

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C08F136/06

C08F 4/52

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97111089.1

[43]公开日 1999年1月6日

[11]公开号 CN 1203926A

[22]申请日 97.6.27 [21]申请号 97111089.1  
[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 杨继华 董为民 逢束芬

[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

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稀土催化合成可溶性环聚双烯烃的方法

[57]摘要

本发明涉及一个在稀土催化剂作用下从共轭双烯单体异戊二烯、丁二烯出发合成可溶性环聚双烯烃的方法。

提出一个在可使双烯烃定向聚合的稀土催化剂作用下,当双烯烃顺聚一定程序后引入适当量的某些卤代烃,继续反应一段时间则可制得以熔合的饱和六元环结构为主的,随反应条件外观为弹性体—硬塑体—粉末的产物的方法,且所得产物极易溶解在苯、甲苯、二甲苯、氯仿、环己烷等一般有机溶剂中。

(BJ)第 1456 号

## 权 利 要 求 书

1. 一种稀土催化合成可溶性环聚双烯烃的方法其特征在于采用的反应溶剂为芳烃或卤代烃,包括苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯苯、邻二氯苯;所用稀土催化剂为以  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{L}-\text{R}_3\text{Al}$  为代表的二元卤代稀土催化体系,以  $\text{LnA}_3-\text{R}_3\text{Al}-\text{B}$  为代表的三元羧酸稀土催化体系及以  $\text{LnA}_{3-m}\text{X}_m-\text{R}_3\text{Al}$  为代表的混合型稀土催化体系,其中 Ln 为 La-Lu 的稀土元素,最常用 Nd、Pr、Gd;X 为 Cl、Br、I,最常用 Cl;L 为醇、醚、胺、亚砷、中性磷酸酯类给电子化合物,最常用乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )、异丙醇( $i\text{-PrOH}$ )、四氢呋喃(THF)、乙二胺(EDN)、二甲基亚砷(DMSO)、磷酸三丁酯(TBT)、 $\text{P}_{350}$ ;n 为 2-4;R 为 Me、-Et-、 $i\text{-Bu}$ -, $\text{OCt}$ -,或其中一个 R 为 H 的相应铝化合物;A 为羧酸根、环烷酸根、烷氧基、酸性磷酸根,如 2-乙基己酸-、环烷酸-、三氟醋酸-、异丙氧基-、 $\text{P}_{204}$ -、 $\text{P}_{507}$ -;B 为卤代烷基铝及可供卤化合物,包括  $\text{AlR}_2\text{Cl}$ 、 $\text{AlRCl}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、烯丙基氯、叔丁基氯; $m=1-2$ ;稀土催化剂的配制,陈化时间由 30 分钟到 24 小时,组分配比为  $\text{R}_3\text{Al}/\text{Ln}=10-50$  克分子/克分子; $\text{B}(\text{Cl})/\text{Ln}$ (三元体系)=1-6 克原子比;进行双烯烃顺聚条件:[双烯单体]=5-20%(W/V); $\text{Ln}/\text{单体}=1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  克分子/克;聚合温度  $-20^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ ,聚合时间 0.5~5 小时;顺聚过程中添加的卤代烃( $\text{R}'\text{X}$ )为烯丙基氯、烯丙基碘、烯丙基溴、苄基氯、叔丁基氯、异丁基氯;添加的  $\text{R}'\text{X}$  量以体系中  $\text{R}'\text{X}/\text{R}_3\text{Al}$  计,在 0.5-10 克分子比范围内,添加  $\text{R}'\text{X}$  后,再继续反应 10 分~1 小时,得到可溶的以熔合饱和六元环结构为主的环化聚双烯烃及环聚双烯烃的产物。

## 说明书

### 稀土催化合成可溶性环聚双烯烃的方法

本发明涉及一个在稀土催化剂作用下从共轭双烯单体异戊二烯、丁二烯出发合成可溶性环聚双烯烃的方法。

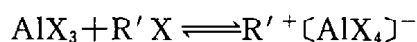
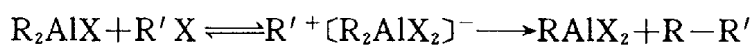
榛田善行在日本橡胶协会志上(环化ゴムについて, 榛田善行, 日本ゴム协会志, 第53卷, 第7号, PP393-400), 指出从双烯烃聚合物如聚异戊二烯、聚丁二烯出发, 在特定催化剂作用下可经阳离子机理进行分子内环化制得具熔合的饱和六元环结构的“环化橡胶”, 并因其优良的光敏性、高的溶解性、较好的耐热性及力学性能, 而在光刻胶、胶粘剂、涂层、油墨、橡胶改性剂等方面得到广泛的应用。另一方面, 也可从共轭双烯单体出发直接经阳离子催化进行环聚得到具类似环结构的环聚异戊二烯或环聚丁二烯。

