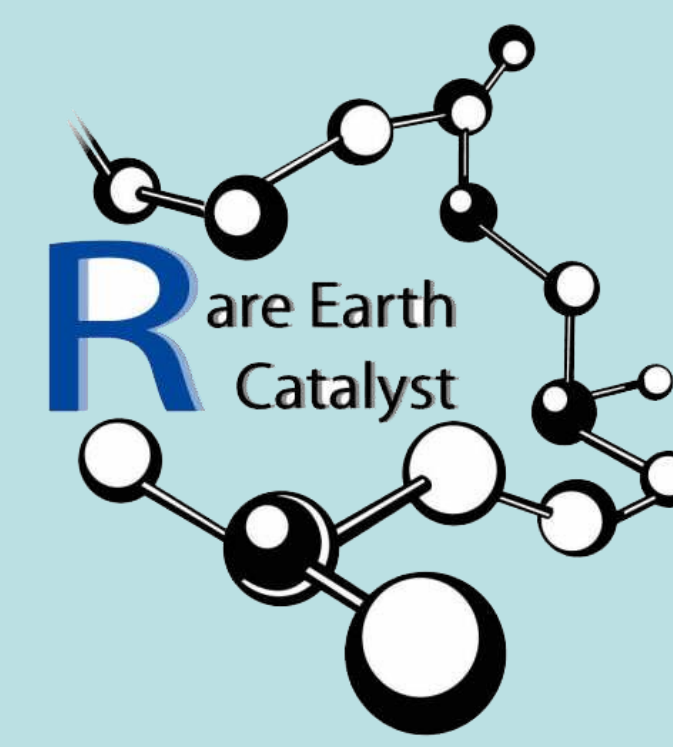




席夫碱钛配合物催化合成高透明性的降冰片烯与异戊二烯交替共聚物

11229017 孟嘉锋，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 310027



Introduction

近些年，共轭双烯烃与降冰片烯的共聚合研究越来越受到关注。2004年，Yasuda 采用一系列含有N,O配体的镍配合物，以MMAO为助催化剂，首次实现了降冰片烯与共轭双烯烃的共聚合^[1]。侯召民^[2]、李晓芳^[3]等人分别用阳离子烷基钨配合物和茛苳烯双烷基钨配合物催化了降冰片烯与异戊二烯的共聚合。上述研究结果表明，降冰片烯与共轭双烯烃的共聚合反应活性较低，得到的共聚物为无规结构且组成差别很大。在提高共聚合活性的基础上，进一步控制其组成，可以制备更具应用前景的降冰片烯与共轭双烯烃共聚物。FI催化剂对降冰片烯的加成聚合具有较高的活性，被应用于降冰片烯与乙烯、丙烯、1-辛烯等的共聚合^[4]。我们采用3,5-二叔丁基水杨醛缩苯胺二氯化钛[TiCl₂(Salen)]/三异丁基铝（TIBA）二元催化体系制备得到了具有高透明性的降冰片烯（NBE）与异戊二烯（IP）的交替共聚物。

