



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93119820.8

[51]Int.Cl⁵

C08F236 / 10

[43]公开日 1994 年 5 月 11 日

[22]申请日 93.11.2

[30]优先权

[32]92.11.2 [33]US[31]970,219

[71]申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约

[72]发明人 J·S·里菲尔 J·V·法辛奈利

J·R·唐布洛斯基

R·B·扎亚拉曼 S·E·乔治

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 罗才希

C08F 8 / 08

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 环氧端基聚合物的制备方法

[57]摘要

本发明涉及由氢化甲硅烷端基氢化聚二烯和聚乙烯基芳香族化合物得到的环氧端基均聚物和共聚物,以及制备这些均聚物和共聚物的方法。这些环氧端基均聚物和共聚物可以与含有各种功能团,如羧基、羟基及氨基的聚合物进行反应而生成用于模型制品和用于包括聚酯和聚烯烃的组合物的相容剂的共聚物。

权 利 要 求 书

1. 制备环氧端基聚合物的方法, 该方法包括以下步骤:

(I) 共轭二烯或芳香族单烯与有机碱金属化合物反应生成聚二烯, 所述共轭二烯每个分子中含有 4 至 12 个碳原子;

(II) 步骤 (I) 所得的聚二烯与硅化合物反应生成氢化甲硅烷端基聚二烯, 所述硅化合物含有至少一个硅氢键和至少一个硅卤键, 选自每个分子中含有至少一个硅原子的硅烷类和每个分子中含有 2 至 12 个硅原子的开链硅氧烷类;

(III) 步骤 (II) 所得的氢化甲硅烷端基聚二烯在可溶性过渡金属催化剂的存在下与氢气反应, 生成至少 95% 氢化的氢化甲硅烷端基氢化聚二烯, 所述催化剂的用量至少为氢化甲硅烷端基聚二烯总不饱和度摩尔数的 0.05%;

(IV) 步骤 (III) 所得的氢化甲硅烷端基氢化聚二烯与含有至少一个环氧基团的不饱和化合物反应, 生成环氧端基氢化聚二烯。

2. 制备环氧端基聚合物的方法, 该方法包括以下步骤:

(I) 芳香族单烯与有机碱金属化合物反应生成聚乙烯基芳香族化合物, 所述芳香族单烯选自苯乙烯、甲基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基萘、环己基苯乙烯及其混合物;

(II) 步骤 (I) 所得的聚乙烯基芳香族化合物与硅化合物反应生成氢化甲硅烷端基聚乙烯基芳香族化合物, 所述硅化合物含有至少一个硅氢键和至少一个硅卤键, 选自每个分子中含有至少一个硅原子的硅烷类和每个分子中含有 2 至 12 个硅原子的开链硅氧烷类;

(III) 步骤 (II) 所得的氢化甲硅烷端基聚乙烯基芳香族化合物在可溶性过渡金属催化剂的存在下与氢气反应, 生成至少 95% 氢化的氢化甲硅烷端基氢化聚乙烯基芳香族化合物, 所述催化剂的用量至少为氢化甲硅烷端基聚乙烯基芳香族化合物总不饱和度摩尔数的 0.05%;

(IV) 步骤 (III) 所得的氢化甲硅烷端基氢化聚乙烯基芳香族化合物与至少一种不饱和环氧化合物反应, 生成环氧端基氢化聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物。

3. 权利要求 1 的方法, 其中共轭二烯选自丁二烯、异戊二烯、1, 3-戊二烯、2, 3-二甲基-1, 3-丁二烯及其混合物。

4. 权利要求 3 的方法, 其中共轭二烯为丁二烯。

5. 权利要求 3 的方法, 其中共轭二烯为异戊二烯。

6. 权利要求 2 的方法, 其中芳香族单烯选自 3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、4-环己基苯乙烯、对甲苯基苯乙烯及 1-乙烯基-5-己基萘。

