

Grubbs 三代催化剂的合成及其 催化双环戊二烯可控成型

杨维成^{1,2,3,4}, 刘 建^{2,3,4}, 马海燕^{1*}

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 3. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062; 4. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 用 Grubbs 二代催化剂 (G2) 与吡啶类配体反应制备了一系列 Grubbs 三代催化剂 (G3), 采用 ¹HNMR 对其进行了结构表征。利用制备的 G3 催化双环戊二烯 (DCPD) 本体聚合, 在添加三苯基膦阻聚剂实现 DCPD 聚合过程可控的基础上, 采用模具浇注法制备了聚双环戊二烯 (p-DCPD) 板材, 探讨了阻聚剂、不同催化剂及催化剂用量对 p-DCPD 板材性能的影响, 采用 FTIR、TGA 和 DSC 对制备的 p-DCPD 板材进行了表征, 通过同步热分析仪、差示扫描量热仪、微机控制电子万能试验机、悬臂梁冲击试验机对 p-DCPD 板材的力学性能进行了测试。结果表明, 三苯基膦对 G3 的调控效果优于 G2, 合成的 G3 在催化 DCPD 本体聚合时, 表现出较高的催化活性, 且其催化制备的 p-DCPD 板材的力学性能明显优于 G2 催化制备的样品。尤其是, 由苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(3-甲基吡啶)合钨 (G3-5) 制得的 p-DCPD 板材表现出优异的热稳定性, 具有紧密的交联结构。

关键词: Grubbs 三代催化剂; 聚双环戊二烯; 阻聚剂; 可控成型; 功能材料

中图分类号: TQ426; TQ 322.4+1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 05-1015-07

Synthesis of Grubbs 3rd generation catalysts and their controllable polymerization of bulk dicyclopentadiene

YANG Weicheng^{1,2,3,4}, LIU Jian^{2,3,4}, MA Haiyan^{1*}

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 3. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 4. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis Materials, Shanghai 200062, China)

Abstract: Several creative Grubbs catalysts 3rd generation (G3) were synthesized from reaction of Grubbs catalyst 2nd generation (G2) with different pyridine ligands, characterized and confirmed by ¹HNMR. The G3 samples obtained then were evaluated for their catalytic performance in the bulk polymerization of dicyclopentadiene (DCPD) via mold casting method, of which the polymerization process was controlled by polymerization inhibitor triphenylphosphine. The effects of polymerization inhibitor, catalyst type and catalyst dosage on the properties of p-DCPD sheet materials were investigated. The p-DCPD sheet materials were characterized by FTIR, TGA and DSC, and their mechanical properties were tested by synchronous thermal analyzer, differential scanning calorimeter, microcomputer controlled electronic universal testing machine and cantilever impact testing machine. The results indicated triphenylphosphine was more effective in the regulation of G3 than in that of G2. G3 exhibited excellent catalytic performance for DCPD bulk polymerization with the mechanical properties of p-DCPD sheet material significantly improved. In particular, the prepared p-DCPD sheet material catalyzed by benzomethylene-[1,3-

收稿日期: 2022-08-16; 定用日期: 2022-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220759

基金项目: 上海自然科学基金 (20ZR1424400); 上海市浦江人才 (21PJ1421000)

作者简介: 杨维成 (1982—), 男, 高级工程师, E-mail: ywjc@163.com。联系人: 马海燕 (1973—), 女, 教授, E-mail: haiyanma@ecust.edu.cn。

bis(trimethylphenyl)-2-imidazoline subunit]-dichloro-bis(3-methylpyridine)ruthenium (G3-5) displayed better thermal stability and compacts cross-linking structure.

Key words: Grubbs catalysts 3rd generation; polydicyclopentadiene; polymerization inhibitor; controllable polymerization; functional materials

聚双环戊二烯 (p-DCPD) 是一种由双环戊二烯 (DCPD) 经有机金属催化开环易位聚合 (ROMP) 形成的具有轻度交联的热固性工程塑料, 综合性能优异, 兼具刚性和韧性。尤其是其耐低温性能良好, 在较低的温度下仍能保持较高的韧性, 特别适合低温环境条件下工作的器件制备。其制品可广泛应用于汽车内外饰、工程车覆盖件、卫浴产品、医疗设备、环保化工容器和体育娱乐设施等, 市场应用前景广阔。

催化剂是制备 p-DCPD 的关键, 其活性和稳定性直接决定聚合反应过程和树脂材料的机械性能, 并影响产品的应用。Grubbs 系列催化剂是一种苯亚甲基钌系配合物, 其作用机理明确、稳定性高, 可以应用于 DCPD 单体的 ROMP 聚合反应, 是目前最具代表性的一种催化剂^[1-5], 如图 1 所示。Grubbs 一代催化剂 (G1) 虽已具有较高的稳定性以及对官能团的良好适应性, 但其活性不高, 膦配体易离去, 热稳定性较差, 尤其是在温度较高时易失效, 不适用于大量放热的 DCPD 聚合工艺。对 Grubbs 二代催化剂 (G2) 来说, N 杂环卡宾 (NHC) 的存在可增加钌 (Ru) 金属中心的电子云密度, 使相应金属卡宾配合物中的 Ru—C 键具有更高耐受性, 尤其是可以耐较高的温度。经过改良的 G2 既维持了 G1 的易于合成、耐受性好, 又不受水和氧的影响, 且具有能够兼容较多官能团的优点, 尤其是催化剂热稳定性及催化反应活性均有所提高。作为单组分催化剂, G2 用于反应注射成型工艺中, 比传统的 W/Mo 金属双组分催化体系的聚合、操作条件更简单。同时, 不需加热就能在较低温度条件下迅速引发聚合反应, 且整个聚合过程平稳可控, 特别适合于 p-DCPD 的工业化生产^[6-8]。

