



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108320.6

[51]Int.Cl⁵

C08F112/08

[43]公开日 1995年1月18日

[22]申请日 93.7.11

[30]优先权

[32]93.2.17 [33]CN[31]93101886.2

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 沈 琪 江 涛

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

C08F 2/44 C08F 4/52

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 稀土配合物催化苯乙烯聚合的促进剂

[57]摘要

四氢呋喃对二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚配合聚合物苯乙烯的促进作用。

聚合是在无水无氧且在氩气保护的条件下，将聚合瓶在烘烤抽空充氩反复处理后，在氩气保护下加入二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚，四氢呋喃，苯乙烯后于70℃，聚合5小时后用含防老剂264的酒精溶液终止聚合。产物经酒精洗数次后真空干燥计算转化率。

权 利 要 求 书

1、一类二价稀土有机配合物催化苯乙烯聚合的促进剂，其特征在于该促进剂是含氧化合物，其中包括醚类和环醚类，它们是乙二醇二甲醚，乙二醇二乙醚，乙二醇二丙醚，叔丁基甲醚，四氢呋喃；稀土有机配合物包括：二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚，二叔丁基环戊二烯基钐二四氢呋喃，二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚，二甲基环戊二烯基钐二四氢呋喃，二环戊二烯基钐乙二醇二甲醚，各组分配比及聚合条件如下：

①、二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚催化剂用量为 1×10^{-6} ~ 5×10^{-6} 摩尔/克苯乙烯，四氢呋喃为 $50 \sim 250 \times 10^{-6}$ 摩尔，在 $20-70^{\circ}\text{C}$ 单体浓度20-100%，聚合5小时；

②、二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚（或四氢呋喃） $0.5 \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯，四氢呋喃 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯，单体浓度为10-100%于 $20^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 聚合；

③、二环戊二烯基钐乙二醇二甲醚（或四氢呋喃） $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯，四氢呋喃 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯单体浓度为10-100%，于 $20^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 聚合；

④、二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚 $0.5 - 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯，乙二醇二甲醚 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯，单体浓度为20-100%聚合；

⑤、二甲基环戊二烯基钐二四氢呋喃（或乙二醇二甲醚） $2 \sim 7 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯，乙二醇二甲醚 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯，单体浓度20-100%，于 $20^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 聚合；

⑥、二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚（或二四氢呋喃） $2 \sim 7 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯，乙二醇二乙醚 $250 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯，单体浓度20-100%，于 $20^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$ 聚合；

⑦二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚（二四氢呋喃） $1\sim 5\times 10^{-5}$ 摩尔/克苯乙烯, 乙二醇二丙醚或叔丁基甲醚（30~250） $\sim 15\sim 100\times 10^{-4}$ 摩尔/克苯乙烯, 聚合温度 $20^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$, 单体浓度10~100%聚合。四氢呋喃对二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚配合聚合物苯乙烯的促进作用。

说明书

稀土配合物催化苯乙烯聚合的促进剂

本发明属于一类二价稀土有机配合物催化苯乙烯聚合的促进剂。

聚苯乙烯是一类重要的高分子材料，它广泛用于制备日常生活所需的塑料制品，包装材料，经改性后的聚苯乙烯还可广泛用于家用电器的外壳材料。用于苯乙烯聚合的催化体系有偶氮二异丁腈等的自由基引发剂、丁基锂等或含 d-电子过渡金属有机化合物和甲基铝氧烷等的配位阴离子催化剂和Lewis酸如 $AlEt_2Cl$ 等的阳离子催化剂。

日本Hitoshi Yamamoto, Hajime Yasuda, Kiyohiko Yokota, Akira Nakamura等在Chemistry letter 1963-1966 (1988)公开了一种用稀土有机配合物 $(C_5Me_5)_2 YbC_2H_5Al(C_2H_5)_2$ 催化苯乙烯聚合的研究, 但无转化率的结果, 其聚合物的分子量只有2万。

沈琪等在1991自然科学进展(5) 423-426, 首次报道用二价的二叔丁基环戊二烯基钐或镱配合物可使苯乙烯聚合成分子量高达 80-100万的聚苯乙烯, 但催化活性很低。

本发明的目的是提供一类新型的有效的促进剂, 这类促进剂是含氧的有机化合物, 将这些促进剂加入二价稀土有机配合物的催化体系中可提高催化聚合活性, 催化活性可增加30倍以上, 聚合物的分子量在20-100万之间。

本发明提供的促进剂有醚或环醚类, 醚可以是乙二醇二甲醚, 乙二醇二乙醚, 乙二醇二丙醚, 叔丁基甲醚, 环醚类可以是四氢呋喃。

本发明所用的二价稀土有机配合物为二环戊二烯基钐乙醇二甲醚配合物, 二环二烯基钐二四氢呋喃配合物, 二甲基环戊二烯基

钐乙二醇二甲醚配合物, 二甲基环戊二烯基钐二四氢呋喃配合物, 二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚配合物和二叔丁基环戊二烯基钐二四氢呋喃配合物。

