

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08F 20/10
C08F 4/602



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02129022.9

[43] 公开日 2003 年 2 月 19 日

[11] 公开号 CN 1397569A

[22] 申请日 2002.8.28 [21] 申请号 02129022.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

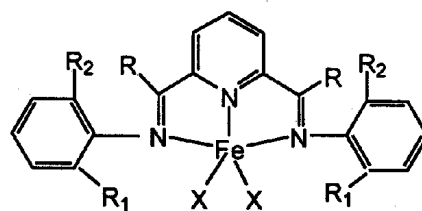
[72] 发明人 刘靖宇 李悦生 郑毅

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 间规聚甲基丙烯酸酯的合成方法

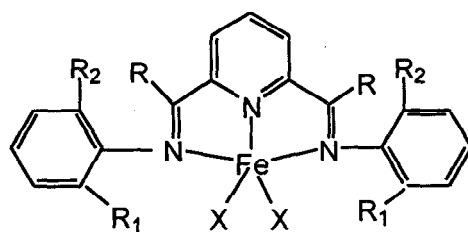
[57] 摘要

本发明公开了一种合成间规聚甲基丙烯酸酯的新方法，其特征在于使用如下所示的吡啶双亚胺 Fe(II) 催化剂：式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基、叔丁基；R₁、R₂ 可以相同或不同。在甲基铝氧烷(MAO)、改性甲基铝氧烷(MMAO)或三异丁基铝(TIBA)，三乙基铝(TEA)等有机铝的作用下，催化甲基丙烯酸酯聚合，生成高间规度的聚合物。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种间规聚甲基丙烯酸酯的合成方法，在有机溶剂中，室温下由催化体系催化合成甲基丙烯酸酯聚合，所述催化体系由主催化剂吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物和助催化剂有机铝化合物组成，甲基丙烯酸酯与吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 500-5000，有机铝化合物与吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 10-2000，反应时间 4-48 小时，主催化剂的结构如下：



式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 为甲基、乙基、异丙基或叔丁基；R₁、R₂ 可以相同或不同。

2、如权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于，所述主催化剂中 R 为甲基，R₁、R₂ 为异丙基；助催化剂为甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、三异丁基铝或三乙基铝。

3、如权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于，所述助催化剂为三异丁基铝或三乙基铝。

4、如权利要求 1 所述的合成方法，其特征在于，所述有机溶剂为无水甲苯。

间规聚甲基丙烯酸酯的合成方法

技术领域

本发明涉及一种具有高间规度聚甲基丙烯酸酯的合成方法。

背景技术

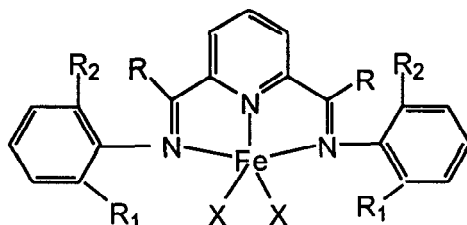
聚甲基丙烯酸酯是一种重要的高分子材料。聚甲基丙烯酸酯有三种立体构型，分别为等规立构、间规立构和无规立构。聚甲基丙烯酸酯的性能与立构规整性有关，例如，无规聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的玻璃化温度 (T_g) 为 100℃ 左右，高间规 PMMA 的 T_g 为 120℃ 左右，可见增大间规度有利提高聚甲基丙烯酸酯的耐热性。

目前工业上广泛采用的自由基聚合只能合成低立构规整性或无规聚甲基丙烯酸酯。在低温下，利用阴离子聚合可获得高间规聚甲基丙烯酸酯，但条件苛刻、没有实用意义。利用配位聚合方法合成高间规聚甲基丙烯酸酯是另一种选择，80 年代后期，日本学者安田源等人报导用 $\text{LnR}' (\text{C}_5\text{R}_5)_2$ 和 $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ 等稀土有机配合物作催化剂可合成高间规 PMMA (*Chem. Lett.*, 1988, 1963; *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 4908)。但有机稀土配合物的制备困难、稳定性较差，不适合工业化生产，没有实用意义。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有高间规聚甲基丙烯酸酯的合成方法。本发明使用的催化剂制备方便、稳定性好，在室温下即可得到高间规聚甲基丙烯酸酯。

