

## $\beta$ -二酮钛非茂催化剂催化降冰片烯聚合

宓 霞<sup>1</sup> 阎卫东<sup>2</sup> 洪 瀚<sup>1</sup> 柯毓才<sup>1</sup> 胡友良<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室  
中国石油天然气集团公司催化重点实验室北京催化研究室 北京 100080)  
(<sup>2</sup>河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130)

**摘 要** 用(dibenzoylmethanato)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>[(dbm)<sub>2</sub>-Ti(OPh)<sub>2</sub>]/甲基铝氧烷(MAO)为代表的新型 $\beta$ -二酮钛非茂催化剂实现了降冰片烯的聚合,得到加成聚合和开环易位聚合的混合物,研究了实现高聚合活性所需的特殊条件及所得的聚合物结构,主要应用傅立叶转变红外技术(FTIR)对聚合物结构进行了表征和分析.

**关键词**  $\beta$ -二酮钛, 非茂催化剂, 聚降冰片烯

降冰片烯作为一种位阻较大的环烯烃,早在发现环烯烃开环易位聚合时就是研究热点之一,由Du Pont公司首先在50年代用四庚基铝锂/四氯化钛Ziegler-Natta催化体系得到主要含反式双键结构的开环易位聚合物<sup>[1]</sup>.这种开环易位聚合物能吸收其重量5~10倍的油,可用于溢油的回收;吸油后的弹性体可作隔音层;硫化物具有优异的阻尼性能.

随着配位聚合的发展,各种催化体系都尝试了对降冰片烯的聚合,研究发现了降冰片烯的另一种聚合物——加成聚合物及其结构的多样性.60年代,Sartori等<sup>[2]</sup>首先报道当Ziegler-Natta催化体系中Al(*i*-Bu)<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>=0.5(摩尔比)时,以甲苯作溶剂,得到不含有双键的降冰片烯加成聚合物.随后,Tsujino等<sup>[3,4]</sup>发现随AlEt<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub>比的增大,可得到降冰片烯的开环易位聚合和加成聚合的混合产物.这一领域出现的突破性转变是在Kaminsky发现甲基铝氧烷(MAO)之后,该研究小组首次以[En(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>]/MAO等茂金属催化剂进行了降冰片烯的聚合,得到不溶于普通溶剂,熔点很高,耐热可达400℃以上,有高度的结晶性的加成聚合物,可以作为一种新型耐高温硬质材料<sup>[5,6]</sup>.王齐等<sup>[7]</sup>应用二甲基硅桥茂金属催化剂进行了降冰片烯聚合方面的研究.单茂催化剂出现之后也用于降冰片烯的聚合.伍青等<sup>[8]</sup>以单茂钛/MAO催化体系,首次制备出可溶性降冰片烯加成聚合物.Waymouth,McKnight等<sup>[9]</sup>发现某种新型单

茂钛类催化剂对降冰片烯加成聚合也有活性.近期国外研究的热点之一放在用后过渡金属镍或钯的配合物为催化剂制备降冰片烯的加成聚合物<sup>[10]</sup>,制得的加成结构的聚合物具有良好的溶解性,并且玻璃化转变温度极高( $T_g=380\sim390^\circ\text{C}$ ).

以(Dibenzoylmethanato)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>[(dbm)<sub>2</sub>-Ti(OPh)<sub>2</sub>]/甲基铝氧烷(MAO)为代表的新型 $\beta$ -二酮钛非茂催化剂用于催化降冰片烯的聚合尚鲜见文献报道.这种催化剂具有稳定性好、合成收率高、成本低的特点.该催化剂能有效地实现苯乙烯间规聚合,MgCl<sub>2</sub>负载后能实现乙烯均聚和乙烯-苯乙烯共聚<sup>[11]</sup>.本文在此基础上探索以这种非茂催化剂催化降冰片烯聚合的可能性,研究了这种催化体系的特殊聚合活性条件和聚合物结构.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

催化剂(Dibenzoylmethanato)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>[(dbm)<sub>2</sub>-Ti(OPh)<sub>2</sub>]根据文献[11]方法自行合成,其中dbm为二苯甲酰甲基,OPh为苯氧基,并且改进了合成方法,将体系中的溶剂由甲苯代替乙醚,使得合成体系始终为均相,并用逐渐降温冷却以及己烷沉淀的方法得到了晶体.