7. 权利要求 1 的方法, 其中有机碱金属化合物为含有 1 至 20 个碳原子及 1 至 4 个锂原子的烃基锂化合物。

8. 权利要求 7 的方法, 其中有机碱金属化合物为烷基单锂化合物。

9. 权利要求 8 的方法, 其中烷基单锂化合物为丁基锂的异构体。

10. 权利要求 2 的方法, 其中有机碱金属化合物为含有 1 至 20 个碳原子及 1 至 4 个锂原子的烃基锂化合物。

11. 权利要求 10 的方法, 其中有机碱金属化合物为烷基单锂化

合物。

12. 权利要求 11 的方法, 其中烷基单锂化合物为丁基锂的异构体。

13. 权利要求 1 的方法, 其中硅化合物为式为 R_nHSiX_{3-n} 的硅烷类, 其中 R 选自氢、烷基、环烷基、芳香基、烷芳基和芳烷基, 它们含有 1 至 20 个碳原子; X 为卤素。

14. 权利要求 1 的方法, 其中硅化合物选自二氯硅烷、二甲基氯硅烷、三氯硅烷、二溴硅烷及三碘硅烷。

15. 权利要求 2 的方法, 其中硅化合物为式为 R_nHSiX_{3-n} 的硅烷类, 其中 R 选自氢、烷基、环烷基、芳香基、烷芳基及芳烷基, 它们含有 1 至 20 个碳原子; X 为卤素。

16. 权利要求 2 的方法, 其中硅化合物选自二氯硅烷、二甲基氯硅烷、三氯硅烷、二溴硅烷及三碘硅烷。

17. 权利要求 1 的方法, 其中可溶性过渡金属催化剂为三烷基铝-链烷酸镍配合物。

18. 权利要求 17 中的三烷基铝-链烷酸镍配合物为三乙基铝-辛酸镍配合物。

19. 权利要求 1 的方法, 其中可溶性过渡金属催化剂为烷基锂-链烷酸钴配合物。

20. 权利要求 2 的方法, 其中可溶性过渡金属催化剂为三烷基铝-链烷酸镍配合物。

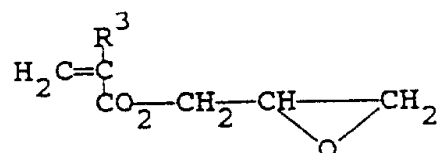
21. 权利要求 20 的方法, 其中三烷基铝-链烷酸镍配合物为三乙基铝-辛酸镍配合物。

22. 权利要求 2 的方法, 其中可溶性过渡金属催化剂为烷基

锂-链烷酸钴配合物。

23. 权利要求 1 的方法, 其中含有至少一个环氧基团的不饱和化合物选自丙烯酸缩水甘油酯类、环氧丁烯、衣康酸缩水甘油酯类、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、对苯乙烯基缩水甘油醚及其混合物。

24. 权利要求 23 的方法, 其中丙烯酸类缩水甘油酯的化学式为

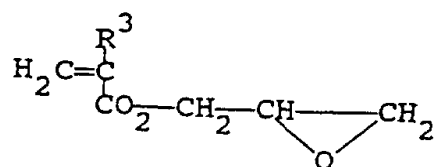


其中 R^3 选自氢、含有 1 至 10 个碳原子的烷基及含有 6 至 20 个碳原子的芳基。

25. 权利要求 24 的方法, 其中丙烯酸类缩水甘油酯为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

26. 权利要求 2 的方法, 其中含有至少一个环氧基团的不饱和化合物选自丙烯酸缩水甘油酯类、环氧丁烯、衣康酸缩水甘油酯类、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、对苯乙烯基缩水甘油醚及其混合物。

27. 权利要求 26 的方法, 其中丙烯酸类缩水甘油酯的化学式为



其中 R^3 选自氢、含有 1 至 10 个碳原子的烷基及含有 6 至 20 个碳原子的芳基。

28. 权利要求 27 的方法, 其中丙烯酸类缩水甘油酯为甲基丙烯酸

酸缩水甘油酯。

29. 按权利要求 1 的方法制得的产物。

30. 按权利要求 2 的方法制得的产物。

说明书

环氧端基聚合物的制备方法

本发明涉及由氢化甲硅烷端基氢化聚乙烯和聚乙烯基芳香族化合物得到的环氧端基均聚物和共聚物，以及制备这些均聚物和共聚物的方法。这些环氧端基均聚物和共聚物可以与含有各种功能团，如羧基、羟基及氨基的聚合物进行反应而生成用于模型制品和用于包括聚酯和聚烯烃的组合物的相容剂的共聚物。

