



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93108238.2

[51]Int.Cl⁵

C08F236 / 06

[43]公开日 1995年2月1日

[22]申请日 93.7.11

[30]优先权

[32]93.2.17 [33]CN[31]93101580.4

[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 杨继华 逢束芬 孙涛 徐正炎

[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

C08F236 / 08 C08F 8 / 48

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 环化顺1,4丁戊无规共聚物

[57]摘要

本发明是一种共轭双烯烃共聚物的环化改性反应，制得一类顺1,4丁二烯-异戊二烯无规共聚物的环化产物。

本发明采用稀土催化剂合成两种单体均为高顺1.4结构的丁戊无规共聚物，采用卤代烷基铝——卤代烃体系，进行环化反应，制得两种单体链节均参与环化的环化顺1.4丁戊无规共聚物。

权 利 要 求 书

1、一种环化顺1.4丁戊无规共聚物，是采用 $\text{Nd}(\text{naph})_3\text{-AlEt}_2\text{Cl-HAl}(\text{i-Bu})_2$ 体系，在己烷溶液中进行丁二烯与异戊二烯的溶液共聚合得到两种单体链节都是高顺1.4结构的丁戊无规共聚物(BI)系列，本发明的特征在于选用(BI)系列为母胶，采用一氯二乙基铝和苜基氯组成的催化剂，在115℃，浓度为2.5%的二甲苯溶液，反应20分钟，制得异戊二烯及丁二烯两种单体链节均参与环化的环化顺1.4丁戊无规共聚物。

环化顺1.4丁戊无规共聚物

本发明是一种共轭双烯烃共聚物的环化改性反应,制得一类顺1.4丁二烯-异戊二烯无规共聚物的环化产物。

已知聚异戊二烯或聚丁二烯等1.3-双烯聚合物可在路易斯酸催化剂作用下按阳离子型机理进行分子内环化反应,所得“环化橡胶”做为可光敏固化的新材料,在光核胶,光保护膜等方面得到广泛应用。Polym. Eng. sci 17, 372 (1977)指出环化顺1.4聚双烯产物比环化其它结构的聚双烯产物具有更好的使用性能。鉴于合成高分子材料中共聚物往往呈现均聚物所不能具备的特殊性能,如丁戊共聚物本身较其均聚物具有优异的耐低温性能,因此对丁戊共聚物的环化改性自然令人深感兴趣。

日本专利,日公开81,127.604公开一种用有机锂催化剂合成低分子量丁戊嵌段共聚物,其中聚丁二烯部分含20%乙烯基结构,继而采用 $\text{SnCl}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系,进行环化反应,美国专利U. S. 4,242,471公开了一种用类似的方法合成丁戊嵌段共聚物,用 $\text{SnCl}_4\text{-CCl}_3\text{COOH}$ 体系,进行环化反应。以上两种技术均制得选择性的仅聚异戊二烯链段参与环化的产物,这一结果显然是因为与1.4聚异戊二烯相比,1.4聚丁二烯在环化过程中出现仲碳阳离子而非叔碳阳离子,不稳定,易发生交联降解等付反应,故其环化比1.4聚异戊二烯难,所用 SnCl_4 类型催化剂不足以引起聚丁二烯链段参与环化。

本发明的目的是采用稀土催化剂合成两种单体链节均为高顺1.4结构的丁戊无规共聚物,采用卤代烷基铝-卤代烃体系,进行环化反应,制得两种单体链节均能参与环化的环化顺1.4丁戊无规共聚物。

本发明首先利用稀土催化剂可合成高顺1.4丁戊共聚物的特点,

以环烷酸铵——一氯二乙基铝—氢化二异丁基铝体系进行丁二烯与异戊二烯无规共聚物，制得分子量〔 η 〕及丁/戊组成比可调变的两种单体链节均为高顺1,4结构的丁戊无规共聚物，以它们为起始物，使用环化顺1,4聚丁二烯的催化剂(卤代烷基铝—卤代烃体系)进行环化反应，采用水洗处理工艺，制得Al³⁺含量<10 PPM的环化顺1,4丁戊无规共聚物。

