

5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯的合成及其加成聚合反应

贺晓慧 何福平 聂华荣 陈义旺* 王凯悌

(南昌大学高分子研究所, 化学系 南昌 330031)

摘 要 采用降冰片烯-5-甲醇和溴丁烷在氢化钠作用下合成了 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯, 双-(β -酮萘胺) 镍(II)/ $B(C_6F_5)_3$ 催化体系使之聚合。考察了聚合时间对其均聚合的影响以及 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯和降冰片烯不同摩尔投料比对其共聚行为的影响。采用 1H NMR、FTIR 和 TGA 测试技术对所得的聚合物进行了结构表征和性能测试。结果表明, 双-(β -酮萘胺) 镍(II)/ $B(C_6F_5)_3$ 催化体系对 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯均聚和共聚具有较高的催化活性。得到的均聚物和共聚物为加成型聚合物, 料液中 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯的摩尔分数为 10% ~ 90% 时, 其在共聚物中的插入率为 22.1% ~ 76.9%, 所得聚合物具有较好的热稳定性($T_d > 360^\circ C$), 在 THF 和 $CHCl_3$ 等许多普通溶剂中有很好的溶解性能。

关键词 加成聚合, 丁氧基亚甲基降冰片烯, 聚降冰片烯, 镍催化剂

中图分类号: O632.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)01-0010-06

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00106

降冰片烯有 3 种聚合方式: 自由基聚合^[1]、开环易位聚合^[2-3] 和加成聚合^[4-6], 不同聚合方式得到的聚合物具有不同的结构和性能。加成型降冰片烯聚合物具有优异的性能, 如良好的耐热性能、耐化学腐蚀性能、较高的玻璃化转变温度、良好的透光性以及低的吸湿性能等。但其溶解性差和脆性较大等缺点限制了应用范围。为此使降冰片烯和其它单体共聚(常见的共聚单体有乙烯、丙烯和甲基丙烯酸甲酯等^[7-9]), 得到的共聚物既保留了聚降冰片烯良好的性能, 又改善了其加工性能。也可以在降冰片烯单体中引进极性官能团, 但是 Ziegler-Natta 催化剂和茂金属催化剂对含有极性官能团降冰片烯单体的聚合比较困难, 因为其中所含的氧杂原子可使催化剂中毒。后过渡金属因其亲氧性较弱而能耐受极性基团, 能使含氧杂原子的极性降冰片烯催化聚合, 如采用后过渡金属镍和钯催化体系相继实现了 5-位含有羧基、氨基和磺酸基等极性单体的加成聚合^[10-13], 此外亦有降冰片烯和降冰片烯衍生物共聚^[14-15] 的报道。为了探索带极性官能团降冰片烯衍生物的催化聚合及其聚合物的结构和性能, 本文用降冰片烯-5-甲醇和溴丁烷在氢化钠作用下醚化合成了 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯, 考察了双-(β -酮萘胺) 镍(II)/ $B(C_6F_5)_3$ 催化体系对其均聚和共聚的影响。目前尚未见有类似的研究报道。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

降冰片烯(NBE, 美国 Alfa Aesar), 99%, 用金属钠回流蒸出; 降冰片烯-5-甲醇(美国 Aldrich), 98%, 未经处理; 溴丁烷, 分析纯, 95%, 未经处理; 甲苯, 分析纯, 经 0.4 nm 分子筛处理后, 加入金属钠回流至二苯甲酮变蓝色, 在 N_2 气氛下蒸出; 乙醚, 分析纯, 用金属钠和二苯甲酮回流至二苯甲酮变蓝色, 在 N_2 气氛下蒸出备用; 氢化钠, 60%, 未经处理直接使用; 三五氟苯硼($B(C_6F_5)_3$, 美国 Aldrich), 95%, 未经处理直接使用。

Shimadzu IR Prestige-21 型红外光谱仪(FTIR, 日本岛津), KBr 压片法; Breeze Isocratic 凝胶渗透色

谱(GPC,美国 Waters),溶剂为四氢呋喃,柱温 40 ℃,流速 1.0 mL/min,以标准聚苯乙烯作参比;ARX-400 和 AV-600 型核磁共振谱仪(^1H NMR,德国 Bruker), CDCl_3 为溶剂,TMS 作内标;Thermogravimetric Analyzer 7 型热失重分析仪(TGA,美国 Perkin-Elmer), N_2 气流速 40 mL/min,升温速度 10 ℃/min。

