



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95107209.9

[51]Int.Cl⁶

C08F 12/08

[43]公开日 1996年12月18日

[22]申请日 95.6.14

[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 于广谦 黄葆同 陈辉 张学全

[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 4/52

权利要求书 2 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 间同聚苯乙烯的催化剂制备


[57]摘要

本发明属于用于合成间同聚苯乙烯的催化剂制备方法。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成, A 的化学式为 $TiX_nCp_{4-m}L_n$, 式中 X 是卤素, 包括氯、溴、碘, 最佳为氯, Cp 的结构为 $\text{Cp}^{\ominus}R_y$, R 是 1—10 碳烷基, $y=0-5$, R 可以是相同的, 也可以是不同的, $m=0-4$, L 是聚合物载体配位基, $n=1-3$; B 是甲基铝氧烷。

本发明催化剂具有高的催化活性和定向性, 而且制备方法简单, 可大大降低催化剂的成本。

权 利 要 求 书

1. 一种间同聚苯乙烯的催化剂制备方法,其特征在于催化剂由 A 和 B 两组分组成,A 的化学式为 $TiX_4 Cp_{4-m}L_n$,式中 X 是卤素,包括氯、溴、碘,最佳为氯,Cp 的结构为  R, R 是 1—10 碳烃基, $y=0-5$,R 可以是相同的,也可以是不同的, $m=0-4$,L 是聚合物载体配位基,包括聚(苯乙烯—丙烯酰胺)、聚(苯乙烯—丙烯酸)、聚(苯乙烯—丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯—丙烯酸乙酯)、聚(苯乙烯—丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯—丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯—4—乙烯基吡啶), $n=1-3$;B 是甲基铝氧烷; 催化剂制备过程如下:

(1) 聚合物载体用常规自由基共聚的方法制备,用偶氮二异丁腈作引发剂,在 $80^{\circ}C$ 下共聚 1—10 小时(聚合时间视聚合速度而定);

(2) 聚合物载体催化剂的制备

将 2—5g 聚合物载体溶解于 60—180 ml 的甲苯中,将需要量的 Ti 化合物于室温、搅拌下滴加在上述溶液中,滴加完后,将上述混合物于室温下再搅拌 4 小时,然后,将反应物过滤,用已烷洗 5 次,于 $40^{\circ}C$ 下真空干燥 12 小时;

(3) 苯乙烯的聚合

苯乙烯聚合是在安瓿瓶中于氮气保护下进行的,全部的聚合过程都是在无氧、无水的条件下进行的,将计算量的 MAO 和一定的 A 依次加到放有苯乙烯或含苯乙烯的芳烃(或烷烃)溶液中,在 $30-60^{\circ}C$ 下反应数小时,用含有 1—5%(重量)HCl 的

甲醇溶液终止聚合反应,将得到的聚合物过滤,用甲醇(或乙醇)洗数次,于 40℃下真空干燥至恒重,催化效率为 90Kg PS/Ti mol · h;

将得到的聚苯乙烯在沸腾的丁酮中抽提 2—8 小时,得不溶于丁酮的聚苯乙烯 >90%, ^{13}C NMR 测定丁酮不溶的聚苯乙烯间同规整度 $\approx 100\%$ 。

说明书


间同聚苯乙烯的催化剂制备

本发明属于用于合成间同聚苯乙烯的催化剂制备方法。

Japanese Patent Application Laid-Open No 187708 公开了制备间同聚苯乙烯的 Kaminsky 均相催化剂,该催化剂由茂过渡金属化合物和铝氧烷组成。为了使催化剂更具有工业化意义,催化剂的改性引起人们很大兴趣,Macromolecules, 23, 957(1990)公开了 Soga 等人以无机物 SiO_2 等作载体的催化体系,其组成为 $\text{Ti}(\text{OR})_4/\text{MAO}/\text{SiO}_2$ 。该催化剂对苯乙烯聚合有很高的间同定向性,但活性较低,且聚合物中无机灰分含量较高。

本发明的目的是提供一种用于制备间同聚苯乙烯的聚合物载体催化剂。

本发明制备的催化剂由 A 和 B 两组分组成,A 的化学式为 $\text{TiX}_4\text{Cp}_{4-m}\text{L}_n$,式中 X 是卤素,包括氯、溴、碘,最佳为氯,Cp 的结构

为  R_y ,R 是 1-10 碳烷基, $y=0-5$,R' 可以是相同的,也可以是

不同的, $m=0-4$,L 是聚合物载体配位基,包括聚(苯乙烯-丙烯酸酰胺)、聚(苯乙烯-丙烯酸)、聚(苯乙烯-丙烯酸甲酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸乙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丙酯)、聚(苯乙烯-丙烯酸丁酯)、聚(苯乙烯-4-乙烯基吡啶), $n=1-3$;B 是甲基铝氧烷。

