

研究简报

三异丁基铝-亚乙基脲-三苯基膦
三元体系对环氧氯丙烷的催化聚合*

肖贵正 余寿明 李洵敏

(中国科学院成都有机化学研究所)

利用环氧氯丙烷 (ECH) 的开环聚合, 制备特种耐油合成橡胶, 是近十余年发展起来的^[1]。本文发现由三异丁基铝 (Al)、亚乙基脲 (Eu) 和三苯基膦 (TPP) 组成的三元催化体系是 ECH 聚合用的优良催化剂, 其催化活性高, 可获得分子量 $\bar{M}_n$ 达 70—130 万的无定形聚合物, 聚合速率受温度的影响较小, 适宜在室温下聚合。

Al-Eu-TPP 催化剂如无第三组份时, 催化活性不高。通过对近二十种含氮、含氧、含硫或含磷等给电子化合物进行筛选, 发现环醚如四氢呋喃 (THF) 和二氧六环 (DOX) 对催化效率有较大的促进作用。含磷化合物如 TPP 能与三异丁基铝和亚乙基脲组成高活性的催化活性中心。结果如表 1 所示。

表 1 催化剂第三组份对 ECH 聚合的影响

第三组份	第三组份/Al (克分子比)	聚合温度 (°C)	聚合转化率 (%)
—	0	70	49
THF	5	30	76
DOX	35.2	30	94
TPP	0.1	30	98

聚合条件: [Cat] = 2% (克分子比); Al/Eu = 2 (克分子比); 聚合时间; 4 小时。

从催化剂第二组份环上功能团改变后的结果可以看出 (表 2), $>NH$ 基通过活性氢与三异丁基铝反应生成 $Al-N$ 键是活性中心必不可少的。同时 $>C=O$ 基的存在是生成高分子聚合物的关键。从图 1 的 X 射线衍射图可知, 聚合物的结晶度除催化剂第二组份有一定影响外, 催化剂第三组份及溶剂也是主要影响因素。表 2 和图 1 的实验结果充分说明, Al-Eu-TPP 三元体系是 ECH 开环聚合的优良催化剂。由它制得的聚合物不但为无定形, 而且分子量 $\bar{M}_n$ 高达 70—130 万, 比用其它催化剂得到的分子量要大, 如 AlR_3-H_2O -第三组份 ($\bar{M}_n$, 40—95 万)^[2]、 $AlR_3-H_3PO_4$ -路易士碱 ($\bar{M}_n$, 50—60 万)^[3]。

催化剂中, TPP/Al 或 DOX/Al 比对催化活性有明显的影响。从图 2 可以看出, 当

* 1983 年 6 月 29 日收到。

表 2 催化剂第二组分的改变对催化活性和聚合物分子量的影响

催化剂组成 (克分子比)	催化剂第二组分	Al/ECH (克分子比)	聚合条件	聚合转化率 (%)	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
Al:NES:DOX (2:1:6)	N-乙基丁二酰 亚胺 (NES)	2.5	70°C×4h	0	—
Al:SI:DOX (2:1:2)	丁二酰亚胺 (SI)	2.0	70°C×4h	91	66
Al:Eu:TPP (2:1:02)	亚乙基脲 (Eu)	1.5	30°C×24h	92	70—130
Al:Eu:DOX (2:1:14)		2.0	30°C×4h	95	60
Al:ET:DOX (2:1:6)	亚乙基硫脲 (ET)	4.0	70°C×4h	76	醇可溶性低聚物

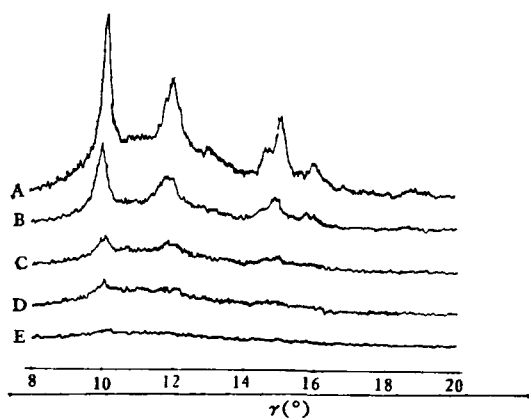


图 1 不同催化剂合成的聚合物的 X 射线衍射图

A Al-SI-THF; B Al-SI-THF; C Al-SI-DOX; D Al-Eu-DOX; E Al-Eu-TPP

聚合溶剂: 除 A 为正庚烷外, 其余为氯苯

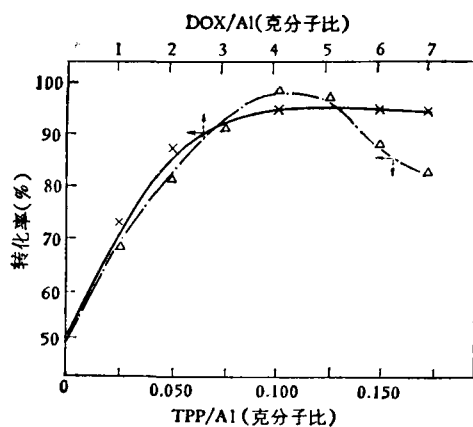
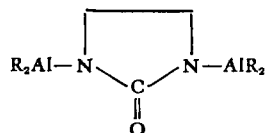


