

·研究简报·

Nd(O-*i*-Pr)₃-Al(*i*-Bu)₃ 配位催化甲基 丙烯酸甲酯聚合反应的研究*

孙俊全

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

(中国科学院长春应化所稀土化学与物理开放实验室 长春 130022)

关键词 聚合反应, 配位聚合, 稀土催化剂, 甲基丙烯酸甲酯, 三异丙氧基钕

甲基丙烯酸甲酯(MMA)能以自由基引发聚合, 也能以格氏试剂、烷基锂或烷基铝引发阴离子聚合^[1]. 六十年代来, ABE 等人研究了 Ti、V、Cr、Co、Mn 等的 Ziegler-Natta 催化剂的催化聚合反应, 提高聚合物的规整性^[2]. 近年来出现了稀土配位催化聚合 MMA 及其它丙烯酸酯的报道^[2-7], 但较少有 Nd(O-*i*-Pr)₃ 配位催化 MMA 聚合的报道.

Nd(O-*i*-Pr)₃ 与报道中常用的钕的环烷酸、乙酰丙酮、膦酸酯等配合物相比, 组成均一, 对湿气敏感, 尤其是配位不饱和状态, 有利于与烷基铝及单体配位, 产生引发聚合的活性种.

通过选择最佳助催化剂和给电子体用量, 得到了高聚合转化率和高分子量的 PMMA, 并考察了各种实验条件对聚合反应的影响. IR(图 1)和¹H-NMR(图 2)谱图表明 PMMA 以间同结构为主.

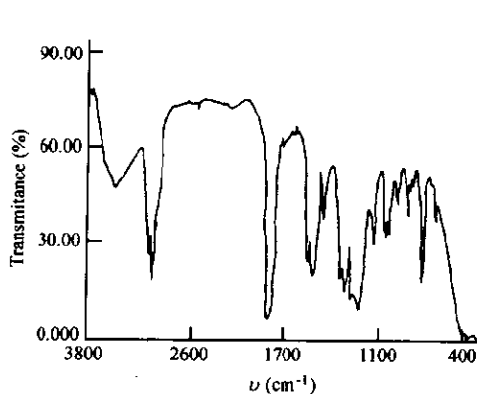


Fig. 1 IR spectrum of PMMA Nd-Al(*i*-Bu)₃

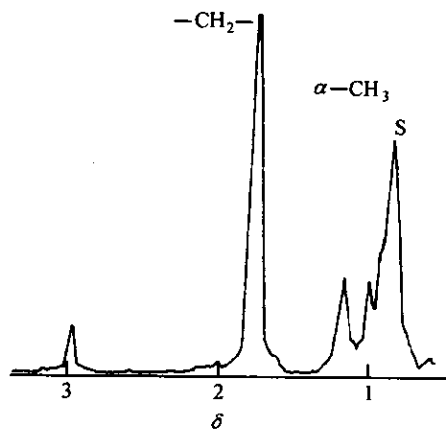


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of PMMA Nd-Al(*i*-Bu)₃

* 1996-08-27 收稿, 1997-01-19 修稿; 国家自然科学基金资助项目

1 原料及试剂处理

MMA 为化学纯, 按常法纯制. Nd(O-*i*-Pr)₃ 按文献[8]在 N₂ 保护下制取. 聚合溶剂以 Na 回流干燥, 蒸馏备用.

2 聚合

在经抽烤充 N₂ 的聚合瓶中, 依次注入溶剂甲苯、单体、已配制的催化剂甲苯溶液, 在恒温浴中聚合一定时间后, 加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 以无水乙醇沉淀聚合物, 过滤, 再以去离子水洗涤, 最后在 50℃ 真空干燥至恒重.