Shiff-base Titanium complex

席夫碱钛配合物的结构

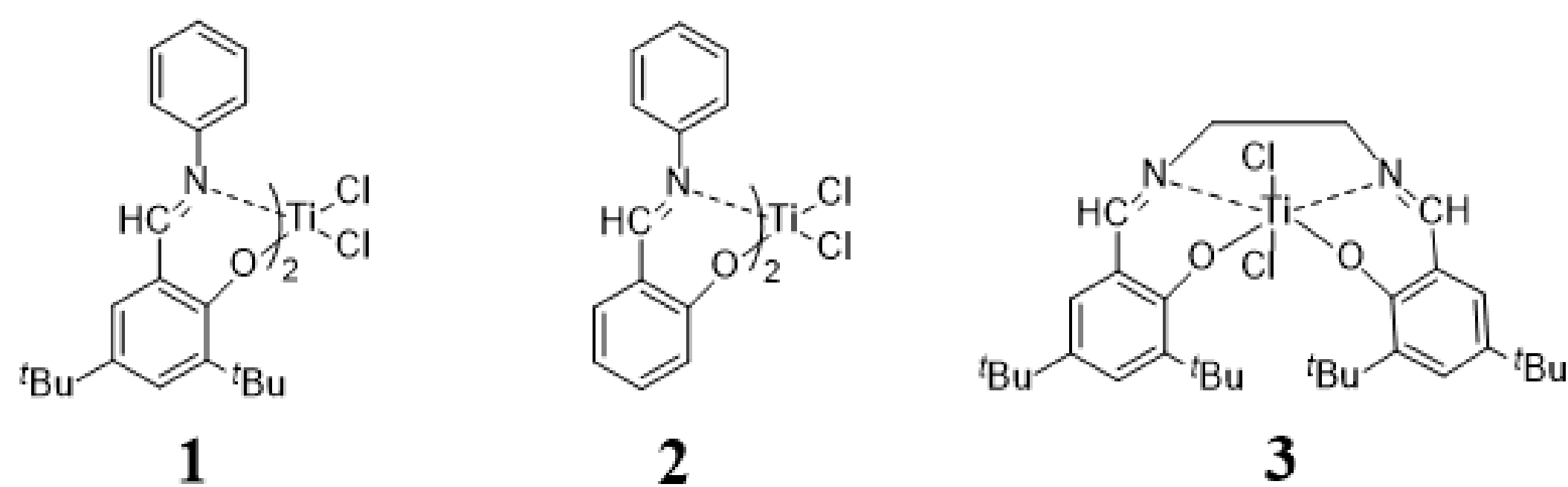


Figure1. Structure of bis(phenoxy-imine)titanium complexes and the scheme of copolymerization.

采用水杨醛与对应的伯胺通过氨基与醛基的缩合反应制备席夫碱配体。将配体的锂盐与TiCl₄反应制备得到上述三种不同的催化剂。

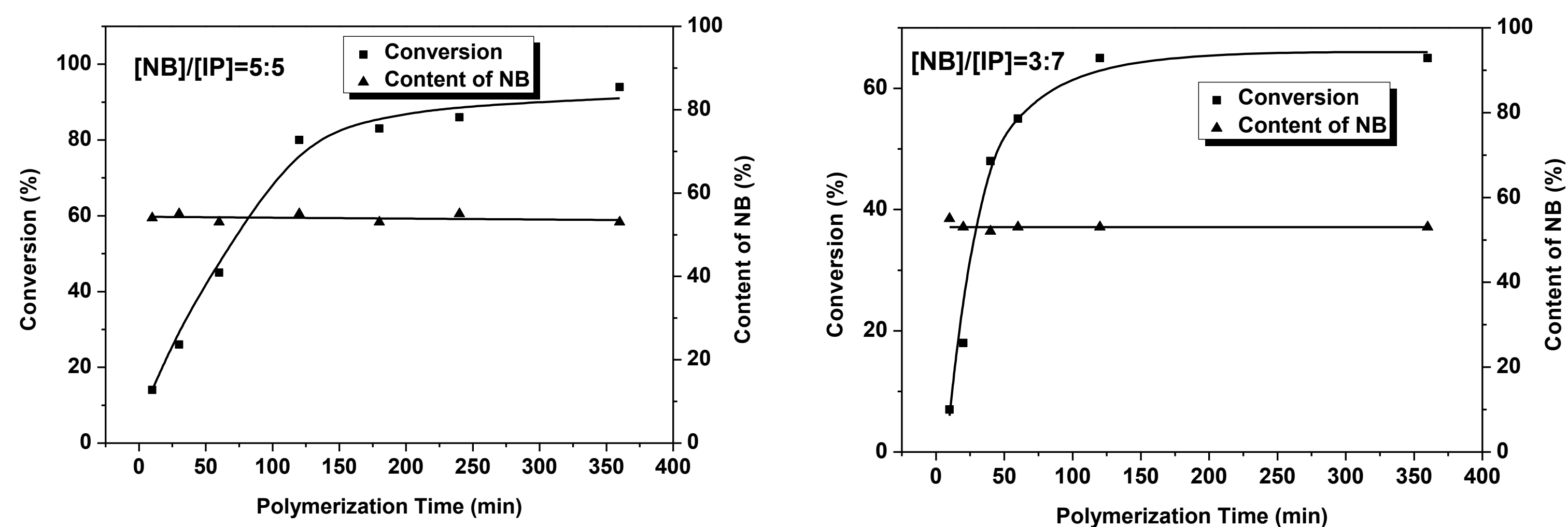


Figure 2. The relationship of polymerization time and monomer conversion as well as the NB content in copolymer with different feed ratio.

