

环戊烯开环聚合中的高效活化剂 ——多卤代苯酚*

陈文启 庞德仁 张玉明 郑玉莲 杨采云 沈之荃

(中国科学院长春应用化学研究所)

摘 要

本文研究了苯酚、卤代苯酚和多卤代苯酚对 WCl_6-i-Bu_3Al 催化体系在环戊烯开环聚合中的活化效果。实验结果表明: (1) 在苯环上至少有两个取代的氯原子的苯酚在芳烃中才能具有高活化作用; 在烷烃中至少要有三个取代的氯原子的苯酚, 如 2, 4, 6-三氯苯酚、2, 3, 4, 6-四氯苯酚和五氯苯酚, 其活化效果才更显著。(2) 在无活化剂或活化效果较差的苯酚和一溴苯酚存在下, 溶剂效应次序: 氯苯 > 甲苯(苯) > 加氢汽油(庚烷、环己烷); 在活化效果高的多卤代苯酚存在下, 溶剂效应不显现。(3) 比较了三种卤代烷基铝的助催化效果, 其助催化活性次序: $Et_2AlI > Et_2AlCl > Et_2AlBr$ 。(4) 双烯烃对环戊烯开环聚合有一定的调聚作用, 在实验条件下聚合物反式链节含量没有明显改变。

齐格勒型卤化铝-烷基铝(或烷基卤化铝)体系的两元催化体系的聚合活性低, 重复性差为了克服这些缺点, 1965年 Dall'Asta 和 Carella 在两元体系中引入了活化剂(如醇、酚、醚、过氧化物、氧、水)^[1]。活化剂的引入对聚合活性有显著影响, 同时发现其加料顺序也对聚合活性有影响, 只有采用活化剂预先与过渡金属催化剂反应然后再加烷基铝时效果最好^[1]。因此本文也是采用此加料顺序。

我们研究了各种活化剂在环戊烯开环聚合中对 WCl_6-i-Bu_3Al (或烷基氯化铝) 体系的活化效果^[2]。虽然以苯酚和邻-氯代苯酚为活化剂已有报道^[1], 但催化活性不高。我们发现多卤代苯酚(苯环上至少有两个卤原子)对 WCl_6-i-Bu_3Al (或烷基氯化铝) 体系具有高活化效果, 尤其在加氢汽油中其活化作用不减, 比至今报道的其它活化剂效果好。

本文除重点研究了在环戊烯开环聚合中各种卤代苯酚对 WCl_6-i-Bu_3Al 体系的活化效果外, 同时还研究了六种溶剂在该催化体系下的聚合效应, 各种卤代烷基铝的助催化活性, 双烯烃对环戊烯开环聚合的调聚作用以及聚合物的反式链节含量等。

实 验 部 分

1. 原料和原料来源

单体: 以磷酸为催化剂, 在 190℃ 左右由环戊醇脱水制备^[3]; 催化剂(六氯化钨): 以三氧化钨和五氯化磷反应制备^[4]; 烷基铝: $i-Bu_3Al$ 德国进口; Et_2AlCl 、 $EtAlBr$ 、 Et_2AlI 自

* 1979年7月16日收到。

制^[5];活化剂(苯酚): 化学纯,天津市利民化工厂制品;2,4-二氯苯酚: 三级,北京化工厂制品;2,4,6-三氯苯酚: 德国 JEB CHEIE 制品;2,3,4,6-四氯苯酚: 德国 SERVA 制品;五氯苯酚: 三级,北京化工厂制品;一溴苯酚^[6]、2,6-二溴苯酚^[7]、2,4,6-三溴苯酚^[8]、2,4,6-三碘苯酚^[9]自制;分子量调节剂: 由正丁醇在 350℃通过 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 脱水制备。

2. 聚合

将聚合瓶抽空,加热干燥后,充氮气,冷却至室温。每瓶加入一定量的单体、活化剂、六氯化钨、分子量调节剂,然后将聚合瓶封闭移到恒温浴中,恒温后加入一定量的烷基铝,封闭瓶口,再放在恒温浴中聚合 3 小时,加入 2,6-二叔丁基-对甲酚乙醇溶液终止,剪碎,干燥,称重后计算转化率。

3. 聚合物分子量和链节结构的测定

(1) 聚合物分子量测定

以甲苯为溶剂,用乌氏粘度计在 30℃ 测定溶液粘度。用一点法公式计算 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = \sqrt{2(\eta_{sp} - \ln \eta_r)/C}$$

