79
- 4 Lv Yingying(吕英莹), Wu Qing(伍青), Lu Zejian(卢泽俭). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(1): 160 ~ 162
- 5 Yang H J, Li Z L, Sun W H. J Mol Catal A: Chem, 2003, 206: 23 ~ 28
- 6 Wang Yuanyuan(王媛媛), Zhu Fangming(祝方明), Lin Shangan(林尚安). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2008, 29(8): 1684 ~ 1688
- 7 Li X F, Li Y S. J Polym Sci A: Polym Chem, 2002, 40: 2680 ~ 2685
- 8 Kennedy J P, Makowski H S. Macromol Sci Chem, 1967, A1: 345 ~ 370
- 9 Janiak C, Lassahn P G. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 479 ~ 492
- 10 Andersen A W, Merklung N G. US patent, A1. 2721189. 1954-08-30
- 11 Goodall B L, McIntosh L H, Rhodes L F. Macromol Symp, 1995, 89: 421 ~ 432
- 12 Heinz B S, Alt F P, Heitz W. Macromol Rapid Commun, 1998, 19: 251 ~ 256
- 13 Janiak C, Lassahn P G. J Mol Catal A: Chem, 2001, 166: 193 ~ 209
- 14 Ivin K J, Mol J C. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerizations, San Diego; Academic Press, 1997. 407
- 15 Li X F, Baldamus J, Hou Z M. Angew Chem Ed, 2005, 44: 962 ~ 965
- 16 Ravasio A, Zampa C, Boggioni L, Tritoo I, Hitzbleck J, Okuda J. Macromolecules, 2008, 41: 9565 ~ 9569
- 17 Wang B L, Tang T, Li Y S, Cui D M. Dalton Trans, 2009, 8963 ~ 8969
- 18 Karl M, Seybert G, Massa M, Harms K, Agarwal S, Maleika R, Stelter W, Greiner A, Heitz W, Neumuller B, Dehnick K. Z Anorg Allg Chem, 1999, 625: 1301 ~ 1309
- 19 Shen Z Q, Ouyang J. Collection of Synthetic Rubber Catalyzed by Rare-Earth Catalysts. Beijing; Science Press, 1980. 113
- 20 Sen A, Lai T W. Organometallics, 1982, 1(2): 415 ~ 417

POLYMERIZATION OF NORBORNENE CATALYZED BY Sc(P₂₀₄)₃/ALKYL ALUMINIUM SYSTEM

Xin Li, Xu-feng Ni, Zhi-quan Shen

(*Institute of Polymer Science, Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization,
Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Polymerization of norbornene (NBE) was carried out using scandium phosphonate (Sc(P₂₀₄)₃) combined with alkyl aluminium as catalysts. ¹³C-NMR, ¹H-NMR and FTIR analyses indicate that the PNBE are mainly prepared by the ring-opened type polymerization, and also show ring-retention to varying degrees in this type of catalytic system. It was found that alkyl aluminium cocatalyst plays an important role in the polymerization. Catalyzed by Sc(P₂₀₄)₃/Al-*i*Bu₃ system under the optimal polymerization conditions: $n(\text{Al})/n(\text{Sc}) = 5$ aging at 50°C for 2 h, $n(\text{NBE})/n(\text{Sc}) = 50$, polymerization at 80°C for 4 h producing a insoluble and crosslink polymer with 39% yield was obtained. While AlEt₃ was used as cocatalyst, the PNBE obtained are partly soluble in organic solvents with 98% yield under the optimal polymerization conditions: $n(\text{Al})/n(\text{Sc}) = 30$ aging at 40°C for 5 min, $n(\text{NBE})/n(\text{Sc}) = 50$, polymerization at 60°C for 7 h. Measured by GPC, the soluble fraction of PNBE exhibits low molecular weight $M_n = 2.4 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^3$ with moderate molecular weight distributions ($\text{MWD} = 1.9 \sim 2.2$). The soluble fraction of PNBE consists of 81% ~ 88% ring-opened type polymer with 48% ~ 58% *cis*- double carbon bond content.

Keywords Scandium phosphonate, Norbornene, ROMP, Vinyl addition