

文章编号:1001-5132(2007)02-0245-03

# Fe-Al 催化 2-乙烯基吡啶与苯乙烯共聚

胡敏杰, 王家荣, 傅志强, 房江华

(宁波工程学院 化学工程学院, 浙江 宁波 315016)

摘要: 研究了 $\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$ (acac=乙酰丙酮)催化 2-乙烯基吡啶与苯乙烯共聚反应时, 其反应条件、第三组分及催化剂铁铝比的影响. 并用元素分析方法研究了共聚物的组成, 用热分析方法研究了共聚物的分解温度. 结果表明: 铁系催化剂在温和的反应条件下有较好的催化性能.

关键词: 乙酰丙酮铁; 三异丁基铝; 2-乙烯基吡啶; 苯乙烯

中图分类号: O632.13

文献标识码: A

近年来, 对苯乙烯与乙烯基吡啶共聚的研究较多, 主要有自由基共聚<sup>[1,2]</sup>、高氯酸锂存在下的自发共聚<sup>[3]</sup>、活性阴离子共聚等<sup>[4,5]</sup>; 但有配位的共聚方法较为少见, 对铁系催化剂催化乙烯基吡啶与苯乙烯共聚的报导也是同样的情况. 本文在铁烯催化苯乙烯与丙烯腈共聚基础上<sup>[6]</sup>, 将铁系催化剂用于乙烯基吡啶与苯乙烯共聚反应中, 发现铁系催化剂在温和的反应条件下有较好的催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原料及试剂

苯乙烯为化学纯, 经 5% 氢氧化钠溶液洗涤和水洗、无水氯化钙干燥、氯化钙回流后, 减压蒸馏精制备用. 2-乙烯基吡啶是 ACROS 产品, 经氯化钙回流后, 减压蒸馏精制备用. 苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷等为上海试剂一厂产品, 分析纯试剂, 用前经分子筛浸泡. 三异丁基铝系瑞士 Fluka AG 产品. 高纯氮系市售产品.

催化剂的配制和组成: 在室温下, 在单口聚合瓶中按比例加入乙酰丙酮铁, 加入一定量的溶剂 (0.178 g 乙酰丙酮铁及 2 mL 溶剂) 溶解后, 按比例加入三异丁基铝, 即得红黑色催化剂溶液. 实验中较好催化剂组成为乙酰丙酮铁: 三异丁基铝=1:20(摩尔比).

### 1.2 聚合及聚合物分析

聚合操作在氮气氛围中进行, 采用真空抽烤充氮数次的单口聚合瓶, 在瓶中加入溶剂、单体和催化剂, 在恒温下聚合数小时后, 加入含 5% 盐酸的乙醇溶液终止反应, 聚合物用无水乙醇浸泡和洗涤, 并真空干燥. 聚合物的红外光谱用 Paragon - 1000 光谱仪测得, 共聚物组成用 Thermo Finnigan 1112 元素分析仪测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚物的结构和性质

$\text{Fe}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{i-Bu})_3$  催化 2-乙烯基吡啶和苯乙

烯共聚,得到的产物为白色固体,可溶于甲酸,不溶于氯仿、四氢呋喃、乙醇和甲醇.图1是聚合物红外光谱,可看到在 $1645.8\text{ cm}^{-1}$ 、 $1490\text{ cm}^{-1}$ 、 $1461.3\text{ cm}^{-1}$ 处有吡啶环、苯环吸收峰,以单体2-乙烯基吡啶与苯乙烯比为1:1的共聚物元素分析数据计算得到,共聚物中苯乙烯单元链节含量为58.3%,2-乙烯基吡啶单元链节含量为41.7%.

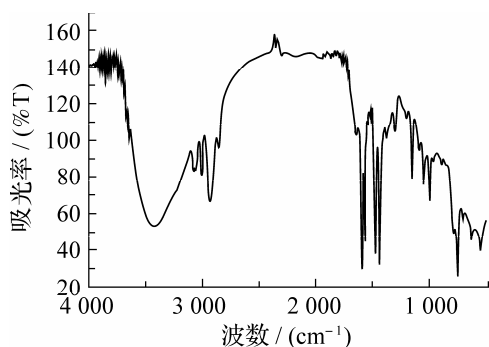


图1 共聚物的红外光谱

图2是共聚物的热分析图谱,从图2中可见主要在 $418.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右有肩峰存在,因此聚合物主要为共聚链段,且有少量均聚链段,这与元素分析共聚物结构结果相符.