(2) 聚合物链节结构测定

将聚合物的二硫化碳溶液,在氯化钠岩板上做成适当厚度的膜,在红外光谱仪上测出 720 厘米^{-1} (顺-1,4 链节)和 965 厘米^{-1} (反-1,4 链节)吸收值,并用下式计算聚环戊烯的反式链节含量。

$$\text{反式链节}\% = [D_{965/10}/(D_{965/10} + D_{720/6})] \times 100^{[10]}$$

结 果 与 讨 论

1. 各种卤代苯酚的活化效果和溶剂的影响

各种氯代苯酚的活化效果如表 1 所示。表中数据表明,在烷烃中不加活化剂转化率很低,加入苯酚后转化率略有提高,随着苯环上取代氯原子的增加,活化效果增大。当苯环上有三个取代氯原子时,活化效果最大,再增加取代氯原子,活化效果亦不再增加。若以芳烃为溶剂时苯环上有两个取代的氯原子活化效果也达最大,再增加氯原子,活化效果

表 1 各种氯代苯酚的活化效果

转 化 率 (%) 溶 剂 氯 代 苯 酚 (A)	氯 苯	甲 苯	苯	庚 烷	环 己 烷	加氢汽油
—	45	30	30	15	15	10
苯 酚	50	33	40	20	15	15, 10
2,4-二氯苯酚	80	84	80	50	50, 75	55
2,4,6-三氯苯酚	80	83	81	85	82	85
2,3,4,6-四氯苯酚	81	85	85	80	80	85
五 氯 苯 酚	80	83	80	82	85	85

WCl_6 : 3×10^{-6} 克分子/克单体, $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{W}$ (克分子比) = 3, A/W (克分子比) = 1, 加料顺序: $\text{A} + \text{W} + \text{Al}$, 0℃, 3 小时。

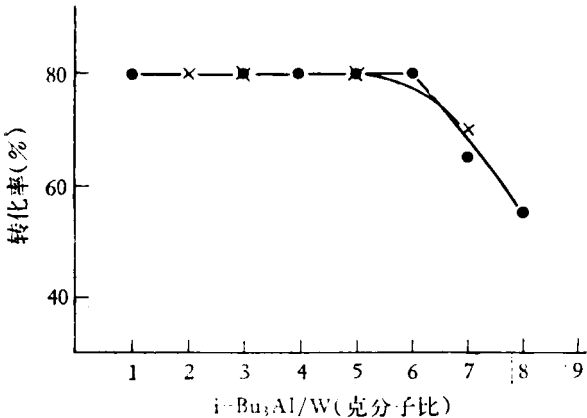


图1 溶剂对聚合活性的影响
聚合条件: WCl_6 : 3×10^{-6} 克分子/克单体;
A/W(克分子比) = 1;
加料顺序: A + W + Al, 0℃, 3小时, A
为四氯苯酚;
—●— 氯苯 —×— 加氢汽油

并不增大. 说明溶剂性质对聚合活性有一定影响, 这种影响在三个或三个以上的氯代苯酚就不明显了.

从不加活化剂或加活化效果低的苯酚的结果(表1)看出, 溶剂对聚合有活化效应, 其次序为氯苯 > 甲苯(苯) > 汽油(庚烷、环己烷). 在四氯苯酚存在下, 以氯苯或汽油为溶剂分别做了 $i-Bu_3Al/W$ 克分子比对转化率的影响, 如图1. 两种溶剂得到了很相似的结果. 表2看出, 苯环上有两个取代的溴原子时, 在庚烷、环己烷和苯中的活化效果已达最高, 再增加溴原子, 活化效果不再增加.

若以庚烷为溶剂, 比较2, 4-二氯苯酚和2, 6-二溴苯酚的结果表明, 后

表2 各种溴代苯酚的活化效果

卤代苯酚(A) \ 溶剂	庚 烷	环 己 烷	苯
一溴苯酚(磷、对位混合物)	20	25	58
2, 6-二溴苯酚	80	80	82
2, 4, 6-三溴苯酚	82	81	81
2, 4, 6-三碘苯酚	80	81	80

聚合条件: 同表1.

者的活化作用比前者好. 但三氯苯酚、三溴苯酚和三碘苯酚的活化效果基本相同, 说明氯、溴、碘三种原子的作用差别不大. 三氯苯酚或三溴苯酚的用量(A/W 克分子比)对聚合转化率的影响, 是完全一致的, 即最低 A/W 比为 0.5 时转化率已达到平衡, 再加大 A/W 比, 转化率不受影响, 始终保持在相同的水平上(图2). 为了避免在高 A/W 比下聚合时聚合物分子量过大, 故加入丁烯-1 调节.

2. 卤代烷基铝对聚合的影响

以汽油为溶剂在同样条件下比较了三种卤代烷基铝(Et_2AlI 、 Et_2AlCl 、 Et_2AlBr) 对聚合活性的影响, 如图3所示. 图中的结果表明, Et_2AlI 的助催化效果最好, 其次是 Et_2AlCl , 而 Et_2AlBr 的效果最差, 实验的重复性很不好, 多数转化率都低于 60%.

