



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104955879 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201380063970.X

(22)申请日 2013.12.06

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 104955879 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据  
12306544.3 2012.12.07 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.06.08

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2013/075801 2013.12.06

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/086974 EN 2014.06.12

(73)专利权人 巴黎综合理工大学  
地址 法国巴黎

(72)发明人 L·莱布勒 F·图尼兰克  
M·卡皮洛特

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003  
代理人 张福根 吴小璜

(51)Int.Cl.  
C08J 3/24(2006.01)  
B29C 73/00(2006.01)

(56)对比文件  
CN 102811802 A,2012.12.05,  
审查员 陆挺峰

权利要求书2页 说明书24页 附图2页

(54)发明名称

可处理的半结晶聚合物网络

(57)摘要

本发明涉及一种聚合物网络组合物,其包含半结晶共价交联的聚合物网络和至少交换反应催化剂,所述半结晶共价交联的聚合物网络包含可交换的共价键和交联键,其中当在合适的温度下调节时,交联键的数目足以使聚合物网络超过凝胶点,并且可交换键的数目足以使网络松弛应力和/或流动。该组合物的特征在于,网络能够通过交换反应重组,这允许其在保持网络连接性的同时松弛应力和/或流动。

1. 一种聚合物网络组合物,其包含半结晶共价交联的聚合物网络和至少交换反应催化剂,所述半结晶共价交联的聚合物网络包含可交换的共价键和交联键,其中当在合适的温度下调节时,所述交联键的数目足以使所述聚合物网络超过凝胶点,并且所述可交换键的数目足以使所述网络松弛应力和/或流动,其中所述聚合物网络包括反应性基团R,其能够参与与至少一个键L的交换反应,反应性基团R是羟基,所述反应性基团R能够参与酯交换反应,且所述酯交换反应不释放挥发性醇。

2. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中所述可交换键的数目 $n_L$ 大于或等于所述网络中交联点的数目 $n_C$ 的15%。

3. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中所述聚合物网络包含选自如下的聚合物可结晶片段:

- 聚烯烃,
- 通式-[RCOOCHCH<sub>2</sub>]-的聚乙烯酯,
- 聚乙烯酯衍生物,
- 具有规则链结构的乙烯基聚合物,
- 聚烯烃、通式-[RCOOCHCH<sub>2</sub>]-的聚乙烯酯、聚乙烯酯衍生物和/或具有规则链结构的乙烯基聚合物的共聚物,
- 聚乙烯基醚,
- 聚醚,
- 聚卤乙烯,
- 具有高度氟化主链的氟化聚合物,
- 具有高度氟化侧链的氟化聚合物,
- 聚酯,
- 聚酰胺,
- 热稳定的芳香族化合物,
- 热塑性聚酰亚胺。

4. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中所述聚合物网络的特征在于,通过DSC测量的熔化焓高于或等于5J/g。

5. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中可交换共价键选自:-C=C-烯式双键、-C≡C-炔式双键、-COO-酯键、-CONH-酰胺键、-C=N-亚胺键、-C=N-NH-脞键、-C=N-O-脞键、-C-(OH)-C(CH<sub>3</sub>)-羟醛键、-COO-CH<sub>2</sub>-C=C-烯丙基酯键、-COS-硫酯键、-O-C(OR')缩醛和半缩醛键、-Si-O-Si-硅氧烷键、-S-O-C-磺酸酯和硫酸酯键。

6. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中所述可交换共价键选自:-C=C-烯式双键、-COO-酯键。

7. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其中交换反应催化剂以相对于所述聚合物网络中包含的可交换键L的总摩尔量的0.1mol%至25mol%的量存在。

8. 根据权利要求1所述的聚合物网络组合物,其还包含选自如下的至少一种添加剂:聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃、金属。

9. 通过处理权利要求1至8中任一项所述的聚合物网络组合物得到的制品,其中处理包括固化步骤,从而达到或超过所述聚合物网络的凝胶点。

10. 转化权利要求9所述的制品的方法,所述方法包括:在室温以上的温度(T)下向所述制品施加机械约束。

11. 在交换反应催化剂存在下交联半结晶聚合物的方法,其中当处于合适的温度下时,交联键的数目足以使所述聚合物网络超过凝胶点,并且可交换键的数目足以使所述网络松弛应力和/或流动。

12. 根据权利要求11所述的交联半结晶聚合物的方法,所述方法包括以下步骤:

a) 以一步或连续方式通过将组分混合来制备聚合物网络组合物,其中所述聚合物网络包括反应性基团R,其能够参与与至少一个键L的交换反应,反应性基团R是羟基,所述反应性基团R能够参与酯交换反应,且所述酯交换反应不释放挥发性醇,

b) 形成得自步骤a)的所述组合物,

c) 施加能量以硬化所述聚合物网络组合物,

d) 冷却经硬化的聚合物网络组合物,

其特征在于,在步骤a)结束时未达到凝胶点,但是在步骤c)结束时达到凝胶点。

## 可处理的半结晶聚合物网络

### 发明领域

[0001] 本发明涉及新的半结晶共价交联的聚合物网络和聚合物网络组合物,其特征在于,该网络能够通过交换反应重组,这允许其在保持网络连接性(connectivity)的同时松弛应力(relax stresses)和/或流动。当与促进交换反应的催化剂组合时,这种网络的特征在于升高的温度下的有限粘度,尽管存在交联。这些特征给网络提供了引人注目的性质:特别是它们具有更高的处理灵活性、更好的机械性能、改善的耐化学性。

### [0002] 发明背景

[0003] 热塑性聚合物是通过聚合(如聚乙烯)、缩聚(如聚酯)或另一种聚合物的改性(如聚乙烯醇)制成的非交联聚合物。这些聚合物可以在高温下进行处理。在熔融形式下,它们被挤出、模制、压制等。

[0004] 热塑性半结晶聚合物通常含有其中聚合物链为结晶的结构域(domain)和其中聚合物链为无定形的结构域。它们可以被熔化,它们可以在溶剂中溶解。热塑性半结晶聚合物通常比无定形玻璃态的热塑性聚合物更具延展性。它们的特征在于玻璃化转变温度和熔化温度。在低于熔化温度时,热塑性半结晶聚合物表现出比无定形热塑性聚合物更好的机械和热性质。在高于熔融温度时,热塑性半结晶聚流动并且除了具有非常高的分子量的聚合物之外,其粘度在熔点附近急剧降低。热塑性半结晶聚合物通常表现出比无定形的热塑性聚合物更好的耐溶剂性,但它们仍然可溶于有机溶剂,特别是在高温下。