甲基铝氧烷(MAO),Aybenmarle公司产品,1.4 mol·L<sup>-1</sup>甲苯溶液,直接使用.甲苯,分析纯,氩气保护下熔融钠回流干燥至二苯甲酮变成蓝紫色.降冰片烯,Acros公司产品,纯度99%,经过钠回流

干燥,氩气保护下常压蒸出,并用新蒸的干甲苯溶解,配成 0.4 g/mL 的溶液.邻二氯苯,分析纯,氩气保护下 CaH<sub>2</sub> 干燥后减压蒸出.

1.2 聚合反应

以 Entry 5 为例.采用通用的 Shlenk 技术,在已用氩气抽排好的带磁子的 50 mL 烧瓶中依次加入 28.3 mg(dbm)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>,10 mL 0.4 g/mL 降冰片烯的甲苯溶液,7 mL 甲苯,搅拌并借助超声波溶解,最后在 80℃用 3 mL MAO(1.4 mol·L<sup>-1</sup>甲苯溶液)引发聚合.反应 2.083 h 后加入 10% 盐酸/乙醇溶液终止,并浸泡 24 h,然后用乙醇和水交换抽洗,80℃真空干燥.得到 0.3161 g 聚合物.

1.3 红外谱图分析

采用 Perkin-Elmer 2000 FTIR 红外光谱仪分析,分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描速度为 0.2 cm<sup>-1</sup>/s.

2 实验结果及讨论

2.1 聚合

(dbm)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>/MAO 催化体系对降冰片烯的聚合活性不太高,达到 10<sup>3</sup> g PN/mol Ti·h,而文献报道的较高活性的茂金属催化剂达到 150 g polymer(molZr)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>(原文表述,相当于 g PN/(mol Zr·h)),即本文所用催化剂对降冰片烯的聚合活性可达到茂金属催化剂水平<sup>[5]</sup>.为了得到足够的聚合物以表征本催化体系所得的聚降冰片烯的结构特征,本文对聚合条件进行了较详细的研究,寻找最高聚合活性的条件.实验表明该催化体系最佳温度在 80℃(如图 1 所示),因而选择在此温度

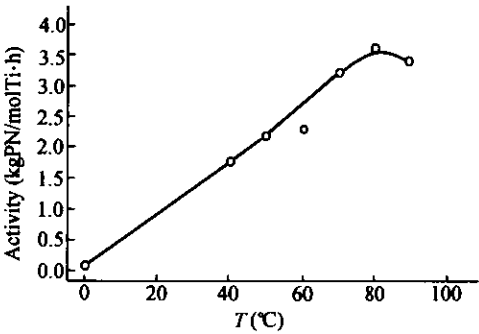


Fig. 1 Influence of polymerization temperature on activity (dbm)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>: [Ti] = 2.083 × 10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup>; Al/Ti = 100; t = 2.083 h; V(total volume) = 20 mL; [NBE](monomer concentration) = 2.128 mol·L<sup>-1</sup>

考查了其它条件的影响.

Al/Ti 比和降冰片烯浓度对聚合活性的影响见表 1.由表 1 可知,助催化剂 MAO 对聚合反应有一定的影响,如从 Entry 1~3 比较可以看出,随 Al/Ti 的增大,聚合活性逐渐增大,但不很明显.相对来说,单体浓度[NBE]的影响要大些,如 Entry 2 和 Entry 4 比较,单体浓度的提高能比较有效地提高收率.研究中特别发现,溶剂会更明显地影响聚合的活性,如 Entry 5 和 Entry 6 比较,当溶剂由甲苯换为邻二氯苯后,在相对较短时间内可使聚合活性明显提高.结合实验现象,即甲苯作溶剂的体系随反应的进行出现聚合物沉淀,而邻二氯苯作溶剂时体系无明显沉淀,仅出现凝胶,说明邻二氯苯相对甲苯来说更好的溶解性有利于活性的提高.

Table 1 Partial results of norbornene polymerization<sup>a</sup>

| Entry | [Ti]<br>(10 <sup>-3</sup> mol·L <sup>-1</sup> ) | Al/Ti<br>(mol/mol) | [NBE]<br>(mol·L <sup>-1</sup> ) | V<br>(mL) | Solvent | t<br>(h)       | Activity<br>(kgPN/molTi·h) |
|-------|-------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------|---------|----------------|----------------------------|
| 1     | 0.83                                            | 500                | 0.851                           | 50        | Toluene | 2.083          | 1.413                      |
| 2     | 0.83                                            | 100                | 0.851                           | 50        | Toluene | 2.083          | 1.125                      |
| 3     | 0.83                                            | 40                 | 0.851                           | 50        | Toluene | 2.083          | 1.089                      |
| 4     | 0.83                                            | 100                | 0.426                           | 50        | Toluene | 2.083          | 0.964                      |
| 5     | 2.083                                           | 100                | 2.128                           | 20        | Toluene | 2.083          | 3.642                      |
| 6     | 2.083                                           | 100                | 2.128                           | 20        | c       | 1 <sup>b</sup> | 8.414                      |

