

技术进展

开环移位聚合制备环烯烃聚合物的新进展

刘少杰¹, 曹 堃¹, 姚 臻¹, 李伯耿¹, 朱世平²

(1. 浙江大学材化学院化工系高分子工程研究所聚合反应工程国家重点实验室, 浙江 杭州 310027;
2. Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario L8S 4L9, Canada)

摘要:在简要评述环烯烃聚合物的制备方法和各自特点的基础上, 针对开环移位聚合反应所涉及的卡宾(Grubbs)催化体系, 重点论述了最具前景的 Grubbs 催化剂的催化机理以及其配体、聚合工艺条件等对聚合过程及产物特性的影响。此外还介绍了开环产物所带有的大量残余双键的加氢过程所需催化剂种类及其特点。

关键词:环烯烃聚合物; Grubbs 催化剂; 开环移位聚合; 加氢

中图分类号: TQ221.52

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)03-0011-04

Advances in preparation of cycloolefin polymers by ring-opening metathetic polymerization

LIU Shao-jie¹, CAO Kun¹, YAO Zhen¹, LI Bo-geng¹, ZHU Shi-ping²

(1. State Key Laboratory of Polymerization Reaction Engineering, Institute of Polymer Engineering, Department of Chemical Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;
2. Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada L8S 4L9)

Abstract: Based on the methods for cycloolefin copolymers (COC) preparation and their characteristics introduced, the mechanism of carbene catalysts (emphasising Grubbs' catalyst) for the ring-opening metathetic polymerization (ROMP) and the influences of catalyst's ligands and polymeric conditions on the polymerization rate and product properties are reviewed. Furthermore, the catalysts for hydrogenation of many residual C=C in ring-opening products and their properties are also introduced.

Key words: cycloolefin polymer; Grubbs' catalysts; ring-opening metathetic polymerization; hydrogenation

2005 年, Yves Chauvin、Robert H. Grubbs、Richard R. Schrock 3 人因在有机合成中移位技术的发明而荣获诺贝尔化学奖, 其中后两位学者的主要贡献在于开发了高效的移位催化剂[卡宾型(Grubbs)催化剂]并得到广泛应用, 包括在聚合过程中的应用。目前, 移位催化剂催化的反应有交叉移位反应(Cross metathesis, CM)、闭环移位反应(Ring-closing metathesis, RCM)、开环移位反应(Ring-opening metathesis, ROM)、非环二烯烃移位聚合反应(Acyclic diene metathesis polymerization, ADMP)、开环移位聚合反应(Ring-opening metathesis polymerization, ROMP)等。其中, ROMP 由于成功应用于高性能环烯烃聚合物的制备而备受关注^[1-2]。

环烯烃(共)聚合物, 简称 COC (Cyclic-Olefin Copolymers) 或 COP (Cyclic-Olefin Polymers), 是一种高附加值的热塑性工程塑料。COC 树脂具有高透明性、低双折射率、低介电常数、低吸水性、优良的生

相容性、化学稳定性及尺寸稳定性等优点, 使其近年来在各种光学、信息、电器、医用材料等方面得到广泛应用。目前, COC 的制备方法有 2 种, 即茂金属或后茂金属催化加成聚合(mCOC)和 ROMP。mCOC 是指用茂金属催化环烯烃与 α -烯烃的共聚反应; ROMP 是指环烯烃直接开环聚合, 但所得产物中带有大量残余双键, 需经后续加氢过程以提升产品品质。mCOC 成本低, 但产物光学性能稍差。而 ROMP 虽然成本高, 但是产物光学性能优异, 尤其是随着高效移位催化剂的发展, 使 ROMP 法在研发高端产品方面具有广阔的应用前景。这方面的研究进展一直受到国内学者的高度关注, 中国科学院化学研究所赵健等^[3]曾详细介绍了 COC 2 种制备方法各自的催化体系、聚合机理及聚合物的具体应用, 其中对卡宾型催化剂的介绍集中在 Schrock 催化剂和早期的 Grubbs 催化剂方面。谢家明等^[4]则从制备工艺角度介绍了上述 2 种不同类型 COC 各自的工业生产过

收稿日期: 2006-12-09

作者简介: 刘少杰(1981-), 男, 博士生; 曹堃(1967-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚合反应工程及高分子材料, 通讯联系人, 0571-87951832, kcao@che.zju.edu.cn。

