

含结合水的钯二亚胺催化剂催化 1-辛烯 水相均聚及共聚合研究

李瑛琦¹ 闫新华² 石艳^{1*} 付志峰¹ 杨万泰¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;
2. 北京石油化工学院 数理系, 北京 102617)

摘要: 以含结合水的钯二亚胺 $[(ArN=C(An)-C(An)=NAr)Pd(CH_2)_3C(O)OMe](BAr'_4) \cdot H_2O$ 为催化剂, 以水为分散介质, 进行了 1-辛烯均聚合及 1-辛烯与丙烯酸甲酯(MA)的共聚合反应, 通过 GPC、DSC、¹H-NMR、光散射测定了聚合物的分子量、熔点、分子结构以及聚合物粒子的粒径。结果表明: 该催化剂在水相聚合体系中可以催化 1-辛烯的均聚合及 1-辛烯与 MA 的共聚合反应; 得到的聚合物重均分子量均可达 3.3×10^4 以上, 且分子量分布较窄 (M_w/M_n 在 1.4~2.1 之间); 共聚物为半结晶性聚合物, T_g 为 $-34.8^\circ C$, T_m 为 $32.3^\circ C$, 聚合所得均聚物和共聚物的支化度均较高; 共聚合可得到较为稳定的乳液体系, 光散射测得乳胶粒子的粒径约为 266 nm。

关键词: 含结合水的钯二亚胺催化剂; 水相聚合; 烯烃聚合; 配位聚合

中图分类号: TB324

引言

聚烯烃树脂制备工艺的改进与聚合催化剂密切相关。1995年由 Brookhart 研究小组发现含 α -二亚胺配体的 Ni(II) 和 Pd(II) 络合物可在常压、有机溶剂中使乙烯聚合成高分子量聚合物^[1], 由此开发出新一代的后过渡金属催化剂。后过渡金属催化剂活性高, 亲氧性较弱, 因而可通过分子设计实现极性单体与烯烃的共聚, 生产出性能优异的功能化聚烯烃材料^[2-4]。另外, 水作聚合反应分散介质有着环保、反应热易扩散等优点, 所以在自由基聚合中以水为分散介质的悬浮或乳液聚合方法有着广泛的应用。通常用于烯烃配位聚合的前过渡金属催化剂对水非常敏感, 因此无法以水为分散介质进行聚合。后过渡金属催化剂因亲氧性弱, 使得在水中配位聚合成为可能^[5]。

本文首先考察了在钯的二亚胺催化剂合成过程中加入少量水反应后所得的催化剂分子结构, 通过 ¹H-NMR、元素分析测试表明钯的二亚胺活性中心与部分水配合形成了含结合水的钯二亚胺催化剂, 接

着研究了此种含结合水的催化剂在水中催化 1-辛烯均聚合及 1-辛烯与丙烯酸甲酯的共聚合反应, 对所得聚合物分别进行了粒径、熔点、分子量及结构表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

1,5-环辛二烯氯化钯 (Pd(1,5-COD)Cl₂), 99%, Strem Chemicals; 四甲基锡 (Sn(CH₃)₄), 98%, 四氟硼酸钠 (NaBF₄), 99%, 萘醌, >95%, Acros Organics; 3,5-二(三氟甲基)溴苯, 99%, Matrix Scientific; NaBAR'₄ (Ar'=3,5-(CF₃)₂C₆H₃), 99%, 百灵威科技有限公司; 2,6-二异丙基苯胺, >90%, Alfa Aesar 化学有限公司; 丙烯酸甲酯 (MA), 98%, 北京益利精细化学品有限公司, 常压蒸馏, 收集中间馏分; 二氯甲烷, 分析纯, 北京化工厂, 用大量五氧化二磷回流 4 h 后, 蒸馏收集 40~41 °C 馏分, 保存至棕色瓶中。

1.2 含结合水的钯催化剂 $[(ArN=C(An)-C(An)=NAr)Pd(CH_2)_3C(O)OMe](BAr'_4) \cdot H_2O$ (Ar=2,6-(i-Pr)₂C₆H₃; An=C₁₀H; Ar'=3,5-(CF₃)₂C₆H₃) 的合成

合成步骤^[6]如下: 在氮气保护下, 向烧瓶中加入 (ArN=C(An)-C(An)=NAr)PdMeCl (1.6 g,

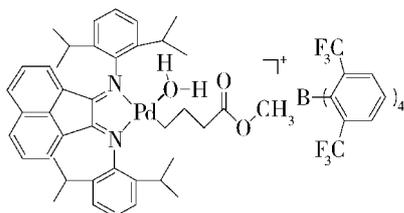
收稿日期: 2012-04-18

第一作者: 男, 1986 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: shiyan@mail.buct.edu.cn