目前, G2 用于催化 DCPD 聚合, 常规使用量为单体与催化剂的物质的量比约为 30000 : 1, 但钌金属价格较高, 其较高的使用量会造成下游 p-DCPD 产品成本的上升, 不利于其工业化应用的推广。因此, 在保持材料性能的同时, 提升催化效率成为新催化剂研发的重要方向。由报道可知, Grubbs 三代催化剂 (G3) 可用于 ROMP 反应, 表现出了比 G2 高出几个数量级的引发速率^[9]。因此, 在 DCPD 开环聚合领域中, G3 具有更高的催化活性, 比 G2 具有更快速的聚合成型效果^[9]。以 G3 系列催化剂实现 DCPD 聚合的报道较少, 尤其在本体聚合方面。在

课题组前期研究中发现, 已报道的 G3 系列催化剂 (G3-2、G3-3) 在 DCPD 本体聚合中由于引发速率太快, 导致成型困难而难以取得应用突破。此外, 前期通过引入抑制剂, 催化剂 G3-2、G3-3 虽已实现 DCPD 本体聚合过程可控, 但聚合物的性能仍难以与 G2 所得的聚合物相媲美, 从而导致现有 G3 高催化效率的优势难以展现。

根据催化剂配体结构的特点, 从配体离去的角度出发, 本文期望通过调整催化剂配体取代基的方式在 G3 系列催化剂催化效率保持的同时, 使其催化制得的聚合物的性能得到提升。首先以 G2 为基础, 通过调变 G3 吡啶配体的吸/给电子能力调控活性中心释放速率, 设计并制备两种新结构 G3, 考察其催化 DCPD 本体聚合性能。对比新结构 G3、已报道 G3 及 G2 所得 p-DCPD 相关的力学性能。以期通过催化剂结构的调整, 在保持 G3 高效催化的同时, 获得与 G2 催化所得 p-DCPD 相当的力学性能。

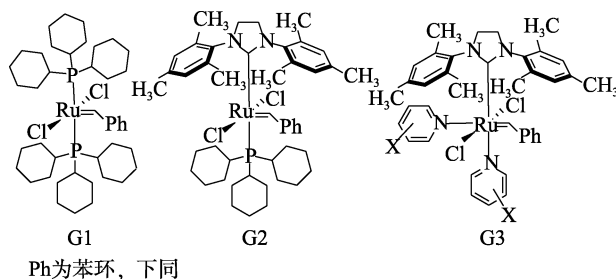


图 1 Grubbs 一、二、三代催化剂结构图

Fig. 1 Structures of Grubbs catalysts 1st, 2nd and 3rd generation

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Grubbs 二代催化剂、吡啶、3-氟吡啶、3-氯吡啶、3-溴吡啶、3-甲基吡啶, 分析纯, Sigma Aldrich 公司; 双环戊二烯、正戊烷、甲苯, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

Bruke 500 MHz 核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司; Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国珀金埃尔默公司; STA2500 型同步热分析仪, 德国耐驰公司; Mettler 821E 差示扫描量热仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; UTM-1422 微机控制电子万能试验机、XJUD-5.5 悬臂梁冲击试验机, 河北承德市聚缘检测设备制造有限公司。

1.2 Grubbs 三代催化剂的合成方法

G3 的合成路线如图 2 所示。

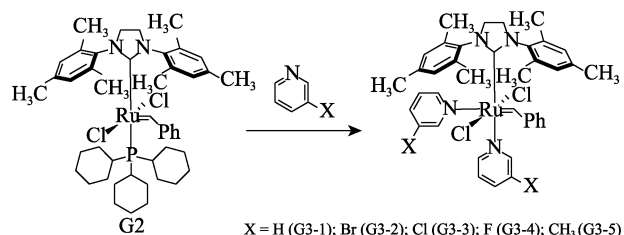


图 2 G3 合成路线示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthetic route of G3

G2 分别与吡啶、3-溴吡啶、3-氯吡啶、3-氟吡啶及 3-甲基吡啶反应, 反应结束后, 利用正戊烷析出目标催化剂, 冷冻抽滤得到 5 个 G3^[9-11]。其中, G3-1、G3-2 和 G3-3 为已知结构; G3-4、G3-5 为新合成结构。具体合成步骤如下: 在室温下 (25 °C) 向 100 mL 玻璃烧瓶中加入 Grubbs 二代催化剂 (1.0 g, 120 mmol), 加入 10 mL 甲苯溶解; 然后, 在磁力搅拌下, 室温滴加吡啶类配体 (2.4 mol), 体系由红色变为绿色, 继续搅拌 30 min; 然后, 加入 50 mL 正戊烷, 有绿色固体沉淀, 冷冻 (-20 °C) 16 h 后抽滤得到绿色固体, 并用正戊烷冲洗滤饼 (5 × 25 mL), 室温真空干燥 24 h 后得到固体样品。

苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(吡啶)合钌 (G3-1), 收率 81.2%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 19.17 (s, 1H, 苯环相连亚甲基), 8.84 (s, 2H, 吡啶), 8.39 (s, 2H, 吡啶), 8.07 (d, 2H, 苯环), 7.59 (t, 2H, 吡啶), 7.44 (t, 2H, 吡啶), 7.15 (t, 1H, 苯环), 6.83~6.04 (m, 8H, 吡啶、苯环), 3.37 (d, 4H, 卡宾), 2.79 (s, 6H, 甲基), 2.45 (s, 6H, 甲基), 2.04 (s, 6H, 甲基)。

苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(3-溴吡啶)合钌 (G3-2), 收率 80.5%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 19.09 (s, 1H, 苯环相连亚甲基), 8.74 (s, 2H, 吡啶), 8.60 (s, 2H, 吡啶), 8.03 (s, 2H, 吡啶), 7.74 (d, 2H, 吡啶), 7.65 (d, 2H, 苯环), 7.44 (t, 1H, 苯环), 7.04 (t, 2H, 苯环), 6.92 (s, 2H, 苯环), 6.70 (s, 2H, 苯环), 4.05 (d, 4H, 卡宾), 2.60 (s, 6H, 甲基), 2.24 (s, 12H, 甲基)。

苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(3-氯吡啶)合钌 (G3-3), 收率 83.0%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 19.10 (s, 1H, 苯环相连亚甲基), 8.61 (s, 2H, 吡啶), 8.55 (s, 2H, 吡啶), 7.85 (d, 2H, 吡啶), 7.64 (d, 2H, 苯环), 7.46 (t, 1H, 苯环), 7.05 (t, 2H, 苯环), 7.00 (t, 2H, 吡啶), 6.88 (s, 2H, 苯环), 6.73 (s, 2H, 苯环), 4.05 (d, 4H, 卡宾), 2.62 (s,

6H, 甲基), 2.23 (s, 12H, 甲基)。

苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(3-氟吡啶)合钌 (G3-4), 收率 80.4%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 19.13 (s, 1H, 苯环相连亚甲基), 8.55 (s, 2H, 吡啶), 8.03~7.71 (m, 2H, 吡啶), 7.66 (d, 2H, 吡啶), 7.44 (t, 1H, 苯环), 7.24~7.09 (m, 2H, 吡啶), 7.05 (t, 3H, 苯环), 6.87 (s, 3H, 苯环), 6.71 (s, 2H, 苯环), 4.11 (s, 2H, 卡宾), 4.01 (s, 2H, 卡宾), 2.61 (s, 6H, 甲基), 2.26 (s, 12H, 甲基)。

苯亚甲基-[1,3-双(三甲基苯基)-2-咪唑啉亚基]-二氯-二(3-甲基吡啶)合钌 (G3-5), 收率 80.0%。¹HNMR (CDCl₃, 500 MHz), δ : 19.12 (s, 1H, 苯环相连亚甲基), 8.56 (s, 1H, 吡啶), 8.53 (s, 1H, 吡啶), 7.82 (s, 2H, 吡啶), 7.65 (d, 2H, 苯环), 7.62~7.54 (m, 2H, 吡啶), 7.45 (d, 1H, 苯环), 7.23 (d, 2H, 吡啶), 7.08 (t, 2H, 苯环), 6.82 (s, 2H, 苯环), 6.74 (s, 2H, 苯环), 4.17 (d, 2H, 卡宾), 4.03 (d, 2H, 卡宾), 2.64 (s, 6H, 甲基), 2.40~2.22 (m, 15H, 甲基), 2.03 (s, 3H, 甲基)。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 催化剂及 p-DCPD 结构表征

¹HNMR 测试: 所合成的催化剂采用核磁共振波谱仪在 500 MHz 下进行测试, 以 CDCl₃ 为溶剂, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标。FTIR 测试: 聚合物采用傅里叶变换红外光谱仪进行测试, 扫描波数范围为 4000~400 cm⁻¹。TGA 测试: 样品在 N₂ 气氛采用同步热分析仪测试, 温度范围 50~800 °C, 加热速率 5 °C/min。DSC 测试: 采用差示扫描量热仪对样品进行测试, 扫描温度范围 0~200 °C, N₂ 氛围。

1.3.2 p-DCPD 力学性能测试

1.3.2.1 样板制备

称取 250.0 g (1.89 mol) DCPD 单体至 500 mL 烧瓶中, 然后将其放入 40 °C 水浴锅中, 恒温搅拌 1 h。催化剂 (以 [Ru] 表示) 用量 (以 DCPD 物质的量为基准, 下同) 为 4.0%~6.0%, 用 1 mL 甲苯溶解, 然后滴加至烧瓶中。再将混合溶液倒入平板模具 (17 cm × 17 cm × 4 mm) 中密闭, 60 °C 恒温 1 h 后取出, 冷却后开模取板, 用于后续力学性能测试。