高,其原因可用电子效应解释:NHC 是良好的给电子体,有利于使金属原子与烯烃键合形成的配合物 C 稳定,使 k_2/k_{-1} 增大。据估算,50℃时催化剂 I 的 k_2/k_{-1} 为 1/13 000,而催化剂 II 的则为 1/1.25^[12]。这个结果表明,第二代 Grubbs 催化剂的高活性是由于活性种 B 与烯烃单体结合的倾向远大于与 PR_3 重新键合的能力。Grubbs 等^[11]也发现,当 L 配体由 PCy_3 变为 NHC 时, k_2/k_{-1} 增大 4 个数量级。将 PCy_3 中的一个 Cy_3 基离子化或者在 NHC 上添加聚乙烯基乙二醇(PEG)即能得到完全水溶性的催化剂^[13]。这种水溶性催化剂与传统的水溶性催化剂 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 等相比,不仅不会受体系中酸的影响,而且质子化的膦基能产生活性更高的活性种。

2.2.2 PR_3 配体

PR_3 配体对催化剂的引发速率和活性都有很大影响。Love 等发现^[14],弱给电子体配体的引发速率比强给电子体的快。以 NHC 型催化剂为例,当 PCy_3 由 PPh_3 代替,引发速率增大 2 个数量级^[11]。其活性顺序为: $PPh_3 < PBz_3 < PCyPh_2 < PCy_2Ph < P(i-Bu)_3 < P(i-Pr)_3 < PCy_3$ 。另外,对 PR_3 的修饰也会显著影响催化剂的活性。例如将 $Ru(CHPh)Cl_2(PCy_3)_2$ 中的 PCy_3 变为 $PCy_2CH_2SiMe_3$ 时,催化剂对降冰片烯的聚合活性大幅提高^[13],这主要可归因于配体大小和碱性的作用。

2.2.3 X 配体

当 X 配体由 Cl 变为 Br 时引发速率增大 3 倍,变为 I 时增大 250 倍^[11]。这是因为配体体积增大,增加了中心原子 Ru 的空间聚集度,加快了 PR_3 的脱出。但催化剂活性顺序却相反: $I < Br < Cl$ ^[15]。这可能是因为体积增大和吸电子能力减弱不利于活性中间体的稳定,从而导致 k_2 下降。因此,用其他吸电子能力更强的基团取代氯能更有效地提高催化剂的反应活性。

2.2.4 卡宾配体(R_1)

体积大且给电子能力强的 R_1 基团能加快 PR_3 的脱出,使引发速率增大。 k_1 的大小顺序为: $H < CHCHC(Me)_2 < Ph < CH_2CH_3$ 。事实上, R_1 为 H 的催化剂在常温下几乎不能引发反应,这是因为活性种一旦重新与 PR_3 键合就不能再脱出,致使催化剂很快失活。另外,当 R_1 中含有杂原子(O、N、S)时,催化剂活性会下降,其顺序为: $C > N > S > O$ ^[16]。

除催化剂的活性外,配体还会对产物的顺、反双键含量及分子质量分布有影响^[11]。

2.3 反应条件

2.3.1 聚合温度

聚合温度对催化活性的影响主要体现在速率常数和催化剂寿命的变化方面。例如对于催化剂 I,当聚合温度由 0℃升高到 20℃时,增长速率常数 k_p 增大 7 倍,继续提升到 40℃时, k_p 增大 40 倍。而温度由 18.6℃升至 34.1℃,引发速率常数 k_i 则增大 12 倍^[17]。因此温度提高,活性会大大增加,但这个规律只有在温度较低时才成立,因为高温会使 Grubbs 催化剂分解,使其失活。研究发现^[18],催化剂 I 在 75℃下会立即分解;同时,因 k_i/k_p 发生变化,也会对分子质量产生影响。Demel 等^[19]研究了羧酸酯取代的降冰片烯的 ROMP 过程,发现随着聚合温度的升高,其活性增加,分子质量下降,分子质量分布、顺式双键含量及产率基本不变。

2.3.2 单体与催化剂的摩尔比

单体与催化剂的摩尔比主要影响聚合物的分子质量。用催化剂 I 或 II 催化降冰片烯衍生物聚合时,随着单体与催化剂摩尔比的增大,产率略有降低,分子质量增大,分子质量分布基本不变。据报道^[20],用催化剂 I 进行聚合时,分子质量随着单体与催化剂摩尔比的增加基本呈线性增大。另外,通过选择合适的单体及催化剂还可引发具有活性聚合特征的 ROMP^[21],从而可以得到分子质量精确可控且分布均一的聚合物。