Studies of Polymerization

Table 1. Copolymerization of NBE with IP catalyzed by TiCl₂(Salen)/TIBA binary systems

Entry	F _{NBE} /F _{IP} (mol/mol)	Al/Ti (mol/mol)	Time (min)	Activity (g mol ⁻¹ h ⁻¹)	M _w ^a (10 ⁵)	PDI ^a	f _{NBE} ^b (mol%)	Tg (°C)
1	5/5	5	360	2442	4.53	2.54	53	76.57
2	5/5	10	360	748	4.18	2.41	54	- ^c
3 ^d	5/5	5	360	2093	3.24	2.51	57	-
4	5/5	5	120	5048	4.92	3.38	47	-
5	5/5	5	180	4778	4.07	2.66	53	-
6	5/5	5	240	3587	4.41	2.44	55	-
7	10/0	5	360	190	-	-	100	-
8	0/10	5	360	110	-	-	0	-
9	3/7	5	360	1885	8.11	3.58	47	75.15
10	7/3	5	360	285	2.96	2.83	56	79.50
11	5/5	5	10	13428	-	-	54	-
12	5/5	5	30	8476	-	-	55	-
13	5/5	5	60	7309	-	-	53	-

Conditions: [Ti] = 4.2 × 10⁻⁵ mol, [IP]/[Ti] = 200 (molar ratio), polymerized at 40 °C in toluene.

^a) Determined by GPC in THF against polystyrene standard. ^b) f_{NBE} is the mol fractions of the NBE in the copolymer. Determined by ¹H NMR spectroscopy in CDCl₃. ^c) not determind. ^d) Polymerized at 60 °C.

系统研究了TiCl₂(Salen)/TIBA二元体系催化的NBE/IP共聚合，结果列示于表1。由表1中数据可知，当TIBA/TiCl₂(Salen)摩尔比为5时，60°C下聚合2小时，在该催化体系下两种单体的均聚合活性很低，仅得到微量的油状低分子量产物（entry 8,9 table 1）；但两者的共聚合活性较高，可达到5048 g_{polymer} mol_{Ti}⁻¹ h⁻¹（entry 5 table 1）。改变两种单体的投料比，催化剂的活性及共聚物分子量也随之改变，但共聚物的组成基本保持不变（f_{NBE} ≈ 50%），说明在此催化体系下两种单体共聚合可能得到交替共聚物。进一步的实验也证实了上述推测：采用相同的单体投料比，控制聚合反应时间，在不同单体转化率下得到共聚产物中降冰片烯含量亦维持在50%左右；用Kelen-Tüdós方法测得该催化体系下两种单体的竞聚率分别为：r_{NBE} = 0.3, r_{IP} = 0.01，表明该共聚体系倾向于形成交替产物。

