

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 59/68



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96123526.8

[43]公开日 1998年7月1日

[11] 公开号 CN 1186083A

[22]申请日 96.12.25

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 黄宇彬 丁孟贤 高连勋

权利要求书 1 页 说明书 5.0 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 环氧化合物聚合的催化剂制备方法

[57]摘要

本发明属于环氧化合物聚合的催化剂制备方法。

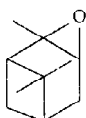
本发明采用二乙基锌 ($Zn(C_2H_5)_2$) 做为催化剂主体, 大位阻的环氧化合物作为配体, 用来引发环氧化合物的聚合, 使聚氧化苯乙烯的各项指标有较大提高, 在相近的粘度下, 数均分子量增大 10 倍以上, 分子量分布小于 8, 玻璃化转变温度提高 $10^\circ C$ 以上, 反应时间减少 1—9 倍, 产率较高, 聚合物为全同结构, 头尾规则连接。

(BJ)第 1456 号

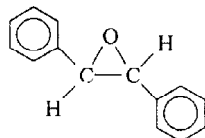
权 利 要 求 书

1. 一种环氧化合物聚合的催化剂制备方法, 其特征在于采用二乙基锌 ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) 做为催化剂主体, 采用的催化剂配体为大位阻的环氧化合物, 包括1) α -氧化蒎烯、2)反式氧化茛、3)氧化肉桂醇及其烷基醚类化合物, 其结构如下:

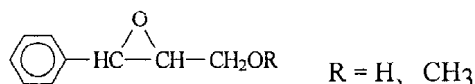
1) α -氧化蒎烯



2) 反式氧化茛

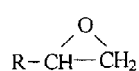


3) 氧化肉桂醇及其甲醚



催化剂主体和配体的比例为 1 : 0.5 - 1 : 6 (mol/mol), 主体与配体在 20°C - 100°C 反应 0 - 16 h, 引发环氧化合物, 包括4)氧化苯乙烯、环氧丙烷、5)氧化环己烯聚合, 其结构如下:

4) 取代环氧乙烷



R = CH_3 、 CH_3CH_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ 、
(CH_3)₂CH、(CH_3)₃C、Ph

5) 氧化环己烯



聚合反应在 20°C-100°C 进行 24 - 120 h, 单体与二乙基锌的摩尔比为 6 : 1 - 50 : 1, 反应中体积分数为0-88%的无水无氧的 1,4-二氧六环的存在, 可以降低聚合产物的粘度, 并提高产率。

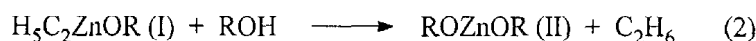
说明书

环氧化合物聚合的催化剂制备方法

本发明属于环氧化合物聚合的催化剂制备方法。

二烷基锌 (ZnR_2) 催化剂是引发环氧化合物聚合较为常用的一类催化剂, 由于使用该催化剂可得到高分子量, 高规整度的聚醚化合物, 因此目前仍然较为广泛地使用。

$Zn(C_2H_5)_2$ 同 POH 类化合物的反应分两步进行:



I, II 均有催化活性, II 的活性更高, 催化剂中 O-Zn-O 键的存在是形成高分子量聚醚化合物的关键, 氧化苯乙烯 (SO) 的聚合一直并不理想, 苯环的存在使得它的聚合行为与其它环氧化合物相比有较大差别。

Polymer, 1966, 7 (1), 1 公开了 J. Malcolm Bruce 等人利用 $Zn(C_2H_5)_2/H_2O = 1 : 0.4$ 为催化剂引发环氧化合物聚合, 其中于 $60^\circ C$ 反应 497 h, SO 的转化率达 90%, $[\eta]$ 为 0.56 dL/g, Mw 为 125000, 但 Mn 仅为 1000, 他们发现, $Zn(C_2H_5)_2/H_2O$ 催化剂引发环氧化合物的聚合反应有两个阶段, 即慢引发阶段和快速增长阶段, 引发反应多为一级反应, 而 SO 的引发阶段为零级反应, 转化率高达 80%, 而后的增长速度却近似于其他环氧化合物的引发阶段反应速度. 这种快引发慢增长的反常现象应该与苯环的位阻效应和电子效应有关, 同时也是造成 PSO 数均分子量较小的原因之一。

Polymer, 1967, 8(8), 385 公开了 G. Allen 等人以 $Zn(C_2H_5)_2/H_2O = 1 : 0.8$ 聚合 SO 的反应, 反应在 $60^\circ C$ 进行 288 h, SO 的转化率达 91%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ C}$ 为 1.94 dL/g, 但 Mn 仅为 1450, Mv/Mn 大于 450, 产物中含 26% 的结晶聚合物, Tm 152~162 $^\circ C$, 由于如此宽的分子量分布, 使得对 PSO 的性能研究比较困难。