1.3.2.2 拉伸性能

在规定的实验条件下, 对试样施以轴向拉伸载荷, 直至试样断裂。在此过程中试样所承受的最大拉伸应力即为拉伸强度, 拉伸强度按式 (1) 计算:

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

式中: σ 为试样的拉伸强度, MPa; F 为试样的最大拉伸载荷, N; A 为试样的原始横截面积, mm²。根据 GB/T 1040—1998 对材料进行抗拉强度的测试, 重复 3 次, 取平均值。

1.3.2.3 弯曲性能

把试样支撑成横梁,使其在跨度中心以恒定的速度弯曲,直到试样断裂或变形达到预定值,测量过程中对试样施加的压力。弯曲强度按式(2)计算:

$$\sigma_f = \frac{1.5 \times FL}{bh^2} \quad (2)$$

式中: σ_f 为试样的弯曲强度, MPa; F 为施加的力, N; L 为跨度, mm; b 为试样宽度, mm; h 为试样厚度, mm。根据 GB/T 9341—2008 对材料进行弯曲强度的测试,重复 3 次,取平均值。

1.3.2.4 冲击强度

由已知能量的摆锤一次冲击支撑成垂直悬臂梁的试样,测量试样破坏时所吸收的能量,冲击强度按式(3)计算:

$$\alpha = \frac{1000 \times W}{hb} \quad (3)$$

式中: α 为试样缺口冲击强度, kJ/m²; W 为破坏试样经修正所吸收的能量, J; h 为试样厚度, mm; b 为试样宽度, mm。根据 GB/T 1843—2008 对材料进行冲击强度的测试,重复 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 ¹HNMR 表征

对制备的催化剂 G3-5 采用 ¹HNMR 进行了结构表征,结果如图 3 所示,确认了其结构与目标结构相符。

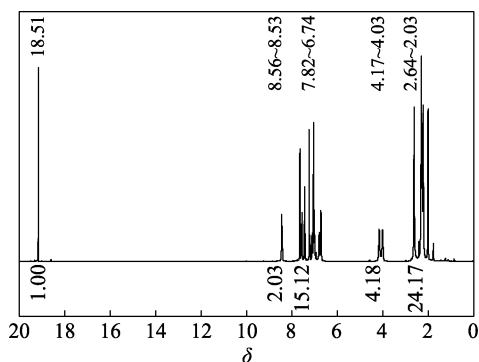


图 3 催化剂 G3-5 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 3 ¹HNMR spectrum of catalyst G3-5

以催化剂 G3-5 为例,对其 ¹HNMR 进行具体分析发现,在 δ 19.12 为苯环相连亚甲基信号峰,吡啶氢质子信号峰位于 δ 8.56~7.23,苯环上的氢质子信号峰位于 δ 7.65~6.74, δ 4.17~4.03 为 N 杂环卡宾氢质子信号峰,甲基信号峰位于 δ 2.64~2.03,可以确认与目标化合物结构相符。其中,需要指出的是,谱图中在 δ 18.51 处出现了一个微弱的亚烷基信号峰,该信号峰在谱图中与主峰的面积比均 <5%,为单吡啶配体产物的特征峰。文献[10,12]指出,当使

用氘代吡啶为溶剂时,核磁图中将不会出现该信号峰,该信号峰的出现是因为双吡啶配体在其他溶剂中不稳定,其中一个配体掉落形成了单配体产物,而固体样品为双配体产物。因此,可以认为所制备的新结构催化剂为双配体结构,且匹配 G3-5 所示结构。

催化剂 G3-4 的 ¹HNMR 谱图与之类似,不再赘述。

2.2 钌卡宾催化剂催化双环戊二烯聚合

为了探索所合成催化剂催化 DCPD 的聚合性能,将新结构的 G3 系列催化剂 G3-4、G3-5 与文献报道的催化剂 G2、G3-1、G3-2、G3-3 一起进行催化性能的测试。

当催化剂用量(以 DCPD 物质的量计,下同)为 5.0% 时, G3 系列催化剂的活性较高,聚合速率较快,当催化剂加入 DCPD 单体溶液中后,瞬间引起聚合,未有足够的操作时间将料液灌装到模具中制备板材。因此,为调变催化剂的聚合速率,提供足够的操作空间,对催化剂的聚合速率进行测试。

2.2.1 双环戊二烯聚合速率的对比

为考察不同催化剂对双环戊二烯聚合速率的影响,在相同条件下,考察了 DCPD 的聚合时间,以 DCPD 单体完全固化为反应终点,结果如表 1 所示。

表 1 各催化剂催化 DCPD 聚合时间对比

Table 1 Comparison of DCPD polymerization time catalyzed by each catalyst

| 催化剂 | 聚合时间 ^① /s | 加入阻聚剂后聚合时间 ^② /s |
|------|----------------------|----------------------------|
| G2 | 540 | 563 |
| G3-1 | <1 ^③ | 651 |
| G3-2 | <1 ^③ | 296 |
| G3-3 | <1 ^③ | 337 |
| G3-4 | <1 ^③ | 356 |
| G3-5 | <1 ^③ | 520 |