2.43 mmol)、 NaBAR_4' (2.00 g, 2.26 mmol), MA 240 μL , 乙醚 25 mL, 常温下反应 2 d, 过滤除去产生的氯化钠, 得到棕色滤液, 向滤液中加入 300 μL 蒸馏水, 反应 2 h 后旋蒸除去乙醚, 产品用己烷洗涤, 在 -30°C 下在二氯甲烷中重结晶, 收率 55%。得到的催化剂结构如下



1.3 含结合水的钯催化剂催化 1-辛烯的水相均聚合

向装有磁转子的反应瓶中加入 0.097 g 催化剂, 再加入 6 mL (38.6 mmol) 1-辛烯和 35 mL 去离子水, 密封反应瓶后放入超声仪中超声 10 min, 然后在磁力搅拌下 25°C 反应 20 h。反应结束, 向溶液中滴加浓盐酸和适量的甲醇, 沉淀后, 经真空干燥得到聚合物。

1.4 含结合水的钯催化剂催化 1-辛烯的水相共聚合

向装有磁转子的反应瓶中加入 0.097 g 催化剂, 再加入 6 mL (38.6 mmol) 1-辛烯、1 mL (11.1 mmol) MA 和 35 mL 去离子水, 密封反应瓶后放入超声仪中超声 10 min, 然后在磁力搅拌下 25°C 反应 20 h。反应结束, 向溶液中滴加浓盐酸和适量的甲醇, 沉淀后, 经真空干燥得到聚合物。

1.5 测试表征

元素分析用德国 Netzsch 公司 HP-MOD/106 型元素分析仪测定。聚合物的分子量及其分布用日本东曹公司的 HLC-8320 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定, 温度 40°C , 淋洗剂四氢呋喃, 流速 0.35 mL/min, 柱子 TSKgel Supermultipor HZM-M $\times 2$, 用线性聚苯乙烯标样对色谱柱进行校正。聚合物的玻璃化转变温度及熔点用德国 Netzsch 公司 DSC204F 型差示扫描量热仪测定, 测试条件: $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 150°C 恒温 5 min 后, 再以 $60^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温至 -100°C , 再以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 升到 150°C 。聚合物的支化度用 Bruker AV 600 MHz 型核磁共振谱仪测定, 氘代氯仿为溶剂。

2 结果与讨论

2.1 含结合水的钯催化剂的结构表征

图 1(a), (b) 分别为无水 and 有水存在下制备钯的二亚胺催化剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 对比谱图 (a) 与

(b) 可以看出, (b) 中除了在 $\delta = 2.15$ 处出现了化学位移峰外, 其他位置上的化学位移峰与 (a) 是一一对应的, 而 $\delta = 2.15$ 处的化学位移峰对应图中 q 处的氧氢基中氢原子峰, 由此可以看出有水存在下制备的催化剂是含结合水的钯二亚胺催化剂, 根据谱图 (b) 中 q 处氢原子面积与萘醌环上氢原子面积比可以算出化合物中金属活性中心与水配位摩尔分数达到 83.4%。谱图 (b) 中分子结构式 I 为目标产物, 而分子结构式 II、III 和 IV 为催化剂合成过程中不可避免的副产物^[7]。根据谱图 (b) 中各对应峰的面积可算出目标产物 (I) 的摩尔分数为 56.8%, 化合物 II、III、IV 的摩尔分数分别为 14.3%、5% 和 26%。

