

·研究简报·

甲基丙烯酸甲酯在环烷酸钕-三异丁基铝 α, α' -联吡啶催化体系中聚合研究*

房江华 黄士力 浦炳寅 王永红

(宁波大学化学系(西区) 宁波 315020)

沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027)

关键词 稀土络合催化剂, 甲基丙烯酸甲酯, 聚合动力学, 配位聚合

自 60 年代以来, Ziegler 型催化剂用于极性单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)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 MMA 及其他丙烯酸酯的报道^[4-6], 这些催化剂引发 MMA 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. 本文报道极性单体 MMA 在环烷酸钕-三异丁基铝- α, α' -联吡啶体系中的聚合特征和聚合反应动力学, 并初步探讨了反应机理.

1 原料及试剂

甲基丙烯酸甲酯为化学纯, 按常法纯制. 苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷等为分析纯试剂, 用前经分子筛浸泡. α, α' -联吡啶为上海试剂一厂产品, 三异丁基铝系 ROTH 产品. 高纯氮气市售产品.

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、单体和催化剂, 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 Varian FT-80A 型核磁共振仪以 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 150℃ 温度下, 流动相为四氢呋喃测得.

3 聚合物结构和分子量分布

PMMA 的立构规整性可由红外光谱或核磁共振谱表征, 图 1 例示了环烷酸钕-三异丁基铝- α, α' -联吡啶体系所制备的 PMMA $^1\text{H-NMR}$ 谱图 a), 由谱图表明 PMMA 以间同和无规为主. 而图 1 中 b)、c) 分别引自自由基机理^[5]和阴离子机理^[6], 从图可见自由基引发机理的 PMMA 和阴离子机理的 PMMA 以间同结构为主. 分子量和分子量分布数据列于表 1, 从表 1 可见分子量分布较窄. 分子量随 Nd 与 α, α' -联吡啶摩尔比增大而增大.

4 环烷酸钕-三异丁基铝- α, α' -联吡啶体系催化 MMA 聚合特征

稀土络合催化剂环烷酸钕-三异丁基铝- α, α' -联吡啶催化 MMA 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.

Table 1 The Influence of molar ratio of Nd and α, α' -dipyridyl on molecular weight and distribution of PMMA

Nd/ α, α' -Dipyridyl (molar ratio)	M_n	M_w/M_n
1	9.1×10^4	2.27
2	15.8×10^4	2.12
4	23.8×10^4	2.17

PMMA, 70℃, 6h, $[\text{Nd}] = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, solvent: cyclohexane, $\text{Al/Nd} = 4$ (molar ratio), $[\text{MMA}] = 4.7 \text{ mol/L}$

* 1999-02-08 收稿, 1999-05-20 修稿; 浙江省教委科研基金项目(基金号 19990217)和宁波大学科研基金资助项目(基金号 198023G)

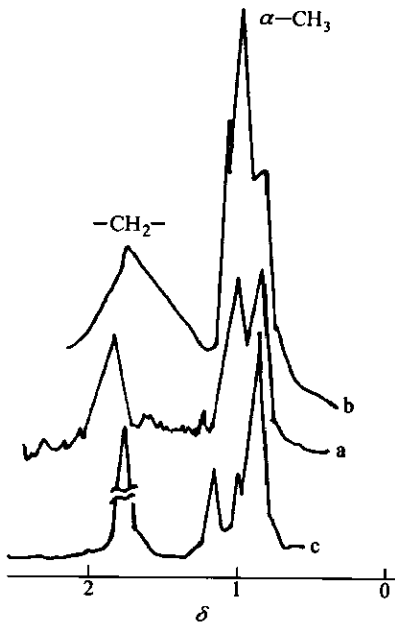


Fig. 1 ^1H -NMR spectrum of PMMA

表 2 例示了聚合温度、聚合时间、催化剂浓度、铈和 α, α' -联吡啶摩尔比改变对聚合反应的影响. 数据表明: 聚合物收率先随温度升高而升高, 达到 80°C 时有所下降, 较好温度为 $60\sim 70^\circ\text{C}$, 随时间的增长收率增大, 较好时间为 6h. 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, $[\text{Nd}] = 2.0\sim 2.5 \times 10^{-2} \text{mol/L}$. α, α' -联吡啶的加入量对收率影响较大, 铈和 α, α' -联吡啶的摩尔比为 1 时, 收率较好.

Table 2 The influence of reaction condition on polymerization

Reaction temperature ($^\circ\text{C}$)	Reaction time (h)	Nd/ α, α' - Dipyridyl (molar ratio)	Catalyst concentrate [Nd](mol/L)	Yield (%)
50	6	1	2.0×10^{-2}	64.8
60	6	1	2.0×10^{-2}	82.0
70	6	1	2.0×10^{-2}	89.2
80	6	1	2.0×10^{-2}	55.6
70	5	1	2.0×10^{-2}	74.4
70	6	1	2.0×10^{-2}	89.2
70	7.5	1	2.0×10^{-2}	92.5
70	6	0.5	2.0×10^{-2}	64.0
70	6	1	2.0×10^{-2}	89.2
70	6	2	2.0×10^{-2}	62.9
70	6	1	1.5×10^{-2}	57.8
70	6	1	2.0×10^{-2}	89.2
70	6	1	2.5×10^{-2}	82.3
70	6	1	3.0×10^{-2}	52.3

solvent: cyclohexane, Al/Nd = 4 (molar ratio)

5 聚合反应动力学

图 2 为 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}\alpha, \alpha'$ -联吡啶催化剂催化 MMA 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.