为实现上述目的，本发明提供的间规聚甲基丙烯酸酯的合成方法，是在有机溶剂中，室温下由催化体系催化合成甲基丙烯酸酯聚合，所述催化体系由主催化剂吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物和助催化剂有机铝化合物组成，甲基丙烯酸酯与吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 500-5000，有机铝化合物与吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物的摩尔比为 10-2000，反应时间 4-48 小时，主催化剂的结构如下：

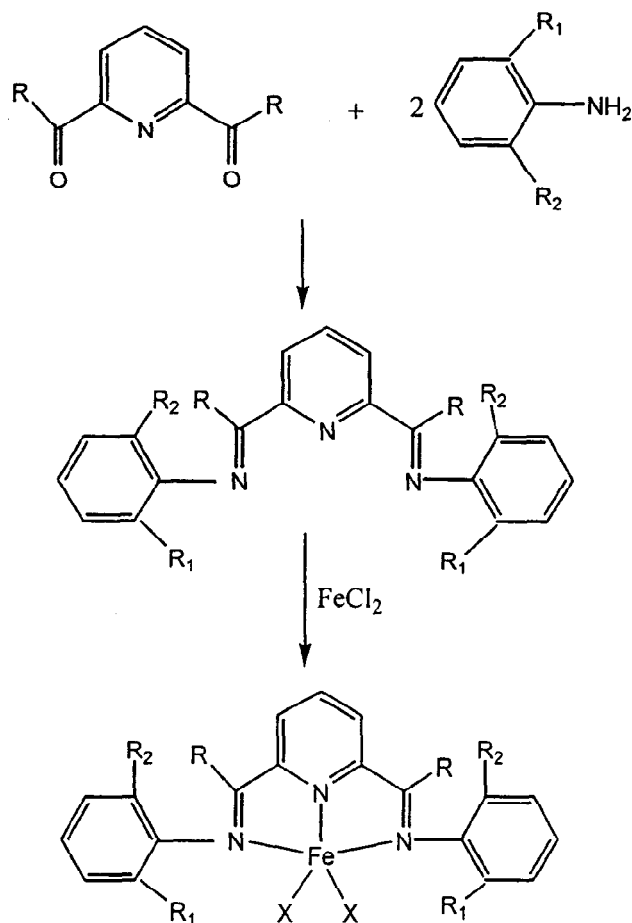


式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基，优选甲基；R₁、R₂ 为甲基、乙基、异丙基或叔丁基，优选异丙基；R₁、R₂ 可以相同或不同。

本发明采用的助催化剂为甲基铝氧烷、改性甲基铝氧烷、三异丁基铝或三乙基铝，优选三异丁基铝或三乙基铝。采用的有机溶剂为无水甲苯。

本发明公开的吡啶双亚胺 Fe(II) 聚合催化剂前体按如下过程制备：

在对甲苯磺酸催化下，在甲苯中进行 2,6-二乙酰基吡啶与取代芳胺的缩合反应，得到取代的吡啶双亚胺化合物。在四氢呋喃中进行吡啶双亚胺化合物与 FeX₂ 的配位反应，得到吡啶双亚胺 Fe(II) 配合物，其化学反应式如下：



式中 X 为 Cl 或 Br；R 为 H 或甲基；R₁、R₂ 分别为甲基、乙基、异丙基、叔丁基；R₁、R₂ 可以相同或不同。

具体实施方式

本发明提供的实施例如下，各实施例中的催化剂其符号意义为：

- A: R=CH₃, R₁=R₂=*i*-Pr, X=Cl
- B: R=CH₃, R₁=R₂= CH₃, X=Cl
- C: R=CH₃, R₁=R₂=C₂H₅, X=Cl
- D: R=CH₃, R₁=R₂= *i*-Pr, X=Br
- E: R=CH₃, R₁= *i*-Pr, R₂= CH₃, X=Cl
- F: R=CH₃, R₁= *t*-Bu, R₂= H, X= Cl

G: R=H, R₁=R₂=i-Pr, X=Cl

实施例 1

在 50ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 MAO 1ml, 甲苯 2ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 4 h, 得 0.9g 聚合物, 产率 45%。间规含量为 65%。T_g 为 115 $^{\circ}$ C。

实施例 2

在 50ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.25 ml, 甲苯 2.75 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 24h, 得 1.6g 聚合物, 产率 80%。间规含量为 68%。T_g 为 120 $^{\circ}$ C。