[0005] 可以通过选择本领域技术人员已知的单体及聚合条件来设计热塑性半结晶聚合物。

[0006] 本领域技术人员知道如何检查聚合物是半结晶的,尤其是以下的方法通常被用于此目的:差示扫描量热法(DSC)、密度测量、X射线衍射法(DRX)、偏光显微法(POM)、透射电子显微法(TEM)、固态NMR、振动光谱。

[0007] 可结晶的聚合物链意指能够在一定条件(温度、压力、退火)下表现出半结晶态(即其中聚合物链为结晶的结构域和其中聚合物链为无定形的结构域共存)的聚合物。

[0008] 本领域技术人员知道通过在不存在任何交联剂的情况下聚合、通过避免二次交联反应或通过保持交联低于凝胶点而产生非交联的聚合物的方法。本领域技术人员可以通过使聚合物经受溶解度测试而检查聚合物为低于凝胶点。对于每种类型的聚合物,本领域技术人员知道选择何种溶剂来进行该测试。

[0009] 热塑性半结晶聚合物可以交联以形成三维网络。相比于非交联聚合物,交联的聚合物网络是不溶性的并且更抗蠕变(creep),尤其是在高温下。半结晶聚合物网络可以通过遵循以下本领域技术人员熟知的准则之一来获得:

[0010] -使已知形成可结晶聚合物链的双官能单体和多官能(官能度大于2)单体共聚或缩合,或

[0011] -依靠所述链上存在的或者通过诸如温度、电磁辐射、电子束或等离子体的外部刺激而产生的反应性官能团而在可结晶聚合物链之间形成链接(link)。

[0012] -使可结晶聚合物链与诸如氧、过氧化物、硫的交联剂反应。

[0013] 通过同时的或按顺序的裂解 (cleavage) 反应和交联反应而改性可结晶聚合物的一部分。

[0014] 一旦通过这些方法使交联超过凝胶点, 则聚合物变得不溶, 但其不再是热塑性的。在熔化温度以上, 聚合物不流动或松弛应力。

[0015] 本领域技术人员知道如何检查其已获得半结晶聚合物网络:

[0016] 结晶度可通过任何上述方法来确认。通过将聚合物网络置于已知溶解性质相同的非交联聚合物的溶剂中, 可以检查聚合物超出凝胶点 (即网络已经形成)。如果聚合物溶胀而不溶解, 则本领域技术人员知道网络已经形成。

[0017] 本领域技术人员可以参考以下手册来选择可结晶聚合物序列: D. W. van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1990; J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, Wiley Interscience, New York, 1989。本领域技术人员可以参考以下手册来进行这些合成或测试的任何步骤: P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press Ithaca-NY, 1953; U. W. Gedde, *Polymer Physics*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht 1999; L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Wiley Interscience New-York 2001; J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie Academic & Professional London, 1991。然而, 仍需要更好的方法, 以便在比现在已知更宽的温度范围内控制半结晶聚合物的粘度、塑性和不溶性。目标是在实施这些材料的方式上具有更多灵活性。

[0018] 过去已经公开了一些热可逆的半结晶交联的聚合物网络: US2004/0059060; K. Ishida 等, *Macromolecules*, 2010, 43, 1011-1015; K. Ishida 等, *Macromolecules*, 2008, 41, 4753-4757; CN1134433; J. -M. Raquez 等, *Chem. Eur. J.* 2011, 17, 10135-10143; US2011/015350; US2012/309895; DE10 2010 040 282; US-8, 258, 254。它们是基于温度变化导致的交联解离, 反应式示于图3C中。其中公开的大部分网络具有基于可逆Diels-Alder反应的可逆性。当通过施加热而解离时, 网络连接性降低, 该网络被断开至低于凝胶点的点, 以允许重塑和/或再循环。

[0019] US2011/015350中公开的网络是基于复分解 (metathesis) 和复分解催化剂, 但再次地, 其目标是让聚合物网络解交联 (decrosslinking)。在该文献中既没有提及也没有暗示使用催化剂来促进烯烃双键之间的交换反应。该文献中公开的通过交联半结晶聚合物而制得的组合物具有水平不确定的交联密度。没有提供聚合物的确切组成、摩尔平均分子量和数均分子量、烯式侧链的数目和结晶度。因此, 不可能确定它们是否超出凝胶点、烯式双键的数目是否多到足以影响流动性以及该组合物在交联后是否为半结晶。Paderni K 等, *J. Mater. Sci.*, (2012), 47: 4354-4362 公开了基于烷氧基硅烷封端的聚( $\epsilon$ -己内酯)的具有形状记忆的半结晶聚合物。

[0020] J. M. Cuevas 等, *Smart Materials and Structure*, vol. 20, (2011), p. 1-9 公开了基于开环聚环烯烃 (polyalkenamer) 交联的半结晶网络的形状记忆聚合物。

[0021] P. T. Knight 等, *Macromolecules*, 2009, 42, 6596-6605 公开了具有形状记忆的寡聚倍半硅氧烷 (oligosesquioxane) 封端的聚(丙交酯-共-乙交酯)半结晶网络。

[0022] 在已经在施加热热的情况下经受变形之后, 当再加热时, 这种网络恢复其最初形状。在这种网络中, 交联不交换, 在熔化温度以上施加热, 通过结晶片段的熔化而产生变形, 并

且通过施加热还有可能恢复初始形状。当网络被设置在固定温度时,没有观察到网络的应变松弛或流动。在这样的网络中,不存在一个温度,在该温度或以上聚合物网络组合物的粘度小于或等于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0023] 本发明人现已发现,在半结晶聚合物网络中掺入可交换共价键可以得到具有改善性质的半结晶聚合物。

[0024] 这一发现是令人吃惊的:的确,人们会预料交联和共价可交换键的存在降低包括机械性质在内的材料性质。已知交联降低聚合物的结晶度。预料到这些聚合物在结晶性或有序性方面的降低以及随后耐热性的降低。耐热性特别通过测量聚合物组合物的热变形温度(HDT),特别是通过ASTM-D648方法来评价。但是,发明人已惊讶地发现,在交联和可交换共价键的存在下,聚合物的结晶性质被保留,并且可以注意到新的性质例如耐热性和机械性质的提高。此外,可交换共价键的存在给这些聚合物网络提供了更灵活的可处理性条件。