1.2 催化剂的合成

双-(β -酮萘胺)镍(II)配合物(结构如 Scheme 1 所示)参考文献[16]合成,为墨绿色的晶体,在 N_2 气保护下配制成浓度为 5.0 mmol/L 的溶液。

1.3 单体的合成和聚合

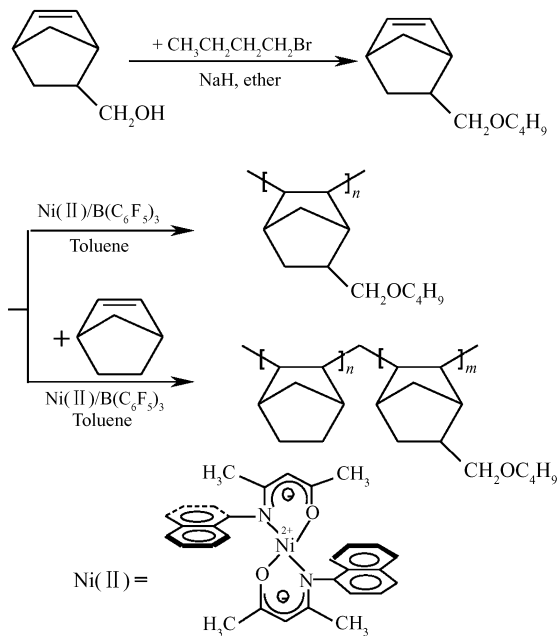
1.3.1 单体的合成

5-丁氧基甲基-2-降冰片烯的合成和聚合如 Scheme 1 所示。

在烧瓶中加入 4.8 g(0.20 mol) NaH,抽真空并微加热,尽可能除净 NaH 所含水份,置换 3 次高纯 N_2 气,注入 60 mL 无水乙醚,冷却至 0 ℃,逐滴加入 12 mL(0.10 mol)降冰片烯-5-甲醇。反应 2 h 后逐滴加入 20 mL(0.18 mol)溴丁烷,滴加完毕后在常温下继续反应 24 h。用旋转蒸发仪除去乙醚和剩余的溴丁烷,减压蒸馏得到无色液体产物。

1.3.2 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯的聚合

用高纯 N_2 气吹扫具有磁力搅拌子的支口聚合瓶 3 次,在手套箱中加入 50 mg $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$,用注射器依次注入 7 mL 甲苯和 0.01 mol 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯或不同摩尔比的降冰片烯和 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯,将反应瓶移入 60 ℃ 的油浴中预反应 2 min,加入 1.0 mL 主催化剂双-(β -酮萘胺)镍(II)的甲苯溶液,保持总体积为 10 mL。反应不同时间后,向反应瓶中加入 $V(\text{盐酸}):V(\text{工业酒精})=1:9$ 的终止液终止反应,产物经沉淀、过滤后,用乙醇洗涤 3 次,最后在 40 ℃ 真空干燥 72 h。



Scheme 1 Synthesis and polymerization route of 5-butoxymethylenyl-2-norbornene

2 结果与讨论

2.1 单体的核磁氢谱

图 1 为 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯单体的 ^1H NMR 谱图。由图 1 可知,含有 endo 和 exo 2 种构型的单体,含量分别为 32% 和 68%。 δ 0.93 处的共振峰归属于 C_{12} 上 $-\text{CH}_3$ 的 H, δ 1.30 处的共振峰归属于 C_{11} 上 $-\text{CH}_2-$ 的 H, δ 1.53 归属于 C_{10} 上 $-\text{CH}_2-$ 的 H, δ 3.1 ~ 3.8 归属于 C_9 和 C_8 上 $-\text{CH}_2-$ 的 H,其余的氢位移归属已在图中标明,与文献^[10]报道相符,确定所得到的产物为 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯。