实施例 3

在 50ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.5ml, 甲苯 2.5ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 22h, 得 1.7g 聚合物, 产率 85%。间规含量为 69%。T_g 为 121 $^{\circ}$ C。

实施例 4

在 50ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2g, 2M 的 TIBA 0.75 ml, 甲苯 2.25 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 28h, 得 1.4 g 聚合物, 产率 70%。间规含量为 69%。T_g 为 120 $^{\circ}$ C。

实施例 5

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TEA 0.05 ml, 甲苯 2.95 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 24h, 得 1.2 g 聚合物, 产率 60%。间规含量为 68%。T_g 为 120 $^{\circ}$ C。

实施例 6

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯

2 g, 2M 的 TEA 0.125 ml, 甲苯 2.875 ml, 在 30°C 反应 24h, 得 1.3 g 聚合物, 产率 65%。间规含量为 66%。 T_g 为 116°C。

实施例 7

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TEA 0.25 ml, 甲苯 2.75 ml, 在 30°C 反应 24h, 得 1.5g 聚合物, 产率 75%。间规含量为 69%。 T_g 为 120°C。

实施例 8

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2g, 2M 的 MAO 0.75ml, 甲苯 2.25ml, 在 30°C 反应 23h, 得 1.0g 聚合物, 产率 50%。

实施例 9

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 MAO 1ml, 甲苯 2ml, 在 30°C 反应 26h, 得 1.4g 聚合物, 产率 70%。

实施例 10

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.25 ml, 甲苯 2.75 ml, 在 30°C 反应 24h, 得 1.6g 聚合物, 产率 80%。

实施例 11

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.5 ml, 甲苯 2.5 ml, 在 30°C 反应 20h, 得 2.0g 聚合物, 产率 100%。

实施例 12

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A 6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.75 ml, 甲苯 2.25 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 24h, 得 1.8 g 聚合物, 产率 90%。

实施例 13

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A 6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TIBA 1 ml, 甲苯 2 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 24h, 得 1.8 g 聚合物, 产率 90%。

实施例 14

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A 6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TEA 0.25 ml, 甲苯 2.75 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 38h, 得 1.5 g 聚合物, 产率 75%。

实施例 15

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 A 6.08 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸丁酯 2 g, 2M 的 TEA 0.5 ml, 甲苯 2.5 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 24h, 得 1.5 g 聚合物, 产率 75%。

实施例 16

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 B 4.96 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.5 ml, 甲苯 2.5 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 20h, 得 1.0g 聚合物, 产率 50%。间规含量为 65%。 T_g 为 115 $^{\circ}$ C。

实施例 17

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 C 5.52 mg (10 μ mol), 甲基丙烯酸甲酯 2 g, 2M 的 TIBA 0.5 ml, 甲苯 2.5 ml, 在 30 $^{\circ}$ C 反应 14h, 得 1.4g 聚

合物，产率 70%。间规含量为 66%。 T_g 为 115°C。

实施例 18

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 D 6.97 mg (10 μ mol)，甲基丙烯酸甲酯 2 g，2M 的 TIBA 0.5 ml，甲苯 2.5 ml，在 30°C 反应 18h，得 1.6g 聚合物，产率 80%。间规含量为 68%。 T_g 为 120°C。

实施例 19

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 E 5.52 mg (10 μ mol)，甲基丙烯酸甲酯 2 g，2M 的 TIBA 0.5 ml，甲苯 2.5 ml，在 30°C 反应 12h，得 1.2 g 聚合物，产率 60%。间规含量为 63%。 T_g 为 114°C。

实施例 20

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 F 5.52 mg (10 μ mol)，甲基丙烯酸甲酯 2 g，2M 的 TIBA 0.5 ml，甲苯 2.5 ml，在 30°C 反应 34h，得 1.6 g 聚合物，产率 80%。间规含量为 66%。 T_g 为 115°C。

实施例 21

在 50 ml 反应瓶中加入催化剂 G 5.80 mg (10 μ mol)，甲基丙烯酸甲酯 2 g，2M 的 TIBA 0.5 ml，甲苯 2.5 ml，在 30°C 反应 48h，得 0.8g 聚合物，产率 40%。间规含量为 60%。 T_g 为 110°C。