2.3.3 溶剂

Sanford 等^[11]用甲苯、戊烷、二乙醚、 CH_2Cl_2 、四氢呋喃(THF)作溶剂并进行了对比研究,发现引发速率常数 k_i 与介质的介电常数(ϵ)近似成正比。以 CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8.9$)作溶剂时的 k_i 比以甲苯($\epsilon = 2.38$)作溶剂时高约 30%。Matos 等^[22]发现,在 $CHCl_3$ 溶剂中添加少量给电子性的溶剂(如 THF、MeCN 等)作共溶剂,能增加产率,提高分子质量并使分子质量分布变窄,这主要是由于电子效应不同的溶剂与活性种配位能力存在差异。

3 加氢催化剂

通过 ROMP 法所得的开环产物带有大量的不饱和和双键需经加氢处理,其加氢催化剂可分为非均相和均相 2 类。非均相催化剂主要有由碳、硅石、矾土、二氧化钛、氧化镁、硅藻土、合成沸石等载体负载的钨、铂、镍、钨、钨、钨等金属催化剂;均相催化剂有环烷酸镍/三乙基铝、乙酰乙酸镍/三异丁基铝、辛酸钴/正丁基锂、二氯二茂钛/二乙基氯化铝、乙酸钨、

二(三苯基膦)氯化钨、三(三苯基膦)氯化铈、四(三苯基膦)二氯化钨等。其中 Pd/C 和 RuHCl(CO)-[P(C₆H₅)₃]₃ 是使用最多、效果较好的 2 种,而茂金属催化剂正日益受到关注。

3.1 Pd/C 催化剂

Pd/C 催化剂是加氢催化常用的催化剂之一,具有催化活性高、反应压力低等特点。这种催化剂产生的副反应少,并且可以选择性地氢化聚合物中的碳-碳双键^[23]。用质量分数 5% Pd/活性炭粉末催化剂,在 150℃ 和 1 MPa 压力下反应 4 h,便可使降冰片烯类树脂达 100% 的氢化率,加氢产物的相对分子质量为 5 000 ~ 100 000。因该催化剂属于非均相催化剂,因此在加氢反应后,还需通过过滤加以除去。

3.2 钌催化剂

目前用 ROMP 法生产 COC 的厂家多用这类催化剂加氢,其主要有三苯基膦取代的氢氯化钌如 RuHCl(CO)(PPh₃)₃ 和钌-碳烯配合物(即 Grubbs 催化剂)。钌-碳烯配合物既可用于 ROMP 催化剂,又可用于加氢催化剂,从而使 2 个反应可以连续进行。而 RuHCl(CO)(PPh₃)₃ 催化剂易于制备,具有高活性和高选择性,用这种催化剂在 5 MPa、120℃ 条件下反应 10 h,可以使降冰片烯类聚合物的残余双键完全氢化^[24]。

3.3 茂金属催化剂

常用的茂金属加氢催化剂由二茂钛或二茂锆与锂的烷基或烷氧基化合物组成。该催化剂活性高、稳定性好,现有专利报道^[25]的反应条件为氢压 0.01 ~ 30.00 MPa,反应温度 0 ~ 300℃,反应时间 1 min ~ 50 h。

需要特别指出的是,该催化剂也可用作 ROMP 的催化剂使用,但相关研究较少,目前所报道的催化剂仅限于二茂钛^[26]。催化活性比卡宾催化剂的低 1 个数量级,产物中顺式双键的含量低于 50%。其聚合机理与其他传统多组分催化剂类似,即在反应过程中原位生成金属卡宾。还需说明的是,茂金属也是 mCOC 的主要催化剂,但二者有差别。在 mCOC 中,通常有桥联的茂金属催化剂活性更高,且助催化剂是甲基铝氧烷(MAO)。而在 ROMP 中,无桥联的活性高,且助催化剂一般为格氏试剂或金属烷基化物。