① 反应条件为 DCPD 250.0 g (1.89 mol), $n([\text{Ru}]) : n(\text{DCPD}) = 1 : 20000$, 35 °C; ② 反应条件为 DCPD 250.0 g (1.89 mol), $n([\text{Ru}] : n(\text{DCPD}) = 1 : 20000$, $n([\text{Ru}] : n(\text{三苯基膦}) = 1 : 8$, 35 °C; ③ 该体系在滴入催化剂溶液时,DCPD 立即发生聚合,并全部由液体变为固体。

从表 1 可以看出,在相同实验条件下, G3 系列催化剂催化 DCPD 的聚合速率远高于 G2, G3 系列催化剂可以立即催化 DCPD 的聚合, G2 则需要 540 s,与文献报道在烯烃复分解反应中的结果相似^[9]。然而,由于 G3 系列催化剂的聚合速率过快,导致聚合过程难以控制,其应用具有较大的难度。因此,必须通过添加一定量反应抑制剂,即阻聚剂,来调节反应聚合速率。

近年来, ROBERTSON 等^[8]提出采用阻聚剂能有效控制 G2 催化 DCPD 单体的聚合时间。为研究阻聚剂对 G3 系列催化剂的阻聚作用,添加三苯基膦后,考察了不同催化剂体系聚合时间的差异,同

时在相同条件下与 G2 聚合情况进行了对比, 结果如表 1 所示。由表 1 可见, 阻聚剂对各催化剂的聚合时间具有延长效果; 阻聚剂对 G3-1 的抑制效果最为显著, 聚合时间适当延长至 651 s, 其次是 G3-5 催化 DCPD 聚合的时间可延长至 520 s, 但该阻聚剂对 G2 的影响则较小; 引入阻聚剂后, G3-2、G3-3、G3-4、G3-5 的聚合速率仍较高, 聚合时间小于未加入阻聚剂的 G2, 但此时的聚合速率可以在保证成型的基础上, 实现 DCPD 单体较快聚合, 相比于 G2, 具有明显的速率优势。因此, 阻聚剂的引入可以实现 G3 催化 DCPD 本体聚合调控, 最佳聚合时间为 500~600 s。

阻聚剂可以与钌中心进行配位, 在体系中添加阻聚剂一方面可以在一定程度上减少钌卡宾催化剂中原有不稳定配体的解离, 另一方面可以在不稳定配体解离后与钌中心配位占据释放出的空配位, 而阻聚剂与钌金属中心之间也存在配位-解离平衡, 通过临时性占据卡宾空配位以减少催化剂活性位点暴露的机会, 从而实现阻聚效应。阻聚剂对不同 G3 催化剂的阻聚效应不同, 其原因可能是取代吡啶配体的空间位阻效应和电子效应在反应过程中对钌卡宾中间体活性位的释放有较大影响。3-氟吡啶和 3-甲基吡啶与钌金属中心配位时立体位阻效应强于吡啶, 在聚合过程中, 3-氟吡啶和 3-甲基吡啶更容易离开钌金属中心, 而形成具有反应性的钌卡宾中间体。另一方面, 3-氟吡啶与钌金属中心的配位能力较 3-甲基吡啶弱, 这是由于氟原子比甲基的吸电子性能强, 因此, 3-氟吡啶更容易离开钌金属中心而形成反应性的钌卡宾中间体。在有无阻聚剂时, G3 系列催化剂催化 DCPD 聚合的具体过程如图 4 所示^[13], 阻聚剂通过调节活性位释放的方式调控 DCPD 的聚合过程。具体地, G3 系列催化剂中吡啶类配体首先解离形成钌卡宾中间体活性位, 而三苯基膦 (PPh₃) 的配位能力优于吡啶类配体, 三苯基膦直接活性位结合形成过渡态, 从而达到延缓聚合的目的。

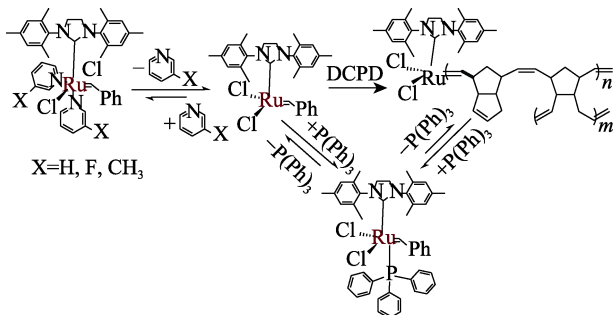


图 4 在有无三苯基膦条件下 G3 催化 DCPD 聚合制备 p-DCPD 的可能途径

Fig. 4 Possible pathways to obtain p-DCPD by catalytic polymerization of G3 in the presence or absence of triphenyl phosphine

在添加阻聚剂后, 可以成功抑制 G3 系列催化剂的活性, 延长其聚合时间, 经过一段时间的摸索, 可以成功进行 p-DCPD 板材的制备, 并进行力学性能测试。实验优化过程中不同阶段制备的 p-DCPD 如图 5 所示。

