

Fe-Al-8-羟基喹啉催化体系催化甲基丙烯酸甲酯、乙酯聚合*

房江华** 胡富陶 王永红 杨科芳

(宁波大学理学院化学系 宁波 315211)

摘 要 研究了 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ -8-羟基喹啉(ACAC = 乙酰丙酮)催化体系催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)聚合,用核磁共振、红外光谱研究了聚合物的结构,结构以全同和间同为主,全同和间同含量达 67%、82%。用凝胶渗透色谱研究了聚合物分子量和分子量分布,分子量分布较窄。动力学研究表明聚合反应对单体浓度呈一级关系,表观活化能为 36.3 kJ/mol、46.4 kJ/mol。

关键词 铁系催化剂, 甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 聚合动力学

自 60 年代以来,Ziegler 型催化剂用于极性单体丙烯酸酯类的聚合研究较多,如由钛、钒、铁等过渡金属化合物与烷基铝组成的催化剂^[1-3]。近年来出现了锆、稀土配位催化聚合丙烯酸酯类的报道^[4-6],这些催化剂引发聚合机理相当复杂,有的为自由基型,有的则为配位阴离子型,且有立体选择性差、聚合物分子量分布较宽等缺点。目前还少见用铁系催化剂催化聚合丙烯酸酯类的研究,我们用 Fe-Al-8-羟基喹啉催化体系催化甲基丙烯酸甲酯、乙酯聚合,发现该催化体系对甲基丙烯酸甲酯、乙酯的聚合有较好的催化活性,聚合物分子量分布窄的特点,并发现 8-羟基喹啉的加入使聚合物分子量分布变小。本文报道极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙酯(EMA)在 Fe-Al-8-羟基喹啉催化体系中的聚合特征和聚合反应动力学,聚合物结构分析。

1 实验部分

1.1 原料及试剂

甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯为化学纯,按常法纯制。苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚(沸程 60~90℃)、环己烷等为上海试剂一厂产品,分析纯试剂,用前经分子筛浸泡。8-羟基喹啉为上海试剂一厂产品,三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 产品。高纯氮气市售产品。

催化剂的配制和组成。在室温下,在单口聚合瓶中按比例加入乙酰丙酮铁和 8-羟基喹啉,加入一定量的溶剂(0.148 g 乙酰丙酮铁加 4 mL 溶剂)溶解后,按比例加入三异丁基铝,即得红黑色催化

剂溶液。实验中较好催化剂组成为乙酰丙酮铁:8-羟基喹啉:三异丁基铝 = 1:1:8(摩尔比)。实例为 0.148 g 乙酰丙酮铁、0.060 g 8-羟基喹啉、0.469 g 三异丁基铝、4 mL 溶剂组成催化剂。

1.2 聚合及聚合物分析

聚合操作在氮气氛中进行,采用真空抽烤充氮数次的单口聚合瓶,在瓶中加入溶剂(2 mL)、单体(1 mL)和催化剂(0.19 mL),在恒温下聚合数小时后,加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应,聚合物用无水乙醇浸泡和洗涤,并经真空干燥。

聚合物的红外光谱用 PARAGON-1000 光谱仪测得,聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱系用核磁 Avance-300 共振仪以 CDCl_3 为溶剂 TMS 为内标于室温下测定。分子量分布用 Waters-150CV 型凝胶色谱仪,在室温下,流动相为四氢呋喃测得。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构和分子量的分布

PMMA、PEMA 的立构规整性可由红外光谱或核磁共振谱表征,由 Fe-Al-8-羟基喹啉体系所制备的 PMMA、PEMA $^1\text{H-NMR}$ 谱图中(图 1), $\delta_1 = 1.25$, $\delta_b = 1.03$, $\delta_s = 0.86$ 和 $\delta_i = 1.176$, $\delta_s = 0.957$, $\delta_i = 0.801$,不同质子的吸收面积表明 PMMA 和 PEMA 以全同和间同为主,含量占 67% 和 82%。分子量和分子量分布数据列于表 1。从表 1 可见分子量分布随 Fe 与 8-羟基喹啉摩尔比变化而变化,在 Fe 与 8-羟基喹啉摩尔比 = 1 时最窄, $M_w/M_n = 2.15$ 和 1.04(而 Fe-Al 催化体系 M_w/M_n 大于 2.3)。

