

单茂钪催化非共轭双烯环化聚合及与乙烯共聚合的研究*

郭 方** 孟 蕊 史正海 谭 睿

(大连理工大学化工学院高分子材料系 精细化工国家重点实验室 大连 116024)

摘 要 以 $(C_5Me_4SiMe_3)_2Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 和 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 组成的单茂钪催化体系催化非共轭双烯均聚合及与乙烯共聚合,考察了聚合条件及非共轭双烯结构对聚合活性、产物分子量和微结构的影响.单茂钪催化体系中,单体浓度、聚合温度、聚合溶剂以及烷基铝试剂对1,5-己二烯的聚合活性和选择性以及聚合产物的分子量和分子量分布均有较大影响.室温甲苯溶剂中,单茂钪可以催化1,5-己二烯,1,6-庚二烯,1,7-辛二烯,1,9-癸二烯四种非共轭双烯聚合获得相应的聚合物;除1,9-癸二烯聚合获得不溶的交联聚合物外,其它非共轭双烯聚合均获得可溶的环烯烃聚合物.1,5-己二烯聚合形成亚甲基-1,3-环戊基(MCPN)五元环和四元环开环形成的3-乙烯基四亚甲基(VTM)结构单元.1,6-庚二烯聚合完全环化形成亚甲基-1,3-环己基(MCHX)六元环和乙烯基-1,2-环戊基(ECPN)五元环结构单元,1,7-辛二烯聚合形成亚甲基-1,3-环庚基(MCHP)七元环结构单元和未环化的悬挂己烯(HEB)结构单元.室温 1.01×10^5 Pa 乙烯压力下,单茂钪催化体系还可以快速催化非共轭双烯1,5-己二烯,1,6-庚二烯,1,7-辛二烯,1,9-癸二烯与乙烯共聚合,获得含有环状结构单元、悬挂双键结构单元和聚乙烯嵌段的无规共聚物.在单茂钪催化非共轭双烯均聚合及与乙烯共聚合中,非共轭双烯的链长直接影响了其聚合活性和选择性.

关键词 钪,非共轭双烯,乙烯,聚合

环烯烃聚合物是分子主链上含有环状结构的高分子材料,由于其独特的物理化学性质被广泛应用于制造各种电子和光学器件.非共轭双烯环化聚合是合成性能优异的环烯烃聚合物的一种有效方法^[1,2].1951年,Butler等首次用自由基引发二烯丙基季铵盐进行溶液聚合,得到了可溶性的线型聚合体,由此提出具有两个双键的聚合单体可以通过交替的“分子内-分子间”链增长实现线型高聚物的合成^[3].自此开发性能优异的催化体系、控制非共轭双烯聚合时的选择性、获得结构丰富的环烯烃聚合物一直是国内外聚合研究领域的前沿和热点.1958年,Marvel等采用齐格勒-纳塔催化体系 $[TiCl_4/Al(iBu)_3]$ 实现了非共轭双烯的环化聚合,获得了含有环状结构的聚烯烃^[4];但是齐格勒-纳塔催化体系催化非共轭双烯聚合的活性很低,所获聚合物结构不可调控,产物含有不溶的交联聚合物.1980年,Kaminsky发现了双茂基锆 $[Cp_2ZrCl_2]$ 在甲基铝氧烷[MAO]存在下对乙烯聚合的高活性,给茂金属催化剂的研究注

入了活力^[5].Waymouth等详细研究了双茂基氯锆催化1,5-己二烯聚合的催化性能,与齐格勒-纳塔催化体系相比,双茂锆催化1,5-己二烯聚合显现了较高的环化和立体选择性,其中双茂锆的配体结构是影响环化立体选择性的主要因素^[6,7];但是双茂锆催化体系使用范围较窄,非共轭双烯环化聚合的研究仅局限于1,5-己二烯.2000年之后,随着单茂金属配合物的不断发展,人们将单茂钛^[8,9]、锆^[10]用于催化非共轭双烯聚合时发现,单茂钛、锆催化非共轭双烯聚合的活性大大提高,得到一些含有双键结构的聚合物,为聚烯烃材料的功能化提供了便利条件,但是大量双键结构的存在仍无法避免交联聚合物的生成.最近,科研工作者研究开发了大量非茂金属催化体系.其中,李悦生等发现吡啶氨基络合的钪催化体系不仅可以催化1,5-己二烯环化聚合,也可以催化1,7-辛二烯环化聚合,环化选择性高达97%,而且顺式-七元环的选择性为100%^[11].Osakada课题组采用氮配体络合的非茂后过渡金属配合物在1,6-庚二

* 2014-01-07 收稿,2014-02-04 修稿;国家自然科学基金(基金号 21204008)和中国博士后科学基金(基金号 2012M520614)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:guofang@dlut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13473

烯的聚合研究中获得较大突破. 二亚胺嘧啶络合的钼催化体系催化 1,6-庚二烯聚合获得以反式-五元环为主要结构单元的聚合物, 催化 1,6-庚二烯和乙烯共聚获得两单体的无规共聚物, 但是所得共聚物的分子量较低, 分子量分布较宽. 二亚胺嘧啶络合的铁催化体系催化 1,6-庚二烯聚合获得以顺式-五元环为主要结构单元的聚合物, 但是催化 1,6-庚二烯与乙烯共聚仅仅得到两单体均聚物的混合物^[12,13].

