

新型咪唑侧链桥联单茂 Zr 催化
降冰片烯聚合活性研究聂万丽¹, 吕 硕², 卓 飞³, 管生洲³, Maxim V. Borzov¹(1. 乐山师范学院化学学院, 乐山 614000; 2. 中国航天科技集团公司四院四十七所,
西安 710025; 3. 西北大学化学与材料科学学院, 西安 710069)

摘要: 本文通过催化降冰片烯的聚合, 研究了以桥联的茚基咪唑基配体与第四副族金属锆(IV)为原料合成的两种新型的烯烃聚合催化剂的活性。通过控制反应温度, 助催化剂甲基铝氧烷(MAO)的用量得到了最佳反应条件为 Al/Zr 为 700:1, 温度为 70 °C, 催化剂对降冰片烯聚合的最高活性为 14.85 kg/mol·h。并通过核磁, 红外数据的分析得出, 在最优条件下降冰片烯主要以加成聚合为主。

关键词: 茂金属催化剂; 加成聚合; 降冰片烯; MAO

中图分类号: TB324

文献标识码: A

文章编号: 1001-1625(2013)04-0723-04

Studies on the Activity of the Novel Imidazole Functionalized
Zirconocene for Norbornene PolymerizationNIE Wan-li¹, LV Shuo², ZHUO Fei³, GUAN Sheng-zhou³, Maxim V. Borzov¹(1. College of Chemical, Normal University, Leshan 614000, China; 2. The 47th Research Institute of the Fourth Academy of
CASC, Xi'an 710025, China; 3. College of Chemical and Materials Science Institute, Northwest University, Xi'an 710069, China)

Abstract: This article studied mainly the activities of two kind of novel Zirconocenes as catalyst for norbornene polymerization. The activities were determined under different conditions. The reaction temperature and the ratio of Al/Zr have shown great effect on the catalyst activities, and the optimal temperature is 70 °C, the best ratio of Al/Zr is 700:1. The polynorbornene measured by FT-IR spectra and NMR analysis was mainly in addition polymerization.

Key words: metallocene catalyst; addition polymerization; norbornene; MAO

1 引 言

随着我国工业的发展, 降冰片烯等烯烃聚合材料因其重量轻、电绝缘性、优良化学稳定性、耐热性^[1]、机械强度高等优点而深受消费者的欢迎^[2-4]。开发与设计新型的具有成本低、活性高、聚合条件温和的烯烃聚合催化剂深受学术界和工业界关注^[5,6]。目前商业中实现该催化方式的催化剂主要使用后过渡金属催化剂, 阳离子或自由基聚合文献报道的不多, 该聚合反应需要在引发剂的引发下进行, 常用的引发剂有偶氮二异丁腈和过氧乙酸叔丁酯^[7]。

前过渡金属催化剂具有活性高, 单一活性, 优异的催化共聚能力, 可控性, 结构灵活易于调整, 聚合物

基金项目: 国家自然科学基金项目(20702041, 21072157)

作者简介: 聂万丽(1972-), 女, 副教授, 主要从事金属有机化学和元素有机化学方面的研究. E-mail: niewl126@126.com.

末端基官能化等特点^[8,9]。本文主要研究了前过渡 Zr 的茂金属催化剂(图 1),并在前人的基础上设计了单茂桥联茂金属催化剂,它们还有一些自身的优势如 Cp 环只屏蔽着金属原子的一侧,中心金属在空间结构上相对双茂而言变得更加开阔,利于单体插入到增长的聚合物链上^[10],我们将通过降冰片烯聚合来研究所设计催化剂的活性。

2 实 验

2.1 试验原料及仪器

2.1.1 惰性气体的干燥与纯化

市售的高纯氩气($\geq 99.999\%$)含有微量水分和氧气,所以需做进一步的处理。其具体的操作方法为:将氩气依次通过无水 CaCl_2 干燥塔、4 Å 分子筛干燥塔、含有金属钠和二苯甲酮的(一缩)二乙二醇二甲醚溶液。当金属钠和二苯甲酮的(一缩)二乙二醇二甲醚溶液颜色呈蓝紫色或深蓝色时,即可达到无水无氧要求。

2.1.2 原料处理

降冰片烯为 Alaraddin 产品,氩气保护下,用钠片回流干燥 8 h,蒸馏收集 94~96 °C 的馏分,并配置成浓度为 0.4 g/mL 的降冰片烯甲苯溶液,并用超声波使其溶解均匀。甲苯由钠钾合金干燥回流后使用。二氯甲烷用浓硫酸洗涤其至酸层无色,依次用水、5% 碳酸钠水溶液、水洗至中性,用无水氯化钙干燥,蒸馏;在氩气保护下,加入 CaH_2 回流 3 h,蒸馏;储存于加有少量 CaH_2 的 Schlenk 瓶内。

