

甲基丙烯酸甲酯立体有规聚合

应来强, 李 刚, 赵钰滢, 崔冬梅, 唐 涛, 金鹰泰^{*}

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 简要概括了用于甲基丙烯酸甲酯立体规整性聚合的催化剂, 详细综述了茂稀土催化剂催化甲基丙烯酸甲酯聚合的新进展, 并预测了今后研究的发展方向。

关键词: 甲基丙烯酸甲酯; 立体规整性; 茂稀土; 聚合

前言

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是一种用途十分广泛的有机高分子材料。自本世纪 50 年代以来, 有关 PMMA 的制备及其立构规整性的表征已有大量的文献资料^[1]。由于聚合机理的不同, PMMA 的分子构型及性能存在着很大差异。传统的自由基聚合和阴离子聚合是制备 PMMA 的两种主要方法。自由基聚合通常由引发剂、光、辐射、热等激发来实现, 所得聚合物的分子量在 50 万~100 万之间, 短的链段是立构规整的而整个链段却是无规的。阴离子聚合用金属有机化合物作为引发剂, 如正丁基锂、烷基镁、LiAlH₄ 和联苯钠等。分子量一般在 20 万~60 万之间, 低温聚合可以得到高立构规整的 PMMA。

近年来, 用单组分稀土化合物催化甲基丙烯酸甲酯(MMA)聚合的研究已引起了人们的关注。Yasuda 等首次报道了茂基稀土氢化物的甲基化合物以及二价稀土配合物可以活性聚合 MMA, 特别是以三价稀土有机配合物为催化剂可以得到高分子量($>10^5$)和窄分子量分布(<1.02)的高间同立构的 PMMA, 并且认为是一个配位阴离子聚合机理^[2]。最近, Marks 等也报道了手性的稀土有机配合物可以立构控制 MMA 聚合, 实验结果表明, 含(+)—新薄荷基的手性催化剂可以得到全同的 PMMA。然而, 含(—)—薄荷基的手性催化剂得到间同聚合物, 间同含量与非手性催化剂聚合 MMA 的结果相同^[3]。

1 传统的阴离子引发剂

表 1 和表 2 分别列出了用阴离子引发体系聚合 MMA 获得间规和全同 PMMA 的结果。从表中可以看出, 用此类引发体系可以获得高立体规整 PMMA, 但它具有分子量低, 并且需低温聚合等缺点。

2 非茂稀土催化体系

最近, Yasuda^[11]报道一些非茂稀土催化剂体系聚合 MMA, 其结果列于表 3 中。由表可见, 这类引发剂可有效地催化 MMA 聚合, 获得高等规度的 PMMA。其中, 用[(Me₃Si)₃Cl₂Yb]催化 MMA 聚

基金项目: 国家重点基础研究“九七三”专项经费(G199906480); 中国科学院高分子化学开放实验室资助项目;

作者简介: 应来强(1975—), 男, 浙江永康人, 1997 年浙江大学高分子系毕业, 后被免试保送至中国科学院长春应用化学研究所攻读硕士学位, 主要从事茂稀土催化剂在极性单体聚合中的应用;

^{*} 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

合, 获得全同含量达 97.3% 的 PMMA, 这是文献报道中全同含量最高的引发剂(其假设机理见图 1)。但这类引发剂必须在低温下聚合, 在高温下活性低甚至无活性。

表 1 用于间规甲基丙烯酸甲酯聚合的阴离子引发剂

催化剂	温度/℃	$10^{-3} M_n$	M_w / M_n	等规度/%			转化率/%	文献
				<i>rr</i>	<i>mm</i>	<i>nm</i>		
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CPh}_2\text{Li}$	-78	10	1.18	83.8	15.1	1.1	100	4
(piperidiyl)MgEt	-78	29	2.17	91.0	7.6	1.4	93	5
<i>i</i> -Bu ₂ MgCl	-110	15	1.84	94.3	5.7	0.0	12	6
<i>m</i> -VBzMgCl	-110	14	1.19	96.6	3.1	0.3	19	7
AlEt ₃ /EPPH ₃	-93	28	1.63	94.9	4.6	0.5	70	8
AlEt ₃ /TiCl ₄	-78	109	4.58	90.3	9.0	0.7	89	/