2.2 单体和聚合物的红外光谱

图 2 为 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯(谱线 a)、5-丁氧基甲基-2-降冰片烯均聚物(谱线 b)、降冰片烯/5-丁氧基甲基-2-降冰片烯共聚物(谱线 c)以及降冰片烯均聚物(谱线 d)的红外谱图。由图 2 谱线 a 可知,3000 ~ 3500 cm^{-1} 处强的 $-\text{OH}$ 峰消失了,1110 cm^{-1} 处出现了强的 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰,表明所得到的产物是 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯。由谱线 b 和 c 可知,3000 ~ 3100 cm^{-1}

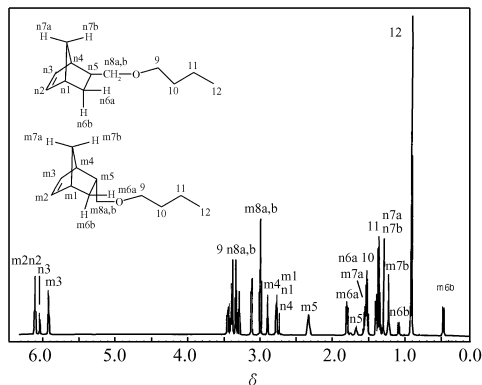


图 1 5-丁氧基甲基-2-降冰片烯的核磁氢谱图
Fig. 1 ^1H NMR spectrum of 5-butoxymethylenyl-2-norbornene

处双键氢的伸缩振动峰消失,在 941 cm^{-1} 处出现了降冰片烯的双环特征吸收峰,而在 960 和 735 cm^{-1} 处没有出现开环易位聚合物中的双键反式和顺式结构的非平面摇摆吸收峰。表明所得到的 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯均聚物和 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯/降冰片烯的共聚物均为加成型聚合物。

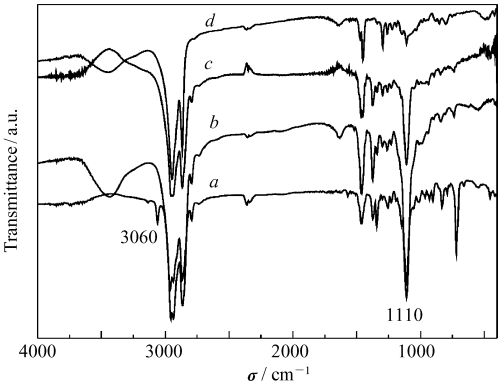


图 2 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯单体(a)和双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃催化体系合成的降冰片烯/5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯共聚物(b~d)的红外光谱图

Fig.2 FTIR spectra for monomer (a) and NBE/NBE-CH₂OC₄H₉ copolymers (b~d) obtained by bis (β-ketonaphthylamino) Ni (Ⅱ)/B (C₆F₅)₃ systems
x (NBE-CH₂OC₄H₉) in copolymer/% : b. 100; c. 51; d. 0

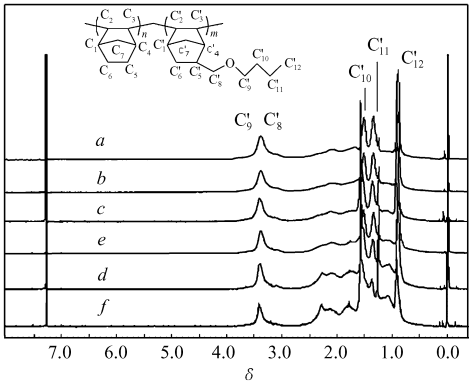


图 3 双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃体系催化合成不同 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯插入率共聚物氢谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra for NBE/NBE-CH₂OC₄H₉ copolymers obtained by bis (β-ketonaphthylamino) Ni (Ⅱ)/B (C₆F₅)₃ systems
x (NBE-CH₂OC₄H₉) in copolymer/% : a. 100;
b. 76.9; c. 65.3; d. 51.0; e. 32.1; f. 22.1

2.3 聚合物的核磁氢谱

图 3 为双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃体系催化得到的不同 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯含量共聚物的氢谱图。由图 3 可知,δ 0.90 处的共振峰为 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯 C'₁₂ 上—CH₃ 的 H; δ 1.35 为 C'₁₁ 上—CH₂—的 H; δ 1.53 为 C'₁₀ 上亚甲基(—CH₂—) 的 H, δ 3.80 ~ 3.0 为 C'₈ 和 C'₉ 上亚甲基(—CH₂—) 的 H。此外,在 δ 0.8 ~ 3.0 处为降冰片烯 C'₁ ~ C'₇ 和 C₁ ~ C₇ 碳上的 H。δ 5.5 ~ 6.5 范围内未出现开环易位反应=CH—的共振峰,证明双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃体系催化 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯和降冰片烯的共聚为加成型聚合。