2.1.3 仪 器

红外光谱由德国 Bruker 公司生产的 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)测得,核磁由美国 Varian 公司生产的 INOVA-400HZ 测得。

2.2 实验过程-降冰片烯聚合

250 mL 带有两磨口的圆底烧瓶,抽通氩气置换 3 次,保证没有残余的空气和水分,通氩气的情况下通过注射器加入定量的催化剂二氯甲烷溶液。油浴加热至恒温条件下通过注射器加入适量的 MAO 甲苯溶液(1.62 mol/L),反应 20 min 后,恒温条件下加入过量的降冰片烯反应 1 h,用 10% 盐酸/乙醇溶液终止反应,得到白色絮状物,将产物分别用乙醇和水洗三遍,烘干称质量,计算其活性。在不同的温度和 Al/Zr 比下,得到不同的结果。

3 结果与讨论

3.1 反应条件讨论

3.1.1 助催化剂的量对降冰片烯的影响

MAO 通过与主催化剂反应,使中心的金属显示一定的正电荷,当 MAO 含量增大时活性阳离子的量也增大,从而增加了催化剂的活性,但过量的 MAO 会导致活性中心向 MAO 发生链转移而活性降低。控制反应温度为 70 °C,催化剂含量 2.0×10^{-5} mol,反应时间 1 h,通过改变 MAO 的比例研究了助催化剂对配合物 1 和 2 的聚合活性的影响。表 1 和表 2 分别列出了配合物 1 和 2 的聚合数据,从表中可以看出 Al/Zr 比例为 700:1 时聚合活性最高。

3.1.2 温度对降冰片烯聚合的影响

聚合温度主要从两方面影响反应进程:一聚合链增长的速率,反应温度越高反应速率越快;二催化体系活性中心的失活,随着温度的升高反应活性中心会相应的失活。在控制 Al/Zr 比为 700:1,反应时间 1 h,本

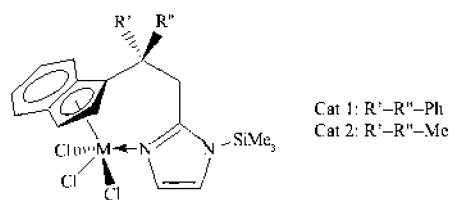


图 1 催化剂结构

Fig. 1 The structure of catalysts

文研究了催化剂 1 和 2 在不同的反应温度下的聚合活性。表 3 和 4 分别为配合物 1 和 2 在不同温度下的聚合数据,当反应温度在 70 ℃ 时聚合活性最高。

表 1 MAO 用量对降冰片烯聚合的影响(配合物 1 催化活性测试)

Tab. 1 Norbornene polymerizations at different ratio of Al/Zr (Cat 1)

Al/Zr (ratio)	300:1	500:1	600:1	700:1	800:1	1000:1
Yield/g	0.004	0.025	0.208	0.256	0.189	0.091
Activity/kg · (mol · h) ⁻¹	0.2	1.25	10.4	12.8	9.45	4.55

表 2 MAO 用量对降冰片烯聚合的影响(配合物 2 催化活性测试)

Tab. 2 Norbornene polymerizations at different ratio of Al/Zr (Cat 2)

Al/Zr (ratio)	500:1	600:1	700:1	800:1
Yield/g	0.017	0.224	0.297	0.151
Activity/kg · (mol · h) ⁻¹	0.85	11.2	14.85	7.55

表 3 温度对降冰片烯的影响(配合物 1 催化活性测试)

Tab. 3 Norbornene polymerizations at different temperature with Cat 1/MAO

T/℃	30	40	60	70	80	100
Yield/g	0.007	0.052	0.194	0.256	0.211	0.043
Activity/kg · (mol · h) ⁻¹	0.35	2.6	9.7	12.8	10.55	2.15

表 4 温度对降冰片烯的影响(配合物 2 催化活性测试)

Tab. 4 Norbornene polymerizations at different temperature with Cat 2/MAO

T/℃	50	60	70	80
Yield/g	0.116	0.213	0.297	0.233
Activity/kg · (mol · h) ⁻¹	5.8	10.65	14.85	11.65

3.1.3 催化剂结构对降冰片烯聚合的影响

从上述表中可以看出,对于配合物 1 和 2 其催化降冰片烯的最优条件是一样的,但配合物 1 较 2 的催化活性较低。这是因为配合物 1 的桥链上有两个苯基,阻碍了双键的插入,使其活性降低,而配合物 2 桥联上是两个甲基,位阻明显小于配合物 1,可能对降冰片烯的插入影响较小。本文中催化剂的活性相对于本课题组之前研究过的甲基咪唑单茂催化剂^[11]有所提高,可能是由于三甲基硅阳离子不能稳定的存在,在反应中容易以三甲基氯硅烷离去,形成具有限定几何构型的茂金属催化剂 CGC,再与 MAO 作用形成阳离子活性中心,继而催化降冰片烯聚合^[12]。

