

甲基丙烯酸甲酯、丁酯在钕盐催化 体系中聚合动力学和机理研究*

张一烽 苏 祺 张 勤 沈之荃

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州, 310027)

摘 要

采用 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ 聚合体系催化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和甲基丙烯酸丁酯 (BMA) 聚合, 发现介质对聚合反应速率影响甚大. 在石油醚中聚合反应速率与单体 (MMA、BMA)、钕盐的浓度分别呈一级关系. MMA、BMA 聚合的表观活化能分别为 $33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. PMMA 的间同含量达 70% 左右. 聚合反应属配位自由基机理.

关键词 钕盐催化剂、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、聚合动力学、聚合机理

Ziegler 型催化剂广泛应用于单烯烃和二烯烃的配位聚合, 而对于极性单体配位聚合的研究却比较少. 自 60 年代以来, Ziegler 型催化剂应用于极性单体 MMA 的聚合研究较多, 它是由钛、钒、铬、钴、锰等过渡金属化合物与烷基铝组成^[1-6]. 这些催化体系一般在较低温度下引发 MMA 聚合, 例如 $\text{AlEt}_3\text{-TiCl}_4$ 体系 -78°C 引发聚合可获得具有结晶性、高间同立构的 PMMA^[1]. Ziegler 型催化剂引发 MMA 聚合机理又相当复杂, 随着催化剂组成和聚合条件的变化, 有的为自由基型, 有的则为配位阴离子型. 有关 Ziegler 型催化剂应用于 BMA 聚合的报道则更少. 稀土钕化合物与烷基铝所组成的催化剂属 Ziegler-Natta 型催化剂范畴. 1991 年沈之荃等曾报道了稀土催化聚合 MMA 的初步研究结果^[6]. 本文进一步报道极性单体 MMA、BMA 在钕盐体系中的聚合特征和聚合反应动力学, 并探讨聚合反应机理.

实 验 部 分

1. 原料与试剂

MMA、BMA 系化学纯试剂, 以 5—10% NaOH 溶液洗涤除去阻聚剂, 经干燥处理, 使用前经减压蒸馏. 甲苯、石油醚, THF 等均系分析纯试剂, 经 0.4 nm 分子筛处理. 2-乙基己基膦酸单 2-乙基酯钕, 盐 $[\text{Nd}(\text{P}_{507})_3]$ 的制备见文献 [7].

* 1992 年 4 月 25 日收到; 国家自然科学基金资助课题

2. 聚合物的制备及其表征

聚合及聚合物后处理参照文献 [6] 进行. PMMA 的全同 (*i*)、间同 (*S*) 及无规 (*h*) 立构含量用 JEOL FX-90Q 核磁共振仪测定 ^1H -NMR 谱, 立构规整性不同的 PMMA 的 CH_3 峰化学位移分别为^[1, 3]:

$$\delta_i = 1.20 (\tau = 8.78) (\text{ppm})$$

$$\delta_s = 0.91 (\tau = 9.09) (\text{ppm})$$

$$\delta_h = 1.04 (\tau = 8.96) (\text{ppm})$$

根据全同、间同和无规 PMMA 的 CH_3 峰面积计算三种三单元组的相对比例即可求得 PMMA 的微观立构规整性.

聚合体系的自由基信号由 DSG-KI 顺磁共振仪测定, 并计算 *G* 因子. 聚合物的分子量用粘度法测定特性粘度 $[\eta]$, 并按下式计算:

$$\text{PMMA: } [\eta] = 5.2 \times 10^{-3} M_v^{0.75} (\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{苯}, 30^\circ \text{C})^{[9]}$$

$$\text{PBMA: } [\eta] = 4.0 \times 10^{-3} M_v^{0.77} (\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{苯}, 30^\circ \text{C})^{[10]}$$

聚合反应动力学研究用重量法.

结 果 与 讨 论

1. 聚合介质影响

$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3 - \text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 体系络合催化 MMA 和 BMA 聚合的转化率 (聚合速率) 与 Al/Nd 摩尔比, 钕化物浓度, 聚合温度及聚合介质等因素有关. 然而实验结果表明聚合介质的影响尤其显著. 从表 1 可见, MMA、BMA 在极性溶剂四氢呋喃, 氯仿中的聚合速率和聚合物的分子量都较低. 脂肪烃和芳烃对 BMA 聚合速率影响不明显, 但对 MMA 的影响甚大. 试验表明在石油醚, 加氢汽油和正己烷介质中, MMA 聚合物迅速成沉淀析出, 在相同的时间内, 聚合反应速率和聚合物分子量都高于在良溶剂苯或甲苯中的聚合结果. PBMA 在脂肪烃和芳烃中均呈凝胶状.