* 2003-06-26 收稿,2003-07-26 修稿;浙江省自然科学基金资助项目(基金号 201016)和浙江省教育厅资助项目(编号 20030432);

** 通讯联系人

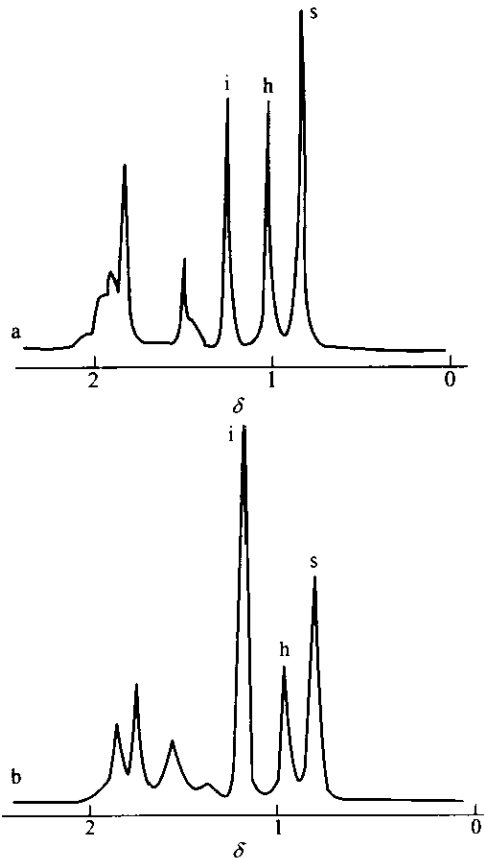


Fig. 1 ¹H-NMR spectra of PMMA(a) and PEMA(b)

分子量随 Fe 与 8-羟基喹啉摩尔比变化而变化,在 Fe 与 8-羟基喹啉摩尔比 = 1 时最大, $M_n = 1.75 \times 10^5$ 和 2.18×10^5 . 这一变化可能与络合物中铁与 8-羟基喹啉间的螯合有关,当 Fe 与 8-羟基喹啉摩尔比 = 1 时,8-羟基喹啉分子上的氧、氮原子能与铁形成螯合,当 8-羟基喹啉过量或不足时不能与铁形成 1:1 的螯合有关.

Table 1 The Influence of molar ratio of Fe and 8-hydroxyl quinoline on molecular weight and molecularweight distribution of PMMA and PEMA

Fe/8-hydroxyl quinoline (molar ratio)		M_n	M_w/M_n
PMMA	0.5	9.68×10^4	2.39
	1	1.75×10^5	2.15
	2	4.02×10^4	2.19
PEMA	0.5	1.24×10^4	4.50
	1	2.18×10^5	1.04
	2	2.24×10^4	5.57

PMMA,PEMA, 70℃, [Fe] = 8.0×10^{-3} mol/L, Solvent: Petroleum ether, Al/Fe = 8 (molar ratio), [EMA] = 4.0 mol/L; PMMA: 6 h; PEMA: 8 h