当前稀土有机金属烯烃聚合催化剂已经发展成为继齐格勒-纳塔催化体系、茂金属催化剂之后兴起的一类新型烯烃聚合催化剂, 在烯烃聚合工业有极大的应用前景. 但是迄今为止稀土金属催化非共轭双烯聚合的研究很少被关注, 其中已报道的双茂钐、钪催化体系催化 1,5-己二烯聚合的活性和选择性远远低于双茂锆催化体系^[14,15]. 吕小兵等发现氮杂环卡宾钪烷基配合物可以高效催化 1,5-己二烯与 1-己烯共聚合, 获得了两单体的无规共聚物^[16]. 2011 年, 我们报道了单茂钪催化非共轭双烯 1,5-己二烯和 1,6-庚二烯均聚合及与苯乙烯的共聚合的催化性能, 合成了一系列未见报道的含有间规聚苯乙烯链段的高熔点新型环烯烃共聚物^[17,18]. 在此基础上, 本文继续考察了单茂钪催化非共轭双烯环化聚合及与乙烯共聚合的性能, 进一步研究了聚合条件和非共轭双烯结构对聚合活性、产物分子量及微结构的影响.

1 实验部分

1.1 非共轭双烯均聚合操作

在手套箱里, 向 50 mL 圆底烧瓶中放入磁力搅拌子、10 mg (19 μmol) 单茂钪配合物 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$, 加入一定量的甲苯 (或氯苯) 溶解, 搅拌下加入 2 mL 甲苯 (或氯苯) 溶解的 18 mg (19 μmol) $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (如需高温或低温反应需将反应瓶密封拿出手套箱加热或冷却), 剧烈搅拌下将称取的定量非共轭双烯快速加入圆底烧瓶, 反应开始. 聚合完毕后, 将圆底烧瓶拿出手套箱, 加入少量甲醇终止反应, 将终止的反应液倒入大量甲醇中, 沉淀的聚合物用甲醇洗涤干净后, 放入 60 $^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥约 24 h 后, 取出称量分析.

1.2 非共轭双烯与乙烯共聚合操作

在手套箱里, 室温向 50 mL 两口烧瓶中放入磁力搅拌子、定量的非共轭双烯, 加入 2 mL 的甲

苯溶解, 密封两口烧瓶拿出手套箱, 放在 25 $^\circ\text{C}$ 水浴中, 将烧瓶接到 Schlenk 和乙烯线上, 置换空气后, 将 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的乙烯通入反应体系, 搅拌 2 min 后, 将等摩尔混合的单茂钪配合物 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$) $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2$ (10 mg, 19 μmol) 和 $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (10 mg, 19 μmol) 的甲苯溶液 4 mL 通过注射器快速注入反应体系, 3 min 后, 将圆底烧瓶中加入少量甲醇终止反应, 将终止的反应液倒入大量甲醇中, 沉淀的聚合物用甲醇洗涤干净后, 放入 60 $^\circ\text{C}$ 的真空烘箱中干燥约 24 h 后, 取出称量分析.

1.3 聚合产物的表征

聚合物的结构用 JEOL JNM-EX 300 核磁共振仪 ($^1\text{H-NMR}$, 300 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz) 测定, 氘代氯仿和氘代 1,1,2,2-四氯乙烷为溶剂. 非共轭双烯均聚物分子量 (M_n) 和分子量分布 (M_w/M_n) 由凝胶渗透色谱仪 (TOSOH HLC-8220) 测定, 四氢呋喃为溶剂, 温度 40 $^\circ\text{C}$, 流速 0.35 mL/min, 聚苯乙烯为标样. 非共轭双烯/乙烯共聚物的分子量和分子量分布由高温凝胶渗透色谱仪 (TOSOH HLC-8121) 测定, 邻二氯苯为溶剂, 温度 145 $^\circ\text{C}$, 流速为 1.0 mL/min, 聚苯乙烯为标样. 聚合物的热性能由示差扫描量热仪 (SH DSC6220) 测定, 首先以 303 K/min 的升温速率由 30 $^\circ\text{C}$ 升温至 200 $^\circ\text{C}$ 消除热历史, 然后以 293 K/min 的降温速率降温至 -50 $^\circ\text{C}$, 再由 293 K/min 的升温速率升温至 200 $^\circ\text{C}$ 降至 30 $^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 非共轭双烯均聚合的研究

2.1.1 聚合反应条件对非共轭双烯聚合的影响

首先考察了单茂钪催化体系 ($\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3$)- $\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2\text{-}o)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 催化 1,5-己二烯均聚合时, 聚合条件对聚合活性和聚合物结构的影响, 详细结果列于表 1.

考察温度对 1,5-己二烯聚合的影响时发现: 当聚合温度为 0 $^\circ\text{C}$ 时, 聚合活性仅为 1.3 kg of polymer (mol of Sc) $^{-1} \text{ h}^{-1}$, 得到的聚合物为不溶的交联聚合物; 聚合温度增加到 25 $^\circ\text{C}$ 时, 聚合活性增加到 30.9 kg of polymer (mol of Sc) $^{-1} \text{ h}^{-1}$, 并且得到完全可溶的含有亚甲基-1,3-环戊烷 (MCPN) 五元环和 3-乙烯基四亚甲基 (VTM) 结构单元的环烯烃聚合物, 聚合物中 MCPN 与 VTM 摩尔比为 83/17, 聚合物分子量 (M_n) 为 16000, 分子

Table 1 Polymerization of 1,5-hexadiene under different conditions with $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-o)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^a$