3 聚合物表征

以氯仿为溶剂, 用乌氏粘度计于 30℃ 测定 $[\eta]$, 按文献^[9]计算 $\overline{M}_n$. 以聚苯乙烯标样作参比, 四氢呋喃作流动相, 用 Water M-730 凝胶色谱仪于 30℃ 测定分子量分布. 以 CDCl₃ 作溶剂, 用 JEOL FX-90 核磁共振仪, 于 60℃ 测定 PMMA 的 ¹H-NMR 谱. 间规、无规和等规结构的 α-CH₃ 峰, 分别出现在 $\sigma = 0.91$ 、1.04 和 1.20, 由峰面积比算得间规构比例. 以 Nicolet-5DX 红外谱仪测定 PMMA 的红外吸收谱, 参照文献[10]计算间规含量.

4 Nd(O-*i*-Pr)₃ 在聚合反应中的作用

Table 1 Effect of Nd(O-*i*-Pr)₃ on the polymerization of MMA

Catalyst	Nd(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Al(<i>i</i> -Bu) ₃	Nd(O- <i>i</i> -Pr) ₃ -Al(<i>i</i> -Bu) ₃
Conv. (%)	0	33.14	55.10
$\overline{M}_n (10^4)$	0	1.4	11.8
S-content (%) (IR)	0	58.0	72.0
S-content (%) (NMR)	0	58.5	74.7

Al/Nd = 10; [Nd] = 2.9×10^{-2} mol/L; [MMA] = 7.25 mol/L; Toluene; 323K; 6h; S, syndiotactic

由于烷基铝能引发 MMA 进行阴离子聚合, 着重考察了 Nd(O-*i*-Pr)₃ 在聚合反应中的作用. 表 1 表示了 Nd(O-*i*-Pr)₃-Al(*i*-Bu)₃ 及 Al(*i*-Bu)₃ 不同的催化聚合反应. 不论聚合转化率, 还是 PMMA 的分子量, 以及聚合物的间规含量, 前者均高于后者. 从 (图 3) GPC 分析可以发现, Nd(O-*i*-Pr)₃-Al(*i*-Bu)₃ 催化所得的 PMMA, 除一主峰以外, 还有一个分

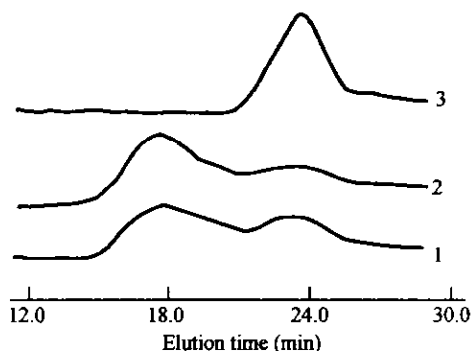


Fig. 3 GPC spectra of PMMA samples

1. Al/Nd = 10; 2. Al/Nd = 15; 3. Al(*i*-Bu)₃

子量较小的小峰,其位置与 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 引发聚合的 PMMA 的峰的位置相近.

Allen 等研究了烷基铝催化 MMA 的聚合,指出酯羰基氧与烷基铝形成配合物, $(\text{MMA} \rightarrow \text{AlR}_2)$, 是以阴离子插入增长机理进行聚合^[11]. Hatada 等报道以 $\text{Li-}t\text{-Butyl-AlR}_3$ 催化 MMA 聚合,并非为 AlR_3 引发,而是 $\text{Li-}t\text{-Butyl}$ 引发配合物 $(\text{MMA} \rightarrow \text{AlR}_3)$ 的阴离子聚合反应^[12]. $\text{Nd}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ 催化体系的组成为典型的 Ziegler-Natta 催化剂,上述实验结果可知,其催化聚合特征与 $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 引发的阴离子聚合不同,应属于 Ziegler-Natta 配位阴离子聚合反应.

5 不同烷基铝对聚合的影响

比较表 2 结果可以发现, $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ 为助催化剂较好, AlEt_2Cl 为助催化剂的聚合转化率最低,但所得 PMMA 分子量最高,也许与其烷基较少而使链转移能力下降有关.