本发明使用Nd(naph₃)AlEt₂Cl-HAl(i-Bu)₂体系，在己烷溶液中进行丁二烯与异戊二烯的溶液共聚物合而得到的丁戊共聚物(BI系列)。为控制获得较低分子量的产物，催化剂配比条件为：Nd/双烯单体在 3×10^{-6} - 8×10^{-6} 克分子/克单体范围内，Cl/Nd在1.5-3.0克原子比内，HAl/ND在20-50克分子比内；共聚物单体比丁/戊在10/90~90/10克分子内变化，聚合单体浓度为10克/100毫升；聚合温度50℃，聚合时间5小时。由此制得〔 η 〕可在1.0-2.5dl/g内变化，~两种单体链节顺1,4含量>90%以上的不同丁/戊组成的丁戊共聚物，经¹³C-NMR测定表明产物系无规序列分布。

共聚物的环化反应可在各种芳烃、氯代烃，如甲苯、二甲苯、氯苯等中进行，但以二甲苯为最佳选择，因其毒性小、沸点高、反应效果好；环化浓度2-4% (W/V)，环化温度100-140℃，反应时间10-40分钟。环化反应(催化剂由两组分组成：1. 卤代烷基铝，可采用一氯二乙基铝，二氯乙基铝，倍半乙基铝，三氯化铝或相应的溴化物等，最好使用一氯二乙基铝，因易于控制反应过程，2. 卤代烷烃，如氯代叔丁烷，烯丙基氯，四氯化碳，苄基氯或相应的溴化物等，但最好选用苄基氯，因其沸点高，稳定，适于做高温反应试剂。反应程度可通过催化剂用量及组成比控制，催化剂用量可表示为R_x/共聚物=克分子/克，其中R_x代表卤代烃克分子数，共聚物以重量表示，其比值可在 1×10^{-4} -6

$\times 10^{-4}$ 范围内变化, 催化剂组成可表示为: $R_x/\text{卤代烷基铝}=\text{克分子比}$, 可在0.5-3.0范围内变化。共聚物在该体系条件下反应进行迅速, 经20-30分钟是以进行到高环化程度。以含4%2,6-二叔丁基对甲酚(2,6,4)的正丁醇溶可充分终止反应过程。而后, 每次以反应物料的1/3-1指重的蒸馏水振摇洗涤5-7次, 可充分去除催化剂杂质, 然后进行沉淀, 沉淀剂采用乙醇与丙酮的混合溶液, 醇/酮百分体积比为(90:10)~(70:30), 欲沉物料与沉淀剂比为0.8-1.2范围内, 可充分完成沉淀工序, 干燥后产物收率一般均接近100%。

该产物随环化程度增大, 其外观可从弹性体 \rightarrow 硬塑体 \rightarrow 粉末, 其在30 $^{\circ}\text{C}$ 甲苯中的 $[\eta]$ 较母胶有明显的降低, 产物基本不含凝胶, 且极易溶于有机溶剂, 可配比成30%环己烷溶液, 呈淡黄色透明状, 具有良好的成膜及很强的粘接性。产物经等离子体光谱(ICP)检测 Al^{3+} 含量 $<10\text{PPm}$ 。由核磁的饱和烃及不饱和烃H位移在环化前后的变化产物环化程度可由10-80%。经红外、核磁, 裂解色谱检测, 证明共聚物中两种单体链节均参与了环化, 唯异戊二烯链节参与环化程度稍高于丁二烯部分。

附图1为丁戊共聚物与环化产物的红外光谱;

附图2为丁戊共聚物与环化产物的裂解色谱;

附图3为丁戊共聚物与环化产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱;

表1列出按文献已有方法作出的顺1,4丁戊无规共聚物(BI)及相应环化产物(CBI)比较;

本发明提供实施例如下:

实施例1:

在一带有搅拌、温度计、加料口的经通 N_2 干燥的250ml三口反应瓶中, 加入事先已溶好的丁戊共聚物(BI-1)的二甲苯溶液(5克/100ml),

补加100ml二甲苯,使胶液浓度达2.5% (W/V),继而加入1.1ml预先配好的浓度为 1×10^{-3} M/ml的苄基氯二甲苯溶液(苄基氯/共聚胶为 2.2×10^{-4} M/g,搅拌下于油浴中逐渐加热到瓶内温度达115°C,在氮氧保护下以注射针筒慢慢加入0.83ml预先配好的浓度为 1×10^{-3} M/ml的一氯二乙基铝二甲苯溶液($C_6H_5CH_2Cl/AlEt_2Cl$ 为1.3克分子比),继续反应20分钟后加入3ml含4% 2,6,4的正丁醇溶液终止反应。冷却后,将反应液移入500ml分液漏斗中,加入70ml蒸馏水振摇洗涤,分去的下层水液,再反复以蒸馏水洗涤有机相5次,最后分出的二甲苯胶液于等体积的含1% 2,6,4的乙醇与丙酮的混合溶剂(醇/酮~8/2)中沉淀出的色胶态物,以丙酮挤压洗涤两次,在60°C真空干燥箱中干燥20小时,得4.8克发泡状塑性物(收率~96%)。该产物在30°C甲苯中测得 $[\eta]$ 为0.38dl/g(起始共聚物为2.1dl/g),基本无凝胶,ICP检测 Al^{3+} 含量为4.5ppm。产物的红外、核磁、裂解色谱检测均表明两种单体链节均参与环化。核磁、红外谱计算表明,产物环化度为49%,其中异戊二烯部分环化度为29%,丁二烯部分为20%。产物溶成30%环己烷溶液,呈淡黄色透明状,具很好的成膜性和极强的胶粘性。

实施例二至实施例九:

其它不同丁戊组成比及不同 $[\eta]$ 的共聚物,以与实例一相似的操作进行环化,所得环化产物收率均大于90%以上,产物 $[\eta]$ 较母胶均有明显降低,表征结果均表明两种单体链节都参与环化,而异戊二烯部分环化程度均大于丁二烯部分。产物均可比成良好成膜性和很强胶粘性的淡黄透明状的30%环己烷溶液,各实例产物的实验结果列于表1(CBI系列)。

表 1: 顺1,4丁戊无规共聚物(BI)及相应环化产物(CBI)比较

实例 序号	BI与CBI 编号	组成 ^a (未环化部分) 丁/戊(克分子%)	微观结构(a)%			[η] (b) dl/g	凝 胶 (%)	CBI 收率 (%)	环化程度 (C)			
			聚丁二烯部分 顺1,4,1,2,反1,4	聚异戊二烯部分 总1,4,3,4,	总1,4,3,4,				聚丁二烯 部分	聚乙戊二烯 部分		
实例一	BI-1	44.7/55.3	07.2	0.7	2.1	97.8	2.2	2.10				
	CBI-1	54.4/45.6	94.6	0.8	4.6	97.6	2.4	0.38	1.1	96	49	20
实例二	BI-2	80.3/19.7	98.0	1.0	1.0	99.3	0.7	2.32				
	CBI-2	83.3/16.7	96.7	0.6	2.7	98.0	1.0	1.00	0.4	85	15	7
实例三	BI-3	13.5/86.5	96.0	0.0	4.0	97.0	3.0	2.48				
	CBI-3	20.9/79.1	94.4	0.0	5.6	95.3	4.7	0.67	0.3	97	5	2
实例四	BI-4	83.7/16.3	89.2	0.8	10.0	99.3	0.7	0.94				
	CBI-4	89.7/10.3	88.7	0.8	10.5	98.3	0.7	0.51	1.4	94	24	9
实例五	BI-5	44.9/55.1	89.0	1.4	8.6	96.3	3.7	0.90				
	CBI-5	46.5/53.5	83.7	1.3	15.0	96.3	3.7	0.41	0.8	93	11	5
实例六	BI-6	8.5/91.5	93.8	0.0	6.2	97.0	3.0	1.31				
	CBI-6					97.0	3.0	0.12	1.6	92	78	14
实例七	BI-7	81.3/18.7	91.9	1.1	7.0	98.8	1.2	1.55				
	CBI-7	90/10	89.3	0.4	10.3			0.31	0.6	95	69	23
实例八	BI-8	46.2/53.8	85.4	0.8	3.7	97.6	2.4	1.41				
	CBI-8	70.2/29.8	90.3	0.6	9.1	95.7	4.3	0.33	0.9	94	58	16
实例九	BI-9	12.5/87.5	95.8	0.0	4.2	97.0	3.0	1.60				
	CBI-9	21.3/78.7	92.5	0.0	7.5	95.4	4.6	0.30	0.4	85	45	15