Run	HD (mol L ⁻¹)	Solvent	Temperature (°C)	Time (min)	Yield (%)	Activity ^b	Composition ^c (%)		<i>M</i> _n ^d × 10 ⁻³	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n ^d
							MCPN	VTM		
1	1.5	PhCH ₃	0	300	16	1.3	Cross-linked polymer		n. d. ^f	n. d.
2	1.5	PhCH ₃	25	80	98	30.9	83	17	16	2.56
3	1.5	PhCH ₃	50	45	98	53.8	83	17	13	3.97
4	0.5	PhCH ₃	25	720	32	1.1	96	4	17	2.03
5	3.0	PhCH ₃	25	35	93	65.6	81	19	16	4.31
6	1.5	PhCl	25	10	95	234.0	84	16	42	4.82
7 ^e	1.5	PhCH ₃	25	45	77	42.3	82	18	6	1.70

^a Conditions: $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-o)_2$ (19 μmol), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (19 μmol), 1,5-hexadiene (HD) (9.5 mmol);
^b Given in kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹; ^c Determined by ¹H-NMR; ^d Determined by GPC in THF at 40 °C against polystyrene standard;
^e Al(^{*i*}Bu)₃ (95 μmol); ^f n. d. = not determined

量分布(*M_w/M_n*)为2.56;聚合温度继续升至50 °C时,聚合活性继续增加(53.8 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹),所得聚合物的结构变化不大,但是聚合物的分子量下降(*M_n* = 13000),分子量分布变宽(*M_w/M_n* = 3.97).非共轭双烯配位聚合时通过分子间插入和分子内环化两步反应环化为环状结构单元,这种交替的“分子内-分子间”链增长反应实现

了线型高聚物的合成(图1).在单茂钪催化体系中通过考察温度对1,5-己二烯聚合的影响可知,低温聚合降低非共轭双烯分子内环化的反应速率,更有利于分子间的插入反应,持续的分子间插入最终导致了交联聚合物的形成.增加聚合温度可以提高聚合活性,但是链转移反应也增加,导致聚合物分子量降低,分子量分布变宽.

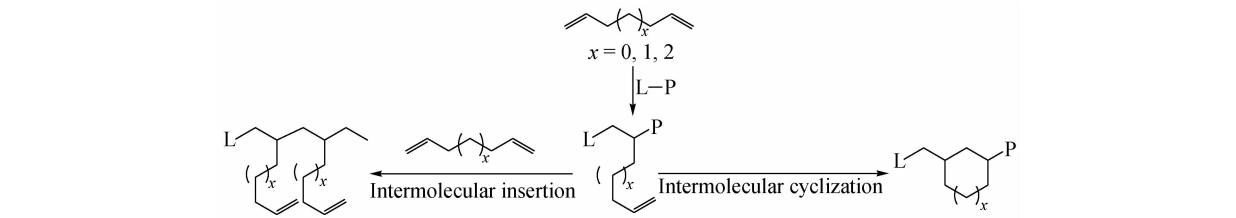


Fig. 1 Polymerization process of non-conjugated α,ω -dienes

接着考察了单体浓度对聚合活性和聚合物结构的影响.在25 °C聚合温度下,采用低浓度的1,5-己二烯(0.5 mol L⁻¹)获得的聚合物中MCPN含量较高(96%),但是此时的聚合活性仅有1.1 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹;增加1,5-己二烯的浓度到1.5 mol L⁻¹,聚合活性增加到30.9 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹,同时聚合物中VTM的含量增加到17%,聚合物分子量分布较窄(*M_w/M_n* = 2.56);当1,5-己二烯浓度增加至3 mol L⁻¹,聚合活性线性增加到65.6 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹,所得聚合物的结构没有太大变化,但是分子量分布变宽(*M_w/M_n* = 4.31),主要原因在于单体浓度过大,聚合速率太快,剧烈反应导致反应热无法及时移除,局部过热导致链转移

和活性物种失活.

选用甲苯和氯苯两种溶剂考察了溶剂对1,5-己二烯聚合的影响.实验结果表明溶剂对1,5-己二烯聚合的选择性影响不大,但是对聚合活性有较大影响.单茂钪在氯苯中催化1,5-己二烯聚合的活性高达234.0 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹,是相同条件下甲苯溶剂中的8倍,可能是因为氯苯的极性使得催化体系中钪金属阳离子与硼试剂阴离子更易分离^[19,20],从而有利于1,5-己二烯与活性中心的配位插入.相同条件下氯苯溶剂中获得聚合物分子量较高(*M_n* = 42000),但是分子量分布较宽(*M_w/M_n* = 4.82).主要原因也是聚合速率太快,剧烈反应导致反应热无法及时移除,局部过热导致链转移和活性物

种失活.

向 1,5-己二烯聚合体系中加入 $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$, 考察了烷基铝试剂对聚合的影响. $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ 的加入使得链增长过程中发生明显的链转移反应, 聚合物的分子量大大降低 ($M_n = 6000$), 分子量分布变窄 ($M_w/M_n = 1.70$) 聚合物的微结构变化不大. 向反应体系中加入 $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ 提高了 1,5-己二烯的聚合活性, 主要原因是 $\text{Al}(^i\text{Bu})_3$ 与反应体系中存在的水、氧等杂质反应从而保护和稳定了活性中心.