美国专利 No. 3, 244, 664、No. 3, 692, 874 及 No. 4, 185, 042 已经公开了将硅化合物用于末端活性的聚阴离子。

美国专利 No. 3, 244, 644 公开了通过将至少含有一个末端碱金属的亚乙烯基单体与硅化合物反应制备聚合产物的方法。

美国专利 No. 3, 692, 874 公开了用共轭二烯作为加速剂来促进碱金属末端聚合物与硅偶合化合物的偶联反应。

美国专利 No. 4, 185, 042 公开了至少含有两个烷氧基和一个环氧基团的硅化合物类偶联剂。

美国专利 No. 4, 977, 220 公开了环氧端基齐聚物，其制备方法如下：将 1, 3 - 二烯烃与双官能团引发剂反应，形成具有双离子端基的活性齐聚物中间体，活性齐聚物中间体与卤代醇反应使双阴离子端基环氧化，从而形成环氧端基齐聚物。

最近发现，可以通过氢化甲硅烷端基氢化聚二烯制备环氧端基聚合物。这个方法包括将共轭二烯或芳香族单烯与有机碱金属化合

物反应生成聚二烯，该聚二烯与硅化合物反应生成氢化甲硅烷端基聚二烯。氢化甲硅烷端基聚二烯与氢气进行加氢反应生成氢化甲硅烷端基氢化聚二烯，然后再与不饱和环氧化合物反应得到环氧端基聚合物。

本发明的目的是提供一种新型的、改进的环氧端基聚合物，该聚合物具有韧性、柔性、稳定性和好的加工性能。

本发明的另一个目的是提供可与含有各种官能团的聚合物反应形成共聚物的环氧端基聚合物，该共聚物用于模型制品和相容剂。

本发明进一步的目的是提供一种新颖的制备环氧端基聚合物的方法。

本发明的以上各个目的及其它目的通过制备环氧端基聚合物的方法而达到，该方法包括如下步骤：

(I) 共轭二烯或芳香族单烯与有机碱金属化合物反应生成聚二烯，所述共轭二烯含有 4 到 12 个碳原子；

(II) 步骤 (I) 所得的聚二烯与硅化合物反应生成氢化甲硅烷端基聚二烯，所述硅化合物含有至少一个硅氢键及至少一个硅卤键，并且选自每个分子中至少含有一个硅原子的硅烷类及每个分子中含有 2 至 12 个硅原子的开链硅氧烷类；

(III) 步骤 (II) 所得的氢化甲硅烷端基聚二烯在可溶性过渡金属催化剂存在下，与氢气进行加氢反应得到至少 95% 氢化的氢化甲硅烷端基氢化聚二烯。所述催化剂的用量至少为氢化甲硅烷端基聚合物总不饱和度摩尔数的 0.05%；

(IV) 步骤 (III) 所得的氢化甲硅烷端基氢化聚二烯与含有至少一个环氧基团的不饱和化合物反应生成环氧端基氢化聚二烯。

本发明也涉及用芳香族单烯代替共轭二烯制备环氧端基聚合物的方法,其制备步骤如上所述。

本发明涉及环氧端基聚合物的制备方法。这个方法包括四个步骤。第一步,共轭二烯或芳香族单烯与有机碱金属化合物反应生成聚二烯或聚乙烯基芳香族化合物。共轭二烯每个分子中含4至12个碳原子,优选每个分子中含4至8个碳原子。也可以选用分子中含有卤素和烷氧基取代基的共轭二烯。适用的共轭二烯包括:丁二烯、异戊二烯、1,3-戊二烯、6-苯基-1,3-己二烯等等。

芳香族单烯优选苯乙烯;甲基苯乙烯类,特别是3-甲基苯乙烯;丙基苯乙烯类,特别是4-丙基苯乙烯;乙烯基萘类,特别是1-乙烯基萘和2-乙烯基萘;环己基苯乙烯类,特别是4-环己基苯乙烯;对甲苯基苯乙烯和1-乙烯基-5-己基萘。