2.4 聚合时间对 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯均聚的影响

聚合时间对双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃催化体系催化 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯聚合的影响见表 1。由表 1 可知,刚开始时的催化活性最高,随着反应时间的延长,聚合反应速率因单体浓度的减小而线性降低,催化剂活性也随之下降。5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯聚合物产率随着反应时间的增加而增加,在 10 h 以后的产率变化不大。聚合物的分子量随着聚合时间的增加而增加,但分子量分布变化不大。

表 1 聚合反应时间对 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯均聚的影响

Table 1 Influence of reaction time on polymerization of NBE-CH₂OC₄H₉ catalyzed by bis(β-ketonaphthylamino) nickel (Ⅱ)/B (C₅F₆)₃

<i>t_p</i> /h	Conversion/%	Activity/(g·mol ⁻¹ Ni·h ⁻¹)	<i>M_w</i> /(g·mol ⁻¹)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
0.5	41.2	297000	95000	3.64
3	64.0	76800	147000	4.49
6	74.2	44500	189000	3.71
10	83.6	30000	227000	4.30
20	86.2	15500	277000	4.24
24	85.4	12800	332000	4.19

Conditions; c (Cat) = 5.0 × 10⁻⁴ mol/L; c (monomer) = 1.0 mol/L; Solvent; toluene; n (B) : n (Ni) = 20 : 1; T_p = 60 °C; V_p = 10 mL.

2.5 进料比对5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯和降冰片烯共聚的影响

摩尔投料比对双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃催化降冰片烯和5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯聚合的影响见表2。5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯在共聚物中的含量由核磁谱图计算。由表2可知,双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃催化体系对5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯和降冰片烯的均聚及共聚均具有较高的催化活性。随着5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯投入量的增加,所得聚合物的产率有所下降,分子量也呈下降趋势,但分子量分布变化很小。5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯在共聚物中的含量则随之增加。

表2 单体摩尔投料比对降冰片烯和5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯共聚合的影响

Table 2 Influence of the different ratios of comonomers in copolymerization of NBE and NBE-CH₂OC₄H₉ catalyzed by bis(β-ketonaphthylamino) nickel(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃

<i>x</i> (NBE-CH ₂ OC ₄ H ₉) in feed-stock composition/%	Conversion/%	Activity/(g·mol ⁻¹ Ni·h ⁻¹)	<i>M_w</i> /(g·mol ⁻¹)	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>	<i>x</i> (NBE-CH ₂ OC ₄ H ₉) in copolymer/%
0	92.0	25800	—	—	0
10	88.0	27500	465000	4.25	22.1
30	87.7	30200	373000	4.52	32.1
50	87.3	34500	286000	4.17	51.0
70	85.0	37200	283000	3.99	65.3
90	75.9	43100	254000	4.04	76.9
100	74.2	44500	189000	3.71	100.0

Conditions: *c*(Cat) = 5.0 × 10⁻⁴ mol/L; *c*(NBE + NBE-CH₂OC₄H₉) = 1.0 mol/L; solvent: toluene; *n*(B):*n*(Ni) = 20:1; *T_p* = 60 °C; *t_p* = 6 h; *V_p* = 10 mL; —: not dissolve.

图4为5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯在共聚物中的插入率为51.0%的共聚物的GPC曲线。由图4可见,共聚物的分子量分布为单峰,其它不同5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯插入率的共聚物得到的GPC峰也均为单峰。降冰片烯的均聚物不溶于四氢呋喃和氯仿,而共聚物则完全溶解于四氢呋喃和氯仿,说明得到的聚合物为共聚物而不是共混物。