[0025] 在本发明的聚合物网络组合物中,半结晶聚合物网络与催化剂相关,其特征在于,存在温度 $T_1$ ,在该温度以上,粘度小于或等于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0026] 本发明的聚合物网络的特征在于玻璃化转变温度 $T_g$ 和熔化温度 $T_f$ 。

[0027] 温度 $T_1$ 可以被调节,特别是其可以被调节至远高于或接近于网络的熔化温度。

[0028] 在下文中更详细地描述的这些特征可以被调节,以调节聚合物网络的机械性质和热性质。当 $T_1$ 接近于 $T_f$ 时,相比于现有技术的交联半结晶聚合物,该体系在 $T_f$ 以上表现出良好的可处理性,同时保持优异的耐溶剂性。当 $T_1$ 远高于 $T_f$ 时,相较于其非交联的对应物,该体系表现出更好的耐溶剂性、更好的抗蠕变性(由于在 $T_f$ 和 $T_1$ 之间的粘度大于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ )以及在 $T_1$ 以上的良好的可处理性。在所有情况下,聚合物的可处理性都得到改善:由于对网络的粘度和塑性的更好控制,聚合物网络可以具有更灵活和更受控的转化(transformation)模式。

[0029] 相比于现有技术的交联半结晶聚合物组合物,根据本发明的聚合物网络组合物在等同程度的结晶度下还表现出 $T_g$ 和 $T_f$ 之间的降低的热膨胀系数。它们还表现出改善的化学性质:提高的耐溶剂性、以及在等同程度的结晶度下对气体和液体的提高的不透性(impermeability)。

[0030] 本发明还涉及在合适的催化剂存在下交联半结晶聚合物的方法,其中交联键的数目足以使聚合物网络超过凝胶点,且可交换键的数目足以使网络在处于合适的温度下时松弛应力和/或流动。

[0031] 发明概述

[0032] 本发明的目的是至少部分地缓解上述热塑性结晶或半结晶聚合物的缺点。

[0033] 本发明涉及:

[0034] 一种聚合物网络组合物,其包含半结晶共价交联的聚合物网络和至少催化剂,其特征在于,存在以 $T_1$ 表示的温度,在所述温度 $T_1$ 或以上,所述聚合物组合物能够在少于72小时内松弛至少90%的应力,并且在所述温度 $T_1$ 或以上,所述聚合物网络组合物的粘度小于或等于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0035] 本发明还涉及一种聚合物网络组合物,其包含半结晶共价交联的聚合物网络和至少交换反应催化剂,所述半结晶共价交联的聚合物网络包含可交换的共价键和交联键,其中当在合适的温度下调节(condition)时,交联键的数目足以使所述聚合物网络超过凝胶

点,并且可交换键的数目足以使所述网络松弛应力和/或流动。

[0036] 本发明还涉及由处理根据本发明的聚合物网络组合物所得的制品,其中所述处理包括固化步骤,以达到或超过聚合物网络的凝胶点。

[0037] 此外,本发明涉及一种交联半结晶聚合物的方法,其中当存在交换反应催化剂且在处于合适的温度时,交联键的数目足以使所述聚合物网络超过凝胶点,并且可交换键的数目足以使所述网络松弛应力和/或流动。

[0038] 优选的实施方式包括一个或多个下述特征:

[0039] ○在等于或高于 $T_1$ 的温度下,在施加恒定载荷的情况下,聚合物网络组合物能够蠕变大于3%。

[0040] ○可交换键的数目 $n_L$ 高于或等于网络中交联点的数目 $n_C$ 的15%。

[0041] ○聚合物网络包括:

[0042] -反应性基团R,其能够参与与至少一个键L的交换反应。

[0043] ○交换反应催化剂选自符合下述条件的分子:当在所述催化剂的存在下完成交换反应时,交换比例达到90%的时间为少于5小时。

[0044] ○聚合物网络包含选自如下的聚合可结晶片段:

[0045] -聚烯烃,

[0046] -通式-[RCOOCHCH<sub>2</sub>]-的聚乙烯酯,

[0047] -聚乙烯酯衍生物,

[0048] -具有规则链结构的乙烯基聚合物,

[0049] -上述化学类别的一种或几种单体的共聚物,

[0050] -聚乙烯基醚,

[0051] -聚醚,

[0052] -聚卤乙烯,

[0053] -具有高度氟化主链的氟化聚合物,

[0054] -具有高度氟化侧链的氟化聚合物,

[0055] -聚酯,

[0056] -聚酰胺,

[0057] -热稳定的芳香族化合物,

[0058] -热塑性聚酰亚胺。

[0059] ○聚合物网络包含选自如下的聚合可结晶片段:

[0060] -聚乙烯,聚丙烯,

[0061] -聚乙酸乙烯酯,

[0062] -聚乙烯醇;

[0063] -间规聚苯乙烯、等规聚丁烯、等规聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),

[0064] -部分水解的乙酸乙烯酯、乙烯乙烯醇(EVOH)和乙烯乙酸乙烯酯(EVAc)共聚物,

[0065] -聚乙烯正烷基醚,

[0066] -聚(氧化乙烯)(PEO),

[0067] -聚氯乙烯(PVC)、聚氟乙烯、聚偏二氯乙烯(PVDC)、氯化聚氯乙烯(CPVC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚三氟乙烯(PTrFE)、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯(PTFE),

[0068] -聚六氟丙烯 (PHFP)、聚(3,3,3-三氟丙烯)、聚(1-氯-3,3,3-三氟丙烯)、聚(2-氯-3,3,3-三氟丙烯)、聚全氟丙烯腈、聚三氟丙烯酸甲酯,

[0069] -氟化(甲基)丙烯酸酯、氟化乙烯基酯、氟化苯乙烯聚合物,

[0070] -聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚(对苯二甲酸丙二酯) (PTT)、聚(对苯二甲酸丁二酯) (PBT)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、聚乳酸 (PLA) 和聚( $\alpha$ -羟基烷酸酯) (PHA),

