

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 132/06 (2006.01)

C08F 4/52 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510114842.0

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 100413896C

[22] 申请日 2005.11.18

[21] 申请号 200510114842.0

[73] 专利权人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100011 北京市东城区安德路 16 号
州际大厦

[72] 发明人 林如海 孙文华 张东恒 张德顺
常 飞 王淑兰 侯俊先 乔福来
袁大辉 包世星 刘忠恩 刘枫林
田炳全 衣学飞 孙建林 白玉洁
谢文华 张艳丽 张立军 关伟宏
任淑珍 王秀文 刘卫东

[56] 参考文献

JP6211916A 1994.8.2

US6627714A 2003.9.30

CN1187493A 1998.7.15

甲基铝氧烷性能与组成的依赖关系. 韦少
义等. 材料科学与工艺, 第 13 卷第 6 期. 2005
审查员 冯 奕

[74] 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理有
限责任公司

代理人 金 杰

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

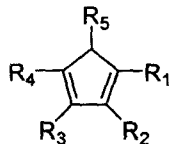
[54] 发明名称

一种合成环戊二烯类聚合物的方法

[57] 摘要

一种合成环戊二烯类聚合物的方法, 涉及一种烷基铝氧烷催化剂用于环戊二烯类单体的均聚和环戊二烯类单体与苯乙烯、降冰片烯及其衍生物的共聚。聚合反应催化剂组成为烷基铝氧烷单一组分。催化剂包含 1~4 个碳原子的烷基。可以为甲基铝氧烷、三异丁基铝氧烷、甲基异丁基铝氧烷或乙氧基二乙基铝。可以是单一催化剂, 也可以是复合催化剂或负载产物; 催化剂组分单一, 简单易得; 得到的环戊二烯类单体聚合物结构明确, 主要为 1, 2-和 1, 4-结构两种链结构单元; 得到环戊二烯类单体与苯乙烯或与降冰片烯类单体的共聚物; 通过烷基铝氧烷用量、单体浓度、溶剂种类、聚合温度、聚合时间等因素的调节方便地控制聚合与共聚反应的反应速率与产物结构。

- 1、一种合成环戊二烯聚合物的方法，通过环戊二烯单体的均聚反应或环戊二烯单体与苯乙烯、降冰片烯或降冰片烯衍生物的共聚反应合成，其特征在于：聚合反应催化剂组成为烷基铝氧烷单一组分，所述烷基具有1~4个碳原子；所述环戊二烯单体为具有以下结构通式的化合物，



其中， $R_1 \sim R_5$ 为 H、C1~C4 的烷基或芳香基。

- 2、根据权利要求1所述方法，其特征在于：所述催化剂为甲基铝氧烷、三异丁基铝氧烷或甲基异丁基铝氧烷。
- 3、根据权利要求1所述方法，其特征在于：所述催化剂为乙氧基二乙基铝。
- 4、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述的催化剂选自一种烷基铝氧烷组成的催化剂或烷基铝氧烷组成的复合催化剂。
- 5、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述的催化剂为催化剂以各种形式负载于 SiO_2 、 MgCl_2 、分子筛、蒙脱土、黏土或高分子化合物载体表面的负载产物。
- 6、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述降冰片烯衍生物为双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二酸酐或双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸二甲酯。
- 7、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述共聚反应环戊二烯单体与苯乙烯、降冰片烯或降冰片烯衍生物的摩尔比为 20: 80~50: 50。
- 8、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述聚合反应的聚合单体与烷基铝氧烷的摩尔比为 0.5: 1~20: 1。
- 9、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述聚合反应温度为 $-84 \sim 30^\circ\text{C}$ 。
- 10、根据权利要求1所述的方法，其特征在于：所述聚合反应时间为 10 分钟~12 小时。

一种合成环戊二烯类聚合物的方法

技术领域

本发明涉及环戊二烯类聚合物的合成方法，特别涉及一种烷基铝氧烷催化剂用于环戊二烯类单体的均聚和环戊二烯类单体与苯乙烯、降冰片烯及其衍生物的共聚。

背景技术

目前，环戊二烯聚合物的合成主要通过环戊二烯单体中加入催化剂，引发加成聚合反应，所使用的催化剂主要有 Friedel-Crafts 催化剂，如： AlCl_3 、 BF_3 、 Oet_2 等，阳离子盐催化剂，如： $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{SbCl}_6^-$ 等，和过渡金属配位化合物催化剂，包括 Pb 、 W 、 Ti 、 Mo 、 Mn 、 Fe 、 Cr 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Co 等金属的配位化合物，茂金属催化剂及后过渡非茂金属催化剂等。茂金属催化剂和后过渡非茂金属催化剂催化烯烃聚合时一般要使用助催化剂，如烷基铝氧烷或有机硼化合物。