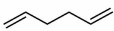
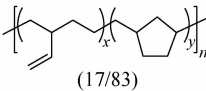
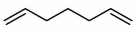
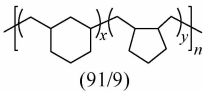
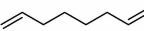
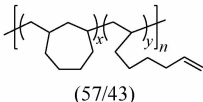
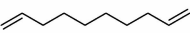
2.1.2 非共轭双烯结构对聚合的影响

在研究了聚合条件对单茂钪催化 1,5-己二烯聚合影响的基础上, 我们进一步考察了单茂钪催化 1,4-戊二烯、1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯五种非共轭双烯聚合的性能, 详细聚合结果列于表 2.

单茂钪催化含有 5 个碳原子的 1,4-戊二烯聚合时几乎没有催化活性, 聚合 12 h 仅得到痕量的聚合物. 而单茂钪催化含有 6 个碳原子的 1,5-己二烯聚合时表现了较高的催化活性, 1,5-己二烯聚合物的核磁共振碳谱和氢谱见图 2. 由 1,5-己二烯聚合物氢谱计算^[18,21] 可知聚合物中 MCPN/VTM 的摩尔含量比为 83/17, 碳谱计算聚合物中

反式/顺式-MCPN 的比率为 86/14. 1,5-己二烯聚合物在 $-7\text{ }^\circ\text{C}$ 具有一个玻璃化转变温度 (T_g). 室温甲苯溶剂中, 单茂钪催化 1,6-庚二烯聚合催化活性为 $26.6\text{ kg of polymer (mol of Sc)}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 获得含有亚甲基-1,3-环己基 (MCHX) 六元环和乙烯基-1,2-环戊基 (ECPN) 五元环结构单元的环境烯烃聚合物, 聚合物的核磁共振碳谱和氢谱见图 3. 由 1,6-庚二烯聚合物碳谱计算^[17], 聚合物中反式/顺式-MCHX 的比率为 14/86, 反式/顺式-ECPN 的比率为 66/34. 1,6-庚二烯聚合物分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.99$), 但分子量很低 ($M_n = 4000$)^[17]. 1,6-庚二烯聚合物 T_g 为 $52\text{ }^\circ\text{C}$, 高于 1,5-己二烯聚合物的 T_g . 单茂钪催化含有八个碳原子的 1,7-辛二烯聚合时, 聚合活性明显下降 ($5.6\text{ kg of polymer (mol of Sc)}^{-1}\text{ h}^{-1}$), 获得含有亚甲基-1,3-环庚烷 (MCHP) 七元环和悬挂己烯结构单元 (HEB) 的环境烯烃聚合物, 聚合物的核磁共振碳谱和氢谱见图 4. 由 1,7-辛二烯聚合物氢谱计算^[9] 可知, 聚合物中 MCHP/HEB 的摩尔含量比为 57/43. 1,7-辛二烯聚合物 T_g 为 $47\text{ }^\circ\text{C}$, 也高于 1,5-己二烯聚合物的 T_g . 单茂钪催化 1,9-癸二烯聚合的活性较高, 但是得到不溶的交联聚合物.

Table 2 Polymerization of non-conjugated α,ω -dienes with $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-o)_2/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^a$

Run	Monomer	Time (h)	Yield (%)	Activity ^b	Compositivon ^c (x/y)	$M_n^d \times 10^{-3}$	M_w/M_n^d	$T_g^e(^{\circ}\text{C})$
1		12	Trace	—	—	—	—	—
2		1.5	100	27.4		16	2.56	-7
3		1.5	83	26.6		4	1.99	52
4		3.7	37	5.6		7	2.60	47
5		1.5	56	25.9	Cross-linked polymer	n.d. ^f	n.d.	n.d.

^a Conditions: $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{SiMe}_3)\text{Sc}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2-o)_2$ (19 μmol), $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (19 μmol), monomer (9.5 mmol), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, toluene (6 mL); ^b Given in kg of polymer (mol of Sc)⁻¹ h⁻¹; ^c Determined by ¹H-NMR or ¹³C-NMR; ^d Determined by GPC in THF at 40 $^\circ\text{C}$ against polystyrene standard; ^e Determined by DSC; ^f n. d. = not determined

单茂钪催化不同碳原子数的非共轭双烯聚合实验结果说明, 非共轭双烯链长直接决定了其聚合的活性和选择性. 当非共轭双烯碳链为 5 个碳原子的 1,4-戊二烯时, 由于其碳链短、刚性强, 分子中双键插入单茂钪中 Sc—C 键较为困难, 因此单茂钪催化 1,4-戊二烯聚合活性很低. 当非共轭

