

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08F 4/10

C08F 12/08



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97106318.4

[43]公开日 1997年11月26日

[11] 公开号 CN 1165828A

[22]申请日 97.3.13

[71]申请人 华东理工大学

地址 200237上海市梅陇路130号

[72]发明人 应圣康 胡春圃 程广楼

[74]专利代理机构 华东理工大学专利事务所

代理人 罗大忱

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 一种可以控制聚合反应的催化剂及应用

[57]摘要

本发明公开了一种合成具有预定链结构、预定末端官能团、预定分子量和分子量分布的聚合物的催化剂。该催化剂由卤化亚铜和邻二氮菲及其衍生物组成。该催化剂常用于催化含卤化合物引发苯乙烯、丙烯酸酯类、异丁烯以及烷基乙烯基醚类单体的可控聚合。该催化剂易于保存，价廉易得，可以使用的引发剂类型多样，适用单体广泛，聚合产物的链结构、末端官能团、分子量及分子量分布可以根据性能需要进行控制，聚合条件简单易行，具有良好的工业化前途。

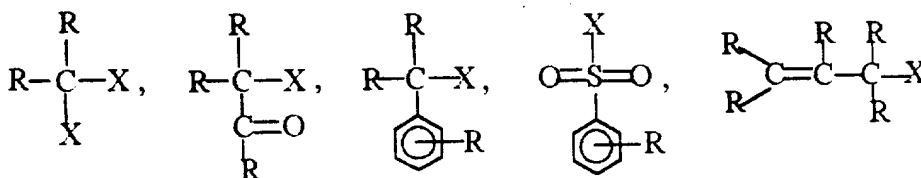
(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种可以控制聚合反应的催化剂,其特征在于是由卤化亚铜和邻二氮菲及其衍生物组成的混合物。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征在于催化剂中邻二氮菲及其衍生物与卤化亚铜的比例为 0.5~5(摩尔比)。

3. 根据权利要求 1 所述的催化剂的应用,其特征在于该催化剂可用于催化含卤化合物引发乙烯基单体的聚合,所说的含卤化合物为具有如下结构通式之一的化合物:



其中,R 为氢原子,卤素原子,脂肪族或芳香族取代基以及各类含有非碳原子(如氧,硫、氮、卤素等)的取代基中的一个,分子量小于 1 万;X 为氯、溴、碘中的一个;常用的含卤化合物为四氯化碳、氯乙酸甲酯、苄基氯、二苄基溴、三苄基氯、对甲基苯磺酰氯、烯丙基氯中的一个;

所说的乙烯基单体为含有双键或共轭双键的乙烯基单体,常用单体为苯乙烯、丙烯酸酯类、醋酸乙烯酯、异戊二烯、丁二烯、异丁烯、烷基乙烯基醚类。

4. 根据权利要求 3 所述的应用,其特征在于聚合反应中催化剂中的 CuCl 与含卤化合物的摩尔比 0.05~4.0。

5. 根据权利要求 3、4 所述的应用,其特征在于催化剂使用的温度为 0~150℃。

说明书

一种可以控制聚合反应的催化剂及应用

本发明属于聚合物合成领域,涉及一种合成具有预定链结构、预定末端官能团、预定分子量和分子量分布的聚合物的催化剂,可用于苯乙烯、丙烯酸酯类和共轭双烯烃类单体的可控聚合反应以及它们与其它乙烯基单体的共聚反应。

众所周知,通过对聚合反应进行控制可以实现对聚合产物的链结构、末端官能团、分子量和分子量分布进行控制。目前,不少文献和专利公开了通过对聚合反应进行控制合成具有预定链结构,预定末端官能团,预定分子量和分子量分布的催化剂,如文献 Webster. O. Science 251,887(1991)等。此类催化剂都存在不少缺点,如对空气不稳定,难以保存,而且价格昂贵。文献 J. S., Wang; Matyjaszewski, K. J. Am. Chem. Soc. 117,5614(1995).公开了一种由氯化亚铜和邻二吡啶的混合物组成的催化剂,该催化剂可催化 1-氯-1-苯基乙烷引发苯乙烯单体的本体可控聚合。但这种催化剂的催化组份之一邻二吡啶在结构上有一定的柔顺性,对聚合机理研究,聚合反应动力学研究以及反应放大研究带来一定的困难,而且邻二吡啶价格较贵,催化引发聚合反应速率较慢,对进一步工业化不利。

本发明的目的在于克服现有催化剂存在的缺点,研究开发一种新的聚合反应催化剂,这种催化剂能更有效地控制聚合反应,能根据性能需要合成出相应结构的聚合物,同时该催化剂成本较低,从而为这种催化剂的工业应用进一步奠定基础。

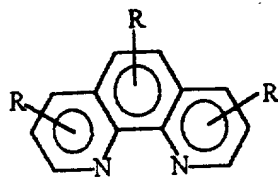
本发明的构思是这样的:

发明人通过长期研究,提出以卤化亚铜和具有刚性分子结构的,同时在分子结构内具有双氮原子的邻二氮菲的混合物作为催化剂,该催化剂可以催化含卤化合物引发乙烯类单体的可控聚合反应,从而实现聚合产物的链结构、末端官能团和分子量及其分布的可控性。如制备出具有预定分子量和分子量分布的、末端为卤素的各类单官能团、双官能团聚合物、多官能团星形聚合物以及各类嵌段,接枝、交替共聚物。