表 2 用于全同甲基丙烯酸甲酯聚合的阴离子引发剂

催化剂	温度/℃	$10^{-3} M_n$	M_w / M_n	等规度/%			转化率/%	文献
				<i>rr</i>	<i>mm</i>	<i>nm</i>		
<i>t</i> -BuMgBr	-78	3.51	1.14	0.1	3.6	96.3	73	9
<i>t</i> -BuMgBr	-40	5.60	1.43	0.9	3.1	96.0	100	9
FiuLi	-78	/	/	5.0	16.0	79.0	98	10
<i>n</i> -BuMgBr	3	/	/	1.0	9.0	90.0	93	10
Sec-BuMgBr	-78	22	9.7	1.0	4.0	95.0	93	10
PhCH ₂ MgBr	0	/	/	20.0	15.0	65.0	5	10
OVbzMgBr	-78	12.1	1.98	/	/	93.0	44	/

表 3 非茂稀土催化剂催化 MMA 聚合

催化剂	温度/℃	时间/h	产率/%	$10^{-4} M_n$	M_w / M_n	等规度/%		
						<i>rr</i>	<i>mm</i>	<i>nm</i>
$(\text{PhC}\equiv\text{C})_2\text{Yb}^{\text{a})}$	0	20	0					
	-78	6	51.6	7.70	1.48	83.1	7.9	9.0
	-78	20	100	12.1	1.54	81.9	7.9	10.2
$(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{Yb}(\text{THF})_4$	0	20	0					
	-78	6	66.5	3.01	1.34	81.6	17.2	1.1
	-78	20	100.0	4.43	1.21	80.4	17.8	1.8
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Sm}$	0	20	0					
	-78	6	21.3	0.58	1.23	26.8	33.7	39.5
	-78	20	27.4	0.63	1.28	26.6	35.4	38.0
$[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_3\text{Sm}$	0	6	13.1	0.51	2.00	44.4	29.6	26.0
	-78	6	2.9	3.30	1.41	56.4	34.9	8.7
	-78	20	5.3	6.56	1.38	49.5	41.4	9.1
$[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Cl}_2\text{Yb}$	0	6	98.2	15.3	1.22	9.5	12.5	78.0
	-78	6	100	32.2	1.14	0.0	2.7	97.3