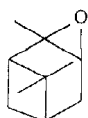
本发明的目的是选择二乙基锌 ($Zn(C_2H_5)_2$) 做为催化剂主体, 采用大位阻的环氧化合物作为配体, 用来引发环氧化合物的聚合, 从而改善聚环氧化合物, 尤其是聚氧化苯乙烯的分子量及分子量分布, 提高聚环氧化合物在性能及实用方面的研究价值。

二烷基锌催化剂对于氧化苯乙烯聚合有形成高度规则、全同结构的特点, 但是 ZnR_2/H_2O 催化剂对于 SO 的聚合反应, 不易形成数均分子量较大的聚合

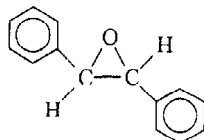
物，产物的分子量分布太宽，产率较低，反应缓慢，玻璃化转变也较低，无法对高分子量、组份单一的 PSO 进行物理化学性能研究，从而影响了其在实用领域的应用价值，因此，如何改进这一催化体系以有利于形成高分子量、组份单一的氧化苯乙烯聚合物是一个急待解决的问题。

本发明采用二乙基锌($Zn(C_2H_5)_2$)做为催化剂主体，采用的催化剂配体为大位阻的环氧化合物，包括1) α -氧化蒎烯、2)反式氧化芪、3)氧化肉桂醇及其烷基醚类化合物，其结构如下：

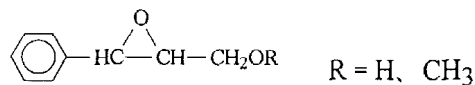
1) α -氧化蒎烯



2) 反式氧化芪

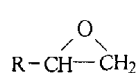


3) 氧化肉桂醇及其甲醚



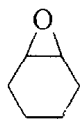
催化剂主体和配体的比例为 1 : 0.5 - 1 : 6 (mol/mol)，主体与配体在 20℃ - 100℃ 反应 0 - 16 h，引发环氧化合物，包括4)氧化苯乙烯、环氧丙烷、5)氧化环己烯聚合，其结构如下：

4) 取代环氧乙烷



R = CH₃、CH₃CH₂、CH₃CH₂CH₂、
(CH₃)₂CH、(CH₃)₃C、Ph

5) 氧化环己烯



聚合反应在 20℃-100℃ 进行 24 - 120 h，单体与二乙基锌的摩尔比为 6 : 1 - 50 : 1，反应中体积分数为 0.88% 的无水无氧的 1,4-二氧六环的存在，可以降低聚合产物的粘度，并提高产率。

本发明的催化体系同 $Zn(C_2H_5)_2/H_2O$ 、 $Zn(C_2H_5)_2$ /醇相比，引发氧化苯乙烯(SO)聚合，使 PSO 的各项指标有较大提高，在相近的粘度下，数均分子量增大 10 倍以上，分子量分布小于 8，玻璃化转变温度提高 10℃ 以上，反应时间减少 1 - 9

倍，产率较高，而且聚合物仍为全同结构，头尾规则连接，因此本发明的催化剂可以较好地提高合成高分子量聚氧化苯乙烯反应的单体的利用率，并且，PSO具有同以往相比更高的分子量和更窄的分子量分布。

实施例 1:

向一个经真空加热并用氩气保护的安瓿瓶内加入 ZnEt_2 0.3 mmol， α -氧化蒎烯 0.15 mmol，80℃ 下搅拌 4 h，加入氧化苯乙烯 13 mmol (单体: Zn = 43 : 1)，1,4-二氧六环 5 ml，封管，80℃ 下搅拌 98 h，开管后产物加甲苯溶解，加 3 滴乙酸，滤去沉淀，将溶液加入甲醇，过滤，沉淀用 CHCl_3 溶解，真空干燥，得白色固体 1.084 g，产率为 69%， M_n 为 4.07×10^4 ， M_w 为 2.3×10^5 ， $M_w/M_n = 5.7$ 。

实施例 2:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol， α -氧化蒎烯 0.6 mmol，80℃ 下搅拌 4 h，加氧化苯乙烯 13 mmol，1,4-二氧六环 3 ml，封管，80℃ 下搅拌 98 h，产物加甲苯溶解，加 5 滴乙酸，滤去沉淀，将溶液加入甲醇，过滤，沉淀用甲苯溶解，真空干燥，产物为白色固体 1.067 g，产率为 67%， $M_n = 1.57 \times 10^4$ ， $M_w = 1.11 \times 10^5$ ， $M_w/M_n = 7.1$ ， $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.6430 dL/g，