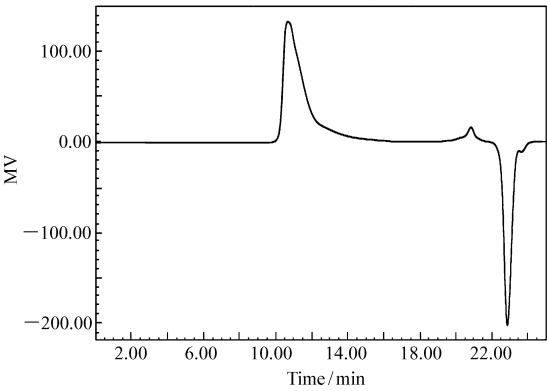


图4 5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯和降冰片烯共聚物的 GPC 曲线

Fig. 4 GPC curve of NBE/NBE-CH₂OC₄H₉ copolymers
x(NBE-CH₂OC₄H₉) in copolymer = 51.0%

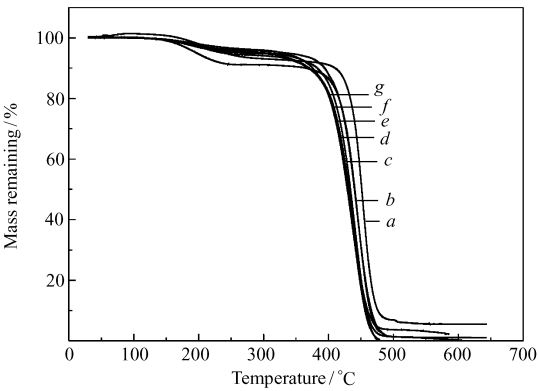


图5 双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃体系催化得到不同5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯插入率的共聚物 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves for polynorbornene and NBE/NBE-CH₂OC₄H₉ copolymers obtained by bis(β-ketonaphthylamino) Ni(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃ systems
x(NBE-CH₂OC₄H₉) in copolymer/%: a. 0; b. 22.1; c. 32.1; d. 51.0; e. 65.3; f. 76.6; g. 100

2.6 聚合物的热分析

图5为双-(β-酮萘胺)镍(Ⅱ)/B(C₆F₅)₃体系催化得到的5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯共聚物的TGA曲线。由图5可知,所得聚合物均在360 °C以后才开始分解,具有很好的热稳定性,其热分解温度随*x*(NBE-CH₂OC₄H₉)的增加稍有下降。

2.7 聚合物的溶解性能

双-(β -酮萘胺)镍(II)/ $B(C_6F_5)_3$ 催化体系中在B与Ni摩尔比为20,反应温度为60℃的条件下得到的5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯的均聚物及其与降冰片烯的共聚物在四氢呋喃和氯仿等溶剂中均具有良好的溶解性能。

3 结 论

降冰片烯-5-甲醇和溴丁烷在氢化钠作用下合成5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯。双-(β -酮萘胺)镍(II)/ $B(C_6F_5)_3$ 催化体系能够有效地实施5-丁氧基亚甲基-2-降冰片烯的均聚,以及与降冰片烯的共聚。得到的聚合物分子量比较高,具有很好的热性能,在四氢呋喃,氯仿中具有很好的溶解性能。