在有丁烯-1 存在下, Et_2AlI/W 克分子比对聚合活性的影响见图3. 高活性的 Et_2AlI/W 克分子比范围在 1.0—4.0, 超出这个范围转化率降低. 比较图3中曲线1和3可看出, 少量的丁烯-1 的存在, 对聚合活性和高转化率的 Al/W 比范围没有显著影响. WCl_6 用

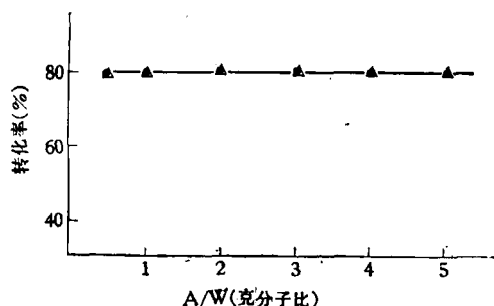


图2 A/W 克分子比与转化率的关系

聚合条件: WCl_6 : 3×10^{-6} 克分子/克单体;
 $i\text{-Bu}_3\text{Al}/\text{W}$ (克分子比) = 3; 丁烯-1/W
 (克分子比) = 3; 加料顺序: A + W + Al;
 0°C , 3 小时, A 为四氯苯酚;

—●— 三氯苯酚; —△— 三溴苯酚

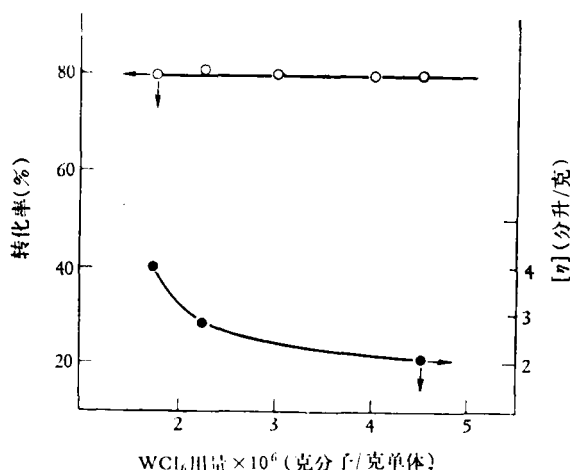


图4 催化剂用量与聚合转化率的关系

聚合条件: $\text{Et}_2\text{AlI}/\text{W}$ (克分子比) = 2; A/W (克分子比) = 1;
 丁烯-1 浓度: 1.8×10^{-6} 克分子/毫升; 加料顺序: A + W +
 Al; 0°C , 3 小时, A 为四氯苯酚

量实验(图4)表明, $\text{Et}_2\text{AlI}/\text{W}$ 克分子比为 2, A/W 克分子比为 1, 丁烯-1 浓度为 1.8×10^{-6} 克分子/毫升, 0°C 聚合 3 小时, WCl_6 的最低用量为 1.5×10^{-6} 克分子/克单体。催化剂总重量占单体重量的 0.16%。在大量生产中 $\text{Et}_2\text{AlI}/\text{W}$ 比可降到 1, A/W 比可降到 0.5, 则催化剂总重量只占单体重量的 0.1% 左右。聚合物的分子量随着催化剂用量的增加而降低, 转化率则不随催化剂量的增加而改变, 说明单体和聚合物已经处于平衡状态。

3. 双烯烃的调聚作用

在汽油中以 WCl_6 - $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ -四氯苯酚为催化体系, 用双烯烃对环戊烯开环聚合进行分

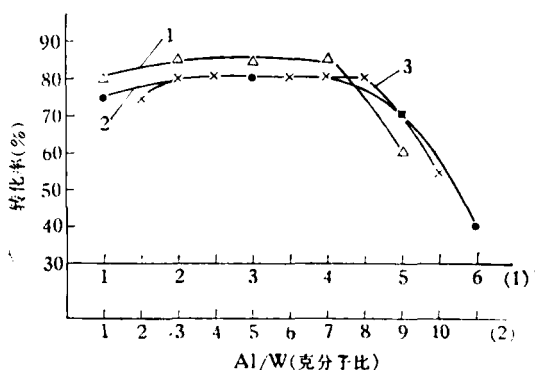


图3 Al/W 克分子比对聚合转化率的影响

聚合条件: WCl_6 : 3×10^{-6} 克分子/克单体;
 A/W (克分子比) = 1; 加料顺序: A + W
 + Al, 0°C , 3 小时, A 为四氯苯酚; 1. Et_2AlI ;
 2. Et_2Al + 丁烯-1(1); 3. Et_2AlCl (2)