用有机碱金属作为引发剂引发共轭二烯或芳香族单烯聚合生成聚二烯和/或聚乙烯基芳香族化合物或其共聚物。共轭二烯和芳香族单烯的共聚物可以是无规的、组成递变的、嵌段的或辐射共聚物。均聚物或共聚物的数均分子量在1,000~2,000,000的范围内。本发明的共轭二烯及芳香族单烯单体优选异戊二烯、1,3-丁二烯和苯乙烯。

本发明优选的有机碱金属化合物为烷基锂类化合物,其中烷基可以是含有1至20个碳原子的脂肪烷基、脂环烷基和芳基,金属锂原子的个数为1至4个。烷基单锂化合物特别优选正丁基锂和二级丁基锂。可以应用的各种烷基锂化合物的实例包括:异丙基锂、正丁基锂、叔辛基锂、正癸基锂、苯基锂、萘基锂、4-丁基苯基锂、对甲苯基锂、4-苯基丁基锂、环己基锂、4-丁基环己基锂、4-环己基丁基

锂、二锂甲烷、1,4-二锂丁烷、1,10-二锂癸烷、1,20-二锂二十烷、1,4-二锂-2-丁烯、1,8-二锂-3-癸烯、1,4-二锂苯、1,5-二锂萘、1,2-二锂-1,2-二苯基乙烷、9,10-二锂-9,10-二氢蒽、1,2-二锂-1,8-二苯基辛烷、1,3,5-三锂戊烷、1,5,15-三锂二十烷、1,3,5-三锂环己烷、1,2,5-三锂萘、1,3,5-三锂蒽、1,3,5,8-四锂癸烷、1,5,10,20-四锂二十烷、1,2,3,5-四锂环己烷、1,2,3,5-四锂-4-己基蒽,等等。

2,3-二烷基-1,3-丁二烯(如2,3-二甲基-1,3-丁二烯)的二锂加合物及丁二烯和异戊二烯的二锂加合物(每个分子中含有1至10个二烯单元)也可以用作引发剂,其阴离子聚合过程已为人们熟知。

在第二步中,步骤(I)所得的聚二烯或聚乙烯基芳香族化合物与硅化合物反应生成氢化甲硅烷端基聚二烯或氢化甲硅烷端基聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物。本发明中实用的硅化合物必须含有至少一个Si-H键和至少一个Si-X键,这里X代表卤素。这样的硅化合物包括每个分子中含有至少一个硅原子的硅烷类和每个分子中含有2至12个硅原子的开链硅氧烷类。优选的硅化合物是通式为 $R_nH SiX_{3-n}$ (式I)的硅烷类,其中R代表氢或烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基,它们包含1至20个碳原子;X代表卤素。各种类型的硅化合物的实例包括三氟硅烷、二氯硅烷、二甲基氯硅烷、三氯硅烷、二溴硅烷、三碘硅烷等等。

在第三步中,步骤(II)所得的氢化甲硅烷端基聚二烯或氢化甲硅烷端基聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物在可溶性过渡金属催化剂存在下,与氢气进行加氢反应生成氢化甲硅烷端基氢化聚

二烯或氢化甲硅烷端基氢化聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物。可溶性过渡金属催化剂的用量应至少为氢化甲硅烷端基聚二烯或氢化甲硅烷端基聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物总不饱和度摩尔数的0.05%，优选0.1~0.3%。氢化硅烷化是指一个或多个Si-H基团加成到环氧乙烷功能化的烯类化合物上。本发明的发明者们已经确定加氢程度需至少为95%，优选高于97%。加氢程度低于95%会导致损害聚合物性能及稳定性的副反应。优选的氢化硅烷化催化剂为氯铂酸。