(a) IR 法(b)30°, 甲苯(c) ¹H-NMR结合IR法

说明书附图

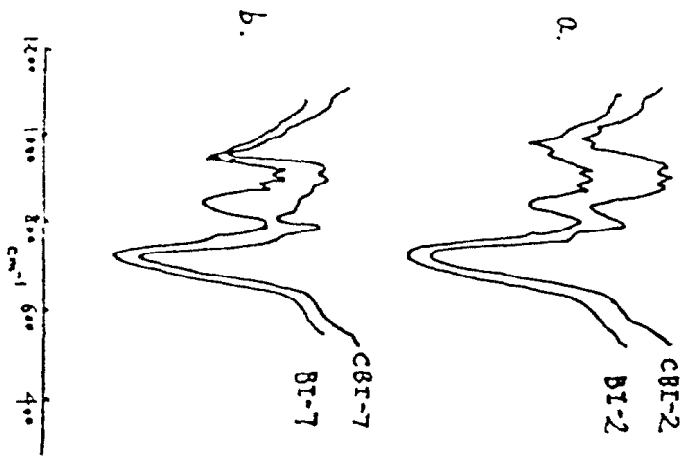


图 1

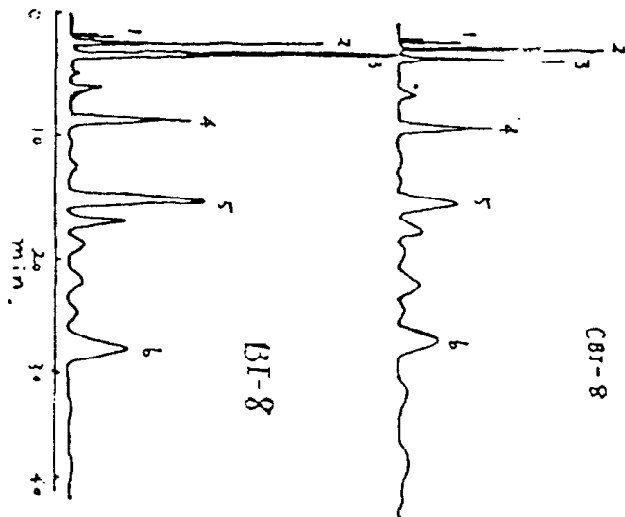


图 2

说明书附图

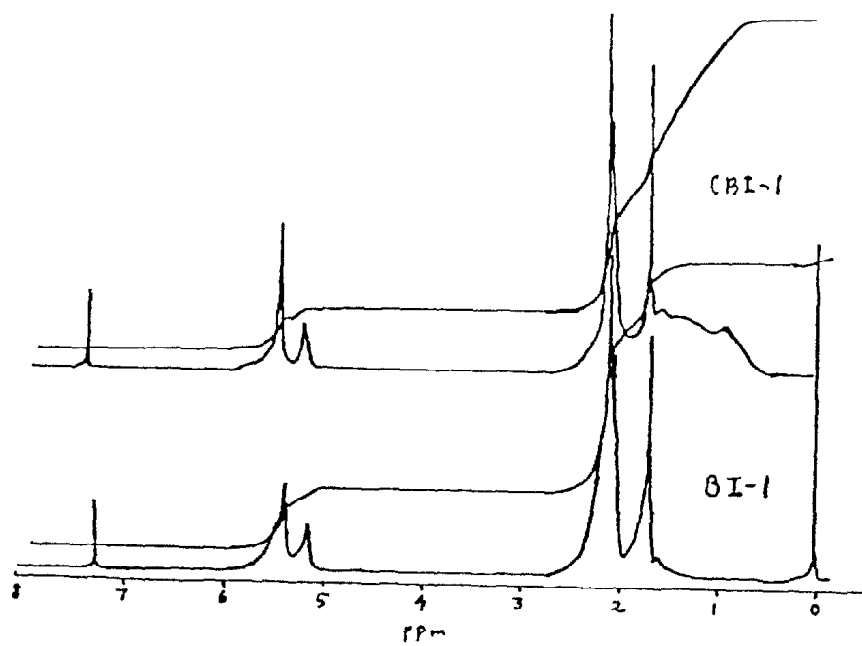


图 3