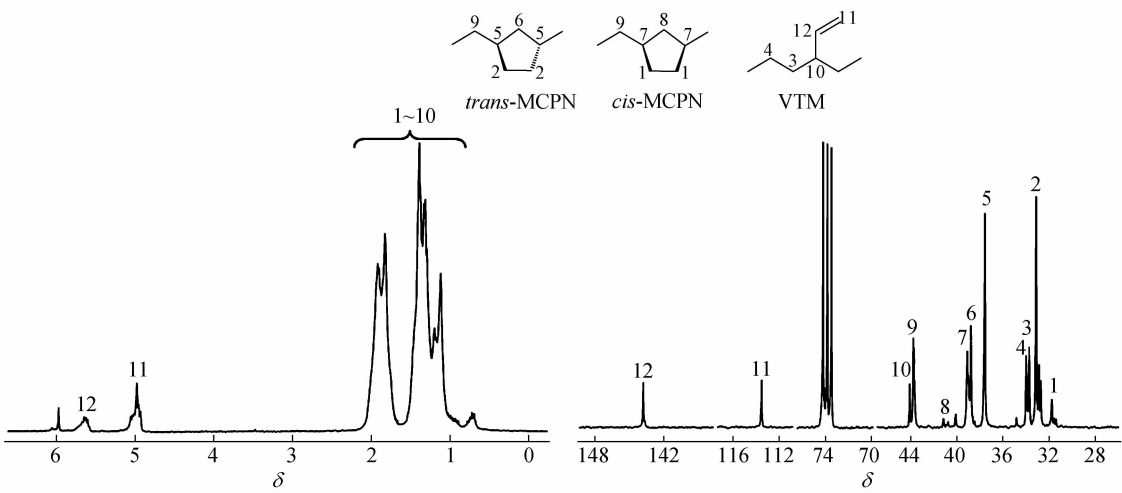


Fig. 2 ¹H- (left) and ¹³C- (right) NMR spectra of a 1,5-hexadiene homopolymer

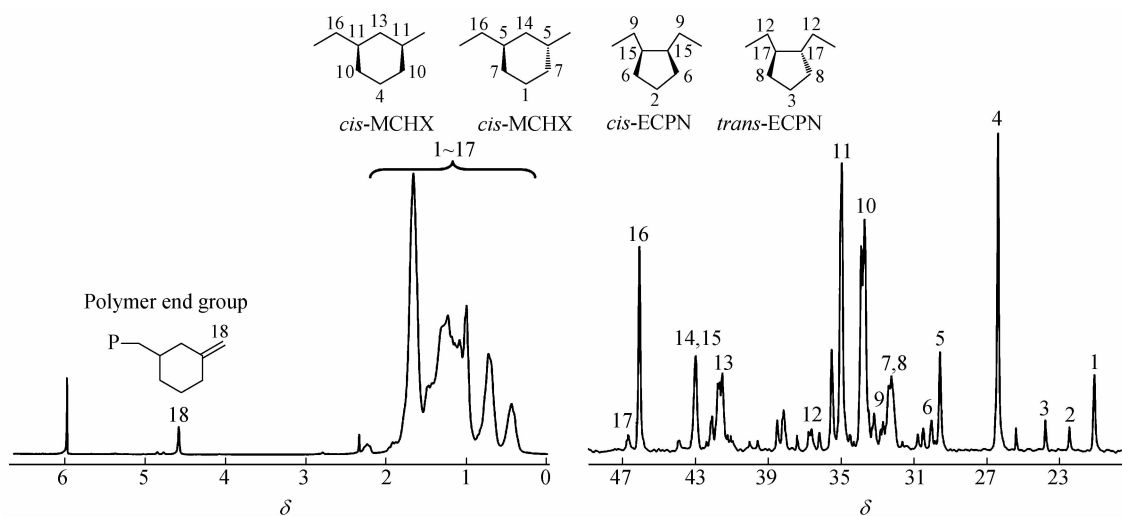


Fig. 3 ¹H- (left) and ¹³C- (right) NMR spectra of a 1,6-heptadiene homopolymer

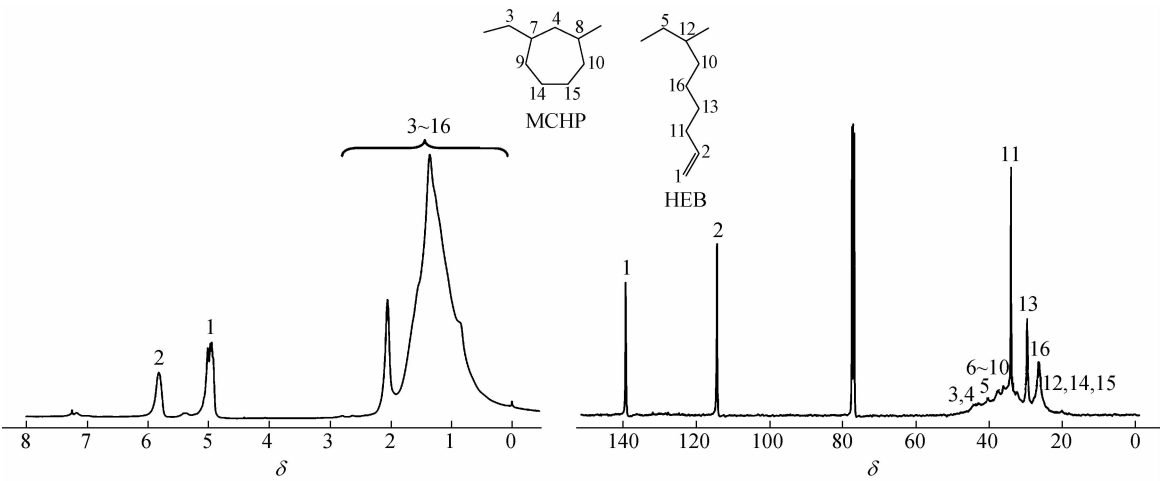


Fig. 4 ¹H- (left) and ¹³C- (right) NMR spectra of a 1,7-octadiene homopolymer

双烯碳原子数增加到 6 个碳原子,碳链柔性增强,非共轭双烯的双键可以插入到 Sc—C 金属键;非

共轭双烯碳原子数为 6 或 7 时,由于分子内的双键距离较近主要发生分子内环化形成环状结构单

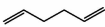
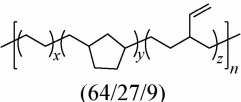
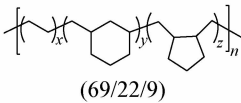
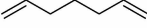
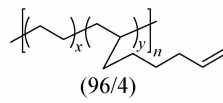
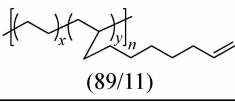
元(1,5-己二烯聚合时 VTM 结构为四元环发生 β -烷基消除反应而形成^[18]);当非共轭双烯碳原子数为 8 时,分子内双键距离变远,分子间插入反应速率大于分子内环化反应,因此 1,7-辛二烯分子不能全部环化形成环状结构单元,悬挂双键结构单元的含量达到 43%;当非共轭双烯碳原子数增加至 10 时,双键距离太远,1,9-癸二烯分子间插入反应速率远远大于分子内环化反应,持续的分