Characterization

DEPT 135 ¹³C NMR

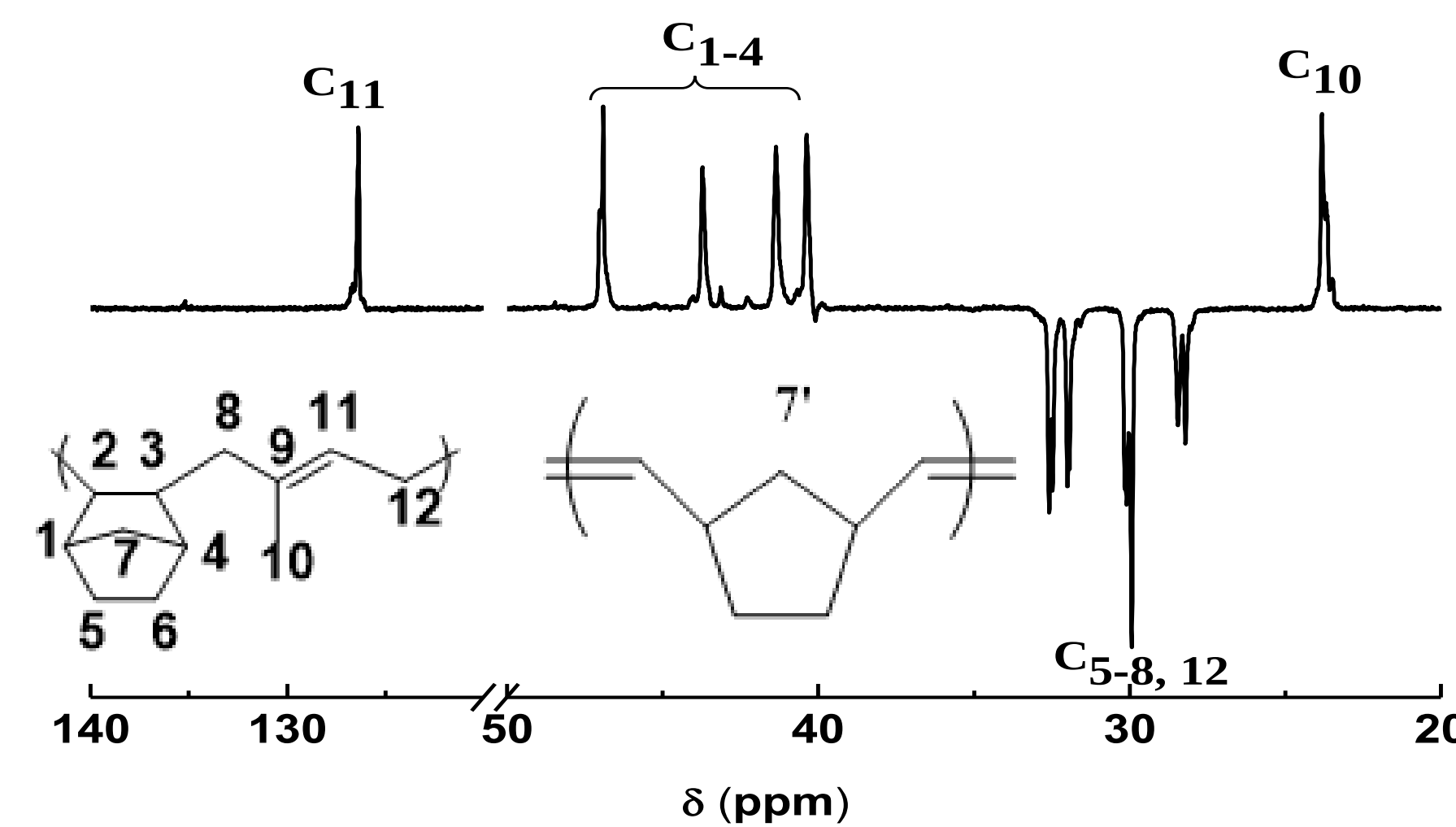


Figure 3. DEPT 135 ¹³C NMR spectrum of copolymer (Table 1 Entry 1)

共聚物中异戊二烯单元存在双键，所以不能根据双键的存在与否来判断降冰片烯的具体聚合方式。我们采用DEPT 135 ¹³C NMR 谱图来判断降冰片烯的聚合方式。如上图所示，在40-45ppm的范围内没有出现负向的信号峰，说明产物中没有降冰片烯开环聚合后形成的桥头碳(C7')，因此降冰片烯以加成聚合的方式插入到共聚物中。