2.2 Fe-Al-8-羟基喹啉体系催化 MMA、EMA 聚合特征

表 2 例示了聚合温度、聚合时间、催化剂浓度,铁和8-羟基喹啉摩尔比改变对聚合反应的影

Table 2 The influence of reaction condition on polymerization

Reaction temperature (℃)	Reaction time (h)	Fe/8-hydroxyl quinoline (molar ratio)	Al/Fe (molar ratio)	Catalyst concentrate [Fe](mol/L)	Yield (%)	
					PMMA	PEMA
50	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	73.4	45.6
60	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	89.3	58.0
70	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	91.8	70.8
90	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	92.5	79.5
100	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	93.1	81.6
70	4,4	1	8	8.0×10^{-3}	82.7	57.0
70	5,5	1	8	8.0×10^{-3}	91.7	62.6
70	6,6	1	8	8.0×10^{-3}	91.8	65.4
70	8,8	1	8	8.0×10^{-3}	92.4	70.8
70	10,10	1	8	8.0×10^{-3}	93.3	72.5
70	6,8	0.5	8	8.0×10^{-3}	74.5	35.0
70	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	91.8	70.8
70	6,8	2	8	8.0×10^{-3}	71.0	59.8
70	6,8	1	8	4.0×10^{-3}	71.6	61.6
70	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	91.8	70.8
70	6,8	1	8	1.2×10^{-2}	72.2	75.6
70	6,8	1	8	1.6×10^{-2}	54.3	56.0
70	6,8	1	4	8.0×10^{-3}	77.2	35.0
70	6,8	1	8	8.0×10^{-3}	91.8	70.8
70	6,8	1	12	8.0×10^{-3}	45.7	46.8
70	6,8	1	16	8.0×10^{-3}	40.9	33.2

Solvent: Petroleum ether, PMMA:6 h, PEMA:8 h

响.数据表明,聚合物收率随温度升高而升高,较好温度为70~90℃,随着时间的增长收率增大,较好时间为6~8h.聚合物收率随催化剂浓度增大而增大,达到一定浓度后,收率又有所下降,这可能与催化剂浓度过大,聚合物分子量减小,在乙醇中的可溶部分增加有关.较好浓度 $[Fe] = 8.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$.8-羟基喹啉的加入量对收率影响较大,铁和8-羟基喹啉的摩尔比为1时,收率较好.铝铁比的改变对聚合影响也较大,聚合收率随Al/Fe比例增大而增大,但比例达到12时收率有所下降,这可能与烷基铝的链转移起主导作用,使聚合物分子量下降,在乙醇中的可溶部分增加有关,较好的Al/Fe比为8摩尔比.

铁系催化剂Fe-Al-8-羟基喹啉催化MMA、EMA聚合可以在苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷等溶剂中进行,其中以石油醚和环己烷中收率最高(表3).

表4列示了不同第三组份对聚合的影响,数据表明双基第三组份组成的催化剂催化效率高,而单基第三组份组成的催化剂效率略差些,这可能是双基第三组份与催化剂中心原子螯合稳定了活性中心有关.

Table 3 Influence of solvent on polymerization						
Solvent	Benzene	Toluene	THF	Cyclohexane	Petroleum ether	Anisole
Yield(%) PMMA	44.6	42.1	49.9	71.2	91.8	46.2
Yield(%) PEMA	52.3	56.6	54.0	58.3	70.8	46.6

Catalysts: Fe:8-hydroxyl quinoline:Al = 1:1:8 (molar ratio), the others are same as in Table 1.

Table 4 Influence of third composition on the polymerization			
Third composition	8-Hydroxy quinoline	Pyridine	Acetone
Yield(%) PMMA	91.8	56.9	60.7
Yield(%) PEMA	70.8	43.1	38.4

Fe/Third composition = 1 (molar ratio), the others are same as in Table 1.

2.3 聚合反应动力学

图2为Fe-Al-8-羟基喹啉催化剂催化MMA、EMA聚合反应时间(t)对收率(c)作图, $\ln 1/(1-c)$ 与 t 呈线性关系,表明聚合反应对单体浓度呈一级关系.

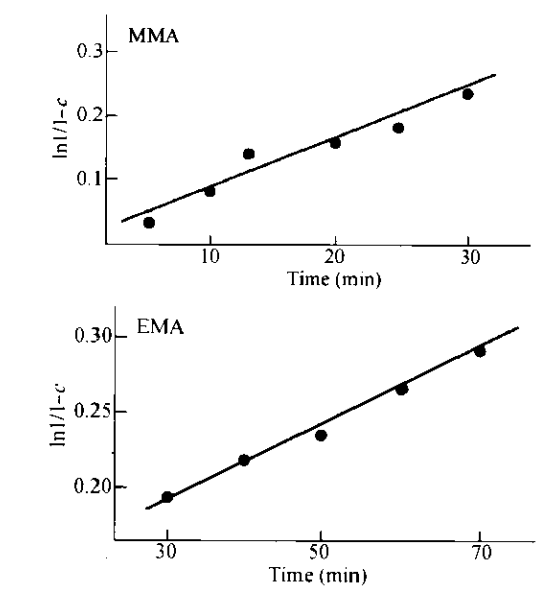


Fig. 2 Dependence of polymer yield on the reaction time
[Fe] = $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, [MMA], [EMA] = 4.0 mol/L, Solvent: Petroleum ether, Catalysts: Fe:8-quinoline:Al = 1:1:8 (molar ratio)