聚合条件: [cat] = 1.0 mol % / MMA mol; 溶剂: 甲苯; ^{a)} 溶剂: THF。

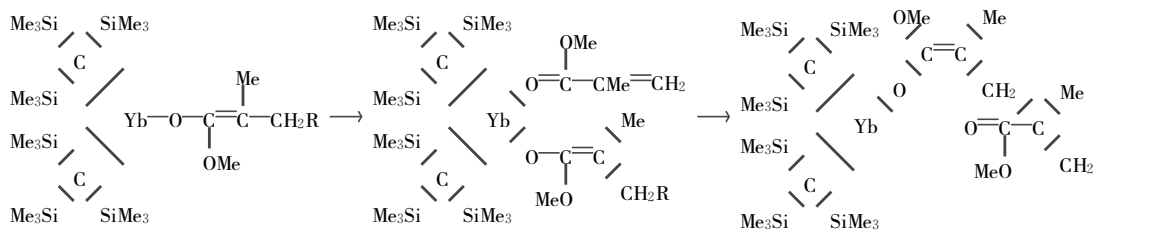


图 1 MMA 全同聚合假设引发机理

3 茂类稀土催化体系

一般说来,Ziegler-Natta 催化剂[如 $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2/\text{AlR}_3$]和 Kaminsky 催化剂(如 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/(\text{AlMe}_2-\text{O}-)_n$)不能催化极性单体聚合。但是,用 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})^+$ 和 Cp_2ZrMe_2 混合的阳离子催化体系可使 MMA 聚合,获得全同 PMMA ($mm=90\%$, $M_n=120,000$, $M_w/M_n=1.2\sim 1.3$)^[12]。最近,Soga 等^[13]报道用 $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{ZnEt}_2$ 催化体系可获得间同 PMMA;而用 $rac\text{-Et}(\text{ind})_2\text{ZrMe}_2/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4/\text{ZnEt}_2$ 催化体系可获得全同 PMMA ($mm=96.5\%$, $M_n=39.3\times 10^4$, $M_w/M_n=1.434$)。另外,一些早期报道的铬或钒化合物能使 MMA 聚合,获得低等规度的 PMMA ($rr=30\%\sim 50\%$, $M_w/M_n=2.3\sim 6.4$)(见表 4)。

表 4 早期过渡金属化合物催化 MMA 聚合

催化剂	$10^{-4} M_v$	$10^{-4} M_n$	M_w/M_n	等规度/%			文献
				rr	rm	mm	
$\text{Cr}(\text{allyl})_3/\text{pyridine}$	7.1~26	/	/	55	40	5	14
$\text{Cr}(2\text{-methylallyl})_3$	/	9.6~25.4	2.3~6.4	/	/	/	15
$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{Al}(\text{iBu})_3$	10~40	/	/	55~64	27~36	6~12	16
$\text{Cr}(\text{acac})_3/\text{AlEt}_2$	/	/	/	24~34	14~30	36~46	17
$\text{VOCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$	8.55	/	/	47	38	15	18
$\text{VCl}_4/\text{AlEt}_3$	5~16	/	/	61~62	35~38	1.4~5.6	19
$\text{V}(\text{NEt}_2)_4/\text{AlEt}_3$	/	/	/	50~70	20~30	0~20	20

最近报道,采用单组分的茂稀土催化剂可获得高分子量,窄分子量分布及高等规度和高转化率的 PMMA。其结果分别列于表 5、6。从表中可见,用 $[\text{SmH}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2]_2$ 引发剂,可获得极窄分子量分布 ($M_w/M_n=1.02$)及高间规含量 ($rr=93\%$)的 PMMA,体现出极高的活性聚合特征,其引发机理如图 2。Marks 则报道用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3-1\text{S}, 2\text{S}, 5\text{R-neomenthyl})\text{LaR}[\text{R}=\text{CH}(\text{TMS})_2 \text{ 或 } \text{N}(\text{TMS})_2]$ 催化体系获得高全同含量的 PMMA,而用 $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)(\text{C}_5\text{H}_3-1\text{S}, 2\text{S}, 5\text{R-menthyl})\text{LnR}[\text{Ln}=\text{Lu}, \text{Sm}; \text{R}=\text{CH}(\text{TMS})_2 \text{ 或 } \text{N}(\text{TMS})_2]$ 催化体系获得间同 PMMA。其可能的机理是前者的单体插入反应没有形成环状的中间体,而后者形成八元环的中间体(图 3)。在作者实验室中,发现用 $\text{Ind}_2\text{Y}(\mu\text{-Et})_2\text{AlEt}_2$ 引发剂可在常温下(25°C)获得超高分子量 ($M_v=218\times 10^4$)及高全同含量 ($mm=93\%$)的 PMMA,这在文献上尚未见如此高分子量的聚合 MMA 的催化剂。有趣的是,当外加 $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ 时,聚合物由原先的全同结构变成了间规结构。至于其催化机理有待进一步研究之中。