4 结语

文中简要描述了 ROMP 法制备 COC 的特点,并对最具前景的 Grubbs 催化剂的催化机理、配体及反应条件对聚合过程及产物特性的影响进行了重点评

述。同时,还介绍了其后续加氢过程所涉及的催化剂种类及反应条件等。目前,Grubbs 催化剂在国外已经被广泛应用在有机合成和烯烃聚合领域,而国内这方面的研究才刚起步。利用 Grubbs 催化剂合成光学聚合物、嵌段和接枝共聚物、液晶高分子、导电高分子等是目前研究的热点。加快研究新一代 Grubbs 催化剂在聚合方面的应用对我国石油化工行业的发展,特别是在提升产品性能及环境友好型工艺开发方面将具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] Trimmel G, Riegler S, Fuchs G, *et al.* Liquid crystalline polymers by metathesis polymerization[J]. *Adv Polym Sci*, 2005, 176: 43 - 87.
- [2] Buchmeiser M R. Metathesis polymerization to and from surfaces[J]. *Adv Polym Sci*, 2006, 197: 137 - 171.
- [3] 赵健,吕英莹,胡友良. 环烯烃聚合物的合成和应用研究进展[J]. *化学进展*, 2001, 13(1): 48 - 55.
- [4] 谢家明,曹堃,赵全聚,等. 环烯烃共聚物的生产工艺[J]. *化工进展*, 2006, 25(8): 860 - 863.
- [5] 刁中文,伍青. 环烯烃加成聚合研究开发进展[J]. *高分子通报*, 2001(1): 53 - 59.
- [6] 姚臻,吕飞,曹堃. 环烯烃共聚物的制备[J]. *现代化工*, 2006, 26(3): 67 - 73.
- [7] 唐舫成,伍青,卢泽俭. 烯烃易位聚合研究新进展: 环烯烃开环易位聚合和非环二烯易位聚合[J]. *高分子通报*, 1997(2): 65 - 75.
- [8] Schrock R R, Hoveyda A H. Molybdenum and tungsten imido alkylidene complexes as efficient olefin-metathesis catalysts[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4592 - 4633.
- [9] Hong S H, Grubbs R H. Highly active water-soluble olefin metathesis catalyst[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 3508 - 3509.
- [10] Bielawski W, Louie J, Grubbs R. Tandem catalysis: Three mechanistically distinct reactions from a single ruthenium complex[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 12872 - 12873.
- [11] Sanford M S, Love J A, Grubbs R H. Mechanism and activity of ruthenium olefin metathesis catalysts[J]. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6543 - 6554.
- [12] Rieger B, Baugh L S, Kacker S, *et al.* Late transition metal polymerization catalysis[M]. Weinheim: WILEY-VCH, 2003: 200 - 201.
- [13] Buchmeiser M R. Homogeneous metathesis polymerization by well-defined group VI and Group VIII transition-metal alkylidenes: Fundamentals and applications in the preparation of advanced materials[J]. *Chem Rev*, 2000, 100: 1565 - 1604.
- [14] Love J A, Sanford M S, Day M W, *et al.* Synthesis, structure, and activity of enhanced initiators for olefin metathesis[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 10103 - 10109.
- [15] Wu Z, Nguyen S T, Grubbs R H, *et al.* Reactions of ruthenium carbenes of the type (PPh₃)₂(X)₂Ru=CH-CH=CPh₂ (X = Cl and CF₃COO) with strained acyclic olefins and functionalized olefins[J]. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 5503 - 5511.

(下转第 16 页)