不同反应温度下反应速率常数 K_p 对 $1/T$ 作图, $\ln K_p$ 与 $1/T$ 呈线性关系,依据直线斜率,用Arrhenius公式求得聚合反应表观活化能为 $E_{\text{MMA}} = 36.3 \text{ kJ/mol}$ 、 $E_{\text{EMA}} = 46.4 \text{ kJ/mol}$ (图3).

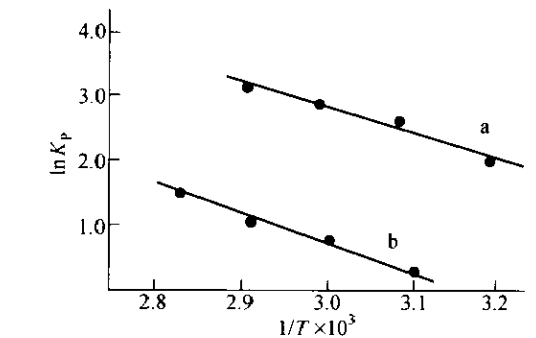


Fig. 3 Dependence of polymerization ratio on the reaction temperature
a) MMA; b) EMA
[Fe] = $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, [EMA] = 4.0mol/L, Solvent: Petroleum ether, Catalysts: Fe:8-quinoline:Al = 1:1:8 (molar ratio)

综上所述,Fe-Al-8-羟基喹啉催化剂催化甲基丙烯酸甲酯、乙酯聚合催化效率良好,聚合物分子量分布窄的优点.

REFERENCES

- 1 Dixit S S, Deshpande A B, Anand L C, Kapur S L. *J Poly Sci Part A1*, 1969, 7: 1973 ~ 1982
- 2 Koide N, Iimura K, Takeda M. *J Macromol Sci Chem*, 1975, A9(6): 961 ~ 982
- 3 Kothandaraman H, Palanivelu K. *J Macromol Sci Chem*, 1987, A24(2): 193 ~ 210
- 4 Li Y F, Ward D G, Reddy S S, Collins S. *Macromolecules*, 1997, 30: 1875 ~ 1883
- 5 Fang Jinghua, Zhang Zheyuan, Huang Zhengzheng. *J Rare Earths*, 2001, 19(4): 308 ~ 310
- 6 Sun Junquan(孙俊全). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (1): 96 ~ 99

THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE, ETHYL METHACRYLATE WITH Fe-Al-8-HYDROXY QUINOLINE CATALYSTS

FANG Jianghua, HU Futao, WANG Yonghong, YANG Kefang

(*Department of Chemistry, Ningbo University, Ningbo 315211*)

Abstract The polymerization of MMA and EMA by using a catalyst of $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3\text{-8-hydroxy quinoline}$ was investigated. The structure of the polymers is characterized by using NMR and IR techniques. The polymers obtained have mainly isotactic and syndiotactic structures. Molecular weight and its distribution were studied by GPC. The polymerization can be realized in solvents such as aromatic hydrocarbon and alkane. The yield is higher in alkane than in the others. The suitable Fe/8-hydroxy quinoline molar ratio is unity. The suitable Al/Fe molar ratio is eight. The suitable concentration of catalysts is $[\text{Fe}] = 8.0 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$. The increasing reaction temperature causes an increase of the polymer yield. The suggested temperature range is $70 \sim 90^\circ\text{C}$. Kinetic studies show that the MMA and EMA polymerization are reactions of first order with respect to the monomer concentration. The apparent activation energies of MMA and EMA polymerization are 36.3 kJ/mol and 46.4 kJ/mol, respectively.

Key words Fe-Al-8-hydroxy quinoline catalysts, Methyl methacrylate, Ethyl methacrylate, Polymerization kinetic