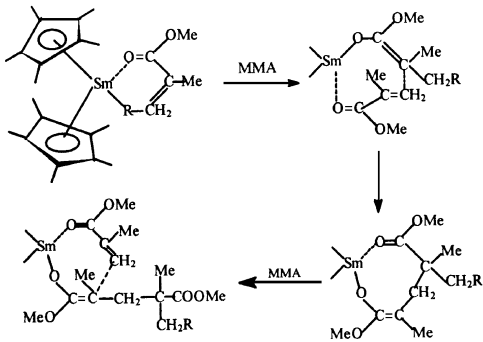


图 2 MMA 间规聚合引发机理

表 5 用于间规甲基丙烯酸甲酯聚合的茂稀土催化剂

催化剂	温度/℃	10 ⁻³ <i>M</i> _n	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	等规度/%			产率/%	文献
				<i>rr</i>	<i>rm</i>	<i>mm</i>		
[SmH(C ₅ Me ₅) ₂] ₂	40	55	1.03	77.3	/	/	99	21
	0	58	1.02	82.4	/	/	99	
	-78	82	1.04	93.1	/	/	97	
(MeC ₅ H ₄) ₂ YbN(<i>i</i> Pr) ₂	40	268	2.10	72.8	27.2	0	97.1	22
	0	350	2.00	73.3	26.7	0	97.8	
	-78	410	1.72	87.7	26.7	0	100	
(C ₅ Me ₅) ₂ SmCH(TMS) ₂	0	823	1.7	80	14	6	90	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄) ₂ NdCH(TMS) ₂	0	133	2.1	82	15	3	90	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₃ - <i>R</i> -menthyl)SmCH(TMS) ₂	25	150	3.0	67	20	13	96	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₃ - <i>S</i> -menthyl)LuN(TMS) ₂	25	394	1.8	57	23	20	59	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(C ₅ H ₃ - <i>R</i> -menthyl)LuN(TMS) ₂	25	521	3.2	73	17	10	24	23
(C ₅ Me ₅) ₂ Yb(THF) ^{a)}	0	205.8	1.2	84	13	3	97	24
Ind ₂ Y(<i>i</i> ^t -Et) ₂ AlEt ₂ /Al(<i>i</i> Bu) ₃ ^{a)}	30	60	12.5	65	20	15	46	/

聚合条件: MMA/[cat]=500, 溶剂: 甲苯; ^{a)} -MMA/[cat]=1000

表 6 用于全同甲基丙烯酸甲酯聚合的茂稀土催化剂

催化剂	温度/℃	10 ⁻⁴ <i>M</i> _v	10 ⁻³ <i>M</i> _n	<i>M</i> _w / <i>M</i> _n	等规度/%			产率/%	文献
					<i>rr</i>	<i>rm</i>	<i>mm</i>		
Ind ₂ Y(<i>i</i> ^t -Et) ₂ AlEt ₂	25	218	/	/	3.4	3.4	93.2	32.2	/
(SiMe ₃ Ind) ₂ Yb(THF) ^{a)}	-40	/	224.2	1.42	17	11	72	89	24
(SiMe ₃ Flu) ₂ Yb(THF) ^{a)}	-40	/	244.1	1.62	4	24	72	82	24
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(Cp [*])YCH(TMS) ₂	-20	/	376	1.8	16	20	64	100	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(Cp [*])YH	0	/	104	1.55	23	26	51	100	23
Me ₂ Si(C ₅ Me ₄)(Cp [*])LaN(TMS) ₂	-35	/	134	6.7	1	5	94	100	23

聚合条件: MMA/[cat]=500, 溶剂: 甲苯; ^{a)} -MMA/[cat]=1000 Cp^{*}=C₅H₃-1*S*, 2*S*, 5*R*-neomenthyl