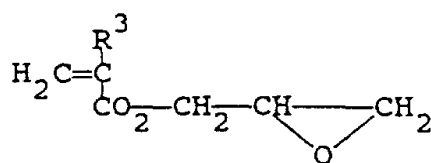
加氢反应可以用多种催化方法来完成，例如采用可溶性过渡金属催化剂的方法。用烷基铝或有机锂还原镍或钴化合物可制得特别有效的催化剂。可溶性过渡金属催化剂优选三烷基铝-链烷酸镍配合物，例如：三乙基铝-辛酸镍配合物。

加氢反应可在烃溶剂中，在极性添加剂及共溶剂存在下进行，反应温度范围为0°C至200°C，优选温度范围为25°C至100°C，反应体系中氢气的分压为10至5000计示磅/平方英寸(170.3至34576千帕)，优选范围为50至1000计示磅/平方英寸(446至6996千帕)。在某些情况下对硅氢化反应来说，过量试剂可以作为溶剂和/或共溶剂。

在第四步中，步骤(III)所得的氢化甲硅烷端基氢化聚二烯或氢化甲硅烷端基氢化聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物与含有至少一个环氧基团的不饱和化合物反应，生成环氧端基氢化聚二烯、环氧端基氢化聚二烯/聚乙烯基芳香族化合物的共聚物或共混物。

链端带有一个以上环氧基团的聚合物及链段连接处和链末端带有环氧官能团的星形支化聚合物均在本发明的范围之内。

适用的含有至少一个环氧基团的不饱和化合物包括下式 (式 II) 所示的丙烯酸缩水甘油酯类单体,



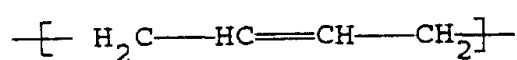
其中 R^3 选自氢、含有 1 至 10 个碳原子的烷基和含有 6 至 20 个碳原子的芳基。例如, 适用的烷基 (R^3) 为甲基、乙基、丙基和异丁基, 适用的芳基 (R^3) 包括苯基、甲苯基、萘基、二甲苯基等等。 R^3 为甲基, 即甲基丙烯酸缩水甘油酯是最优选的。这里所用的“丙烯酸酯”是指式 II 所包括的任何基于丙烯酸的化合物。适用的不饱和环氧化合物还包括环氧丁烯、衣康酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、对苯乙烯基缩水甘油醚等等。

环氧化合物可以在任何反应条件下与聚二烯或聚乙烯基芳香族化合物接触, 优选高温和高压以足以保持反应物处于液态。优选反应温度范围为 -30°C 至 150°C , 更优选的温度范围为 0°C 至 120°C 。反应时间可以从一秒到两小时。

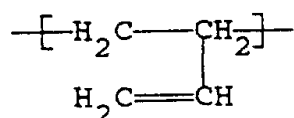
步骤 (I) 至步骤 (IV) 的反应即可以使用溶剂也可以不用溶剂, 但以使用溶剂为好。适用的溶剂包括线型的、支链的和环链烃类, 例如环己烷或庚烷。象苯、甲苯及二甲苯这些芳烃溶剂也可以使用。一般来说, 聚合反应可以在含有 4 至 12 个碳原子的烃类溶剂中进行, 条件是这些溶剂没有酸式氢或其它可以与活性阴离子发生有害反应的功能团。这些其它类型的溶剂可以单独使用, 也可以互相混合使用, 或者与烃类稀释剂形成混合溶剂等等。环己烷是优选溶剂。

聚合反应可以在一种或多种极性化合物 (也称极性调节剂) 存在

下进行调整, 这些极性化合物选自醚类、硫醚类和叔胺类。适用的极性调节剂的具体实例包括二甲醚、二乙醚、甲乙醚、乙丙醚、二氧六环、二苯醚、三丙基胺、三丁基胺、三甲基胺、三乙胺及 N-, N-, N'-, N'-四甲基乙二胺、四氢呋喃、二哌啶子基乙烷、二甘醇二甲醚、苯甲醚、冠醚和三甘醇二甲醚。也可以采用这些极性调节剂的混合物。极性调节剂的用量依极性调节剂的种类和聚合反应条件而定, 这一点为本领域技术人员所熟知。极性调节剂可以用来控制所得聚二烯的微观结构。例如, 聚丁二烯具有 1, 4 和 1, 2 两种微观结构:



(1, 4)



(1, 2)