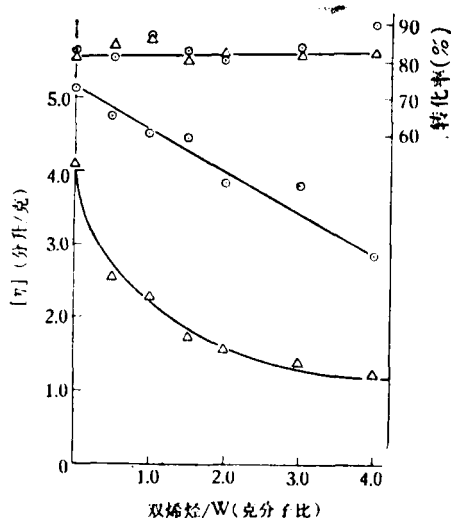


图5 双烯烃对聚合物分子量的调节作用

聚合条件: WCl_6 : 6×10^{-6} 克分子/克单体;
 Al/W (克分子比) = 3; A/W (克分子
 比) = 0.5; 加料顺序: A + W + Al; 0°C ,
 3 小时, A 为四氯苯酚

—○— 异戊二烯; —△— 丁二烯

子量调节,实验表明,异戊二烯对聚合物分子量调节作用不如丁二烯的明显如图 5。单烯烃的调聚作用比双烯烃显著^[2],双烯烃有降低催化聚合活性的作用^[1],故在我们的实验中六氯化钨的用量比用丁烯-1 调聚时高一倍。非共轭双烯的调聚作用如何,还有待实验。

4. 聚合物的反式链节含量

以 WCl_6 为主催化剂的实验表明,各种卤代苯酚(2,4,6-三氯苯酚、2,4,6-三溴苯酚、2,4,6-三碘苯酚)、不同聚合溶剂(氯苯、甲苯、苯、庚烷、环己烷、加氢汽油)、不同 Al/W 克分子比(2、5、7)、各种烷基铝($i-Bu_3Al$ 、 Et_2AlCl 、 Et_2AlBr 、 Et_2AlI)和不同聚合温度($0^\circ C$ 、 $-40^\circ C$)在实验条件下 [WCl_6 : 3×10^{-6} 克分子/克单体, Al/W(克分子比) = 3, A/W(克分子比) = 1, 加料顺序: A+W+Al, 聚合 3 小时]对聚合物反式链节含量没有明显影响,一般在 88—93% 之间。要得反式含量差别较大的聚合物,需要更换催化体系。

参 考 文 献

- [1] Dall'Asta, G., *Rubber Chem. Technol.*, **47**, 540 (1974).
- [2] 中国科学院长春应用化学研究所,合成橡胶工业,1978(4),12.
- [3] Blatt, A. H., "Organic Syntheses" Collective Vol. II (10—19), p. 153 (1951).
- [4] 中国科学院上海有机化学研究所未发表工作.
- [5] Grosse, A. V. and Mavity, J. M., *J. Org. Chem.*, **5**, 106 (1940).
- [6] Blatt, A. H., "Organic Syntheses", Collective Vol. II (10—19), p. 97 (1951).
- [7] Pope, F. G. et al., *J. Chem. Soc.*, **102**, 1823 (1912).
- [8] Adams, R. et al., "Laboratory Experiments in Organic Chemistry", p. 363, Macmillan Company, New York (1963).
- [9] Marsh, J. E., *J. Chem. Soc.*, 3164(1927).
- [10] Yves Chauvin et al., *Makromol. Chem.*, **177**, 2638 (1976).

HIGHLY EFFECTIVE ACTIVATORS-POLYHALOPHENOLS IN THE RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLOPENTENE

Chen Wenqi, Pang Deren, Zhang Yuming, Zheng Yulian,
Yang Caiyun and Shen Zhiquan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The activation effect of various polyhalophenols on the ring-opening polymerization of cyclopentene with WCl_6 - $i-Bu_3Al$ catalyst has been investigated. Experimental results showed that 2, 4, 6-trichlorophenol, 2, 3, 4, 6-tetrachlorophenol and pentachlorophenol are highly effective activators in the ring-opening polymerization of cyclopentene to trans polypentenamer in petroleum ether. In the absence of the activator or in the presence of the phenol the six solvents have the effects on the catalytic activity in the following order: chlorobenzene > toluene (benzene) > petroleum ether (heptane, cyclohexane). The cocatalytic activity of three diethylaluminium halides is in the following order: Et_2AlI > Et_2AlCl > Et_2AlBr . The trans-vinylene content of polypentenamer is not affected by the nature of polyhalophenols, solvents and aluminium alkyls, and the polymerization conditions.