两种制备环化物途径均因反应的阳离子性质所决定而表现出聚异戊二烯的环化较聚丁二烯环化为易, 丁二烯的环聚较异戊二烯环聚为难的共同趋势。如前一情况下, 聚异戊二烯在一般酸或路易斯酸存在下极易发生环化, 得到环化聚异戊二烯; 但在类似催化剂作用下聚丁二烯却不能正常环化或易产生交联付反应, 而需在 Y. Harita 等人 (Polym. Eng. Sci., 17, 372 (1977)) 以及 A. Priola 等人 (Angew. Makromol. Chem., 88, 1 (1980)) 所报导的卤代烷基铝—卤代烃的特定体系作用下并在较稀聚丁二烯芳烃溶液中, 分别为 0.7% 及 3% W/V 浓度环化方可得到无凝胶的环化聚丁二烯。至于单体环聚方面, N. G. Gaylord 等人 (Pure Appl. Chem., 23, 305 (1970)) 曾用一系列付氏试剂或路易斯酸为阳离子催化剂进行双烯单体环聚反应研究, 一般均得到油状或低分子量的环聚物, 或得到不溶的粉末状产物, 且反应收率较低。他们也曾使用 Ziegler 型钛系

催化剂进行双烯烃环聚的系列研究,较有效的体系是  $\text{AlEtCl}_2-\text{TiCl}_4$ ,发现在饱和烃中得不溶的粉末状产物,在苯中可得粉末状,一定条件下可溶的产物,但在甲苯、二甲苯中一般得低分子量产物,原因是溶剂的强烈链转移或其参与环结构的缘故。

本发明的目的是提出一个在可使双烯烃定向聚合的稀土催化剂作用下,当双烯烃顺聚一定程度后引入适当量的某些卤代烃,继续反应一段时间则可制得以熔合的饱和六元环结构为主的,随反应条件外观为弹性体—硬塑体—粉末的产物的方法,且所得产物极易溶解在苯、甲苯、二甲苯、氯仿、环己烷等一般有机溶剂中。

本发明的反应原理是:在一般对双烯定向聚合有效的稀土催化剂中,除稀土及必要的卤素外,尚含有比之烷基化作用所需大为过量的烷基铝 ( $\text{R}_3\text{Al}$ ),在引发双烯烃顺聚一定程度时加入一定量的特定卤代烃 ( $\text{R}'\text{X}$ ),则将视  $\text{R}'\text{X}$  加入量的多少 ( $\text{R}'\text{X}/\text{R}_3\text{Al}$  比),导致  $\text{R}_3\text{Al}$  与  $\text{R}'\text{X}$  的一系列反应发生:



此时体系中将产生较强阳离子活性中心,而且包括对聚丁二烯链环化也有效的阳离子活性种,故可视所用的双烯烃而引起已生成的顺聚异戊二烯也可引起已生成的顺聚丁二烯的环化,同时又可引发剩余的异戊二烯或丁二烯单体进行环聚,从而得到既含环化聚双烯结构又含环聚双烯结构的新型环聚产物。同时这一环化进程—环化物收率、产物环化度及分子量—显然可通过顺聚程度及  $\text{R}'\text{X}$  加入量予以控制。

本发明采用的反应溶剂为芳烃或卤代烃,包括苯、甲苯、二甲苯、二氯甲烷、氯苯、邻二氯苯;所用稀土催化剂为以  $\text{LnX}_3 \cdot n\text{L}$ —

$R_3Al$  为代表的二元卤代稀土催化体系,以  $LnA_3-R_3Al-B$  为代表的三元羧酸稀土催化体系及以  $LnA_{3-m}X_m-R_3Al$  为代表的混合型稀土催化体系,其中  $Ln$  为 La-Lu 的稀土元素,最常用 Nd、Pr、Gd;  $X$  为 Cl、Br、I,最常用 Cl;  $L$  为醇、醚、胺、亚砷、中性磷酸酯类给电子化合物,最常用乙醇( $C_2H_5OH$ )、异丙醇( $i-PrOH$ )、四氢呋喃(THF)、乙二胺(EDN)、二甲基亚砷(DMSO)、磷酸三丁酯(TBT)、 $P_{350}$ ;  $n$  为 2-4;  $R$  为 Me-、Et-、 $i-Bu$ -、OCt-,或其中一个  $R$  为 H 的相应铝化合物;  $A$  为羧酸根、环烷酸根、烷氧基、酸性磷酸根,如 2-乙基己酸-、环烷酸-、三氟醋酸-、异丙氧基-、 $P_{204}$ 、 $-P_{507}$ -;  $B$  为卤代烷基铝及可供卤化合物,包括  $AlR_2Cl$ 、 $AlRCl_2$ 、 $Al_2R_3Cl_3$ 、 $HSiCl_3$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、烯丙基氯、叔丁基氯;  $m=1-2$ ; 稀土催化剂的配制,陈化时间由 30 分钟到 24 小时,组分配比为  $R_3Al/Ln=10-50$  克分子/克分子;  $B(Cl)/Ln$ (三元体系)=1-6 克原子比;进行双烯烃顺聚条件:[双烯单体]=5-20%(W/V);  $Ln/单体=1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  克分子/克;聚合温度  $-20^\circ C \sim 60^\circ C$ ,聚合时间 0.5~5 小时;顺聚过程中添加的卤代烃( $R'X$ )为烯丙基氯、烯丙基碘、烯丙基溴、苜基氯、叔丁基氯、异丁基氯;添加的  $R'X$  量以体系中  $R'X/R_3Al$  计,在 0.5-10 克分子比范围内,添加  $R'X$  后,再继续反应 10 分~1 小时,得到可溶的以熔合饱和六元环结构为主的环化聚双烯烃及环聚双烯烃的产物。