因结构的不同或取代基数目的不同, 聚二烯可能有其它形式的微观结构。极性调节剂的用量可以是总稀释体积的 100%, 但优选小于稀释体积的 20%, 更优选小于 1%。Antkowiak 等人在 *Journal of Polymer Science: Part A - 1*, Vol. 10, 1319 - 1334 (1972) 上发表的“温度和浓度对极性调节的烷基锂引发的聚合反应及共聚合反应的影响”一文中详细描述了极性调节剂对聚丁二烯微观结构的影响。这里作为参考文献引入。极性化合物也可以加快聚合反应速度。

尽管可以在较高的温度下进行聚合反应, 但是通常聚合反应是在 0°C 至 100°C 的范围内进行。由于控制聚合物微观结构的极性化合物添加剂的作用受温度的影响, 因此所选定的反应温度需要控制。例如反应温度可以从 50°C 至 80°C。反应压力不很严格, 可以在常压至

100 计示磅/平方英寸(790.8 千帕)的范围内进行反应。

本发明合成的聚合物可用任何常规的方法收集得到, 如用非溶剂沉淀法。任何聚合物的非溶剂都可以使用, 优选非溶剂为甲醇、乙醇或异丙醇。

按本发明合成的环氧端基均聚合物和共聚物可以与各种带有功能基的聚合物, 如带有羧基、羟基及氨基的聚合物反应, 生成用于模型制品和用于含聚烯烃的共混聚合物的相容剂的共聚物。对均聚合物和共聚物的唯一限制是它们必须能够与环氧基反应。优选共混聚合物包含聚酯或聚酰胺和聚烯烃。

本发明将通过以下典型实施例进一步阐明。各实施例中所有的份数及百分含量除特别说明外, 均以重量为基准。

实施例 1

本实施例说明环氧端基氢化聚异戊二烯的制备方法。

将 15.3 克 (0.225 摩尔) 异戊二烯溶于 200 毫升环己烷中形成混合物, 将此混合物在搅拌下加热至 55°C, 然后加入 5.5 毫升 (0.00765 摩尔) 二级丁基锂 (浓度为 1.4 摩尔的环己烷溶液)。在此温度和搅拌下反应 2.5 小时, 其间有黄色混合物生成。然后将混合物冷却至 25°C, 加入 4 毫升 (0.0330 摩尔) 经过氢化钙处理并蒸馏过的一氯二甲基硅烷。黄色消失, 混合物变混浊。加入 0.075 克 (0.5% (重量)) 稳定剂 Irganox 1070, 持续搅拌 32 小时。过滤分出白色氯化锂沉淀, 用旋转蒸发仪除去溶剂, 从而分离得到 Si-H 端基聚异戊二烯, 聚异戊二烯在 60 - 70°C 下真空干燥。

Si-H 端基聚异戊二烯的环氧化可按如下方法进行: 在装有加料漏斗和橡胶隔片的两口圆底烧瓶中, 加入 5.2 克烯丙基丙基缩水

甘油醚 (0.045 摩尔), 一个热电偶和一个通氮气管通过橡胶隔片插入, 再加入 1.07 毫升催化剂溶液 (4.5×10^{-5} 摩尔氯铂酸, 按每摩尔烯丙基缩水甘油醚加 10^{-3} 摩尔催化剂), 此催化剂溶液是通过将 0.28 克氯铂酸溶于 15 毫升烯丙基缩水甘油醚配制而成。在加料漏斗中加入 5 克上述聚异戊二烯溶于 6 毫升烯丙基缩水甘油醚所得溶液, 在缓慢的氮气流中以小于 0.5 毫升的增量向烧瓶中分批加入此溶液, 未测到热量放出。通过跟踪红外谱中 2116cm^{-1} 处 Si-H 峰的消失监测反应的进程。加料完毕后, 反应混合物在 25°C 下搅拌 12 小时。剩余的烯丙基缩水甘油醚在室温下通过高真空除去。