参 考 文 献

- [1] Gaylord N G, Mandal B M, Martan M. Peroxide-induced Polymerization of Norbornene[J]. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1976, **14**(9):555-559.
- [2] Junji Yamada, Michiya Fujiki, Kotohiro Nomura. A Vanadium(V) Alkylidene Complex Exhibiting Remarkable Catalytic Activity for Ring-Opening Metathesis Polymerization(ROMP)[J]. *Organometallics*, 2005, **24**(10):2248-2250.
- [3] Amoroso D, Fogg D E. Ring-Opening Metathesis Polymerization via Ruthenium Complexes of Chelating Diphosphines[J]. *Macromolecules*, 2000, **33**(8):2815-2818.
- [4] Janiak C, Lassahn P G. Metal Catalysts for the Vinyl Polymerization of Norbornene[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2001, **166**(2):193-209.
- [5] Rush S, Reinmuth A, Risse W. Palladium(II)-Catalyzed Olefin Addition Polymerizations of 3,3-Dialkyl-Substituted Cyclopropenes[J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(24):7375-7385.
- [6] Gao H Y, Zhang J K, Chen Y, et al. Vinyl-polymerization of Norbornene with Novel Anilido-imino Nickel Complexes/methylaluminoxane: Abnormal Influence of Polymerization Temperature on Molecular Weight of Polynorbornenes[J]. *J Mol Catal A:Chem*, 2005, **240**(1/2):178-185.
- [7] Kiesewetter J, Arikan B A, Kaminsky W. Copolymerization of Ethene with Norbornene using Palladium(II) A-Diimine Catalysts: Influence of Feed Composition, Polymerization Temperature, and Ligand Structure on Copolymer Properties and Microstructure[J]. *Polymer*, 2006, **47**(10):3302-3314.
- [8] Kaminsky E, Derlin S, Hoff M. Copolymerization of Propylene and Norbornene with Different Metallocene Catalysts[J]. *Polymer*, 2007, **48**(25):7271-7278.
- [9] Tritto I, Boggioni L, Ferro D R. Metallocene Catalyzed Ethene- and Propene co-Norbornene Polymerization: Mechanisms from a Detailed Microstructural Analysis[J]. *Coord Chem Rev*, 2006, **250**(1/2):212-241.
- [10] Mathew J P, Reinmuth A, Melia J, et al. (II 3-Allyl) palladium(II) and Palladium(II) Nitrile Catalysts for the Addition Polymerization of Norbornene Derivatives with Functional Groups[J]. *Macromolecules*, 1996, **29**(8):2755-2763.
- [11] Hennis A D, Polley J D, Long G S, et al. Novel, Efficient, Palladium-Based System for the Polymerization of Norbornene Derivatives: Scope and Mechanism[J]. *Organometallics*, 2001, **20**(13):2802-2812.
- [12] Shin B G, Jang M S, Yoon D Y, et al. Vinyl-Type Polymerization of Norbornene Dicarboxylic Acid Dialkyl Esters[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, **25**(6):728-732.
- [13] Yamashita M, Takamiya I, Jin K, et al. Syntheses and Structures of Bulky Monophosphine-Ligated Methylpalladium Complexes: Application to Homo- and Copolymerization of Norbornene and/or Methoxycarbonylnorbornene[J]. *Organometallics*, 2006, **25**(19):4588-4595.
- [14] Oh S, Lee J K, Theato P, et al. Nanoporous Thin Films Based on Polylactide-Grafted Norbornene Copolymers[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**(22):6974-6984.
- [15] He F P, Chen Y W, He X H, et al. Copolymerization of Norbornene and 5-Norbornene-2-yl Acetate using Novel Bis(β -ketonaphthylamino)Ni(II)/ $B(C_6F_5)_3$ /AlEt₃ Catalytic System[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, **47**(16):3990-4000.

- [16] He X H, Yao Y Z, Luo X, *et al.* Nickel(II) Complexes Bearing *N, O*-Chelate Ligands: Synthesis, Solid-Structure Characterization, and Reactivity toward the Polymerization of Polar Monomer[J]. *Organometallics*, 2003, **22**(24): 4952-4957.

Synthesis and Addition Polymerization of 5-Butoxymethylenyl-2-norbornene

HE Xiaohui, HE Fuping, NIE Huarong, CHEN Yiwang* , WANG Kaiti
(*Institute of Polymers, Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031*)

Abstract 5-Butoxymethylenyl-2-norbornene (NBE-CH₂OC₄H₉) was synthesized. Polynorbornenes with functional groups were obtained by homo and copolymerizations of norbornene derivatives catalyzed by bis(β -ketonaphthylamino)Ni(II)/B(C₆F₅)₃ system. Influences on polymerizations by changing polymerization time and copolymerization monomer feed ratios was examined. The catalytic bis(β -ketonaphthylamino)Ni(II)/B(C₆F₅)₃ system exhibited higher catalysis activity. The obtained polymers were characterized by ¹H NMR, FTIR and TGA. Results indicated that the incorporation rate could reach 22.1% ~ 76.9% ether units at a molar fraction of 10% ~ 90% of the NBE-CH₂OC₄H₉ in the monomer feed ratios; the polymerizations are confirmed to be vinyl-addition mode. The polymer has a good thermal stability(*T*_d > 360 °C) and is soluble in many common solvents, such as THF and CHCl₃.

Keywords addition polymerization, butoxymethylenylnorbornene, polynorbornene, Ni complex