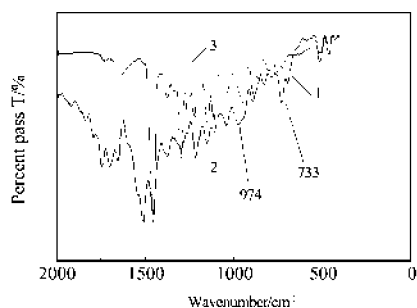


图 2 降冰片烯聚合的红外图(1:100 ℃,2:70 ℃,3:40 ℃)

Fig. 2 The polymer structure was demonstrated with FT-IR spectrometry

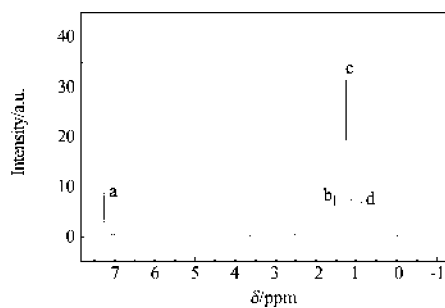


图 3 聚合产物的核磁表征

Fig. 3 ¹H NMR analysis

3.2 测试结果讨论

3.2.1 红外数据分析

对在不同温度下的降冰片烯的聚合物进行了红外分析,其谱图见图 2。

从图 2 看出当温度为 100 °C,可以看到强的 C=C 的特征吸收峰,974 cm⁻¹ (双键反式结构的非平面摇摆振动吸收峰),733 cm⁻¹ (顺式结构的非平面摇摆振动吸收峰),但当温度为 40 °C 和 70 °C 时,这些特征峰明显变弱。说明在低温下降冰片烯主要发生加成聚合,双键消失,而高温下更易开环聚合。

3.2.2 核磁数据分析

在优化条件下的降冰片烯聚合物进行了核磁分析,其谱图如图 3 所示。

¹H NMR (25 °C, CDCl₃): δ = 7.26 (a, s) 为溶剂峰; δ = 0.854 ~ 0.1, 545 (b, c, d both m), 此为加成反应产物上亚甲基、次甲基的化学位移。本应有四组峰,但由于位移相近,所以只能看到三组峰,图中没有看到不饱和氢的化学位移。由此也可以看出降冰片烯在最优条件下以加成聚合为主,反应后双键消失。

4 结 论

本文所研究的两种配合物在催化聚合降冰片烯时的优化条件为 Al/Zr 为 700:1,温度为 70 °C,对降冰片烯的聚合活性最高为 14.85 kg/mol · h。经过红外图谱和核磁数据的分析,在此条件下得出降冰片烯主要以加成聚合为主。配合物桥联上的取代基的位阻对其聚合活性也有较明显的影响。

参 考 文 献

- [1] 王 伟,郑 刚.单茂金属烯烃聚合催化剂[J].化学进展,2009,21(4):677-686.
- [2] Li X F, Hou Z M. Organometallic catalysts for copolymerization of cyclic olefins[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008, 252:1842-1869.
- [3] 杨立娟.茂金属催化剂负载化研究进展[J].辽宁化工,2010,39(6):635-639.
- [4] 闫 肃,张红江,王亚贤.前过渡金属催化剂的现状与进展[J].化工科技,2008,16(5):72-75.
- [5] Frederik B, Christoph J. Metal catalysts for the vinyl addition polymerization of norbornene[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253:827-861.
- [6] Li H C, Li J C, Zhang Y T, et al. Homo- and copolymerization of 5-ethylidene-2-norbornene with ethylene by [2-C₅Me-4,6-tBu₂C₆H₂O]TiCl₂/Al_iBu₃/Ph₃CB(C₆F₅)₄ catalyst system and epoxidation of the resulting copolymer[J]. *Polymer*, 2008, 49:2839-2844.
- [7] 周晓红,贾劲松.二茂型稀土金属对乙烯聚合反应的催化性能研究进展[J].精细化工中间体,2008,38(4):17-20.
- [8] 吕 洁.烷基铝对乙烯聚合活性及分子质量分布影响的研究[J].化工科技市场,2010,33(5):41-42.
- [9] Lin Y J, Han Y F, Jin G X. Synthesis and Structural characterization of half-sandwich iridium macro-metallacycles containing 1,5-dihydroxy-9,10-anthraquinone ligand[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2012, 708-709:31-36.
- [10] Frederik B, Jana K, Jose R, et al. η⁵-Cyclopentadienylpalladium(II) complexes: synthesis, characterization and use for the vinyl addition polymerization of norbornene and copolymerization with 5-vinyl-2-norbornene or 5-ethylidene-2-norbornene[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2011, 696:473-487.
- [11] 王志军,聂万丽,Maxim V B. 新型桥联单茂锆/MAO 体系催化降冰片烯聚合研究[J].化学试剂,2012,34(8):688-690.
- [12] Kaminsky W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization[J]. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1998, (9):1413-1418.