向稀土催化顺聚双烯烃已达一定粘度的反应液引入  $R'X$  的反应现象包括:随  $R'X/Al$  增加,溶液颜色由无色—淡黄—黄—棕红,同时有较大热量放出,溶液粘度明显变稀,环化程度迅速加深。加入  $R'X$  后的产物收率较加前收率有跃升式增加,在芳烃溶剂中反应已明确发现溶剂参与环结构的事实,但在卤代烃溶剂中反应则观察不到溶剂参与环化的现象,然而收率仍较加  $R'X$  前有大幅度增加,显然表明除已生成的聚双烯烃链环化外,尚有剩余单体接着进行环

聚反应发生。还应指出的是,如果不经顺聚过程,向单体溶液加入稀土催化剂,立即再引入 R'X,仅得少量油状低分子环聚产物。

在 30℃ 甲苯溶液中测定产物特性粘度,产物具特别低的 $[\eta]$ 值为其特征。经红外、核磁、裂介色谱等表征,产物具很低不饱和度,呈典型的熔合六元环结构。按 $^1\text{H-NMR}$  谱的烯-H 及饱和脂 H 峰面积估算产物的不饱和度(或环化度)。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

使用  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{iPrOH} - \text{Et}_3\text{Al}$  稀土催化剂,按  $\text{Al}/\text{Nd} = 20$  克分子/克分子, $[\text{Nd}] = 2.5 \times 10^{-4} \text{M/ml}$  条件配制及陈化成二甲苯溶液备用,配制好 5M 浓度的烯丙基氯二甲苯溶液备用。

在一干燥的容积约 300ml 带搅拌及夹套水浴的玻璃反应器中,经反复抽空通  $\text{N}_2$  冲刷三次后,在  $\text{N}_2$  气氛下依序加入 240ml 二甲苯、29.4ml (20g) 异戊二烯及 1.2ml 配好的稀土催化剂,通入 30℃ 恒温水,开始搅拌聚合,聚合条件为: $[\text{Ip}] = 7.4\% (\text{W/V})$ ;  $\text{Nd}/\text{单体} = 1.5 \times 10^{-5} \text{M/g}$ ;  $\text{Al}/\text{Nd} = 20 \text{M/M}$ , 反应 2 小时后,放出少量反应液终止沉淀留测对比用收率及 $[\eta]$ 值;随后向反应器内滴加入 4.8ml 5M 浓度的烯丙基氯二甲苯溶液, $\text{R}'\text{X}/\text{Al}$  为 4M/M 比。继续搅拌 30 分钟后,以含少量 2,6,4 防老剂的甲醇终止反应,将反应液倒入过量甲醇中沉淀,沉出物以醇洗三次,于 40℃ 真空干燥箱干燥一昼夜,得白色粉末状产物 9g,收率 45%, $[\eta]$  为 0.05dl/g,红外、核磁表征为典型环状结构聚异戊二烯,并有一定量二甲苯进入聚合产物结构,核磁测定环化度为 90%;产物易溶于芳烃、氯仿、 $\text{CS}_2$ 、环己烷等有机溶剂。加 R'X 前的对比物为 9% 收率的胶态物, $[\eta]$  为 1.37dl/g,系 95% 顺-1,4 聚异戊二烯,在相应溶剂中溶解速度远低于前者。

实施例 2:

使用与实施例 1 相同的  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{iPrOH}-\text{Et}_3\text{Al}$  催化剂, 唯配制相应的氯苯溶液备用。并配制好 5M 烯丙基氯的氯苯溶液。