专利 CN1187493 中，公开了烯烃聚合生成烯烃聚合物的方法，方法中使用的催化剂为茂钛催化剂、烷基铝氧烷和有机铝的化合物的混合催化体系。

专利 US6627714 中，公开的烯烃聚合反应的方法中，聚合反应使用的催化剂为茂金属催化剂和烷氧基铝的复合催化剂。

日本专利 6211916 公开了一种使用烷氧基铝等的复合聚合催化剂体系。

现有技术中主要存在的问题有：(1) 环戊二烯类均聚和共聚物数均分子量较低。(2) 对于助催化剂的详细作用机理研究甚少。(3) 对于环戊二烯类新型共聚物的合成研究及其性能研究很少。

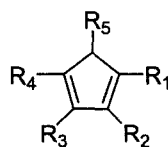
发明内容

通过环戊二烯及其衍生物单体的均聚反应和环戊二烯及其衍生物单体与其它烯烃单体的共聚反应，反应合成环戊二烯类聚合物，使用催化剂引发聚合，催化剂为单一组分的烷基铝氧烷，不需要其他助催化剂，聚合生成的环戊二烯类单体聚合物结构明确，主要为 1, 2-和 1, 4-结构两种链结构单元；

本发明的目的是采用单一组分为烷基铝氧烷的催化剂实现环戊二烯及其衍生物的均聚和环戊二烯及其衍生物与其它烯烃单体共聚合。发明的具体内容为：

一种合成环戊二烯类聚合物的方法，聚合反应催化剂组成为烷基铝氧烷单一组分。所述催化剂的烷基为包含 1~4 个碳原子的烷基。所述催化剂为甲基铝氧烷、三异丁基铝氧烷、甲基异丁基铝氧烷或乙氧基二乙基铝。所述的催化剂包括一种烷基铝氧烷组成的催化剂和烷基铝氧烷组成的复合催化剂。催化剂包括催化剂以各种形式负载于 SiO₂、MgCl₂、分子筛、蒙脱土、黏土或高分子化合物等载体表面的负载产物。

所述聚合反应包括环戊二烯类单体的均聚反应和环戊二烯类单体与苯乙烯、降冰片烯或降冰片烯衍生物的共聚反应。环戊二烯类单体为具有以下结构通式的化合物，



其中，R₁~R₅ 为 H、C1~C4 的烷基或芳香基。

降冰片烯衍生物为双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二酸酐、双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸二甲酯。

所述共聚反应环戊二烯类单体与苯乙烯、降冰片烯或降冰片烯衍生物的摩尔比为 100: 0~0: 100，优选 20: 80~50: 50。聚合单体与烷基铝氧烷的摩尔比为 0.5: 1~20: 1。聚合反应温度为-84~30℃。聚合反应时间为 10 分钟~12 小时。

本发明的突出特征在于：

1. 催化剂组分单一，简单易得；
2. 得到的环戊二烯类单体聚合物结构明确，主要为 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元；
3. 首次得到环戊二烯类单体与苯乙烯或与降冰片烯类单体的共聚物；
4. 可以通过烷基铝氧烷用量、单体浓度、溶剂种类、聚合温度、聚合时间等因素的调节方便地控制聚合与共聚反应的反应速率与产物结构。

附图说明

图 1 本发明实施例 1 得到的聚合物 ¹HNMR 谱图

图2 本发明实施例15得到的聚合物¹H NMR谱图
具体实施方式

实施例一：

常压下将经过充分干燥处理的100毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体0.05摩尔，在-84℃下加入0.005摩尔甲基铝氧烷，保持-84℃反应10分钟，然后加入20毫升浓度为5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为77%，聚合物中只含有1,2-和1,4-结构两种链结构单元，其中1,2-结构含量为50%（¹H NMR谱图分析结果，见附图一），数均分子量32000。

实施例二：

常压下将经过充分干燥处理的100毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体0.05摩尔，在-84℃下加入0.005摩尔甲基铝氧烷，保持-84℃反应12小时，然后加入20毫升浓度为5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为97%，聚合物中只含有1,2-和1,4-结构两种链结构单元，其中1,2-结构含量为57%，数均分子量43000。

实施例三：

常压下将经过充分干燥处理的100毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体0.1摩尔，甲苯15毫升，在15℃下加入0.01摩尔甲基铝氧烷，保持15℃反应7小时，然后加入20毫升浓度为5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为45%，聚合物中只含有1,2-和1,4-结构两种链结构单元，其中1,2-结构含量为40%，数均分子量31000。