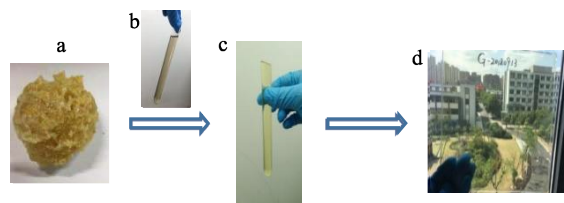


图 5 聚合实验调控过程

Fig. 5 Optimization process of experimental conditions

由图 5 可知, 在不引入阻聚剂体系时, 随 G3 溶液滴加入 DCPD 单体溶液, 会立即引发聚合固化反应, 使 DCPD 全部转化为固体, 制备的材料为无规则状态 (图 5a); 当引入阻聚剂后, 聚合速率得以放缓, 具备一定的操作时间将反应液体体系 (图 5b) 转移至模具中, 制备得到棒材 (图 5c)、板材 (图 5d) 等规则形状的高分子材料。

综上, p-DCPD 板材成型的条件为: DCPD 250.0 g (1.89 mol), $n([\text{Ru}]) : n(\text{三苯基膦}) = 1 : 8$, 60 °C, 聚合时间 1 h。在上述条件下, 考察 G2 和 G3 系列催化剂用量对 p-DCPD 板材力学性能的影响。

2.2.2 不同催化剂制备 p-DCPD 板材的拉伸性能对比
为探究自制催化剂所制备的 p-DCPD 的机械性能, 选择 G3-4、G3-5 及文献报道的 G3-1、G2 来制得 p-DCPD 板材, 采用万能试验机对不同催化剂制备的 p-DCPD 板材进行拉伸性能测试, 拉伸强度如图 6 所示。

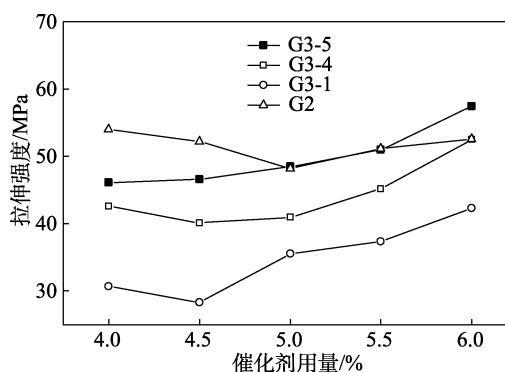


图 6 不同催化剂催化制得的 p-DCPD 板材的拉伸强度
Fig. 6 Tensile strength of p-DCPD sheet materials obtained by different catalysts

从图 6 可以看出, 随着 G3-5 用量的增加, 制备的 p-DCPD 板材的拉伸强度从 46.1 MPa 增加到 57.4 MPa。G3-5 制备的 p-DCPD 板材的拉伸强度优

于 G3-1、G3-4 制备的 p-DCPD 板材。与 G3 系列催化剂相比, G2 的 p-DCPD 板材拉伸强度在实验范围内相对稳定, 其制备的 p-DCPD 板材拉伸强度介于 46.7~52.6 MPa 之间。从结果可以推测, 当 G3 系列催化剂添加量较少时, 催化剂活性受阻聚剂影响较大, 造成了 p-DCPD 板材性能下降, 但随着催化剂用量的增大, 催化活性中心的浓度也在不断增加, 从而有利于聚合速率的提升, 所制备的 p-DCPD 板材也逐渐超过了 G2 所制备的 p-DCPD 板材。

2.2.3 不同催化剂制备 p-DCPD 板材的弯曲性能对比

弯曲性能是材料力学性能的一个重要指标, 选择 G3-4、G3-5 及文献报道的 G3-1、G2 所得 p-DCPD 板材的弯曲强度如图 7 所示。

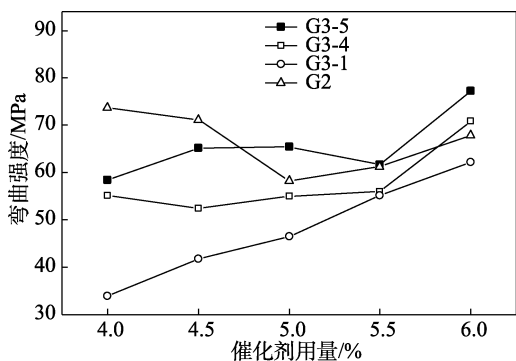


图 7 不同催化剂催化制得的 p-DCPD 板材的弯曲强度
Fig. 7 Flexural strength of p-DCPD sheet materials obtained by different catalysts with inhibitor

由图 7 可知, 与拉伸强度类似, 随着 G3-5 用量的增加, 其所制备的 p-DCPD 板材的弯曲强度从 58.4 MPa 增加到 77.2 MPa。当催化剂用量为 >5.0% 时, G3-5 制备的 p-DCPD 板材也表现出比 G3-1、G3-4、G2 所制备的 p-DCPD 板材更好的弯曲强度。