续表

催化剂	目标有机物	效果评价
Fe(III)/Al ₂ O ₃ ^[3]	苯酚	O ₃ 最大去除率 < 40% (TOC); Al ₂ O ₃ /O ₃ 最大去除率 > 70% (TOC); Fe(III)/Al ₂ O ₃ /O ₃ 最大去除率 > 90% (TOC)
(负载型)金属氧化物		
TiO ₂ ^[4]	草酸	O ₃ /TiO ₂ 系统可以有效地降解草酸, TOC 的去除率较单独臭氧氧化提高了 95%
TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 、TiO ₂ /硅胶、TiO ₂ /绿坡镁石 ^[5-6]	腐殖酸	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 最显著地提高了臭氧对腐殖酸 (HA) 的氧化能力; 500℃ 是 TiO ₂ /Al ₂ O ₃ 最佳烧结温度
Al ₂ O ₃ ^[7]	2-氯酚	Al ₂ O ₃ 的存在可以有效地提高臭氧对 2-氯酚的氧化效率。在中性 pH 条件下, 催化臭氧氧化对 2-氯酚的降解优势最突出
MnO ₂ ^[8-10]	苯、二氯甲烷; 草酸	在 MnO ₂ 存在下, 水溶液中的苯和二氯甲烷被臭氧完全氧化为无机物; MnO ₂ 的存在大大提高了臭氧对草酸的降解效果
水合 MnO ₂ ^[11-13]	莠去津; 磺基水杨酸、丙酸	新生态水合 MnO ₂ 较商用 MnO ₂ 具有更强的催化作用
MnO _x /GAC ^[14]	硝基苯	MnO _x /GAC 催化剂的存在显著地提高了臭氧的利用率; 在提高臭氧对有机物分解率的同时 (单独臭氧氧化降解率为 17%, 而 MnO _x /GAC 催化臭氧氧化降解率为 50%), MnO _x /GAC (锰氧化物/活性炭) 催化剂也显著地提高了有机物的矿化度 (催化臭氧氧化为 40%, 臭氧单独氧化为 5%)
孔材料		
活性炭 ^[15-16]	苯甲酸、对氯苯甲酸和乙酸钠; 1, 2-二羟基苯	活性炭的存在加快了有机物的分解。活性炭对有机物臭氧氧化的影响作用与有机物种类有关: 对于臭氧氧化速率低的有机物, 活性炭的影响明显; 而对于臭氧容易氧化的有机物, 活性炭的催化优势则较小

2 实际应用效能研究

多相催化臭氧氧化技术的大量研究工作是以蒸馏水作为本底, 侧重于考察固体催化剂的催化活性。作为一种新型水处理技术, 多相催化臭氧氧化技术在实际水处理工程中的应用仍处于起步阶段; 为提供实际应用基础试验数据, 近年来研究者对应用多

相催化臭氧氧化技术处理实际水体中有机污染物的效能进行了考察, 其中对饮用水水源和污水中有机污染物的处理效果均有所涉及。

2000 年, Gracia 等^[17]利用 TiO₂/Al₂O₃ 催化臭氧氧化技术降解西班牙 Ebro 河水中的有机污染物 (预处理去除悬浮颗粒物, 初始 TOC 质量浓度 = 4.46 mg/L; UV₂₅₄ = 0.067)。研究发现, 催化剂的存在提高

(上接第 14 页)

- [16] Louie J, Grubbs R H. Metathesis of electron-rich olefins: Structure and reactivity of electron-rich carbene complexes [J]. *Organometallics*, 2002, 21: 2153 - 2164.
- [17] Holland M G, Griffith V E, France M B, *et al.* Kinetics of the ring-opening metathesis polymerization of a 7-oxanorbornene derivative by Grubbs' catalyst [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2003, 41: 2125 - 2131.
- [18] Lehman S E, Wagener K B. Comparison of the kinetics of acyclic diene metathesis promoted by Grubbs ruthenium olefin metathesis catalysts [J]. *Macromolecules*, 2002, 35: 48 - 53.
- [19] Demel S, Schoefberger W, Slugovec C, *et al.* Benchmarking of ruthenium initiators for the ROMP of a norbornedicarboxylic acid ester [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 200: 11 - 19.
- [20] Lapinte V, Brosse J C, Fontaine L. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization (ROMP) reactivity of endo- and exo-norbornenyl-lactone using Ruthenium catalysts [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2004, 205: 824 - 833.
- [21] Pollino J M, Stubbs L P, Weck M. Living ROMP of *exo*-norbornene esters possessing Pd II SCS pincer complexes or diaminopyridines [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 2230 - 2234.
- [22] Matos J M E, Lima-Neto B S. Living ROMP of *exo*-norbornene esters possessing Pd II SCS pincer complexes or diaminopyridines [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 240: 233 - 238.
- [23] 日本瑞翁株式会社. 基于降冰片烯的开环聚合物, 降冰片烯开环聚合物的加氢产物及它们的制备方法: 中国, 03813157. 9 [P]. 2003 - 08 - 24.
- [24] 拜耳公司. 由带极性取代基开环置换聚合物氢化产物组成的透明材料: 中国, 97126271.3 [P]. 1998 - 07 - 01.
- [25] 三井化学株式会社. 开环易位共聚物及其制造方法: 中国, 200410091274.2 [P]. 2005 - 06 - 08.
- [26] Zhang D F, Huang J L, Qian Y L, *et al.* Ring-opening metathesis polymerization of norbornene and dicyclopentadiene catalyzed by Cp₂TiCl₂/RMgX [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1998, 133: 131 - 133. ■