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, 用阿伦尼乌斯公式求得聚合反应表观活化能为 22.2KJ/mol (图 3).

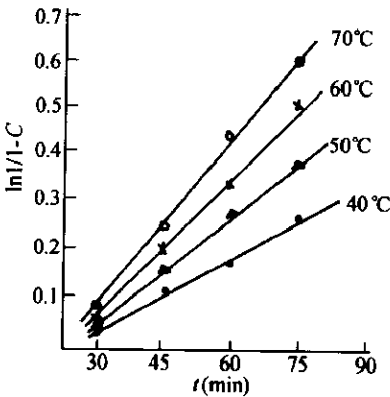


Fig. 2 Dependence of polymer yield on the reaction time

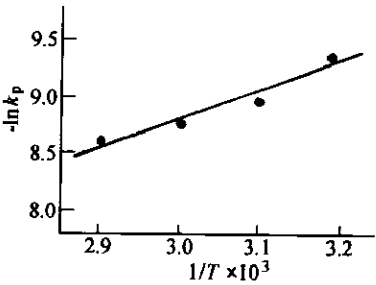


Fig. 3 Dependence of polymerization rate on the reaction temperature

6 反应机理的讨论

表 3 例示了对苯二酚对环烷酸铈-三异丁基铝- α, α' -联吡啶稀土络合催化剂阻聚情况, 数据表明, 自由基阻聚剂不起阻聚作用. 而 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系则被完全阻聚, 同文献 [7] 相似. 显示了环烷酸铈-三异丁基铝- α, α' -联吡啶体系配位聚合的特征.

Table 3 Influences of paradioxybenzene on the polymerization

Catalyst	Yield(%)
Nd(naph) ₃ -Al(i-Bu) ₃ - α , α' -Dipyridyl	89.2
Nd(naph) ₃ -Al(i-Bu) ₃ - α , α' -Dipyridyl + paradioxybenzene	81.8
Nd(naph) ₃ -Al(i-Bu) ₃ + paradioxybenzene	0

The paradioxybenzene is 0.1 % monomer weight, the others are same as in Table 1.

PMMA 凝胶色谱图上只有一个峰,说明催化剂只有一个活性中心,显示了环烷酸铈-三异丁基铝- α , α' -联吡啶稀土络合催化剂在机理上与环烷

酸铈-三异丁基铝型催化剂自由基机理^[5,8]和阴离子机理^[6]聚合均有区别.

另外我们还发现当血红色环烷酸铈-三异丁基铝- α , α' -联吡啶催化剂加入到 MMA 溶液中时,血红色会很快退去,这可能是由于单体 MMA 同稀土络合催化剂的活性中心离子络合,取代了稀土络合催化剂中的其他配位体造成的.这些现象均显示了配位聚合的特征.

综上所述,环烷酸铈-三异丁基铝- α , α' -联吡啶稀土络合催化剂催化 MMA 聚合催化效率良好,可能机理为配位机理.

REFERENCES

- Dixit S S, Deshpande A B, Anand L C, Kapur S L. *J Poly Sci Part A1*, 1969, 7: 1973~1982
- Koide N, Iimura K, Takeda M. *J Macromol Sci Chem*, 1975, A9(6): 961~982
- Kothandaraman H, Palanivelu K. *J Macromol Sci Chem*, 1987, A24(2): 193~210
- Yufang L, David G. Ward, Srinivasa S. Reddy, Scott Collins. *Macromolecules*, 1997, 30: 1875~1883
- Zhang Yifeng(张一峰), Su Qi(苏祺), Zhang Qin(张勤), Shen Zhiquan(沈之茎). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1994, (6): 653~658
- Sun Junquan(孙俊全). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (1): 96~99
- Wang Zheng(王征), Wang Wen(王文), Lin Longping(林龙平), Shen Zhiquan(沈之茎). *J Zhejiang University(浙江大学学报)*, 1991, 25: 114~119
- Fang Jianghua(房江华), Zhang Yifeng(张一峰), Shen Zhiquan(沈之茎). *J Zhejiang University(浙江大学学报)*, 1993, 27: 171~175

THE POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE WITH Nd-Al- α , α' -DIPYRIDYL COORDINATION CATALYSTS

FANG Jianghua, HUANG Shili, PU Bingyin, WANG Yonghong

(Department of Chemistry, Ningbo University, Ningbo 315020)

SHEN Zhiquan

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

Abstract The polymerization of MMA by coordination catalyst of Nd(naph)₃-Al(i-Bu)₃- α , α' -Dipyridyl was described in this paper. Characterization of the structure of the polymer is revealed by NMR and IR. These studies revealed that the polymer obtained has mainly syndiotactic and shetero structures. Molecular weight and distribution are studied by GPC. Coordinate mechanism was proposed for the MMA polymerization by Nd-Al- α , α' -Dipyridyl. Kinetic studies showed that the MMA polymerization rate is first order with respect to monomer concentration. The apparent activation energy of MMA polymerization reaction is 22.2 kJ/mol.

Key words Rare earth coordination catalysts, Methyl methacrylate, Polymerization kinetic, Coordination polymerization