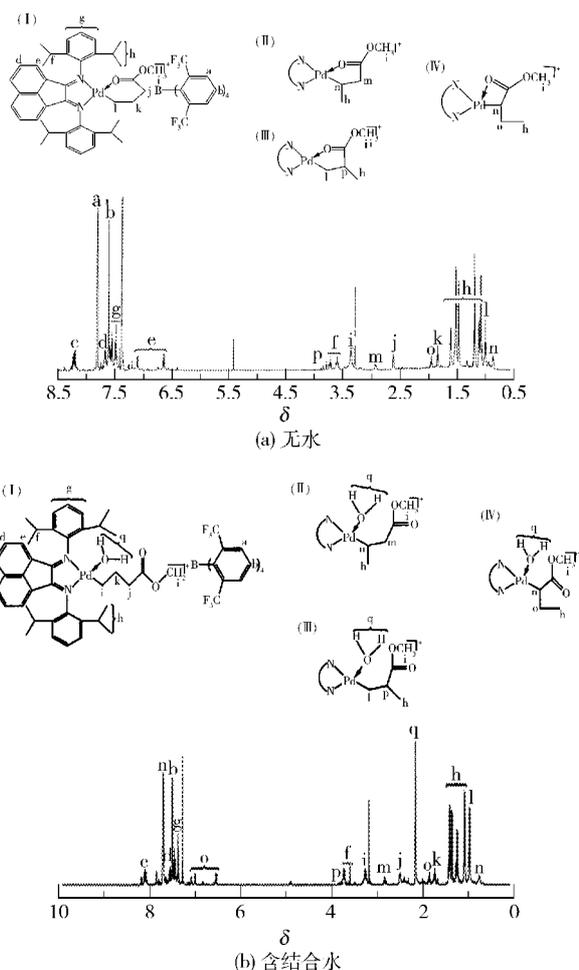


图 1 催化剂的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the catalyst

通过元素分析测得有水存在下制备的催化剂中, 各种元素的原子数分数: C 54.68%, H 3.93%, N 1.70%, 这与目标产物的理论计算值 C 54.99%, H 3.95%, N 1.76% 基本相符, 表明得到的产物为

$[(\text{ArN}=\text{C}(\text{An})-\text{C}(\text{An})=\text{NAr})\text{Pd}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{O})\text{OMe}](\text{BAr}'_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$

2.2 含结合水的钡催化剂催化聚合反应产物

2.2.1 1-辛烯水相均聚

图 2 为 1-辛烯均聚物的¹H-NMR 谱图,谱图中 $\delta = 0.87$ 处的化学位移对应于聚(1-辛烯)甲基处的氢原子; $\delta = 1.26$ 处的化学位移对应于聚(1-辛烯)亚甲基与次甲基处氢原子的叠加峰,且根据它们的面积比可以算出聚辛烯的支化度为每 1000 个碳原子中有 120.7 个支链,支化度比二氯甲烷体系中的要高的多^[7]。

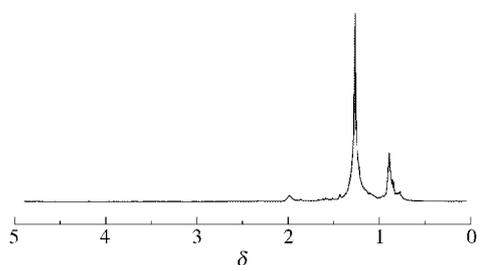


图 2 水相聚合所得聚(1-辛烯)的¹H-NMR 谱图

Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of poly(1-octene) in water

图 3 为 1-辛烯均聚物的 GPC 谱图,均聚产物的重均分子量高达 57000,且分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.35$),这说明此种含结合水的钡(II)二亚胺催化剂在水相聚合体系中可能为单活性中心。通过计算得出该含结合水的钡二亚胺催化剂在乳液体系中的催化效率为 10.1 kg/mol。通过 DSC 测定所得聚合物为半结晶性聚合物,其玻璃化转变温度为 -54.7°C ,熔点为 74.8°C ,如图 4,这与二氯甲烷溶液聚合生成的只有玻璃化转变温度的无定形聚合物是不同的^[1]。