子间插入反应形成了大量带有悬挂双键的聚合物,这些聚合物中的活泼双键与活性增长链的配位插入导致了不溶交联产物的生成。

2.2 非共轭双烯与乙烯共聚合的研究

在研究了单茂钪催化非共轭双烯均聚合基础上,我们进一步考察了单茂钪催化非共轭双烯与乙烯的共聚合的性能,详细结果见表 3。

Table 3 Copolymerization of non-conjugated α,ω -dienes with ethylene with $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2/[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]^a$

Run	Monomer	Yield (g)	Activity ^b	Composition ^c (x/y/z)	$M_n^d \times 10^{-3}$	M_w/M_n^d	T_m^e (°C)
1		0.706	743	 (64/27/9)	74	2.61	102
2		0.345	363	 (69/22/9)	46	2.61	98
3		0.193	203	 (96/4)	43	1.96	92
4		0.395	415	 (89/11)	27	1.96	98

^a Conditions: $(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ (19 μ mol), $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ (19 μ mol), Monomer (9.5 mmol), $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$, Toluene (6 mL), $P_{ethylene}$ (1.01×10^5 Pa), t (3 min); ^b Given in kg of polymer (mol of Sc)⁻¹h⁻¹; ^c Determined by ¹H-NMR or ¹³C-NMR; ^d Determined by GPC in *o*-dichlorobenzene at 145 $^\circ\text{C}$ against polystyrene standard; ^e Determined by DSC

室温 1.01×10^5 Pa 的乙烯压力下,单茂钪可以快速催化 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯与乙烯共聚合,获得完全可溶的共聚物. 1,5-己二烯与乙烯共聚时的活性高达 743 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹h⁻¹,1,5-己二烯形成五元环 MCPN 和 VTM 2 种结构单元,乙烯/MCPN/VTM 3 种结构单元含量比率为 64/27/9,反式、顺式-MCPN 的比率为 87/13. 分析 1,5-己二烯/乙烯共聚物的¹³C 核磁共振(见图 5)可知^[18],1,5-己二烯-乙烯共聚物为两单体的无规多嵌段共聚物,共聚物中包含聚乙烯链段、MCPN 链段、MCPN-乙烯连接序列和 VTM 结构单元. 1,6-庚二烯与乙烯的共聚活性(363 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹h⁻¹)低于 1,5-己二烯,1,6-庚二烯形成六元环 MCHX 和五元环 ECPN 2 种结构单元,乙烯/MCHX/ECPN 3 种结构单元含量比率为 69/22/9,反式、顺式-MCHX 的比率为 13/87,反式、顺式-ECPN 的比率为 64/36. 1,6-庚二烯/乙烯

共聚物的¹³C 核磁共振谱图(见图 6)表明^[17],1,6-庚二烯-乙烯共聚物为两单体的无规多嵌段共聚物,共聚物中包含聚乙烯链段、MCHX 链段、MCHX-乙烯连接序列和 ECPN 结构单元. 1,5-己二烯、1,6-庚二烯与乙烯共聚时环化选择性没有太大变化。

1,7-辛二烯与乙烯共聚活性为 203 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹h⁻¹,1,7-辛二烯仅仅形成悬挂双键 HEB 结构单元,共聚物中乙烯/HEB 两种结构单元含量比率为 96/4. 1,7-辛二烯/乙烯共聚物的¹³C 核磁共振谱图(见图 7)表明^[22],1,7-辛二烯-乙烯共聚物为两单体的无规多嵌段共聚物,共聚物中包含聚乙烯链段和 HEB-乙烯连接序列. 1,9-癸二烯与乙烯共聚活性为 415 kg of polymer (mol of Sc)⁻¹h⁻¹,1,9-癸二烯仅仅形成悬挂双键 DEB 结构单元,乙烯/DEB 两种结构单元含量比率为 89/11. 1,9-癸二烯/乙烯共聚物的¹³C 核磁共振谱图(见图 8)表明,1,9-癸二烯-乙烯共聚物

为两单体的无规多嵌段共聚物,共聚物中包含聚乙烯链段和 DEB-乙烯连接序列. 1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯与乙烯共聚时,2 种非共轭双烯仅发生分子间插入反应,形成悬挂双键结构单元.