Table 2 Effect of various alkyl aluminium on the polymerization of MMA

AlR_3	AlEt_2Cl	AlEt_3	$\text{Al}(i\text{-Bu})_3$
Conv. %	17.4	37.2	88.1
$\bar{M}_n (10^4)$	41.0	28.9	27.3
S-content % (IR)	71.0	70.0	72.0
S-content % (NMR)	68.75	71.4	74.7

$\text{Al}/\text{Nd} = 10$; $[\text{Nd}] = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{MMA}] = 7.25 \text{ mol/L}$; Toluene 293K; 17h

6 催化剂陈化时间对聚合的影响

催化剂的陈化,实际上是催化剂组份之间的反应.不论是 Natta 的双金属机理,还是 Cossee 的单金属机理,中心金属的烷基化是引发聚合的前期活性种^[13].图 4 表明,低温陈化有利于提高催化剂的活性,这与 $\text{Y}(\text{acac})_3\text{-BuMgCl}$ 配位催化 MMA 聚合相似^[14].

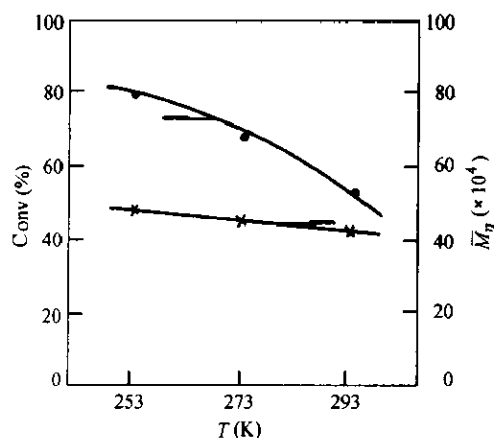


Fig. 4 Effect of catalyst aging temperature on the polymerization of MMA

$\text{Al}/\text{Nd} = 10$; $[\text{Nd}] = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{MMA}] = 7.25 \text{ mol/L}$; Toluene; 333K; 8h

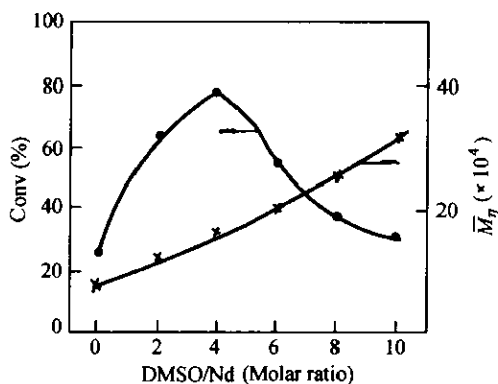


Fig. 5 Effect of DMSO on the polymerization of MMA

$\text{Al}/\text{Nd} = 10$; $[\text{Nd}] = 1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{MMA}] = 6.0 \text{ mol/L}$; Toluene; 333K; 6h

7 DMSO 对聚合的影响

在 Ziegler-Natta 催化聚合中, 添加适量带杂原子的给电子体, 改善配位环境, 可提高催化活性. 选用二甲亚砜 (DMSO), 可以同时发挥氧和硫原子的作用. 图 5 表明, 当 $\text{DM-SO}/\text{Nd}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 为 4 时, 聚合转化率增大到近 4 倍. 继续增加 DMSO, 反而引起催化活性下降, 可能因过量给电子体与活性中心配位, 阻碍了与单体的配位增长能力^[15].