理论数均分子量为 2000 的环氧端基聚异戊二烯的加氢反应按下述方法进行: 在火焰干燥过的烧瓶中, 将 7.15 克含环氧乙烷功能基的聚异戊二烯溶于 80 毫升环己烷中并在氮气保护下转移到帕尔反应器中。将 3.0 克辛酸镍溶于 300 毫升干燥环己烷中配成溶液, 将该溶液 7.2 毫升 (待加氢双键摩尔数的 0.2%) 加入另一个火焰干燥过的瓶中, 辛酸镍溶液呈绿色。加入浓度为 1.0 摩尔/升的三异丁基铝的甲苯溶液 0.63 毫升 (待加氢双键摩尔数的 0.6%) 后, 绿色的辛酸镍溶液立即变为褐色, 形成了胶态镍。胶态镍在 25°C 陈化 15 分钟, 然后转移到加有环氧端基聚异戊二烯的反应器中。用压力为 50 磅/平方英寸 (344.8 千帕) 的氢气代替氮气, 在搅拌下将反应器的温度升至 $65 - 70^{\circ}\text{C}$ 。通过核磁共振跟踪监测双键的消失。反应 36 小时后补加 0.1% (摩尔) 的镍催化剂, 在相同条件下, 反应再持续 8 小时, 然后再最后补加一次 0.1% (摩尔) 的镍催化剂, 反应再进行最后 8 小时, 用甲醇沉淀并在真空炉中干燥后, 得到环氧端基氢化聚异戊二烯产物。核磁共振氢谱分析表明, 97% 的双键已加氢饱和并且环氧基没

有明显分解。

实施例 2:

本实施例阐明具有 97% 1,2-加成单元和 3% 1,4-加成单元的环氧端基氢化聚丁二烯的制备方法。

将 400 毫升干燥环己烷加入 CHEMCO 玻璃杯反应器中并冷却至 5°C, 加入浓度为 1.4 摩尔/升的二级丁基锂的己烷溶液 9.5 毫升, 随后加入 7 毫升二哌啉子基乙烷 (DPIP), 形成黄色溶液。然后加入 21.6 克 (0.399 摩尔) 1,3-丁二烯。反应温度升至 8°C, 反应两小时后, 加入 5 毫升经过脱气、氯化钙干燥、新蒸馏的一氯二甲基硅烷, 体系颜色立即消失, 并产生白色胶状沉淀。混合物搅拌 12 小时后溶于乙醚中, 用水洗涤数遍, 再用浓度为 5% 的盐酸溶液洗涤以除去 DPIP。有机相用碳酸氢钠溶液和水洗涤, 用无水硫酸钠干燥过夜。然后除去溶剂分离得到 Si-H 端基聚丁二烯并按 0.5% (重量) 加入稳定剂 Irganox 1070 使聚合物稳定。

将 Si-H 端基聚丁二烯溶于 50 毫升干燥环己烷并在氮气保护下转移到帕尔反应器中。将 3 克辛酸镍溶于 300 毫升环己烷中配成溶液, 将该溶液 6 毫升 (按双键总摩尔数的 0.2% 加镍) 加入到预先干燥过的另一个瓶中, 再加入浓度为 1 摩尔/升的三异丁基铝的甲苯溶液 0.52 毫升 (每摩尔镍加 3 摩尔铝)。所得胶态镍在室温下陈化 15 分钟, 然后加入装有聚合物的反应器中, 用压力为 50 计示磅/平方英寸 (446 千帕) 的氢气代替帕尔反应器中的氮气, 在搅拌下将反应器加热至 65°C, 保持 65-75°C 的温度反应 11 小时。核磁共振分析表明, 聚合物的加氢转化率在 99% 以上。将反应体系冷却, 然后用 5% 的酒石酸溶液处理反应溶液直至残留催化剂的褐色消失。将水层和