热稳定性及透光性

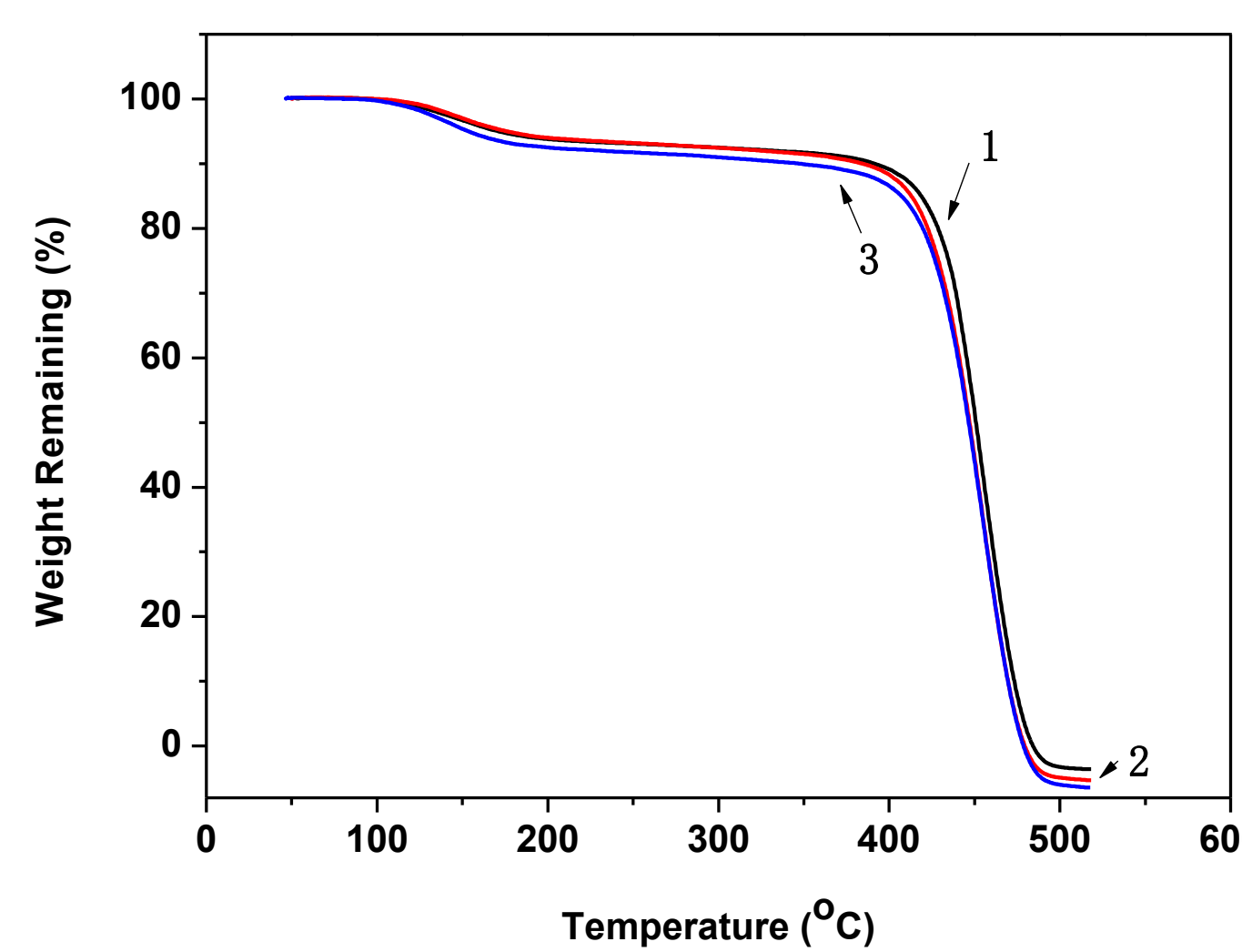


Figure 4. TGA curves of the copolymers (Table 1)