实施例四：

常压下将经过充分干燥处理的100毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体0.1摩尔，甲苯15毫升，在40℃下加入0.01摩尔甲基铝氧烷，保持40℃反应12小时，然后加入20毫升浓度为5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为38%，聚合物中只含有1,2-和1,4-结构两种链结构单元，其中1,2-结构含量为40%，数均分子量28000。

实施例五：

常压下将经过充分干燥处理的100毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体0.1摩尔，甲苯15毫升，在-84℃下加入0.02摩尔甲基铝氧烷，保持-84℃反应0.5小时，然后加入20毫升浓度为5%的盐酸乙醇溶

液终止反应，得到聚合物产率为 51%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 41%，数均分子量 36000。

实施例六：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 -84°C 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 -84°C 反应 0.5 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 22%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 43%，数均分子量 38000。

实施例七：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.05 摩尔，二氯甲烷 17 毫升，在 -84°C 下加入 0.0025 摩尔甲基铝氧烷，保持 -84°C 反应 10 分钟，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 56%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 47%，数均分子量 25000。

实施例八：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.05 摩尔，环己烷 17 毫升，在 -84°C 下加入 0.0025 摩尔甲基铝氧烷，保持 -84°C 反应 30 分钟，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 10%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 41%，数均分子量 23000。

实施例九：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入甲基环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 0°C 下加入 0.01 摩尔甲基铝氧烷，保持 0°C 反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 43%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 62%，数均分子量 5300。

实施例十：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入叔丁基环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 0°C 下加入 0.01 摩尔甲基铝氧烷，保持 0°C 反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇

溶液终止反应，得到聚合物产率为 51%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 64%，数均分子量 5800。

实施例十一：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入苄基环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 0℃下加入 0.01 摩尔甲基铝氧烷，保持 0℃反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 61%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 59%，数均分子量 6400。

实施例十二：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.05 摩尔，在-84℃下加入 0.005 摩尔三异丁基铝氧烷，保持-84℃反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 67%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 47%，数均分子量 5300。

实施例十三：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 0℃下加入 0.01 摩尔改性甲基铝氧烷（市售产品，其中 30%甲基被丁基取代），保持 0℃反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 65%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 58%，数均分子量 6200。

实施例十四：

在氮气保护下，将 2 克 $MgCl_2$ 、15 毫升甲基铝氧烷（MAO）和 60 毫升甲苯于 40℃下搅拌 6 小时，过滤，干燥；常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.05 摩尔，在-84℃下加入经过 $MgCl_2$ 负载的 MAO 0.01mol，保持-84℃反应 12 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5%的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 61%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 51%，数均分子量 6400。

实施例十五：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮

气气氛，加入环戊二烯单体 0.0025 摩尔，苯乙烯单体 0.0025 摩尔，二氯甲烷 7 毫升，在 10℃ 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 10℃ 反应 10 分钟，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率达 85%，聚合物中环戊二烯单体单元为 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元形式(¹HNMR 分析结果，见附图二)。

实施例十六：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.001 摩尔，降冰片烯单体 0.004 摩尔，二氯甲烷 6 毫升，在 10℃ 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 10℃ 反应 30 分钟，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率达 51%，由 ¹HNMR 分析结果，聚合物中环戊二烯单体单元为 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元形式，环戊二烯单体的摩尔比例为 64%。

实施例十七：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.002 摩尔，双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二酸酐单体 0.003 摩尔，二氯甲烷 6 毫升，在 10℃ 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 0℃ 反应 6 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率达 47%，由 ¹HNMR 分析结果，聚合物中环戊二烯单体单元为 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元形式，环戊二烯单体的摩尔比例为 86%。

实施例十八：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.0025 摩尔，双环[2.2.1]庚-5-烯-2,3-二羧酸二甲酯 0.003 摩尔，二氯甲烷 6 毫升，在 10℃ 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 0℃ 反应 6 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率达 52%，由 ¹HNMR 分析结果，聚合物中环戊二烯单体单元为 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元形式，环戊二烯单体的摩尔比例为 82%。

实施例十九：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入甲基环戊二烯单体 0.1 摩尔，甲苯 15 毫升，在 -84℃ 下加入 0.005 摩尔 MMAO (甲基异丁基铝氧烷，分子式 $[(CH_3)_{0.7}(iso-C_4H_9)_{0.3}AlO]_n$)，保持 -84℃