2.2.4 不同催化剂制备 p-DCPD 板材的冲击性能对比

对不同催化剂制备的 p-DCPD 板材进行冲击强度测试, 结果见图 8。

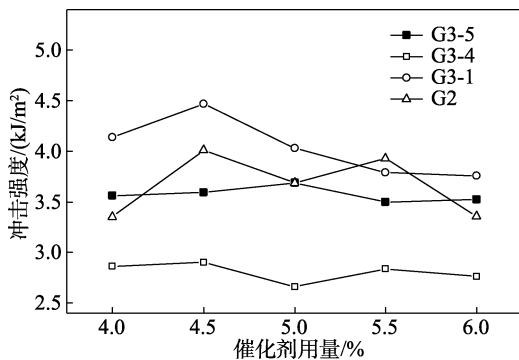


图 8 不同催化剂催化所得 p-DCPD 板材的冲击强度
Fig. 8 Impact strength of p-DCPD sheet materials obtained by different catalysts

由图 8 可知, G3-5 制备的 p-DCPD 板材冲击强度随着催化剂用量的增加表现稳定, 且与 G2 制备的 p-DCPD 板材的抗击冲强度基本相当, 高于 G3-4 制备的 p-DCPD 板材, 但弱于 G3-1 制备的 p-DCPD 板材。

以上结果表明, 新型的 G3-4、G3-5 均具有较好的催化 DCPD 聚合的性能, 尤其是 G3-5 制备的 p-DCPD 板材具有较好的机械性能。当 G3-5 用量为 5.0% 时, p-DCPD 板材的拉伸强度为 48.5 MPa, 弯曲强度为 65.4 MPa。

2.3 p-DCPD 板材的 FTIR 分析

对 DCPD 及 G3-5 催化剂催化 DCPD 聚合得到的 p-DCPD 板材进行了 FTIR 测试, 结果见图 9。

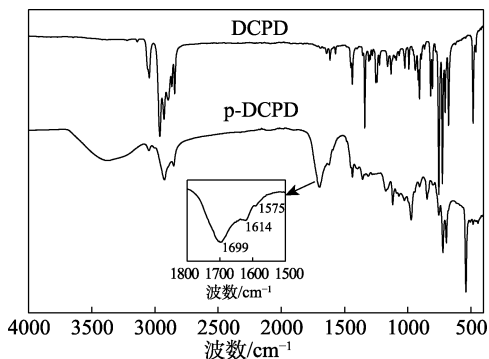


图 9 DCPD 和 p-DCPD 板材的 FTIR 谱图
Fig. 9 FTIR spectra of DCPD and p-DCPD sheet material

由烯烃开环复分解聚合机理可知, DCPD 聚合产物中保留了大量的双键, 3048 cm⁻¹ 处吸收峰为环烯烃 C—H 键的伸缩振动。由图 9 可知, 在 p-DCPD 的谱图中未出现双环戊二烯在 2965 和 2865 cm⁻¹ 处的两个特征吸收峰, 这是因为, DCPD 降冰片烯开环后, 所对应的吸收峰移向低波数, 与环戊烯环中的 —CH₂— 振动吸收峰发生了重叠, 因此, 仅剩 2924 和 2851 cm⁻¹ 两个特征吸收峰。1699 cm⁻¹ 处的特征吸收峰归属于非环烯烃 C=C 键的伸缩振动, 这是由降冰片烯开环反应形成了区别于环戊二烯的特征峰, 而 975 cm⁻¹ 为非环烯烃反式 C=C—H 非平面摇摆峰, 说明 p-DCPD 中存在大量反式结构, 表明 G3-5 在本实验条件下具有较好的反式立体选择性。

2.4 p-DCPD 板材的热性能分析

为了研究 G3 制得的 p-DCPD 板材的热性能, 对 G-2 和 G3-5 制备的 p-DCPD 板材进行了 TGA 及 DSC 测试, 结果如图 10、11 所示。

由图 10 可见, G3-5 催化所得 p-DCPD 板材在 274 °C 以下失重率为 1.0%, 明显优于 G2 催化制备的 p-DCPD 板材, 说明 G3-5 催化制备的 p-DCPD 板材具有更好的热稳定性。另外, 还可以观察到,

p-DCPD 板材主要失重在 450~550 °C 之间, 这是由于 p-DCPD 网络结构崩溃造成的。由图 11 可见, G3-5 催化所得 p-DCPD 板材显示了与文献报道类似的奇异放热峰, 但温度略有升高 (在 150 °C 以后出现), 这可能是由使用新型催化剂后 p-DCPD 交联密度增加所致^[14-15], 从而使材料具有了更加优异的耐热性能。

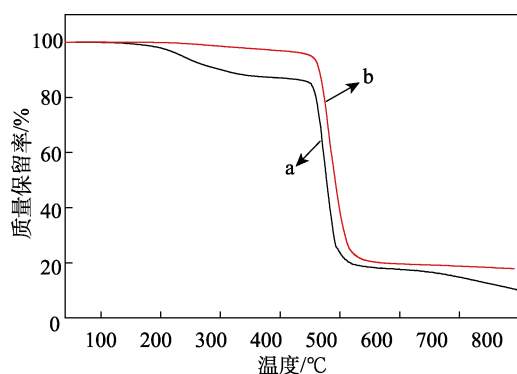


图 10 G-2 (a) 和 G3-5 (b) 催化所得 p-DCPD 板材的 TGA 曲线

Fig. 10 TGA curves of p-DCPD sheet materials obtained by G-2 (a) and G3-5 (b)