Tab.1 Effect of medium on polymerization of MMA, BMA

Solvent	Hexane	Hydrogenated benzene	Benzinum purificatum	Toluol	Benzene	THF	CHCl_3	Monomer
Yield (%)	90	86	85	32	35	39	21	MMA
$M_v \times 10^{-5}$	4.0	4.2	4.3	2.5	2.3	2.4	1.8	
<i>S</i> (%)	74.0	73.8	74.1	70.2	72.0	70.2	68.0	
Yield (%)	94	90	92	91	86	61	57	BMA
$M_c \times 10^{-5}$	4.2	4.9	4.8	3.1	2.9	1.7	1.5	

Condition: $13\text{Al}(\text{i-Bu})_3/\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ Molar ratio, $[\text{Nd}(\text{P}_{507})_3] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}] = [\text{BMA}] = 2.8 \text{ mol/l}$, 60°C , 10h

S: Syndiotacticity

PMMA 的立构规整性可由红外光谱或氢核磁共振谱表征. 图 1 例示 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(i\text{-Bu})_3$ -石油醚体系所制备的 PMMA [Fig.1 (a)] 和 PBMA [Fig.1 (b)] 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱. 由图中甲基峰的相对面积可计算得到 PMMA 的微观立构含量为: $S=73.0\%$, $i=2.6\%$, $h=24.4\%$. 观察 PBMA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 初步可见, 它是以无规立构为主.

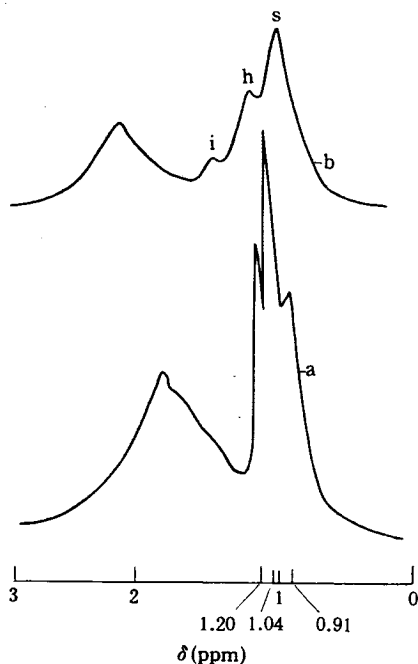


Fig.1 $^1\text{H-NMR}$ of PMMA (a) and PBMA (b)

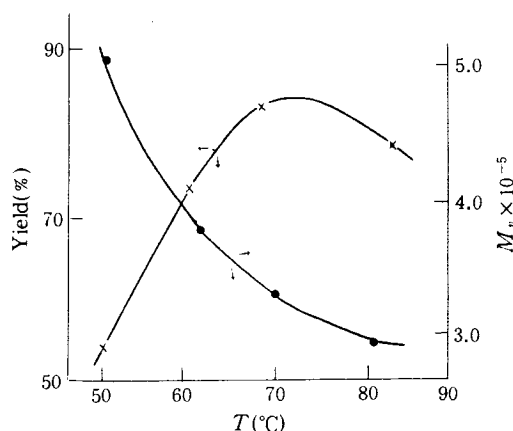


Fig.2 Effect of temperature on polymerization of BMA

2. 聚合反应活化能

温度对聚合的影响分别例示于表 2 和图 2. 结果表明, 在 $0-70^\circ\text{C}$ 范围内, MMA 的聚合速率随着聚合反应温度的升高而增加, 但高于 80°C 以后, 聚合速率呈下降趋势. BMA 的聚合转化率与聚合温度关系如图 2 所示, 结果类似于 MMA. 这可能是聚合温度高达 80°C 以后会引起活性中心部分失活. 聚合物的分子量随着反应温度的升高而降低. 在 $0-70^\circ\text{C}$ 范围内, 温度对 PMMA 的微观立构规整性影响不大. 钕盐络合催化 MMA, BMA 聚合较合适的聚合温度为 $60-70^\circ\text{C}$.

Tab.2 Effect of temperature on polymerization of MMA

$t\ (^{\circ}\text{C})$	0	20	40	50	60	70	80	90
Yield (%)	10	23	57	70	82	85	75	68
$M_v \times 10^{-5}$	4.8	4.2	3.8	4.1	3.9	3.6	2.0	1.6
$S\ (\%)$	73.4	70.8	72.8	74.0	71.2	72.8	68.7	68.5

Condition: Benzinum purificatum as solvent, $13\text{Al}(i\text{-Bu})_3/\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ molar ratio, 10h; $[\text{Nd}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, $[\text{MMA}] = 2.8 \text{ mol/l}$

图 3 是固定 MMA 和 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 的浓度, 在 $40-70^\circ\text{C}$ 范围内 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3-\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ -石油醚体系络合催化 MMA 聚合的转化率与时间关系, 以 $-\ln(1-c)$ 对 t 关系作图得到. 图 4(a) 为 MMA 聚合速率与温度关系, 由 Arrhenius 公式求得 MMA 的表观活化能为 $33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 同样, 由图 4(b) 求得 BMA 的聚合表观活化能为 $24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 由表观活化能大小可见聚合活性次序: $\text{MMA} < \text{BMA}$.