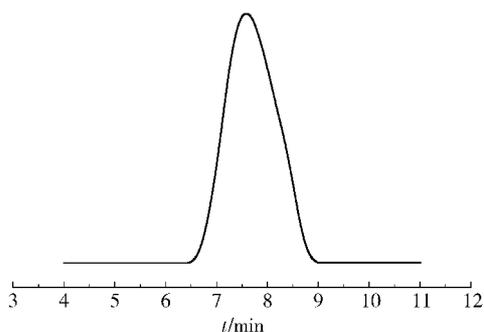


图 3 水相聚合所得 1-辛烯均聚物的 GPC 谱图

Fig. 3 GPC trace of poly(1-octene) in water

2.2.2 1-辛烯与丙烯酸甲酯水相共聚

图 5 为结合水的钡催化剂催化 1-辛烯与丙烯酸

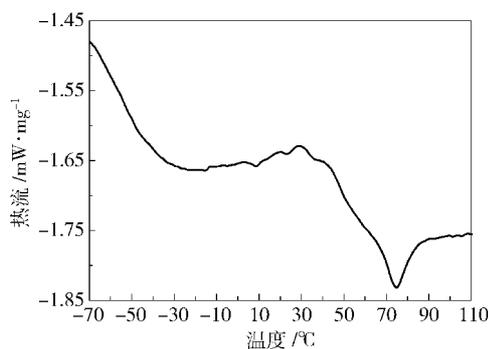


图 4 水相聚合所得 1-辛烯均聚物的 DSC 谱图

Fig. 4 DSC trace of poly(1-octene) in water

甲酯的水相共聚所得共聚物的¹H-NMR 谱图,与图 2 相比,在图 5 中 $\delta = 3.66$ 处出现了共聚物上 MA 单元的甲氧基的氢原子,在 $\delta = 2.30$ 处增加了共聚物上与碳基相连的次甲基氢原子,且两处峰面积比值为 3:1,与 MA 单元内两种氢原子个数比相符。根据共聚物中各种氢原子面积比可以计算出 MA 与辛烯的物质的量比值为 1:21,共聚物的支化度为每 1000 个碳原子中有 110 个支链。

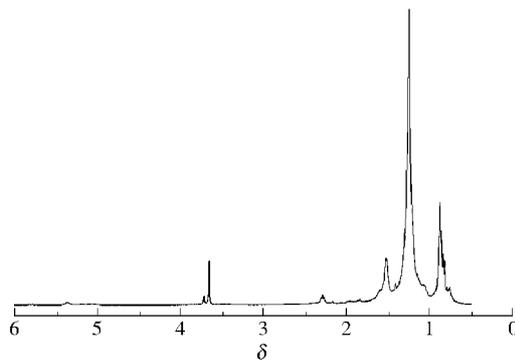


图 5 水相聚合所得 1-辛烯与 MA 共聚物的¹H-NMR 谱图

Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of poly(1-octene and MA) in water

图 6 为 1-辛烯与丙烯酸甲酯共聚物的 GPC 谱图,聚合物的重均分子量可达 33200,分子量分布为 2.06。水相聚合所得共聚物为半结晶性聚合物,其

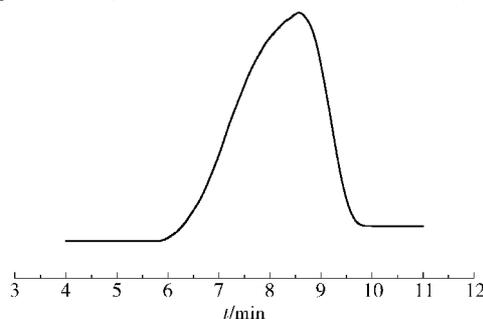


图 6 水相聚合所得 1-辛烯与 MA 共聚物的 GPC 谱图

Fig. 6 GPC trace of poly(1-octene and MA) in water

玻璃化转变温度为 $-34.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔点为 $32.3\text{ }^{\circ}\text{C}$, 见图 7, 这与无水催化剂在二氯甲烷中聚合所得无定性聚合物也是不同的。催化剂水相催化共聚合的效率为 10.1 kg/mol 。

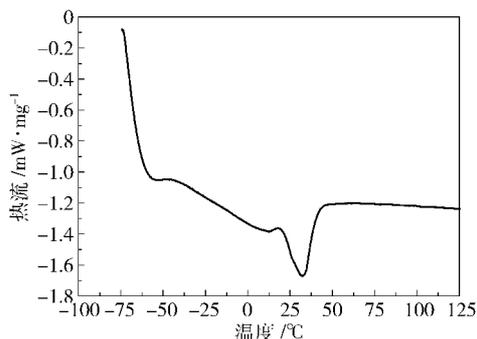


图 7 水相聚合所得 1-辛烯与 MA 共聚物的 DSC 谱图

Fig. 7 DSC trace of poly(1-octene and MA) in water

图 8 为共聚合后所得乳液状产品的照片, 可以看出体系为稳定的乳液分散体系, 这可能是因为极性单体参与共聚所形成的共聚物在体系中能发挥类似乳化剂的效果。相对于共聚体系, 1-辛烯均聚合的体系虽然也为乳状液, 但放置后会发生分层现象, 说明均聚合的乳液稳定性较差。图 9 为光散射测得共聚乳液粒径柱状分布图, 可以看出乳液中颗粒的粒径分布很窄, 平均粒径大小为 266 nm 。



图 8 共聚合后所得乳液状产品的照片

Fig. 8 Photograph of the water emulsion

3 结论

(1) 用含结合水的钯二亚胺催化剂, 在水做分散介质且不加任何乳化剂的条件下成功催化了 1-辛烯的均聚合及 1-辛烯与 MA 的共聚合反应, 温度室温, 反应 20 h。