实施例 3:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol， α -氧化蒎烯 0.15 mmol，80℃ 下加氧化苯乙烯 13 mmol，封管，80℃ 下搅拌 120 h，产物加甲苯溶解，加 3 滴乙酸，滤去沉淀，将溶液加入甲醇，滤去清液，沉淀用 CH_2Cl_2 溶解，真空干燥，产物为白色固体 1.399 g，产率为 88%， $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 1.3596 dL/g， T_g 48℃。

实施例 4:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol， α -氧化蒎烯 0.15 mmol，80℃ 搅拌 4 h，加入氧化苯乙烯 13 mmol，1,4-二氧六环 5 ml，封管，于 80℃ 下搅拌 24 h，产物加甲苯溶解，加 3 滴乙酸，滤去沉淀，将溶液加入甲醇，滤去清液，沉淀用 CHCl_3 溶解，真空干燥，产物为白色固体 0.7630 g，产率 48%， $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 1.041 dL/g， T_g 41℃。

实施例 5:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol， α -氧化蒎烯 0.15 mmol，于 70℃ 搅拌 2 h，加入氧化苯乙烯 13 mmol，1,4-二氧六环 5 ml，封管，在 20℃ 下搅拌 48 h，产物加甲苯溶解，加 5 滴乙酸，滤去沉淀，将溶液加入甲醇，滤去清液，沉淀用 CHCl_3 溶解，真空干燥，产物为白色固体 0.046 g，产率 3%，

$[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.8072 dL/g.

实施例 6:

在真空干燥并用氮气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, α -氧化蒎烯 0.15 mmol, 于 100°C 搅拌 2 h, 加入氧化环己烯 7 mmol, 封管后于 100°C 搅拌 91 h, 产物加 CHCl_3 溶解, 加 5 滴乙酸, 滤去沉淀, 将溶液加入甲醇, 滤去清液, 沉淀用 CHCl_3 溶解, 40°C 下真空干燥, 产物为白色固体 0.35 g, 产率 51%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.6848 dL/g, 产物可分为溶于乙醚部份 I 和不溶于乙醚部份 II, 其中 I 占 66%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.2246 dL/g; II 占 34%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 1.613 dL/g.

实施例 7:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, α -氧化蒎烯 1.8 mmol, 于 80°C 搅拌 4 h, 加入氧化苯乙烯 13 mmol, 封管, 80°C 搅拌 44.5 h, 产物处理方法同例五, 产物为白色固体 1.307 g, 产率 83%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.607 dL/g.

实施例 8:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, α -氧化蒎烯 0.6 mmol, 于 80°C 搅拌 16 h, 加入氧化苯乙烯 13 mmol, 封管, 80°C 搅拌 48 h, 产物处理方法同例五, 产物为白色固体 0.911 g, 产率 58%,

实施例 9:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, α -氧化蒎烯 0.3 mmol, 于 80°C 搅拌 4 h, 加入环氧丙烷 7 mmol, 封管, 80°C 搅拌 44 h, 产物处理方法同前例, 产物加 CHCl_3 溶解, 加 5 滴乙酸, 滤去沉淀, 溶液于 40°C 下真空干燥, 产物为无色橡胶状物质 0.466 g, 产率 80%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 2.7939 dL/g.

实施例 10:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, 反式-氧化 0.15 mmol, 于 80°C 搅拌 4 h, 加入氧化苯乙烯 13 mmol, 封管, 80°C 下搅拌 100 h, 产物加甲苯溶解, 加 3 滴乙酸, 滤去沉淀, 将溶液加入甲醇, 去除清液, 沉淀用甲苯溶解, 真空干燥, 产物为白色固体 0.775 g, 产率 49.02%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 1.3736 dL/g, T_g 50°C .

实施例 11:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, 氧化肉桂醇 0.6 mmol, 于 80°C 搅拌 4 h, 加入氧化苯乙烯 13 mmol, 封管, 80°C 下搅拌 72 h, 产物加甲苯溶解, 加 3 滴乙酸, 滤去沉淀, 将溶液加入甲醇, 过滤, 沉淀用甲苯溶解, 真空干燥, 产物为白色固体 1.250 g, 产率 79%, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 0.4905 dL/g.

实施例 12:

在真空干燥并用氩气保护的安瓿瓶内加 ZnEt_2 0.3 mmol, 1-苯基-3-甲氧基环氧丙烷 0.6 mmol, 于 80°C 搅拌 4 h, 加入氧化苯乙烯 13 mmol, 封管, 在 80°C 下搅拌 72 h, 产物加甲苯溶解, 加 3 滴乙酸, 滤去沉淀, 将溶液加入甲醇, 过滤, 沉淀用甲苯溶解, 真空干燥, 产物白色固体 1.516 g, 产率 95 %, $[\eta]_{\text{甲苯}}^{30^\circ\text{C}}$ 为 1.021 dL/g.