<sup>a</sup> Polymerization temperature = 80℃; <sup>b</sup> System gelification appeared after an hour, so the polymerization was stopped; <sup>c</sup> 1,2-Dichlorobenzene

2.2 聚合物结构

研究中发现不同条件下得到的聚降冰片烯形态不完全相同.由于聚合物在常用溶剂中的溶解性不好,所以对聚合物主要采用 FTIR 红外谱图进

行表征,分析中发现不同条件下的聚合物结构并不相同,我们依据聚合物的红外谱图对聚合物的结构进行比较详尽的分析.

分析中主要根据以下特征峰:1450 cm<sup>-1</sup>(亚

甲基  $\text{CH}_2$  的  $\text{C}-\text{H}$  不对称变形振动,  $\delta$ ),  $966(\text{trans } \text{C}=\text{C} \text{ 的面外摇摆振动 } \gamma)$ ,  $740(\text{cis } \text{C}=\text{C} \text{ 的面外摇摆振动 } \gamma)^{[3]}$ . 由于所得的加成或开环结构的聚合物中  $1450 \text{ cm}^{-1}$  峰的强度基本相同, 故以此为内标, 对各组红外谱图进行处理后比较分析.

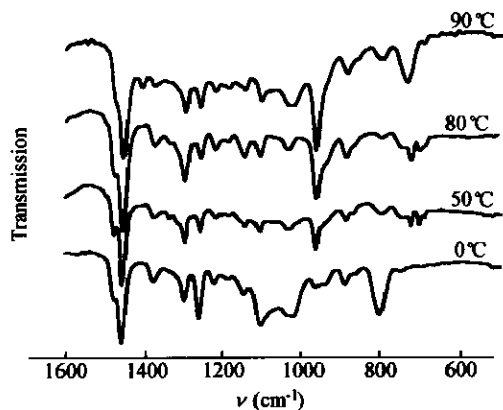


Fig. 2 Influence of polymerization temperature on the polymer structure

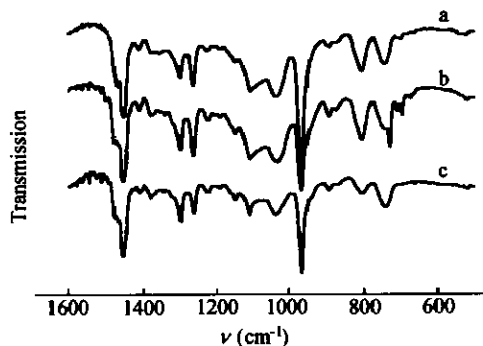


Fig. 3 Influence of Al/Ti on the polymer structure  
Al/Ti: a) 500; b) 100; c) 40

由红外谱图可直观看出不同温度得到的聚合物结构明显不同, 如图 2 所示.  $0^\circ\text{C}$  所得聚合物的  $960 \text{ cm}^{-1}$  峰几乎消失, 也没有  $740 \text{ cm}^{-1}$  峰, 即没有顺式开环结构, 只有少量反式开环结构, 基本上是加成聚合物; 随着温度的升高,  $50 \sim 90^\circ\text{C}$ , 聚合物的  $960 \text{ cm}^{-1}$  峰和  $740 \text{ cm}^{-1}$  峰都逐渐增强, 即开环

结构所占比例逐渐增大.

不同 Al/Ti 得到的聚合物结构也不同 (见图 3). 随着 Al/Ti 的增大,  $40 \sim 500$ , 聚合物的  $740 \text{ cm}^{-1}$  峰有所增强, 但变化不大;  $960 \text{ cm}^{-1}$  峰有明显增强, 表明开环结构所占比例逐渐增大, 特别是反式双键结构的比例增加较大. 这一规律与 Sartori, Tsujino 等研究的 Ziegler-Natta 催化体系的结果类似<sup>[2-4]</sup>.

特别发现单体浓度对聚合物结构也有一定的影响, 如图 4 所示. 低 [NBE] 的聚合物 b 的  $960 \text{ cm}^{-1}$  峰和  $740 \text{ cm}^{-1}$  峰比高单体浓度的聚合物 a 的两个峰都强, 表明低 [NBE] 的聚合物开环比例较大.