本发明亦是这样实现的:

本发明所说的催化剂为卤化亚铜与邻二氮菲及其衍生物的混合物,所说的卤化亚铜为氯化亚铜,溴化亚铜及碘化亚铜中的一种,所说的邻二氮菲衍生物为

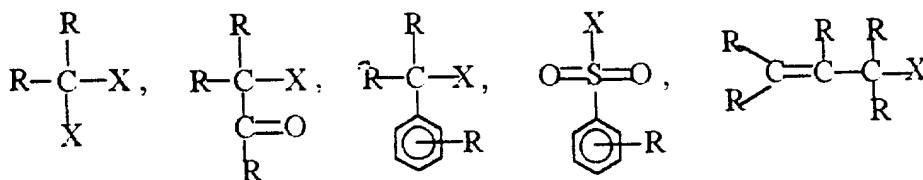
具有以下结构通式的化合物：



其中,R 为氢原子、卤素、脂肪族或芳香族取代基以及各类含有非碳原子(如氧、硫、氮等)的取代基中的一个,分子量小于 1 万,常用的为 1,10-邻二氮菲(phen)、4,7-二苯基-1,10-邻二氮菲等,邻二氮菲及其衍生物与卤化亚铜的摩尔比为 0.5~5。

所说的催化剂可以催化含卤化合物引发乙烯基单体的可控聚合,催化剂中卤化亚铜与含卤化合物的摩尔比为 0.05~4.0。

所说的含卤化合物为具有如下结构通式之一的化合物：



其中,R 为氢原子,卤素原子,脂肪族或芳香族取代基以及各类含有非碳原子(如氧,硫、氮、卤素等)的取代基中的一个,分子量小于 1 万;X 为氯、溴、碘中的一个。

常用的有:四氯化碳、氯乙酸甲酯、苄基氯、二苄基溴、三苄基氯、对甲基苯磺酰氯、烯丙基氯等。

所说的乙烯基单体为一系列含有双键或共轭双键的乙烯基单体,常用单体为苯乙烯、丙烯酸酯类、醋酸乙烯酯、异戊二烯、丁二烯、异丁烯、烷基乙烯基醚类等。

聚合反应的一般工艺条件如下：

将含卤化合物、催化剂、烯类单体及溶剂(也可不加)置于反应器中,反复抽空充氩,抽空数次,于 0~150℃下进行聚合反应,聚合产物用适当溶剂溶解、沉淀剂沉淀后,即得所需聚合物。

下面将通过实施例来进一步阐明本发明,但实施例并不限制本发明的保护范围。

实施例一

称取 39mg CuCl、130mg phen 加入到安培瓶中,体系抽真空充氩重复四次后,再注入 6.0ml 苯乙烯和 0.041ml 苄基氯,在 140℃下反应 2hr,单体转化率为 80%,所得到的一端带有卤素氯原子的单官能团聚合物经凝胶色谱分析(GPC),分子量为 8925,分子量分布(MWD)为 1.47,产物预定分子量应为 9880。

实施例二

称取 CuCl 40mg、phen 146mg 和 55mg BrCH₂C₆H₄CH₂Br,体系抽空充氩重复四次后,再注入 5ml 苯乙烯,在 130℃下反应 11 小时,单体转化率 52%,所得到的两端带有溴原子的双官能团遥爪低聚物,经 GPC 分析,分子量 Mn = 11431, MWD = 2.01,产物预定分子量为 10952。

实施例三

称取 40mg CuCl、60mg 三苄基氯和 146mg phen,体系反复抽空充氩四次后注入 8ml 苯乙烯,在 140℃下反应 20hr,单体转化率为 60%。所得到的三臂末端带有溴原子的三官能团星形聚合物,经 GPC 分析,分子量为 16300, MWD = 1.41,产物预定分子量 15800。

实施例四

称取 40mg CuCl, 146mg phen 加入到安培瓶中,体系抽空充氩重复四次后,注入 40mg 苯乙烯和 40μl 苄基氯,在 140℃下反应 1hr 后(此时单体转化率 40%, Mn = 4130, MWD = 1.70),然后在 0℃冷却,用真空泵抽去剩余单体后,加入丙烯酸丁酯 6ml,再聚合 4hr 后终止,丙烯酸丁酯转化率 80%,所得产物即为由聚苯乙烯和聚丙烯酯丁酯所组成的嵌段聚合物。GPC 测定其分子量为 15700, MWD = 1.52。

实施例五

称取 81mg CuCl, 29mg phen 置于安培瓶中,反复抽空充氩四次后,依次注

入 2ml 丙烯酸甲酯, 3ml 异丁基乙烯基醚和 80 μ l 四氯化碳, 于 50~60 $^{\circ}$ C 下反应 10 小时后, 丙烯酸甲酯转化率为 100%, 异丁基乙烯基醚转化率为 30%, 所得产物为由丙烯酸甲酯和异丁基乙烯基醚组成的无规交替共聚物。分子量预定值 3520, GPC 实测得分子量为 4050, H-NMR 分析聚合物中异丁基乙烯基醚链节的含量为 35.3%。

显然, 根据本发明公开的催化剂和实施例, 有关专业人员可以方便地对各类乙烯基单体的聚合进行全方位的控制, 从而制备出具有预定分子量和分子量分布的、末端为卤素的、具有其他链结构的聚合产物, 如接枝共聚物、多嵌段共聚物、梯度聚合物和树枝状聚合物等。