[0071] -聚己二酰丁二胺或尼龙4,6、聚己二酰己二胺或尼龙6,6、聚癸二酰己二胺或尼龙6,10、聚(己二胺-共-十二烷二酸)或尼龙6,12、聚己内酰胺或尼龙6、聚庚内酰胺或尼龙7、聚十一内酰胺或尼龙11以及聚十二内酰胺或尼龙12,

[0072] -聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮酮 (PEKK)、聚苯硫醚 (PPS),

[0073] -聚醚酰亚胺 (PEI)、聚酰胺酰亚胺等。

[0074] ○聚合物网络的特征在于,通过DSC测量的熔化焓高于或等于5J/g。

[0075] ○可交换共价键选自: $-C=C-$ 烯式双键、 $-C\equiv C-$ 炔式双键、 $-COO-$ 酯键、 $-CONH-$ 酰胺键、 $-C=N-$ 亚胺键、 $-C=N-NH-$ 脞键、 $-C=N-O-$ 脞键、 $-C-(OH)-C(CH_3)-$ 羟醛键、 $-COO-CH_2-C=C-$ 烯丙基酯键、 $-COS-$ 硫酯键、 $-O-C(OR')$ 缩醛和半缩醛键、 $-Si-O-Si-$ 硅氧烷键、 $-S-O-C-$ 磺酸酯和硫酸酯键。

[0076] ○可交换共价键选自 $-C=C-$ 烯式双键、 $-COO-$ 酯键,并且R选自双键 $-C=C-$ 、羟基 $-OH$ 。

[0077] ○交换反应催化剂以相对于聚合物网络中包含的可交换键L的总摩尔量的0.1mol%至25mol%的量存在。

[0078] ○聚合物网络组合物还包含选自如下的至少一种添加剂:聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃、金属。

[0079] ○转化(transforming)根据本发明的制品的方法,包括在室温以上的温度(T)下向该制品施加机械约束(mechanical constraint)。

[0080] ○交联半结晶聚合物的方法,包括以下步骤:

[0081] a) 以一步或连续方式通过将组分混合来制备聚合物网络组合物,

[0082] b) 形成得自步骤a)的组合物,

[0083] c) 施加能量以使聚合物网络组合物硬化,

[0084] d) 冷却经硬化的聚合物网络组合物,

[0085] 其中在步骤a)结束时未达到凝胶点,但是在步骤c)结束时达到凝胶点。

[0086] 将从本发明作为非限制性实例给出的实施方式的描述并参考下面列出的附图来说明本发明的其它特征和优点。

[0087] 附图简要说明

[0088] 图1:从酯交换测试中获得的反应介质中包含的产物的色谱。

[0089] 图2:酯交换测试中的酯交换动力学图示。

[0090] 图3:3A表示共价键以恒定连接性与反应性基团的交换反应;3B表示共价键以恒定连接性与另一个共价键的交换反应;3C表示共价键的形成和断开的可逆反应。

[0091] 发明详述

[0092] 本发明的第一目的是一种半结晶共价交联的聚合物网络组合物,其包含聚合物网络和催化剂,其特征在于,存在以 $T_1$ 表示的温度,当在所述温度 $T_1$ 或以上并在恒定温度下经

受恒定应变时,所述聚合物组合物能够在少于72小时内松弛至少90%的应力,并且在所述温度 $T_1$ 或以上,所述聚合物网络组合物的粘度小于或等于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0093] 聚合物网络组合物包含半结晶共价交联的聚合物网络和至少催化剂,其能够在设定的温度和恒定应变下松弛应力和/或流动,同时保持网络连接性。以 $T_1$ 表示的所述温度接近或高于聚合物网络的熔点,优选高于聚合物网络的熔点。

[0094] 在 $T_1$ 或以上,网络不溶于聚合物的溶剂。

[0095] 优选地,在接近或高于 $T_1$ 的温度下在施加恒定载荷的情况下,聚合物网络组合物能够蠕变大于3%。

[0096] 本发明的另一目的是一种共价交联的半结晶聚合物网络组合物,其包含聚合物网络和至少交换反应催化剂,所述聚合物网络包括可交换键和交联键,其中当在合适的温度下调节时,交联键的数目足以使聚合物网络超过凝胶点,并且可交换键的数目足以使网络松弛应力和/或流动。

[0097] 在整个说明书中,聚合物是指均聚物或共聚物或者均聚物和共聚物的混合物。

[0098] 当聚合物链以如下方式交联时形成网络:从一系列桥联的单体形成连续路径,该路径从一端到另一端横贯样品。当聚合物链通过交联剂交联时,这些单体可以源自任何网络前体:源自聚合物链和/或源自交联剂。本领域技术人员知道用于确定能够产生聚合物网络的组合物的理论和/或经验准则(参见例如P.J., Flory Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press Ithaca-NY, 1953)。

[0099] 本发明涉及通过共价交联剂交联的聚合物网络。非共价键也可以存在于网络中,但是根据本发明,聚合物交联共价键应以足够的方式存在,以形成聚合物网络。

[0100] 在实践中,由溶解性试验来确保聚合物网络的形成。可以通过将聚合物网络置于已知溶解相同化学性质的非交联聚合物的溶剂中来确保聚合物超过凝胶点(即已经形成网络)。如果聚合物溶胀而不溶解,则本领域技术人员知道网络已经形成。

[0101] 根据本发明,至少一部分构成聚合物网络的共价键是可交换键。键的可交换特性与组合物中存在的催化剂的性质直接相关。根据本发明,如果交换反应可以被组合物中存在的催化剂促进,则键是可交换的。

[0102] 如图3A和图3B中所示,可交换键能够在保持连接性的反应中与另一可交换键(3B)或反应性基团(3A)反应。当基于可交换反应的网络被加热时,网络的连接性在施加热的情况下保持恒定。施加热仅提高交换的速度。

[0103] 在促进聚合物网络中的交换反应的催化剂中,根据聚合物网络中掺入的可交换的交联键来选择聚合物网络组合物的催化剂。

[0104] 根据本发明的聚合物网络组合物的特征在于,存在以 $T_1$ 表示的温度,在所述温度 $T_1$ 或以上,当施加1%的静态应变时,聚合物组合物能够在少于72小时内松弛至少90%的应力。与形变记忆聚合物的特征不同,包括施加应变以及随后的应力松弛的测试是在恒定温度下实现的。