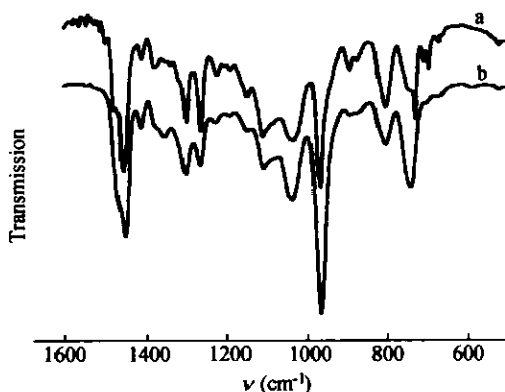


Fig. 4 Influence of monomer concentration on the polymer structure  
[NBE]: (a)  $0.851 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (b)  $0.426 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

以上红外谱图分析所得的规律说明, 要想使加成聚合物占较大比例, 则要控制在较低温度、较低 Al/Ti 和较大的单体浓度条件下进行聚合反应; 反之亦然.

本研究表明,  $\beta$ -二酮钛新型非茂催化剂可以催化降冰片烯的聚合, 得到开环易位聚合和加成聚合的混合物. 通过控制聚合温度、Al/Ti 比、单体浓度和溶剂等条件, 可以达到所需的聚合活性和调节加成聚合物和开环聚合物的比例.

## REFERENCES

- 1 Truett W L, Johnson D R, Robinson I M, Montague B A. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 2337 ~ 2340
- 2 Sartori G, Ciampoli F, Gameli W. *Chim Ind*, 1963, 45: 1478
- 3 Tsujino T, Saegusa T, Furukawa J. *Die Makromolekulare Chemie*, 1965, 85: 71 ~ 79
- 4 Takeo Saegusa, Takashi Tsujino, Junji Furukawa. *Makromol Chem*, 1964, 78: 231 ~ 233
- 5 Kaminsky W, Bark A, Steiger R. *J Mol Catal*, 1992, 74: 109 ~ 119
- 6 Kaminsky W. *Macromol Chem Phys*, 1996, 197: 3907 ~ 3945
- 7 Wang Qi(王齐), Weng Jianhua(翁建华), Xu Junting(徐君庭), Fan Zhiqiang(范志强), Feng Linxian(封麟先). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (4): 154 ~ 159
- 8 Wu Q, Lu Y Y, Lu Z J. *Polym Mater Sci & Eng*, 1998, 78: 483
- 9 McKnight A L, Waymouth R M. *Macromolecules*, 1999, 32: 2816 ~ 2825
- 10 Sen A, Lai T W. *J Organomet Chem*, 1988, 358: 567 ~ 588
- 11 Xu Xuexiang(许学翔), Xie Guanghua(谢光华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (2): 253 ~ 255; Yan Weidong(阎卫东), Hong Han(洪瀚), Zhou Nai(周翥), Mi Xia(宓霞), Xie Guanghua(谢光华), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3): 358 ~ 360

## THE POLYMERIZATION OF NORBORNENE CATALYZED VIA (DIBENZOYLMETHANATO)<sub>2</sub>Ti (OPh)<sub>2</sub>/MAO

MI Xia<sup>1</sup>, YAN Weidong<sup>2</sup>, HONG Han<sup>1</sup>, KE Yucai<sup>1</sup>, HU Youliang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing Laboratory of Catalysis, CNPC Key Laboratory of Catalysis, Beijing 100080)

(<sup>2</sup> Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

**Abstract** Norbornene polymerization was first carried out by (dibenzoylmethanato)<sub>2</sub>Ti (OPh)<sub>2</sub>[(dbm)<sub>2</sub>Ti(OPh)<sub>2</sub>]/methylaluminoxane (MAO), a type of  $\beta$ -diketonate titanium non-metallocene catalytic system. A mixture of vinyl addition polymer and ring-opening metathesis polymer was obtained. Polymer structure was characterized by FTIR. Influence of polymerization temperature, Al/Ti mole ratio, monomer concentration and solvents on polymerization activity as well as on polymer structure was investigated. Higher activity was achieved at 80 °C with higher Al/Ti mole ratio and monomer concentration as well as 1,2-dichlorobenzene as the solvent instead of toluene. Higher temperature, higher Al/Ti mole ratio, lower monomer concentration have the advantage of forming more ring-opening polymer structure and less addition polymer structure.

**Key words**  $\beta$ -Diketonate titanium, Non-metallocene catalysts, Polynorbornene