图 2 TPP/A 和 DOX/Al 比对聚合转化率的影响

DOX 用量较大, $\text{DOX/Al} > 3$ 时催化活性最高, 过量时无害; 应用 TPP 时, 少量 TPP 即可使聚合转化率提高, TPP/Al 比值在 0.1—0.125 范围内是最佳克分子比, 再增加时, 聚合转化率下降。

由于亚乙基脲中 >NH 基上的活泼氢易于与烷基铝反应, 而 TPP 可以促进聚合转化率的提高, 可能是两丁烷基铝分子与一个亚乙基脲分子结合成



由上述分子再与 TPP 组成活性中心。

除催化剂的组成比对催化活性有影响外, 其配制方式及陈化过程对活性也有一定影

响。从表 3 可以看出, 将三异丁基铝加入三苯基膦的氯苯溶液中, 然后再加到亚乙基脲中, 形成均相溶液, 较之其它两种配制方式要好。催化活性与陈化温度及时间的关系见表 4。经过高温及较长时间陈化(如 60—70℃, 2 小时)的催化剂可得到较高的聚合转化率。

表 3 催化剂的配制方式对聚合的影响*

配制催化剂的次序	三异丁基铝/单体 (克分子比%)	聚合条件		聚合转化率 (%)
		温度(℃)	时间(小时)	
Al→(Eu + TPP + CB)	1.5	30	4	70
			24	86
[Al→(TPP + CB)]→Eu	1.5	30	4	84
			24	92
[Al→(Eu + CB)]→TPP	1.5	30	4	80
			24	89

* Al:Eu:TPP = 2:1:0.2

表 4 催化剂陈化温度和时间对催化剂活性的影响*

三异丁基铝/单体 (克分子比%)	陈化条件		聚合转化率 (%)
	温度 (℃)	时间 (小时)	
2.0	30	2	78
	40	2	84
	50	2	89
	60	1	91
	60	2	94
	60	3	94
	70	1	91
	70	2	95
	70	3	94

* Al:Eu:TPP = 2:1:0.2; 聚合条件: 30℃, 24 小时。

在聚合温度为 20—70℃ 的范围内进行观察, 发现聚合速率较少受温度的影响, 宜于在室温下聚合。图 3 为 30℃ 时聚合时间和催化剂用量与转化率的关系。聚合转化率随催化剂用量的增加而增加。聚合速率在起始 4 小时内快, 以后则渐趋平缓。聚合 20 小时后, 即可达到高的转化率(90% 以上), 从聚合物的分子量来看, 聚合时间与分子量大小无关。

参 考 文 献

[1] 肖贵正、邓先模、王国梁, 特种合成橡胶, 1980, 3, 46。

[2] 张慰盛、叶雅青, 华东化工学院学报, 1980, 9, 111.

[3] 湖北省化学研究所等, 武汉化工, 1975, 4, 8.

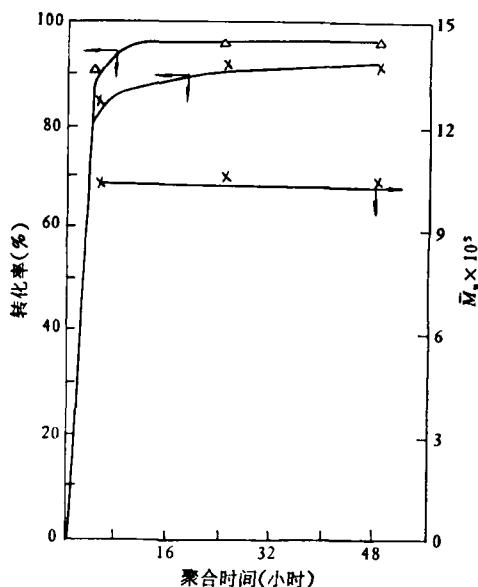


图3 聚合时间及催化剂用量对聚合转化率及聚合时间对聚合物分子量的影响

Δ Al/ECH = 2; $\times$ Al/ECH = 1.5

POLYMERIZATION OF EPICHLOROHYDRIN WITH TRI-ISOBUTYLALUMINUM-ETHYLENEUREA-TRIPHENYLPHOSPHINE CATALYST

Xiao Guizheng Yu Shouming and Li Weimin
(Chengdu Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

A catalyst system consisting of triisobutylaluminum, ethyleneurea, and triphenylphosphine for the polymerization of epichlorohydrin (ECH) has been investigated. This system showed high polymerization activity for ECH and it was confirmed by inherent viscosity and crystallinity that the resultant ECH polymer has high molecular weight ($\bar{M}_n = 70-130 \times 10^4$) and is completely amorphous. As the initiation reaction of this polymerization needs only very low activation energy, this new ternary catalyst can be used to polymerize ECH at room temperature.