[0105] 根据本发明的聚合物网络组合物的特征在于,存在以 $T_1$ 表示的温度,在所述温度 $T_1$ 或以上,聚合物网络组合物的粘度小于或等于 $10^{11}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0106] 对于每种聚合物网络组合物, $T_1$ 是不同的。

[0107] 优选地,根据本发明的聚合物网络组合物的特征在于,存在以 $T_1$ 表示的温度,在所

述温度 $T_1$ 或以上,当施加1%的静态应变时,聚合物组合物能够在少于48小时内松弛至少90%的应力。

[0108] 现有技术的交联半结晶聚合物组合物即使在温度升高至 $T_f$ 以上时也不松弛应力或流动,因为网络连接性被固定。当加热至熔化温度 $T_f$ 以上时可以在这种网络上施加限制,进一步冷却该网络至 $T_f$ 以下固定该限制。通过再加热可以发生这一过程的逆转,以恢复初始形状。该重塑是由于半结晶片段的重组,而不是网络松弛。并且对于所有的聚合物组合物存在一个温度,高于该温度发生化学降解。与此相反,根据本发明的组合物在低于发生化学降解的温度下具有松弛应力和/或流动的能力,这实际上通过以下来证明:将聚合物加热至 $T_1$ 或以上并测量粘度小于或等于 $10^{11}$  Pa·s,并且观察到当在高于或等于 $T_1$ 的固定温度下不改变温度施加1%的应变至组合物时,组合物能够在72小时内松弛至少90%的应力。粘度测量(和应力松弛的定量评价)通过使用在剪切应力松弛模式下以 $\varnothing=25$  mm 平行板构造操作的流变仪在等温条件下的转矩测量来进行。

[0109] 以Pa·s表示的粘度 $\eta$ 通过使用下式的应力松弛实验来确定:

$$[0110] \quad \eta = \sigma_0 \times \tau_{0.5} / \gamma$$

[0111] 其中

[0112]  $\gamma$ ,无量纲数字,是所施加的应变值,优选等于0.01。

[0113]  $\sigma_0$ ,以帕斯卡(Pa)表示,是施加应变后1秒内测量的应力值。

[0114]  $\tau_{0.5}$ ,以秒(s)表示,是从已施加应变的那一刻到应力值等于初始应力 $\sigma_0$ 的50%(±2%)测量的时间值。

[0115] 优选地,为了保证平行板和样品之间良好的机械接触,用于应力松弛实验的样品是通过在流变仪内使液体反应混合物固化来制备的。当不可能在流变仪内制备用于应力松弛实验的样品时,例如当发生强的气体逸出时或当通过加热反应性液体未以最终形式得到材料时,必须非原位地制备盘状样品并且在应力松弛实验前将其在流变仪内调节。在这种情况下,本领域技术人员知道如何检查样品和平行板之间确实有良好的机械接触,例如通过在不同应变值下进行应力松弛实验或通过应力松弛实验之前以振荡模式进行流变学测量。这样的流变学测量在恒温下实现。

[0116] 粘度可以通过如以下参考文献中描述的应力松弛或蠕变实验来测量:

[0117] Montarnal, Damien; Capelot, Mathieu; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks, Science 2011, 334, 965; Capelot, Mathieu; Unterlass, Miriam M.; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition, ACS Macro Let., 2012, 1, 789; Lu, Yi-Xuan; Tournilhac, Francois; Leibler, Ludwik; Guan, Zhibin; Making Insoluble Polymer Networks Malleable via Olefin Metathesis, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8424。也可以使用蠕变实验来确认样品能够以大的变形而流动。优选地,在接近或高于 $T_1$ 的温度下施加恒定载荷的情况下,本发明的聚合物网络组合物能够蠕变大于3%。

[0118] 结晶或半结晶聚合物的特征在于熔化温度。当聚合物链经历从有序的结晶状态到无序的液体状态的转变时发生熔化。熔化温度通过差示扫描量热法(DSC)、动态力学分析(DMA)、X射线衍射法(XRD)或偏光显微法(POM)来评价。特别地,它可以通过DIN 53765方法

(DSC) 测量, 其中它被测量为峰值温度。

[0119] 更具体地, 本发明涉及半结晶共价交联的聚合物网络, 其包含:

[0120] -可交换的共价键L。

[0121] 根据特定的实施方式, 本发明的半结晶共价交联的聚合物网络包含:

[0122] -可交换的共价键L, 和

[0123] -反应性基团R, 其能够参与与至少一个键L的交换反应。

[0124] 聚合物链:

[0125] 半结晶聚合物材料包含结晶区域和无定形区域。其可以通过选择单体或聚合物片段并将其以本领域技术人员公知的方法组装来设计。

[0126] 共价交联的半结晶聚合物网络可以例如和以非穷举的方式通过遵循本领域技术人员公知的以下准则而得到:

[0127] -使已知形成可结晶聚合物链的双官能单体和多官能(官能度大于2)单体共聚或缩合,

[0128] -依靠所述链上存在的或者通过诸如温度、电磁辐射、电子束或等离子体的外部刺激而产生的反应性官能团而在可结晶聚合物链之间形成链接。

[0129] -使可结晶聚合物链与诸如氧、过氧化物、硫的交联剂反应。

[0130] -通过同时的或按顺序的裂解反应和交联反应而改性可结晶聚合物的一部分。

[0131] 半结晶聚合物通常基于表现出至少部分地立体规则性(stereoregular)和有规立构(tactic)的链结构的可结晶聚合物链。当其用可结晶的侧基侧向接枝时, 无规立构或非立体规则性的聚合物链也可以导致半结晶聚合物材料。

[0132] 含有可结晶聚合物链的聚合物材料包括完全由可结晶聚合物链组成的聚合物, 并且其还包括由可结晶聚合物链和不可结晶聚合物链二者组成的聚合物材料。可结晶聚合物链允许聚合物在本领域技术人员熟悉的适当条件下结晶。

[0133] 可结晶聚合物链可以被接枝在任何其它聚合物链的末端或作为侧链被接枝在聚合物主链上或其可以在聚合物网络中作为其它聚合物嵌段之间的一个或几个嵌段而存在。可结晶聚合物片段可以在还含有其它类型的单体的共聚物中沿整个聚合物链蔓延, 且聚合物链之间的相互作用导致结晶区域的形成。