在两支干燥的容积约 120ml 单颈瓶中, 经反复抽空通  $\text{N}_2$  处理三次后, 分别依序加入 90ml 氯苯, 8.8ml (6g) 异戊二烯及 1ml 催化剂溶液, 封闭后置于  $50^\circ\text{C}$  恒温水浴中聚合, 聚合条件为:  $[\text{IP}]=6\%$  (W/V);  $\text{Nd}/\text{单体}=4.17 \times 10^{-5}\text{M/g}$ ,  $\text{Al}/\text{Nd}=20\text{M/M}$ . 聚合达 80 分钟后, 将其中之 1# 管用注射器加入 3ml 5M 浓度的烯丙基氯氯苯溶液,  $\text{R}'\text{X}/\text{Al}$  为 3M/M, 剧烈振摇下再继续反应 20 分钟, 而后与聚合满 100 分钟的 2# 管同时终止, 经沉淀干燥后, 1# 管得粉末状产物 3.5g 收率 58.3%,  $[\eta]$  为 0.134dl/g, 环化度 85%, 未观察到氯苯参与环化结构中, 产物易溶于前述有机溶剂中。未加  $\text{R}'\text{X}$  的 2# 管得橡胶态产物 0.83g, 收率 13.8%,  $[\eta]$  为 6.67dl/g, 结构测定为 94.5% 顺 1,4 聚异戊二烯。

#### 实施例 3:

以类似实施例 2 的实验方法及类似实施例 1 的反应条件下进行丁二烯的聚合。

预先配制  $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{iPrOH}-\text{Et}_3\text{Al}$  催化剂二甲苯溶液,  $\text{Al}/\text{Nd}=20\text{M/M}$ ,  $[\text{Nd}]=2.5 \times 10^{-4}\text{M/ml}$ , 及 5M 浓度的烯丙基氯—二甲苯溶液。用溶剂吸溶气态丁二烯方法配成 12.5% (W/V) 浓度的丁二烯二甲苯溶液。

在两支干燥除氧的 120ml 单颈瓶中, 分别依序加入 64ml 配好的丁二烯二甲苯溶液 (含 BD8g), 补加 35ml 二甲苯及加入 1ml 催化剂溶液, 封闭置于  $50^\circ\text{C}$  恒温水浴中聚合, 聚合条件为:  $[\text{BD}]=8\%$  (W/V),  $\text{Nd}/\text{单体}=3.13 \times 10^{-5}\text{M/g}$ ,  $\text{Al}/\text{Nd}=20\text{M/M}$ , 聚合 150 分钟后, 向其中 1# 管以注射器加入 2ml 烯丙基氯二甲苯溶液,  $\text{R}'\text{X}/\text{Al}$  为 2M/M, 剧烈振摇下再聚合 10 分钟, 与已聚合 160 分钟的 2# 管一齐终止, 沉淀、洗涤干燥后, 1# 管得 4.12g 浅黄色硬塑体,

收率 51.5%， $[\eta]$  为 0.09dl/g，无凝胶易溶于有机溶剂，红外、核磁表征为环状结构为主，有一定量二甲苯参与产物结构，环比度 65%。2#管所得对照物为 1.4g 橡胶态，收率 17.6%， $[\eta]$  为 6.5dl/g，为含 94% 顺 1,4 的聚丁二烯。

#### 实施例 4:

与实施例 3 实验方法及操作完全相同，只是向 1#管加入 6ml 烯丙基氯—二甲苯溶液， $R'X/Al$  约 6M/M，则最终得 7.47g 硬塑粉末，收率 93.4%， $[\eta]$  为 0.042dl/g，有一定量二甲苯参与产物结构，环比度~100%，仍完全溶于有机溶剂。

#### 实施例 5:

使用  $Nd(naph)_3-Et_3Al-CH_2=CH-CH_2Cl$  三元体系为聚合催化剂，配制条件： $Al/Nd=40M/M$ ， $Cl/Nd=3$  克分子比， $[Nd]=2.5 \times 10^{-4}M/ml$ 。采用类似实施例 2 的操作方法，进行异戊二烯在二甲苯中的聚合，聚合条件： $[IP]=10\%(W/V)$ ， $Nd/单体=7.5 \times 10^{-6}M/g$ ，25℃聚合 2 小时。而后引入烯丙基氯二甲苯溶液，使  $R'X/Al$  约为 1.5，继续反应 20 分钟后，终止得收率 35% 粉末状产物， $[\eta]=0.11dl/g$ ，环化度为 55%。未加  $R'X$  的对比样为 94% 顺 1,4 聚异戊二烯，收率 18%， $[\eta]$  为 1.5dl/g。

#### 实施例 6:

与实施例 5 实验方法及条件完全相同，只是进行了二烯的聚合。结果得 21% 环聚丁二烯， $[\eta]=0.13dl/g$ ，环化度为 49%。未加  $R'X$  的对比样为 93% 顺 1,4 聚丁二烯，收率 12%， $[\eta]$  为 1.8dl/g。