有机层分开, 除去溶剂, 分离得到聚合物。

将 4.8 克 (0.421 摩尔) 烯丙基缩水甘油醚及 0.33 克氯铂酸溶于 20 毫升烯丙基缩水甘油醚制得的溶液 1.1 毫升 (4.2×10^{-5} 摩尔) 加入到装有加料漏斗和胶塞的两口圆底烧瓶中。将 3.8 克聚合物溶于四氢呋喃与 8 毫升烯丙基缩水甘油醚按 1: 1 配制的混合溶剂中, 然后转移到装在圆底烧瓶上的加料漏斗中。聚合物溶液需在一段时间内分批加到溶解有催化剂的烯丙基缩水甘油醚中以避免放热。通过红外光谱观察 Si-H 在 2116cm^{-1} 处的吸收的消失来监测反应。全部聚合物溶液加完后, 反应混合物在 25°C 下搅拌过夜。室温下减压除去烯丙基缩水甘油醚。将聚合物溶于最少量四氢呋喃中并用甲醇沉淀, 得到环氧端基氢化聚丁二烯。

实施例 3:

本实施例阐明具有 70% 1, 2-加成单元和 30% 1, 4-加成单元的环氧端基氢化聚丁二烯的制备方法。

将 170 毫升干燥环己烷、32 毫升干燥四氢呋喃及 9.72 克 (0.18 摩尔) 纯化的 1, 3-丁二烯加入到火焰干燥过的耐压瓶中, 反应混合物用干冰/异丙醇浴冷却后, 加入浓度为 1.1 摩尔/升的二级丁基锂环己烷溶液 5.5 毫升。随着二级丁基锂的加入, 混合物变为黄色, 移去干冰/异丙醇浴, 混合物在 25°C 下搅拌 6 小时。加入 4 毫升 (0.024 摩尔) 一氯二甲基硅烷, 溶液的黄色立即消失, 同时生成白色的氯化锂沉淀。反应混合物在室温下搅拌过夜, 然后加入 0.049 克 (0.5% (重量)) Irganox 1070 稳定剂来稳定聚合物。过滤除去氯化锂并除去溶剂得到聚合物。核磁共振分析表明, 聚合物的微观结构为 70% 的 1, 2-加成和 30% 的 1, 4-加成。

在一个干燥的烧瓶中,将 4.8 克聚合物溶于 50 毫升环己烷并在氮气保护下转移到预先干燥过的帕尔反应器中。将 3 克辛酸镍溶于 300 毫升环己烷中配成的溶液 6.5 毫升(按双键总摩尔数的 0.2% 加入)用注射器加入另一个瓶中并与 0.6 毫升浓度为 1 摩尔/升的三异丁基铝的甲苯溶液混合,形成的褐色溶液在室温下陈化 15 分钟后,通过注射器加入到装有聚合物溶液的反应器中,用压力为 50 计示磅/平方英寸(446 千帕)的氢气代替氮气层,将反应器加热至 65 - 70℃ 并保持 5.5 小时。

核磁共振分析表明,烯氢几乎完全消失。将反应混合物冷却,然后用 5% 的酒石酸溶液处理反应溶液直至残留镍的褐色消失。将有机相与水相分离,将有机部分浓缩得到干净的聚合物。核磁共振氢谱表明,加氢反应至少完成了 95%。

将 4.8 克 (0.421 摩尔) 烯丙基缩水甘油醚及 0.33 克氯铂酸溶于 20 毫升烯丙基缩水甘油醚配制成的溶液 1.1 毫升 (4.2×10^{-5} 摩尔) 加入到装有加料漏斗和隔片塞的两口圆底烧瓶中。将 3.2 克聚合物溶于按 1:1 配成的烯丙基缩水甘油醚与蒸馏过的四氢呋喃混合溶剂中形成聚合物溶液,将此溶液加入到加料漏斗中。热电偶和氮气管通过隔片装入反应体系中,缓慢通入氮气以盖住反应混合物。分批加入聚合物溶液,每加一次后,用红外光谱监测反应。当所有聚合物溶液加完后,反应混合物在 25℃ 下搅拌 12 小时。用活性炭除去粗混合物中由于残留催化剂所致的颜色。浓缩溶液,在室温下高真空除去少量残留的烯丙基缩水甘油醚。得到的聚合物在 80℃ 下真空干燥 12 小时,其间聚合物变为黄色。若经过活性炭处理则聚合物为褐色。

对本领域技术人员来说,可以在以上详细说明的启发下设想出

许多变化,所有的明显改变都包括在全部附加权利要求的范围内。