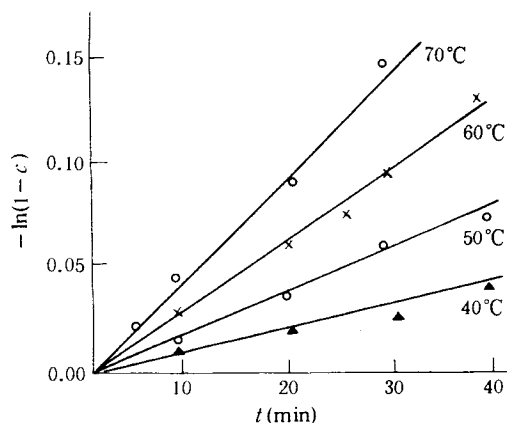


Fig.3 Correlation of $\ln(1-c)$ with time

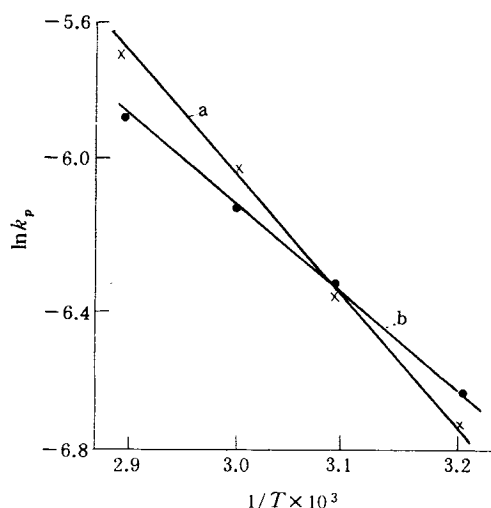


Fig.4 Correlation of polymerization rate with temperature of MMA (a) and BMA (b)

3. 聚合动力学

由图 3 可见, $-\ln(1-c)$ 对 t 作图呈直线关系, 说明在 $40-70^\circ\text{C}$ 范围内, 聚合速率与单体 MMA 的浓度呈一级关系. 同样可求得 BMA 的聚合速率也与单体浓度呈一级关系.

图 5 是 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3-\text{Al}(i\text{-Bu})_3$ -石油醚体系催化一定浓度的 BMA 聚合, 主催化剂 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 的浓度在 $6.0 \times 10^{-3}-2.2 \times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 内变化时聚合转化率与时间关系. 由图 5 可求得不同钕化物浓度时的聚合速率 R_p , 以 $\ln R_p$ 对 $\ln[\text{Nd}(\text{P}_{507})_3]$ 作图 6 得一直线, 其斜率为 $1.04 \approx 1.0$, 说明 BMA 的反应速率与 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 的浓度呈一级关系. 以同样方法求得 MMA 的聚合速率也与 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3$ 的浓度呈一级关系.

4. 聚合机理讨论

从介质对聚合反应的影响中可知, MMA 在石油醚等脂肪烃中进行沉淀聚合的反应

Tab.3 Effect of inhibitor on polymerization

System	Yield (%)	
	Inhibitor	
	No	FeCl_3
Nd-Al-MMA	86	0
Nd-Al-BMA	89	0

Condition: 60°C , 10h, Benzinum purificatum as solvent

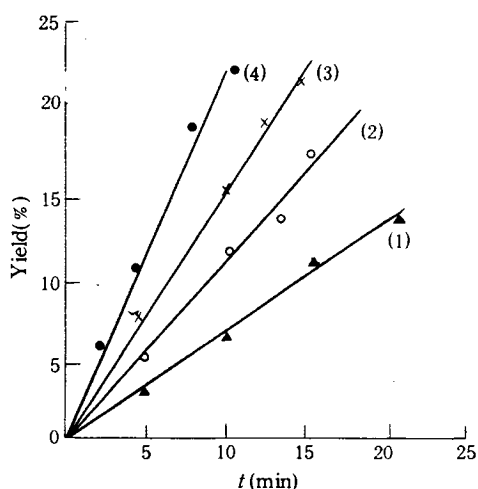


Fig.5 Effect of neodymium compound concentration on polymerization of BMA

- (1) 5.0×10^{-3} mol/l (2) 6.7×10^{-3} mol/l
(3) 1.0×10^{-2} mol/l (4) 2.0×10^{-2} mol/l