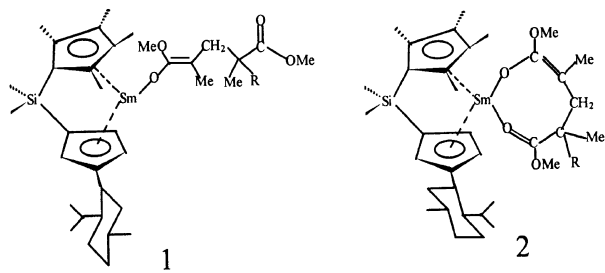


图 3 MMA 全同和间规聚合中间体

4 结束语

随着茂类稀土催化剂不断发展, 甲基丙烯酸甲酯的立体定向性聚合可能会朝着以下几方面进行: (1) 开发新型的高立体定向性茂稀土催化剂; (2) 实现甲基丙烯酸甲酯立体可控聚合; (3) 实现甲基丙烯酸甲酯与烯烃共聚, 改善聚烯烃产品的性能。总之, 寻找新的茂稀土催化剂, 深入研究其催化机理, 制备出高性能的 PMMA 产品, 是有意义的和十分必要的。

参考文献:

- [1] Hatada K, Kitayama T, Ute K. Prog Polym Sci, 1988, 13, 189.
- [2] (a) Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake S, Nakamura A. J Am Chem Soc, 1992, 114, 4908 (b) Yasuda H, Yamamoto H, Yamashita M, et al. Macromolecules, 1993, 26, 7134.
- [3] Giardello M A, Yamamoto Y, Brard L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117, 3276.
- [4] Cao Z C, Okamoto Y, Hatada K. Kobunshi Ronbunshu, 1986, 43, 857.
- [5] Joh Y, Kotake Y. Macromolecules, 1970, 3, 337.
- [6] Cao Z C, Ute K, Kitayama T, et al. Kobunshi Ronbunshu, 1986, 43, 435.
- [7] Hatada K, Nakanishi H, Ute K, Kitayama T. Polym J, 1986, 18, 581.
- [8] Abe H, Imai K, Matsumoto M. J Polym Sci, 1968, C23, 469.
- [9] Hatada K, Ute K, Tanaka K, Okamoto Y, Kitayama T. Polym J, 1986, 18, 1037.
- [10] Wesslen B, Mattsson G. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1990, 28, 1033.
- [11] 安田源. 触媒, 1999, 41, 178.
- [12] Collins S, Ward D G, Suddaby K H. Macromolecules, 1994, 27, 7222.
- [13] a) Soga K, Deng H, Yano T, Shiono T. Macromolecules, 1994, 27, 7938. b) Deng H, Shiono T, Soga K. Macromolecules, 1995, 28, 3067.
- [14] Shirokov N A, Mazurek V V. Polymer J, 1975, 7, 523.
- [15] Akimoto A, Deshpande A B, Kapur S L. J Polym Sci Polym Chem, 1972, 10, 3113.
- [16] Gandhi V G, Deshpande A B, Kapur S L. J Polym Sci Polym Chem, 1974, 12, 1173.
- [17] Dixt S S, Deshpande A B, Kapur S L. J Polym Sci, 1970, C31, 6.
- [18] Deshpande A B, Kale S M, Kapur S L. J Polym Sci, Polym Chem, 1973, 11, 1307.
- [19] Deshpande A B, Kale S M, Kapur S L. J Polym Sci, 1972, A-1 10, 195.
- [20] Koide N, Limura K, Takeda M. J Macromol Sci Chem, 1975, A9, 861.
- [21] Yasuda H, Ihara E. Advances in Polymer Science, 1997, 133, 53.
- [22] Mao L S, Shen Q. J Polym Sci: Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36, 1593.
- [23] Giardello M A, Yamamoto Y, Brard L, Marks T J. J Am Chem Soc, 1995, 117, 3276.
- [24] Knjazhanski S Y, Elizalde L, Cadenas G, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36, 1599.

Stereospecific Polymerization of Methyl Methacrylate

YING Lai-qiang, LI Gang, ZHAO Yu-ying, CUI Dong-mei, TANG Tao, JIN Ying-tai
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, changchun 130022, China)

Abstract: The catalyst system of the stereoregular polymerization of methyl methacrylate are reviewed briefly. The recent developments of polymerization of methyl methacrylate with lanthanocene catalyst are reviewed in detailed. The research trend in this area is predicted.

Key words: Methyl methacrylate; Stereoregulation; Lanthanocene; Polymerization