8 温度对聚合的影响

Table 3 Effect of temperature on the polymerization of MMA

T(K)	293	303	313	323	333	343
Conv%	18.9	28.8	32.6	48.7	69.5	80.4
$\bar{M}_n(10^4)$	50.0	52.9	52.6	39.7	21.6	10.2

$\text{Al}/\text{Nd} = 10$; $[\text{Nd}] = 2.9 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$; $[\text{MMA}] = 7.25 \text{ mol/L}$; Toluene; 7h

表 3 所列结果表明, 温度上升, 可以提高聚合转化率, 可能在较高温度下, 单体活化分子比例增大, 提高了聚合反应速度. 但是, 温度上升却导致聚合物分子量下降, 可能与在较高温度链转移加剧, 催化剂活性中心寿期下降有关. 因为在 Ziegler-Natta 催化聚合反应中, 提高温度, 会降低配合活性中心的活性和稳定性, 直至分解, 完全失去活性^[16].

9 聚合反应动力学

用重量法测定聚合反应转化率, 以 Arrhenius 关系式进行处理, 获得聚合反应速率分别与单体和 $\text{Nd}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 的浓度成一级关系, 聚合反应活化能为 43.5 KJ/mol .

REFERENCES

- Allen P E M, Williams D R G. Ind Eng Chem Prod Res Dev, 1988, (24):334~340
- ABE H. Polymer letters, 1965, (3):1053~1056;1966, (4):589~591
- Wang Zheng(王 征), Wang Wen(王 文), Lin Longping(林龙平), et al. J Zhejiang University(Natural Sci)(浙江大学学报, 自然科学版), 1991, 1(25):114~119
- Sun Junquan(孙俊全), Wang Guangming(王光明), Shen Zhiqian(沈之荃). Yingyong Huaxue(应用化学), 1993, (4):1~4
- Liu Jianfei, Sun Junquan, Shen Zhiqian, Chemical Research in Chinese Universities, 1993, 9(2):148~151
- Liu Jianfei, Shen Zhiqian, Sun Junquan. Eur Polymer J, 1996, (7):883~886
- Yasuda H, et al. Amer J Chem Sci, 1992, (114):4908~4910
- Misra S N, Misra T N, Mehrotra R C. Aust J Chem, 1968, (21):797~800
- Zheng Changren(郑昌仁). Gaojuwu Fenziliang Ji Fenziliang Fenbu(高聚物分子量及分子量分布), Chem Ind Press, Beijing:1980, 402~405
- 渡边治昭. J Chem Ind (工化志), 1961, 61(10):1985~1988
- Allen D E M, Casey B A. Eur Polymer J, 1996(2):9~14
- Hatada k et al. Markromol Chem, Supplement, 1989, (15):167~172
- Odian G. Principles of Polymn, 2nd Edn, New York:McGraw-Hill Inc, 1981, 596~599
- Sum Junquan(孙俊全), Pan Zhida(潘智达). Yingyong Huaxue(应用化学), 1997, 14(2):1~4
- John Boor J. Ziegler-Natta Cata and Polymn, New York: Acad Press Inc, 1979, 213~216
- Wang Youchang(王酉昌), et al. Dingxiang Juhe(定向聚合), Beijing:Chem Ind Press, 1991, 184~186

**STUDY ON THE POLYMERIZATION OF METHYL
METHACRYLATE BY COORDINATION CATALYST
 $\text{Nd}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$**

SUN Junquan

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract The polymerization of methyl methacrylate using $\text{Nd}(\text{O-}i\text{-Pr})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ coordination catalyst system has been investigated. The effects of various alkyl aluminiums, the aging temperature of catalyst, the additive of DMSO and polymerization temperature were studied in detail. It has been found that the highest conversion polymerization was obtained with $\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ as cocatalyst. Lower aging temperature of catalyst was favoured increase of both polymerization conversion and molecular weight of PMMA. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PMMA formed indicated that the most stereostructure of PMMA is syndiotactic. Kinetic study showed that the rate of polymerization is first order with respect to monomer and catalyst concentration. The activation energy of polymerization is 43.5 KJ/mol.

Key words Polymerization, Coordination polymerization, Rare earth catalyst, Methyl methacrylate, Neodymium triisopropoxide