[0134] 可结晶片段和特别地可结晶侧基以及可结晶主链片段可以选自聚合的和非聚合的片段。

[0135] 对于非聚合的可结晶片段, 可以提及: 烷基链、全氟烷基链、部分氟化的烷基链。通常它们选自C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>的直链酸和醇。

[0136] 对于聚合的可结晶片段, 可以提及:

[0137] -聚烯烃, 例如聚乙烯、聚丙烯, 特别是聚丙烯、1,4-反式聚异戊二烯、氢化聚丁二烯的有规立构形式。

[0138] -通式-[RCOOCHCH<sub>2</sub>]-的聚乙烯酯, 例如聚乙酸乙烯酯;

[0139] -聚乙烯酯衍生物, 如聚乙烯醇;

[0140] -具有规则链结构的其它乙烯基聚合物, 例如间规聚苯乙烯、等规聚丁烯、等规聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)。

[0141] -上述化学类别的一种或几种单体的共聚物, 例如部分水解的乙酸乙烯酯、以及乙

烯乙醇 (EVOH) 和乙烯乙酸乙烯酯 (EVAc) 共聚物,

[0142] -聚乙醚,例如聚乙烯正烷基醚,

[0143] -聚醚,例如聚(氧化乙烯) (PEO),

[0144] -聚卤乙烯,例如聚氯乙烯 (PVC)、聚氟乙烯、聚偏二氯乙烯 (PVDC)、氯化聚氯乙烯 (CPVC)、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、聚三氟乙烯 (PTFE)、聚三氟氯乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE),

[0145] -具有高度氟化主链的其它氟化聚合物,例如聚六氟丙烯 (PHFP)、聚(3,3,3-三氟丙烯)、聚(1-氯-3,3,3-三氟丙烯)、聚(2-氯-3,3,3-三氟丙烯)、聚全氟丙烯腈、聚三氟丙烯酸甲酯,

[0146] -具有高度氟化侧链的其它氟化聚合物,如氟化(甲基)丙烯酸酯、氟化乙烯基酯、氟化苯乙烯聚合物,

[0147] -聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚(对苯二甲酸丙二酯) (PTT)、聚(对苯二甲酸丁二酯) (PBT)、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)、聚乳酸 (PLA)、和聚( $\alpha$ -羟基烷酸酯) (PHA),

[0148] -聚酰胺,例如聚己二酰丁二胺或尼龙4,6、聚己二酰己二胺或尼龙6,6、聚癸二酰己二胺或尼龙6,10、聚(己二胺-共-十二烷二酸)或尼龙6,12、聚己内酰胺或尼龙6、聚庚内酰胺或尼龙7、聚十一内酰胺或尼龙11以及聚十二内酰胺或尼龙12,

[0149] -热稳定的芳香族聚合物,例如聚醚醚酮 (PEEK)、聚醚酮酮 (PEKK)、聚苯硫醚 (PPS),

[0150] -热塑性聚酰亚胺,例如聚醚酰亚胺 (PEI)、聚酰胺酰亚胺等。

[0151] 合意的可结晶片段包括:聚烯烃、氟化聚合物、聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、热稳定的芳香族聚合物、聚乙烯醇、及其共聚物。

[0152] 为了确保聚合物是半结晶的,特别地通常使用以下方法:差示扫描量热法 (DSC)、动态力学 (热) 分析 (D(T)MA)、X射线衍射法 (DRX)、偏光显微法 (POM)、透射电子显微法 (TEM)。

[0153] 根据本发明的合意的聚合物网络的特征在于,通过DSC测量的熔化焓大于或等于5J/g,优选大于或等于10J/g,甚至更优选大于或等于20J/g。用于测量熔化焓的详细方法如下:

[0154] 使用在T4模式下操作的TA Instruments DSC Q1000进行DSC测量。将5至6毫克重量的样品置于密封的铝胶囊中。根据制造商的建议通过使用钢标准物进行温度和焓的校准。

[0155] 通过在以10°C/分钟的加热速率的第二次加热中记录的热谱图测定熔化焓。使用Universal Analysis 2000软件以单切线模式进行熔化峰的积分。当必须有特殊条件(温度、压力、退火)以使聚合物链显示半结晶结构时,必须在熔化焓测量之前满足这些条件,并且在这种情况下,从记录在第一次加热中的热谱图来测定熔化焓。

[0156] 可以如U.W.Gedde, Polymer Physics, Academic Publishers, Dordrecht, 1999以及L.H.Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley Interscience, New-York, 2001所述的那样,通过差示扫描量热法、密度测量或X射线衍射以定量方式评价聚合物的结晶度。根据本发明的合意的聚合物网络的特征在于,通过这三种技术之一测量的结晶度大于或等于5%,优选大于或等于10%,甚至更优选大于或等于20%。

[0157] 合意的聚合物链选自提供共价交联的聚合物网络的那些,其包括:

[0158] -半结晶聚酯链

[0159] -半结晶氟化链

[0160] -半结晶烯式链。

[0161] 可交换的共价键L

[0162] 根据本发明的聚合物网络包含以L表示的可交换共价键。

[0163] 可交换共价键是第一反应性基团A和第二反应性基团A'之间的反应的结果。根据本发明,它们是平衡反应的结果且可以参加平衡反应。根据本发明,交换反应是可以快到足以改变网络性质的反应。特别地,根据本发明的聚合物网络能够流动和/或松弛机械应力。特别地,根据本发明的聚合物网络当在接近或高于网络的熔点的恒定温度 $T_1$ 下调节时能够流动和/或松弛机械应力。

[0164] 优选地,松弛50%的所施加的应力所需要的时间应短于 $10^5$ 秒,前提是适当的催化剂(促进键交换)与到聚合物网络相关联并且处于温度调节下。

[0165] 可交换共价键以非限制性方式包括:-C=C-烯式双键、-C≡C-炔式双键、-COO-酯键、-CONH-酰胺键、-C=N-亚胺键、-C=N-NH-脲键、-C=N-O-脲键、-C-(OH)-C(CHO)-羟醛键、-COO-CH<sub>2</sub>-C=C-烯丙基酯键、-COS-硫酯键、-O-C(OR')缩醛和半缩醛键、-Si-O-Si-硅氧烷键、-S-O-C-磺酸酯和硫酸酯键。