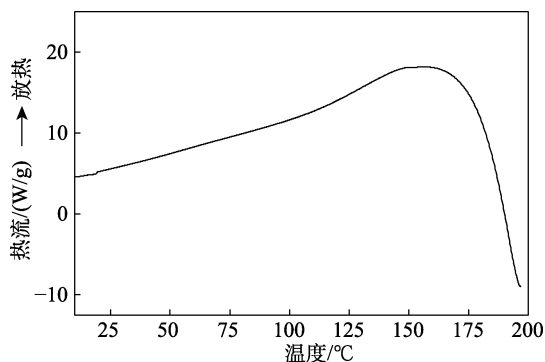


图 11 G3-5 催化所得 p-DCPD 板材的 DSC 曲线

Fig. 11 DSC curve of p-DCPD sheet material obtained by G3-5

3 结论

通过配体设计, 实现了 2 种新结构 G3-4、G3-5 的制备, ¹H NMR 结果表明, 制备的催化剂结构与目标结构一致。通过阻聚剂 (三苯基膦) 调控, 可以实现 G3 系列催化剂催化 DCPD 本体聚合, 而通过调控 G3 催化剂吡啶配体取代基给/吸电子能力, 实现了对 DCPD 本体聚合的控制, 500~600 s 为最佳聚合时间, G2 和 G3 表现出相似的力学性能, 其中 G3-5 在保持高效催化效率的同时, 所得板材的性能与 G2 所得板材性能相当, 甚至更优。当 G3-5 用量为 5.0% 时, 拉伸强度为 48.5 MPa, 弯曲强度为 65.4 MPa, 均优于其他催化剂。此外, 由 G3-5 催化得到的

p-DCPD 板材具有良好的热稳定性, 274 °C 以下失重率为 1.0%, 良好的热性能可能是由 p-DCPD 交联密度增加所致。

参考文献:

- [1] OGBA O M, WARNER N C, O'LEARY D J, *et al.* Recent advances in ruthenium-based olefin metathesis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 4510-4544.
- [2] VOUGIOUKALAKIS G C, GRUBBS R H. Ruthenium-based heterocyclic carbene-coordinated olefin metathesis catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110: 1746-1787.
- [3] YANG W C, HU G B, GUO S, *et al.* Preparation and properties of an interpenetrating network polymer based on polydicyclopentadiene and phenolic resin[J]. *High Performance Polymers*, 2022, 34(7): 828-835.
- [4] MA R T, WANG S N, MA L S, *et al.* Application of poly(lactic acid)-grafted cellulose nanofibers as both inhibitor and reinforcement for 3D-printable tough polydicyclopentadiene composites *via* frontal ring-opening metathesis polymerization[J]. *Industrial Crops and Products*, 2022, 186: 115217.
- [5] MEI H G, HU J W, GAO Y, *et al.* Incorporation of crosslinked polydicyclopentadiene nanoparticles into epoxy thermosets *via* ring opening metathesis polymerization-induced self-assembly[J]. *Polymer*, 2022, 255: 125160.
- [6] VALLONS K A M, DROZDZAK R, CHARRET M, *et al.* Assessment of the mechanical behaviour of glass fibre composites with a tough polydicyclopentadiene (p-DCPD) matrix[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78: 191-200.
- [7] NJOROGI I, KEMPLER P A, DENG X L, *et al.* Surface-initiated ring-opening metathesis polymerization of dicyclopentadiene from the vapor phases[J]. *Langmuir*, 2017, 33: 13903-13912.
- [8] ROBERTSON I D, YOURDKHANI M, CENTELLAS P J, *et al.* Rapid energy-efficient manufacturing of polymers and composites *via* frontal polymerization[J]. *Nature*, 2018, 557: 223-227.
- [9] LOVE J A, MORGAN J P, TRNKA T M, *et al.* A Practical and highly active ruthenium based catalyst that effects the cross metathesis of acrylonitrile[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(21): 4035-4037.
- [10] SANFORD M S, LOVE J A, GRUBBS R H. A versatile precursor for the synthesis of new ruthenium olefin metathesis catalyst[J]. *Organometallics*, 2001, 20: 5314-5318.
- [11] KANG E, LEE I S, CHOI T. Ultrafast cyclopolymerization for polyene synthesis: Living polymerization to dendronized polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 11904-11907.
- [12] LOVE J A, SANFORD M S, DAY M W, *et al.* Synthesis, structure, and activity of enhanced initiators for olefin metathesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125: 10103-10109.
- [13] ROBERTSON I D, DEAN L M, RUDEBUSCH G E, *et al.* Alkyl phosphite inhibitors for frontal ring-opening metathesis polymerization greatly increase pot life[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6: 609-612.
- [14] HU F Y, DU J, OU T, *et al.* Preparation and properties of high performance phthalide-containing bismaleimide reinforced polydicyclopentadiene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 40474-40479.
- [15] HU F Y, ZHENG Y B, FANG Y Y, *et al.* Preparation and properties of cyclopentadiene-containing monomer modified polydicyclopentadiene[J]. *Polymer*, 2014, 55(12): 1-8.