(2) 水相均聚合得到的聚合物重均分子量高达 5.7×10^4 , 且分子量分布较窄 ($M_w/M_n = 1.35$), 所得均聚合物的支化度较高(每 1000 个碳原子中含 120.7 个甲基分支链), 为半结晶性聚合物, 其玻璃化转变

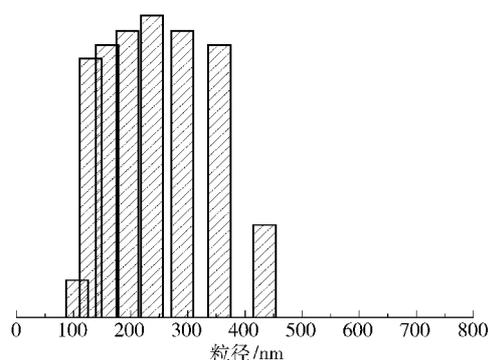


图 9 共聚乳液粒径柱状分布图

Fig. 9 Distribution of the water emulsion particle size 温度为 $-54.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔点为 $74.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 水相共聚合得到的 1-辛烯与丙烯酸甲酯共聚物的重均分子量为 3.3×10^4 , 分子量分布 $M_w/M_n = 2.06$, 共聚物支化度较高(每 1000 个碳原子中含 110 个甲基分支链)。为半结晶状聚合物, 其玻璃化转变温度为 $-34.8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 熔点为 $32.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。反应体系为稳定的共聚乳液体系, 所得共聚物乳胶粒子的粒径为 266 nm 左右。

参考文献:

- [1] Johnson L K, Killian C M, Brookhart M. New Pd(II)- and Ni(II)-based catalysts for polymerization of ethylene and α -olefins[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(23): 6414-6415.
- [2] Nomura K, Warit S, Imanishi Y. Olefin polymerization by the (pybox) RuX₂ (ethylene)-MAO catalyst system [J]. Macromolecules, 1999, 32(14): 4732-4734.
- [3] Killian C M, Tempel D J, Johnson L K, et al. Living polymerization of α -olefins using Ni(II)- α -diimine catalysts. synthesis of new block polymers based on α -olefins [J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(46): 11664-11665.
- [4] Timonen S, Pakkanen T T, Pakkanen T A. Novel single-site catalysts containing a platinum group metal and a macrocyclic sulfur ligand for ethylene polymerization[J]. J Mol Catal A: Chemical, 1996, 111: 267-272.
- [5] Kaminsky W. Highly active metallocene catalysis for olefin polymerization[J]. J Chem Soc Dalton Trans, 1998(9): 1413-1418.
- [6] Mecking S, Johnson L K, Wang L, et al. Mechanistic studies of the palladium-catalyzed copolymerization of ethylene and α -olefins with methyl acrylate[J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(5): 888-899.
- [7] Johnson L K, Mecking S, Brookhart M. Copolymerization of ethylene and propylene with functionalized vinyl monomers by palladium(II) catalysts[J]. J Am Chem Soc, 1996, 118(1): 267-268.

Water phase homo- and copolymerization of 1-octene catalyzed by a palladium(II) - α -diimine complex with bound water

LI YingQi¹ YAN XinHua² SHI Yan¹ FU ZhiFeng¹ YANG WanTai¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Mathematical and Physical Sciences, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: The homopolymerization of 1-octene and copolymerization of 1-octene with methyl acrylate (MA) were carried out in water using a palladium(II)- α -diimine complex including bound water $[(ArN=C(An)-C(An)=NAr)Pd(CH_2)_3C(O)OMe](BAr'_4) \cdot H_2O$ ($Ar=2,6-(i-Pr)_2C_6H_3$; $Ar'=3,5-(CF_3)_2C_6H_3$) as the catalyst. The particle diameter, melting point, molecular weight and architecture of the polymers were investigated by light scattering, gel permeation chromatography (GPC), differential scanning calorimetry (DSC) and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, respectively. The results suggested the polymerization was carried out successfully in water and the resulting polymers had relatively high molecular weight and narrow molecular weight distribution (M_w/M_n), ranging between 1.4 and 2.1. In addition, a higher degree of branching was observed in the products as compared with those by obtained by solution polymerization for the copolymer. The copolymerization latex was stable and the particle diameter was about 266 nm. Moreover, the copolymers obtained were hypocrystalline and the values of the glass transition temperature (T_g) and melting temperature (T_m) were about -34.8 °C and 32.3 °C, respectively.

Key words: palladium(II)- α -diimine with bound water; water phase polymerization; defin polymerization; coordination polymerization