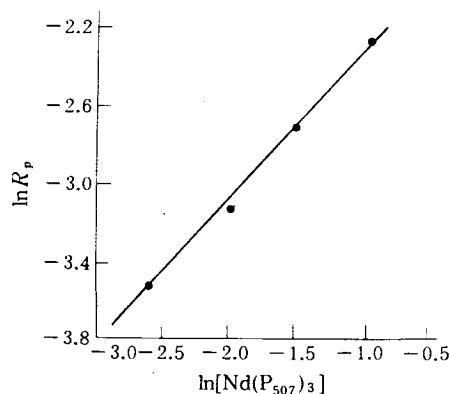


Fig.6 Correlation of R_p with $[\text{Nd}(\text{P}_{507})_3]$

速率和聚合物的分子量大于以甲苯等芳烃为良溶剂的溶液聚合, 这种现象与一般的自由基型引发剂引发聚合 MMA 的结果非常相似, 即在良溶剂中聚合, 当单体浓度在一定范围内 (2.8 mol/l) 时, 不会出现自动加速作用, 相反在石油醚等脂肪烃中进行沉淀聚合, 较低转化率时便出现自动加速作用, 结果使反应速率和聚合物的分子量都增大. 为进一步证实存在自由基聚合反应机理的可能性, 在聚合体系中添加少量经干燥处理的 FeCl_3 粉末, 结果如表 3 所示, 聚合反应完全被阻止.

将 MMA 在 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-}$ 石油醚体系中聚合 1 小时后置于液氮中测定 ESR 谱如图 7 所示. 谱图显示有较强自由基信号, 计算 G 因子为 2.00047. 用同样方法测得



$\text{Nd}(\text{P}_{507})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3\text{-BMA-}$

石油醚体系聚合半小时后也显示有自由基信号, 因此初步研究结果表明聚合体系中存在

自由基活性中心. 另外, 聚合物的立规结构分析显示, 以钕盐体系制备 PMMA 的间同含量比一般自由基型引发剂合成的 PMMA 高 10—20%^[10]. 钕盐体系催化 MMA 聚合的表观活化能的大小又较接近于 Ziegler 型催化剂聚合 MMA 的结果^[11]. 这些都说明钕

Fig.7 ESR of $\text{Nd-Al-MMA-benzinum purificatum}$

盐体系催化 MMA 聚合具有配位聚合的特征。

综上所述, 初步研究表明 $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3 - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$ - 石油醚体系催化 MMA、BMA 聚合机理属配位自由基机理。

参 考 文 献

- [1] ABE H., *J. Polymer Sci. Part c*, **1968**, (22), 169
- [2] Dixit S. S., Desphande A. B., Anand L. C., Kapur S. L., *J. Polymer Sci., A-1*, **1969**, (7), 1973
- [3] Desphande A. B., Kale S. M., Kapur S. L., *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **1973** (11), 1307
- [4] Kothandaraman H., Palanivelu K., *Eur. Polym. J.*, **1985**, 21 (9), 815
- [5] Kothandaraman H., Venkatarao K., Palanivelu K., *J. Polymer Sci. Part A, Polym. Chem.*, **1986**, (24), 2565
- [6] 王 征、王 文、林龙平、沈之荃, 浙江大学学报, **1991**, 25 (1), 114
- [7] 张一烽、蔡一平、杨慕杰、沈之荃, 高分子通讯, **1986**, (2), 125
- [8] 夏笃伟、张肇熙编译《高聚物结构分析》, 化学工业出版社, **1990**, 130
- [9] Brandrap J., Immergut E. H., 《Polymer Handbook》Thrid Edition, **1989**, VII/1-VII/60
- [10] Bovey F. A., Tiers G. V. D. *J. Polymer Sci.*, **1960**, (44), 173
- [11] Kothandaraman H., Venkatarao K., Kumar L. R., Palanivetu K., *Polymer Bulletin*, **1984**, (11), 85

THE KINETICS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE AND BUTYL METHACRYLATE BY COORDINATION CATALYSTS OF NEODYMIUM COMPOUND

ZHANG Yifeng, SU Qi, ZHANG Qin, SHEN Zhiquan

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

ABSTRACT

This paper describes the results of the polymerization of MMA and BMA by coordination catalyst of $\text{Nd}(\text{P}_{507})_3 - \text{Al}(i\text{-Bu})_3$. Kinetic studies in benzinum purification showed that the MMA and BMA polymerization rate are of first order with respect to both monomer concentration and catalyst concentration. The apparent activation energies of MMA and BMA polymerization reaction are 33 kJ/mol and 24 kJ/mol respectively. The polymerization of MMA and BMA with Nd catalyst in benzinum purificum proceed in coordinate radical.

Key words Neodymium compound catalyst, Methyl methacrylate, Butyl methacrylate, Polymerization Kinetic, Polymerization mechanism