反应 1.0 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 42%，聚合物中只含有 1,2-和 1,4-结构两种链结构单元，其中 1,2-结构含量为 49%，数均分子量 4700。

实施例二十：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入环戊二烯单体 0.05 摩尔，在室温下加入 0.005 摩尔乙氧基二乙基铝， Et_2AlOEt ，保持反应 6 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率为 43%，数均分子量 8600。

实施例二十一：

常压下将经过充分干燥处理的 100 毫升聚合反应瓶用氮气置换两次，保持氮气气氛，加入苯基环戊二烯单体 0.0025 摩尔，二氯甲烷 6 毫升，在 10°C 下加入 0.005 摩尔甲基铝氧烷，保持 0°C 反应 6 小时，然后加入 20 毫升浓度为 5% 的盐酸乙醇溶液终止反应，得到聚合物产率达 63%，苯基环戊二烯单体的摩尔比例为 86%。

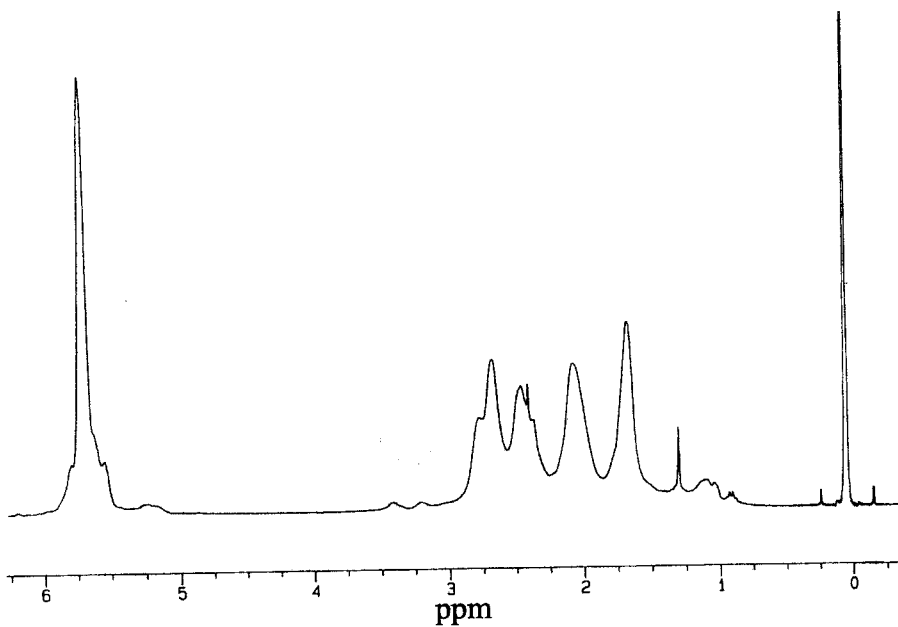


图 1

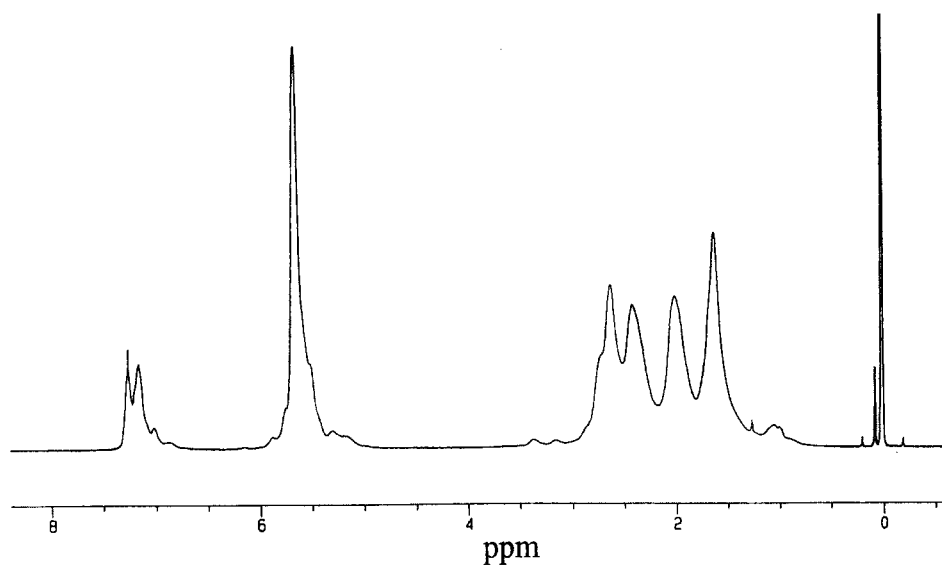


图 2