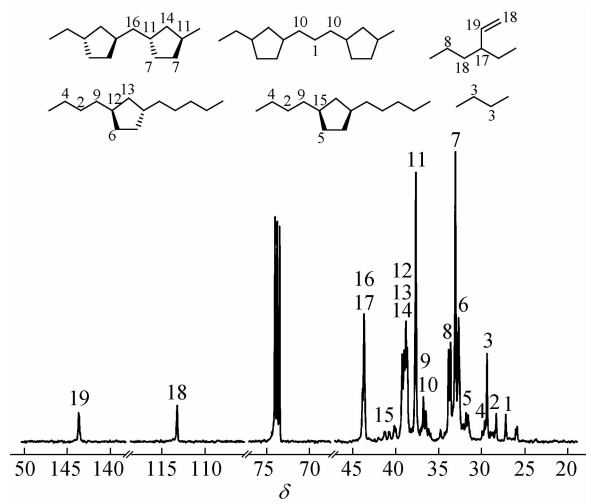


Fig. 5 ¹³C-NMR spectrum of poly(1,5-hexadiene-co-ethylene)

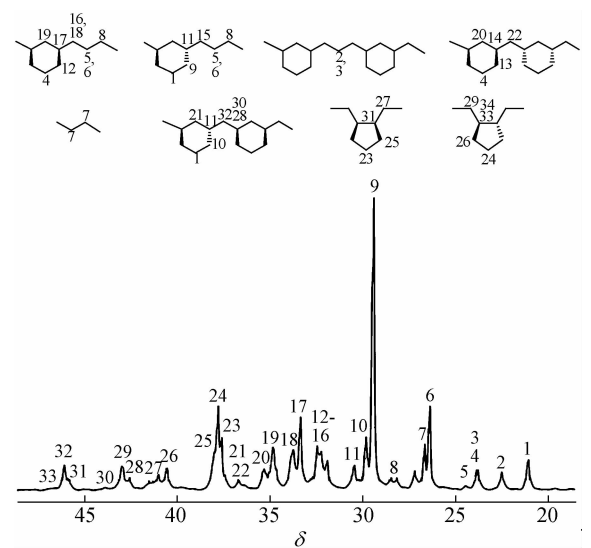


Fig. 6 ¹³C-NMR spectrum of poly(1,6-heptadiene-co-ethylene)

非共轭双烯与乙烯共聚物的分子量测试结果表明,所得共聚物均具有较高的分子量($M_n = 27000 \sim 74000$),分子量分布均为狭窄的单峰, M_w/M_n 在 1.96 ~ 2.61 之间,说明形成了较为均一的共聚物,催化中心为单活性中心. 非共轭双烯与乙烯共聚物在 100 ℃左右有一个熔点(T_m),也说明共聚物中含有聚乙烯链段.

非共轭双烯与乙烯的共聚结果表明,非共轭双烯的链长直接影响其与乙烯聚合的活性和选择性,随着非共轭双烯链长的增加其与乙烯的竞争配位能力降低,乙烯更容易配位聚合,因此共聚活

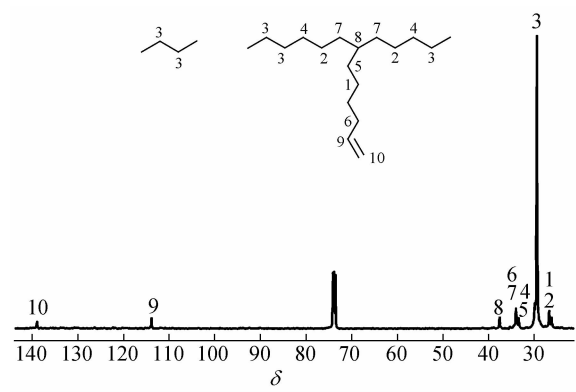


Fig. 7 ¹³C-NMR spectrum of poly(1,7-octadiene-co-ethylene)

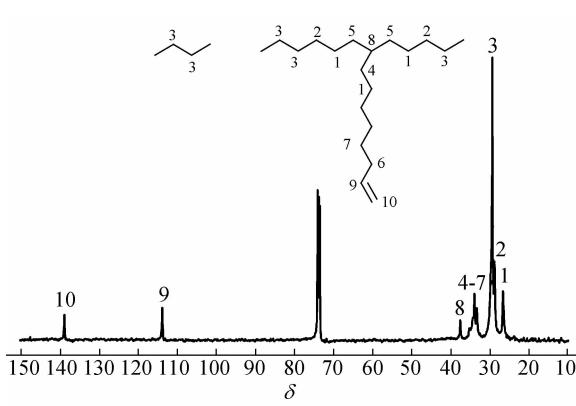


Fig. 8 ¹³C-NMR spectrum of poly(1,9-decadiene-co-ethylene)

性降低,共聚物中非共轭双烯含量降低,非共轭双烯环化形成环状结构单元的选择性也减低.

3 结论

室温 甲苯 溶剂 中以 ($C_5Me_4SiMe_3$) Sc- $(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2$ 和 $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ 组成的单茂钪催化体系可以催化 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯 4 种非共轭双烯均聚合及与乙烯共聚合,获得了一系列结构丰富的聚合物. 聚合条件和非共轭双烯结构对聚合活性、产物分子量和微结构有较大影响. 在非共轭双烯均聚中,除 1,9-癸二烯获得不溶的交联聚合物外,其它非共轭双烯聚合均可获得可溶的环烯烃聚合物. 1,5-己二烯聚合形成五元环和 3-乙烯基四亚甲基结构单元. 1,6-庚二烯聚合完全环化形成六元环和五元环结构单元,1,7-辛二烯聚合形成七元环结构单元和未环化的悬挂己烯结构单元. 非共轭双烯聚合物的热性能与聚合物的结构相关,随着聚合物环元数的增加 T_g 有增加趋势. 室温 1.01×10^5 Pa 乙烯压力下,单茂钪可以快速催化非共轭双烯 1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛

二烯,1,9-癸二烯与乙烯共聚,获得含有环状结构单元、悬挂双键结构单元和聚乙烯嵌段的高分子量无规共聚物. 与乙烯共聚时,1,5-己二烯和 1,6-庚二烯环化形成相应的环状结构单元,而 1,7-辛

二烯和 1,9-癸二烯形成相应的悬挂双键结构单元. 相同共聚条件下,1,5-己二烯和 1,6-庚二烯在共聚物中的插入率高于 1,7-辛二烯和 1,9-癸二烯.