催化剂制备过程如下:

1. 聚合物载体用常规自由基共聚的方法制备,用偶氮二异丁腈作引发剂,在 80°C 下共聚 1-10 小时(聚合时间视聚合速度而定);

2. 聚合物载体催化剂的制备

将 2-5g 聚合物载体溶解于 60-180 ml 的甲苯中,将需要量的 Ti 化合物于室温、搅拌下滴加在上述溶液中,滴加完后,将上述混合物于室温下再搅拌 4 小时,然后将反应物过滤,用己烷洗 5

次,于 40°C 下真空干燥 12 小时;

3. 苯乙烯的聚合

苯乙烯聚合是在安瓿瓶中于氮气保护下进行的,全部的聚合过程都是在无氧、无水的条件下进行的,将计算量的 MAO 和一定的 A 依次加到放有苯乙烯或含苯乙烯的芳烃(或烷烃)溶液中,在 30—60°C 下反应数小时,用含有 1—5%(重量)HCl 的甲醇溶液终止聚合反应,将得到的聚合物过滤,用甲醇(或乙醇)洗数次,于 40°C 下真空干燥至恒重,催化效率为 90Kg PS/Ti mol·h;

将得到的聚苯乙烯在沸腾的丁酮中抽提 2—8 小时,得不溶于丁酮的聚苯乙烯 >90%, ¹³C NMR 测定丁酮不溶的聚苯乙烯间同规整度 ≈ 100%。

本发明催化剂具有高的催化活性(比 Ti(OR)₄/MAO/SiO₂ 高 4 倍)和定向性;对空气和热较高的稳定性;可大幅度降低铝/金属比与无机载体如 SiO₂ 不同,聚合载体的结构均可控,产物的无机物灰分低,而且制备方法简单,可大大降低催化剂的成本。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1 催化剂 A 组分的制备

将 2 g 聚(苯乙烯—丙烯酰胺)在搅拌下溶解在 80 ml 甲苯中,将 TiCl₄ 甲苯(1:10)溶液在搅拌下于室温滴加在上述溶液中,滴加完后,将混合物再搅拌 4 小时,将反应产物过滤,用己烷洗 5 次,在 40°C 下真空干燥 12 小时,得聚合物载体催化剂 A 组分,其中聚(苯乙烯—丙烯酰胺)与 Ti 的摩尔比为 2。A 为固体粉状物,颗粒大小为 10—100μ,钛含量为 2—7×10⁻⁴ mol Ti/gA。

实施例 2 催化剂 A 组分的制备

将 4 g 聚(苯乙烯—4—乙烯基吡啶)在搅拌下溶解在 160 ml

甲苯中,其余步骤同实施的 1,得聚合物载体催化剂 A 组分,其中聚(苯乙烯-4-乙烯基吡啶)与 Ti 的摩尔比为 2。A 的粒子大小为 10-100 μ ,Ti 含量为 2-7 $\times 10^{-4}$ mol Ti/g A。

实施例 3 苯乙烯的本体聚合

在氮气保护下将 5 g 苯乙烯加入 25 ml 安瓿瓶中,依次加入 2.5 $\times 10^{-3}$ mol 甲基铝氧烷,5 $\times 10^{-6}$ mol 实施例 1 中所制的 A 组分,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 聚合 1 小时,用含 1% HCl 的甲醇溶液终止反应,将所得到的聚合物过滤,用甲醇洗 3-5 次,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至恒重,得 0.5 g 聚苯乙烯。将得到的聚苯乙烯在沸騰的丁酮中抽提 6 小时得 91% 不溶于丁酮的聚苯乙烯。 ^{13}C NMR 测定丁酮不溶的聚苯乙烯间同等规度 $\approx 100\%$ 。

实施例 4 苯乙烯的溶液聚合

将含有 5 g 苯乙烯的 40 ml 甲苯溶液置入 50 ml 安瓿瓶中,依次加入 2.5 $\times 10^{-3}$ mol 甲基铝氧烷,5 $\times 10^{-6}$ mol 实施例 1 中所得的 A 组分,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 反应 1 小时,用含有 1% HCl 的甲醇溶液终止聚合反应,将得到的聚合物过滤,用甲醇洗 3-5 次,于 40 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥至恒重,得 0.4 g 聚苯乙烯。核磁 ^{13}C 测定聚苯乙烯的间规度为 90%。