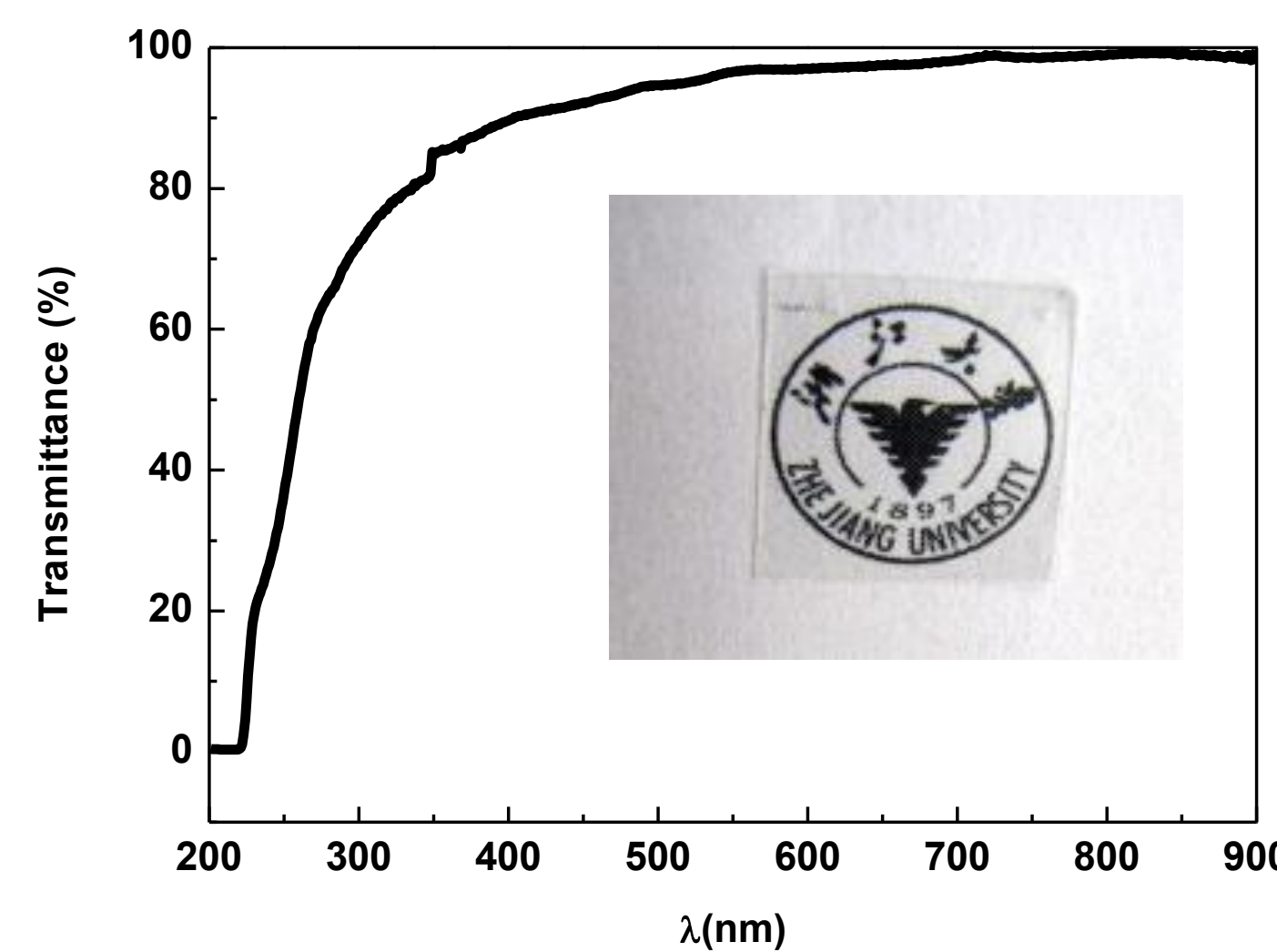


Figure 5. The light transmittance of the copolymer obtained (Table 1 Entry 1)

共聚物的初始分解温度约为400 °C，具有优秀的热稳定性。采用该共聚物制备得到的薄膜具有优良的透光性，在可见光范围内的透光率能达到90%以上。

Reference

- [1] H. Suzuki, S. Matsumura, Y. Satoh, K. Sogoh, H. Yasuda, *Reactive & Functional Polymers* **2004**, 59, 253.
- [2] N. Yu, M. Nishiura, X. F. Li, Z. F. Xi, Z. M. Hou, *Chem. Asian. J.* **2008**, 3, 1406.
- [3] Siqian Liu, Gaixia Du, Jianyun Long, Shaowen Zhang, Xiaofang Li, *Macromolecules* **2014**, 47, 3567-3573.
- [4] Y. Yoshida, J. Mohri, S. Ishii, M. Mitani, J. Saito, S. Matsui, H. Makio, T. Nakano, H. Tanaka, M. Onda, Y. Yamamoto, A. Mizuno, T. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 12023.

国家自然科学基金(21174121)资助；
联系人：倪旭峰，xufengni@zju.edu.cn；

MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University