REFERENCES

1 Li X,Hou Z. Coord Chem Rev,2008,252:1842 ~ 1869

2 Coates G W. Chem Rev, 2000,100:1223 ~ 1252

3 Butler G B,Angel R J. J Am Chem Soc,1957,79:3128 ~ 3131

4 Marvel C S,Stille J K. J Am Chem Soc,1958,80:1740 ~ 1744

5 Sinn H,Kaminsky W,Vollmer H. Angew Chem Int Ed,1980,19:390 ~ 392

6 Resconi L,Waymouth R M. J Am Chem Soc,1990,112:4953 ~ 4954

7 Coates G W,Waymouth R M. J Am Chem Soc,1993,115:91 ~ 98

8 Nomura K,Takemoto A,Hatanaka Y,Okumura H,Fujiki M,Hasegawa K. Macromolecules,2006,39:4009 ~ 4017

9 Nomura K,Liu J,Fujiki M,Takemoto A. J Am Chem Soc,2007,129:14170 ~ 14171

10 Crawford K E,Sita L R. J Am Chem Soc,2013,135:8778 ~ 8781

11 Shi X,Wang Y,Liu J,Cui D,Men Y,Li Y. Macromolecules,2011,44:1062 ~ 1065

12 Takeuchi D,Matsuura R,Park S,Osakada K. J Am Chem Soc,2007,129:7002 ~ 7003

13 Takeuchi D,Matsuura R,Osakada K. Macromol Rapid Comm,2008,29:1932 ~ 1936

14 Schaverien C J. Organometallics,1994,13:69 ~ 82

15 Ihara E,Nodono M,Katsura K,Adachi Y,Yasuda H,Yamagashira M,Hashimoto H,Kanehisa N,Kai Y. Organometallics 1998,17:3945 ~ 3956

16 Pan Y,Xu T,Yang G,Jin K,Lu X. Organometallics,2011,30:5697 ~ 5694

17 Guo F,Nishiura M,Koshino H,Hou Z. Macromolecules,2011,44:2400 ~ 2403

18 Guo F,Nishiura M,Koshino H,Hou Z. Macromolecules,2011,44:6335 ~ 6344

19 Volkis V,Nelkenbaum E,Lisovskii A. J Am Chem Soc,2003,125:2179 ~ 2194

20 Hayes P G,Piers W E,Parvez M. J Am Chem Soc,2003,125:5622 ~ 5623

21 Hustad P D,Coates G W. J Am Chem Soc,2002,124:11578 ~ 11579

22 Pietikainen P,Starck P,Seppala J V. J Polym Sci A: Polym Chem,1999,37:2379 ~ 2389

Cyclopolymerization of Non-conjugated α,ω -Dienes and Copolymerization with Ethylene by Scandium Complex

Fang Guo^{*}, Rui Meng, Zheng-hai Shi, Rui Tan

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract The cyclopolymerization of non-conjugated α,ω -dienes such as 1,4-pentadiene, 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, 1,7-octadiene and 1,9-decadiene and their copolymerization with ethylene by scandium complex $[(C_5Me_4SiMe_3)Sc(CH_2C_6H_4NMe_2-o)_2/Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ have been examined. Polymerization conditions and the structure of non-conjugated α,ω -dienes have an important influence on the catalytic activity and selectivity, polymer products molecular weight and molecular weight distribution. Except for 1,9-decadiene homopolymer which is an insoluble cross-linked polymer, the homopolymerization of 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, and 1,7-octadiene has been achieved to afford soluble cyclopolymer materials. Under the optimum conditions, the homopolymerization of 1,5-hexadiene affords cyclopolymer containing methylene-1,3-cyclopentane (MCPN, 83%) units and 3-vinyltetramethylene (VTM, 17%) units. In the case of 1,6-heptadiene homopolymerization, a soluble cyclopolyolefin containing both six-member ring methylene-1,3-cyclohexane (MCHX, 91%) units and five-member ring ethylene-1,2-cyclopentane (ECPN, 9%) units is obtained. However, the homopolymerization of 1,7-octadiene affords a homopolymer containing seven-member ring methylene-1,3-cycloheptane (MCHP, 57%) units and non-cyclic pendent double bond units (HEB, 43%). By use of this scandium catalyst, the copolymerization of non-conjugated α,ω -dienes such as 1,5-hexadiene, 1,6-heptadiene, 1,7-octadiene and 1,9-decadiene with ethylene (1.01×10^5 Pa) has also been achieved to afford relatively high molecular weight novel cyclocopolymer materials that contain polyethylene units, cyclic structure units or non-cyclic pendent double bond units. In the same copolymerization conditions, 1,5-hexadiene and 1,6-heptadiene polymerization form cyclic structure units, while the 1,7-octadiene and 1,9-decadiene polymerization form non-cyclic pendent double bond units. The incorporation of 1,5-hexadiene or 1,6-heptadiene in the corresponding copolymer is higher than that of 1,7-octadiene or 1,9-decadiene.

Keywords Scandium, Non-conjugated Dienes, Ethylene, Polymerization

* Corresponding author; Fang Guo, E-mail: guofang@dlut.edu.cn