本发明在聚合过程中各成份用量为:

二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚催化剂用量为 $1 \times 5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 四氢呋喃为 $50 \sim 250 \times 10^{-6}$ 摩尔;

二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚(或二四氢呋喃) $0.5 \sim 5 \times 10^{-5}$ 摩尔/克苯乙烯, 四氢呋喃 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯;

二环戊二烯基钐乙二醇二甲醚(或二四氢呋喃) $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 四氢呋喃 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯, 单体浓度为10-100%;

二叔丁基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚 $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 乙二醇二甲醚 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯, 单体浓度为10-100%。

二甲基环戊二烯基钐二四氢呋喃(或乙二醇二甲醚) $2 \sim 7 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 乙二醇二甲醚 $250 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ 摩尔/克苯乙烯, 单体浓度10-100%;

二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚(或二四氢呋喃) $2 \sim 7 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 乙二醇二甲醚 $250 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-3}$ 摩尔/克苯乙烯, 单体浓度20-100%;

二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚(二四氢呋喃) $1 \sim 5 \times 10^{-6}$ 摩尔/克苯乙烯, 乙二醇二丙醚或叔丁基甲醚 $30 \sim 250$ 或 $15 \sim 100 \times 10^{-4}$ 摩尔/克苯乙烯, 单体浓度10-100%;

聚合反应在无水无氧且在氩气保护下进行, 反应温度为 $10^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$, 聚合3小时以上。

本发明将一类含氧的有机化合物作为促进剂加入二价稀土有机配合物催化体系不仅提高催化聚合活性，而且使聚合反应温度从原来的只能高于60℃扩展到了10℃，使原来只能进行本体聚合扩展到了单体浓度为任意的溶液聚合，所得聚合物分子量可在20-100万之间。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：

催化剂用量 ×10 ⁵ (摩尔/ 克苯乙烯)	四氢呋喃/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)
2	0	3.2	320
2	100	100	10000
1	0	2.9	580
1	100	100	20000

实施例2：

四氢呋喃对二甲基环戊二烯基钐乙二醇二甲醚催化苯乙烯聚合的促进作用。

单体浓度为20%的甲苯溶液，聚合在20℃，反应3小时。其它操作同实施例1，结果列表2。

催化剂用量 ×10 ⁵ (摩尔/ 克苯乙烯)	四氢呋喃/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)	分子量 (×10 ⁻⁶)
5	0	0	0	
5	50	100	6666	3.4

实施例3:

乙二醇二甲醚对二甲基环戊二烯基钐二四氢呋喃配合物催化苯乙烯聚合的促进作用。

单体浓度为50%的甲苯溶液, 其它反应条件及操作同实施例2, 结果见表3。

催化剂用量 $\times 10^6$ (摩尔/ 克苯乙烯)	乙二醇二甲醚/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)	分子量 ($\times 10^4$)
5	0	0	0	
5	50	56	3733	4.2

实施例4:

四氢呋喃对二环戊二烯基钐二四氢呋喃配合物催化苯乙烯聚合的促进作用。

聚合条件同实施例3, 结果见表4

催化剂用量 $\times 10^5$ (摩尔/ 克苯乙烯)	四氢呋喃/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)
5	0	0	
5	50	100	6666

实施例5:

四氢呋喃与二叔丁基环或二烯基钐乙二醇二甲醚摩尔比对催化活性的影响。

聚合条件同实施例1。结果见表5。

催化剂用量 $\times 10^5$ (摩尔/ 克苯乙烯)	四氢呋喃/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)	分子量 ($\times 10^{-6}$)
1	0	0	0	
1	50	74.5	4966	
1	100	100	6666	5.6
1	200	100	6666	
1	320	12.5	833	

实施例6:

四氢呋喃对二环戊二烯基钐乙二醇二甲醚配合物催化苯乙烯聚合活性的影响。

聚合条件同实施例3。结果见表6。

催化剂用量 $\times 10^5$ (摩尔/ 克苯乙烯)	四氢呋喃/ 催化剂 (摩尔比)	转化率 (%)	催化效率 (克苯乙烯/ 摩尔催化剂, 小时)	分子量 ($\times 10^{-6}$)
5	0	2	133	
5	100	100	6666	3.5

本发明属于一类二价稀土有机配合物催化苯乙烯聚合的促进剂。

该促进剂是含氧的有机化合物, 将这些促进剂加入二价稀土有机配合物的催化体系中可提高聚合活性, 催化活性可增加30倍以上, 聚合物的分子量在20-100万之间。