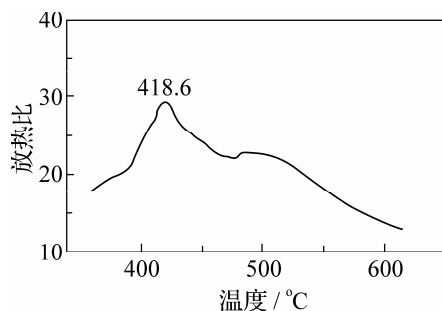


图2 共聚反应产物的差热分析

## 2.2 Fe-Al 体系催化 2-乙烯基吡啶与苯乙烯聚合

铁系催化剂 Fe-Al 催化 2-乙烯基吡啶与苯乙烯聚合可以在苯、甲苯、四氢呋喃、石油醚、环己烷等溶剂中进行,其中以环己烷、石油醚中收率较高(表1).这可能是由于带有供电子基的苯环、四

表1 对聚合的影响溶剂

溶剂	甲苯	四氢呋喃	环己烷	石油醚	苯甲醚
收率 / %	56.9	44.4	62.3	61.7	55.3

注:反应条件为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,7h;[Fe]= $6.7 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;[Al]:[Fe]=50:1;总单体浓度= $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

氢呋喃、苯甲醚对催化剂有络合作用,影响了催化剂对单体的作用,产率略有下降.

表2列出了催化剂浓度对聚合反应的影响,聚合物收率随催化剂浓度增大而增大,达到一定浓度后,收率不再增加,这可能与催化剂浓度过大、聚合物分子量减小、在乙醇中的可溶部分增加有关.[Fe]较好的浓度为 $6.7 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

表2 催化剂浓度对聚合的影响

[Fe]/(mol·L <sup>-1</sup> )	$5.0 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-3}$
收率 / %	60.9	62.3	64.9	64.9

注:反应条件为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,7h;[Al]:[Fe]=50:1;总单体浓度= $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;溶剂为环己烷.

表3列出了反应时间对聚合反应的影响,聚合物收率随时间增长而增大,但聚合物收率随时间增长幅度不大,较好的时间为7h.

表3 反应时间对聚合反应的影响

时间 / h	3	4	5	6	7	9
收率 / %	52.4	54.7	55.5	58.6	62.3	64.2

注:反应条件为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;[Fe]= $6.7 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;[Al]:[Fe]=50:1;总单体浓度= $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;溶剂为环己烷.

表4列出了第三组份对共聚的影响,数据表明第三组份对共聚的影响是使收率下降,含有氮、氧、磷原子的第三组份比含氯原子的第三组份影响大.这可能是由于带有供电子基的第三组份对催化剂有络合作用,影响了催化剂对单体的作用,使产率略有下降.

表4 第三组份对聚合反应的影响

第三组份	收率 / %
噻啶	55.9
丙酮	59.1
四氯化碳	59.8
8-羟基喹啉	55.9
$\alpha, \alpha'$ -二甲基联吡啶二酮	57.6
三苯甲基磷	57.0

注:反应条件为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;[Fe]= $6.7 \times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;[Al]:[Fe]=50:1;总单体浓度= $3.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ;溶剂为环己烷;第三组份/单体=0.1%.

综上所述,铁系催化剂是催化苯乙烯和2-乙烯基吡啶有效催化剂,具有聚合速度快、产物收率高、共聚物交替度较高等优点.

## 参考文献:

- [1] Lokaj J, Holler P. Nitroxide-mediated homopolymerization and copolymerization of 2-vinylpyridine with styrene[J]. *J Appl Poly Sci*, 2001, 80:2 024-2 030.
- [2] Kelly A, Davis, Krzyszt M. Triblock copolymers prepared using atom transfer radical polymerization techniques [J]. *Macromolecules*, 2001, 34:2 101-2 107.
- [3] Woon S C, Michael G, Mikhael, et al. Effect of lithium perchlorate on the spontaneous copolymerization of 4-vinylpyridine with various electron-rich vinyl monomers [J]. *J Poly Sci: A*, 1999, 37:1 709-1 716.
- [4] Creutz S, Teyssie P, Jerome R. Anionic homopolymerization of 4-vinylpyridine at elevated temperature and its characterization by size exclusion chromatography[J]. *Macromolecules*, 1997, 30:1-5.
- [5] 李春刚, 张邦华, 宋谋道, 等. 苯乙烯-2-乙烯基吡啶两嵌共聚物的合成与表征[J]. *高分子学报*, 1998(3):293-298.
- [6] 房江华, 胡敏杰, 王家荣, 等. Fe(acac)<sub>3</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub>-联吡啶催化丙烯腈与苯乙烯共聚[J]. *分子催化*, 2006(4):335-338.

Copolymerization of 2-Vinylpyridine and Styrene Catalyzed by Fe(acac)<sub>3</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub>

HU Ming-jie, WANG Jia-rong, FU Zhi-qiang, FANG Jiang-hua

( Department of Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China )

**Abstract:** The characteristics of copolymerization of 2-Vinylpyridine and Styrene by Fe(acac)<sub>3</sub>-Al(i-Bu)<sub>3</sub> and the structure of the copolymer are presented in the paper. All polymerization reactions were observed and recorded under nitrogen atmosphere using syringe technique. The copolymer is characterized by IR, DTA and element analysis. The copolymerization can be performed in the solvents such as aromatic hydrocarbon and alkane. The yield is higher in Cyclohexane than the others. The suitable Al/Fe molar ratio is 50. The content of 2-Vinylpyridine in the copolymer is 41.7%. The decomposition temperature is set to be 418.6 °C.

**Key words:** Fe-Al catalyst; copolymerization; 2-vinylpyridine; styrene

**CLC number:** O632.13

**Document code:** A

(责任编辑 章践立)