[0166] 某些键在适当催化剂的存在下是可交换的,并且在另一种催化剂的存在下不再是可交换的。键的可交换性质由催化剂的性质决定。

[0167] 例如,烯式双键和酯键可以存在于同一网络中。与酯键相反,烯式双键当存在复分解催化剂时是可交换的,而在存在酯交换催化剂时是不可交换的。

[0168] 根据本发明,这些可交换共价键L可以是主链键或交联键。在这两种情况下,它们是聚合物网络的交联体系的一部分,并且由于这个原因被命名为连接或交联的可交换键。

[0169] 优选地,连接的可交换键的数目 $n_L$ 大于或等于网络中交联点的数目 $n_C$ 的15%,甚至更优选大于或等于 $n_C$ 的20%。有利地, $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的30%,甚至更好的是 $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的70%。根据合意的变体, $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的75%,优选 $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的90%,甚至更优选 $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的95%。

[0170] 优选地,在其中交换反应是复分解反应的聚合物网络的情况下, $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的75%,优选 $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的90%,甚至更优选 $n_L$ 大于或等于 $n_C$ 的95%。

[0171] 交联点的数目 $n_C$ 可以从交联剂的量和官能度和/或形成聚合物网络所使用的交联方法直接计算。

[0172] 连接性:

[0173] 应选择如上定义的单体和预聚物,使得聚合物网络中连接的可交换键应当占单体和预聚物进料的至少0.05摩尔%,优选至少0.1摩尔%,以及优选单体进料的至少1摩尔%。连接的可交换键的摩尔量 $n_L$ 可以从交联剂和/或单体和/或反应物的量以及根据形成聚合物网络所使用的交联方法直接计算。“单体进料”包括最终将成为聚合物网络的一部分的所有反应物。其包括单体、预聚物、交联剂、多官能反应物。

[0174] 反应性基团R

[0175] 根据本发明的网络可以包括反应性基团R,其能够参与与至少一个可交换共价键L的交换反应。

[0176] 与可交换键L不同,反应性基团R既不在主链键上也不在交联键上,而是在侧链上。只要反应性基团R还没有与可交换键L反应,其就不是聚合物网络的交联体系的一部分。

[0177] 例如,当聚合物网络基于聚烯烃并且交换反应是烯烃的复分解时,R表示双键-C=C-。

[0178] 例如,当聚合物网络基于三键-C≡C-时,R表示三键-C≡C-。

[0179] 例如,当聚合物网络基于酰胺键-CONH-时,R表示胺基团-NH或-NH<sub>2</sub>。

[0180] 例如,当聚合物网络基于亚胺键-C=N-时,R代表伯胺基团-NH<sub>2</sub>或醛-CHO。

[0181] 例如,当聚合物网络基于脞键-C=N-NH-时,R代表胂NH<sub>2</sub>-NH-或醛-CHO。

[0182] 例如,当聚合物网络基于脞键-C=N-O-时,R表示-O-芳氧基胺或O-烷氧基胺。

[0183] 例如,当聚合物网络基于醛醇键时,R表示醛或酮。

[0184] 例如,当聚合物网络基于烯丙基酯键时,R表示烷基羧酸酯。

[0185] 例如,当聚合物网络基于硫酯键时,R表示硫醇基。

[0186] 例如,当聚合物网络基于缩醛键时,R表示α或β二醇或醛基。

[0187] 例如,当聚合物网络基于硅氧烷键时,R表示硅氧烷基团。

[0188] 例如,当聚合物网络基于硫酯键时,R表示硫醇基。

[0189] 例如,当聚合物网络基于磺酸酯和硫酸酯键时,R代表羟基。

[0190] 当聚合物网络是聚酯且交换反应是酯交换时,R代表羟基。

[0191] 因此,当网络经受适当的调节时,特别是在促进交换反应的催化剂和所选择的温度范围的存在下,聚合物链之间的可交换键交换,同时保持网络的连接性不变。当存在反应性基团R时,它们参与与可交换键L的交换反应。网络在T<sub>1</sub>以上的温度流动(所述T<sub>1</sub>高于T<sub>g</sub>并且可以是高于或等于或低于T<sub>f</sub>),且材料在所有温度下均保持不溶。

[0192] 网络中可用的反应性基团R的摩尔数表示为n<sub>R</sub>。

[0193] 根据一个变体,n<sub>R</sub>>0。

[0194] 优选地,根据该变体,n<sub>R</sub>≥0.01n<sub>L</sub>。

[0195] 根据合意的变体,共价交联的半结晶聚合物是聚酯。根据该变体,优选反应性基团R是醇且n<sub>R</sub>>0。有利地,根据该变体,n<sub>R</sub>≥0.01n<sub>L</sub>。

[0196] 应当小心以避免这样的反应性基团R的存在:其当与可交换键反应时释放能够从网络逸出的分子。例如,当交换反应是酯交换反应且反应性基团是醇官能团时,应当小心以避免存在挥发性醇(乙醇、丙醇、丁醇...)的酯基团,其蒸发改变可用的醇官能团的数目。如果不这样,则网络可能在几个加热和冷却循环后失去其性质(不溶性、流动和松弛应力的能力、再循环能力和可修复能力的组合)。

[0197] 交换反应催化剂:

[0198] 组合物包含如上文公开的聚合物网络和至少一种能够促进交换反应的催化剂。

[0199] 优选地,交换反应催化剂以相对于聚合物网络所包含的可交换键L的总摩尔量的0.5mol%至25mol%的量用于本发明,优选1mol%至25mol%,甚至更优选相对于聚合物网络所包含的可交换键L的总摩尔量的5mol%至25mol%。催化剂的这一比例显著高于现有技术中所用的量。

[0200] 当能够参与交换反应的反应性基团R存在于聚合物网络中时,有利地,交换反应催化剂可以以相对于聚合物网络所包含的可交换键L+反应性基团R的总摩尔量的0.1mol%至

25mol%的量使用,优选0.5mol%至25mol%,甚至更优选5mol%至25mol%。

[0201] 根据本发明,术语“交换反应催化剂”意指在合适的温度下可以提供比实验时间尺度更短的交换反应速率的化合物。优选地,选择催化剂,使得存在一个温度,在该温度以上,聚合物网络松弛50%的所施加的应力所需的时间小于 $10^5$ 秒。有利地,测量应力松弛的方法如下:

[0202] 使用以  $\varnothing=25$  mm 平行板构造操作的流变仪进行应力松弛测量。为了确保样品和板之间最好的接触,最后的固化步骤在流变仪内进行,如实施例2所示。在1%的逐步应变后,测量应力随时间的变化。

[0203] 有利地,如果在给定的被视为用于交换反应的模型的反应物样品中,交换比例达到90%的时间小于5小时,则产品被认为是用于本发明目的的交换反应催化剂。这种试验的实例将在下文酯交换反应的情况下进行说明。在其它交换反应情况下,本领域技术人员可以使用类似的程序来选择合适的催化剂。此外,下文中列出了可以用于本发明中的催化剂的实例。

[0204] 当交换反应是酯交换反应时,“酯交换反应催化剂”有利地是指满足以下测试的化合物:

[0205] 催化剂测试:

[0206] 酯E1的制备:

[0207] 将6.1mmol 辛酸 ( $M_w=144.2\text{g/mol}$ ,  $m=0.88\text{g}$ ) 和0.37mmol (6mol%) 的催化剂C1, 2-甲基咪唑 (2-MI,  $M_w=82.1\text{g/mol}$ ,  $m\sim 30\text{mg}$ ) 置于试管中。在室温下,辛酸是液体形式,而2-MI是固体,其沉积在试管底部。在 $120^\circ\text{C}$ 和轻微手动搅拌下,催化剂迅速溶解。添加6.1mmol 苜基缩水甘油醚 ( $M_w=164.2\text{g/mol}$ ,  $m=1\text{g}$ ) 并将反应混合物搅拌以使其均匀。

[0208] 将混合物在氮气流下 ( $\sim 40\text{mL/min}$ ) 在 $120^\circ\text{C}$ 加热。

[0209] 通过IR光谱来测量反应进程,这是通过监测酯在 $1735\text{cm}^{-1}$ 处和酸在 $1705\text{cm}^{-1}$ 处的 $\nu_{\text{C=O}}$ 带的强度,以及环氧基在 $915\text{cm}^{-1}$ 处的 $\delta_{\text{C-O-C}}$  (环振动) 带的强度。

[0210] 一小时后,通过该方式发现转化率不再变化。 $^{13}\text{C}$  NMR分析 ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ) 证实181ppm处[COOH]信号的消失以及174ppm处[COOR]信号的出现。

[0211] 该反应结束时获得的产品是酯E1,其是辛酸和苜基缩水甘油醚之间的酯化反应的产物,这由 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR分析所证实。

[0212] 酯E2的制备:

[0213] 程序与前述相同。然后由6.7mmol 苜基缩水甘油醚 ( $M_w=150.2\text{g/mol}$ ,  $m=1\text{g}$ )、6.7mmol 癸酸 ( $M_w=172.3\text{g/mol}$ ,  $m=1.15\text{g}$ ) 和0.4mmol的2-MI (6mol%,  $m\sim 33\text{mg}$ ) 形成反应混合物。癸酸和催化剂C1是固体形式:因此通过在 $120^\circ\text{C}$ 下温和搅拌而将混合物均质化。反应在 $120^\circ\text{C}$ 下在 $40\text{mL/min}$ 的氮气流下进行。以与先前相同的方式监测反应进程:一小时后反应完成。这由IR和 $^{13}\text{C}$  NMR所证实。获得的产物是酯E2。

[0214] 酯交换反应测试:

[0215] 将0.65mmol E1, 0.65mmol E2和0.032mmol (5mol%) 催化剂C2 (其是测试产物) 置于试管中。通过加热至 $150^\circ\text{C}$ 并轻微搅拌而使混合物均质化。在 $40\text{mL/min}$ 的氮气流下用油浴将反应混合物加热至 $150^\circ\text{C}$ 。

[0216] 定期取样以监测酯交换反应动力学。使用Shimadzu GCMS-QP 2010S机器通过与质

谱耦合的气相色谱 (GC-MS) 分析所取的每个样品。用配备有 Supelco 毛细管柱 (型号 28041-U) 的 Shimadzu GCMS-QP 2010 机器进行色谱分析, 该毛细管柱长 12m, 内径 0.2mm, 填充有 0.33 $\mu$ m 的非极性聚 (二甲基硅氧烷) 固定相的膜 (Equity<sup>TM</sup>-1 相)。载气是氦, 其入口压力为 34.6kPa, 总流速为 44.4mL/min, 柱流速为 0.68mL/min, 线速度为 48cm/s 且吹扫流速为 3mL/min。

[0217] 在 250 $^{\circ}$ C 的注射温度下在分流比为 60% 的分流模式下进行 1 $\mu$ L 的浓度为 1mg/g 至 5mg/g 的待分析产物的甲醇溶液的注射。注射后的柱温周期包括平台 80 $^{\circ}$ C 下 30 秒, 随后以 24 $^{\circ}$ C/分钟的速度升温至 280 $^{\circ}$ C。然后保持该温度不变 7 分钟, 总分析时间为 16 分钟。

[0218] GC 色谱与 70eV 的 Shimadzu 电子轰击质谱 (EIMS) 耦合。离子源的温度和界面的温度分别是 200 和 300 $^{\circ}$ C。

[0219] 测量了图 1 色谱图中存在的分别对应于单酯 E1、E2、E3 和 E4 (其是交换产物) 的信号的面积 (这些面积分别以 A1、A2、A3 和 A4 表示)。单酯通过质谱得到的碎片来识别。对应于单酯 E1、E2、E3 和 E4 的保留时间分别是 7.9、8.4、7.6 和 8.6 分钟。通过以面积比  $(A3+A4)/(A1+A2)$  相对于取样时间作图得到动力学并在图 2 中示出。

[0220] 如果该比值达到 0.9 的时间小于 5 小时, 则产品被认为是用于本发明目的的酯交换反应催化剂。

[0221] 催化剂可以选自:

[0222] - 有机性质的催化剂, 如: 胍, 如三氮杂双环癸烯脒 (triazabicyclodecene) (TBD), 吡啶如 4-吡咯烷基吡啶、二甲氨基吡啶;

[0223] - 金属盐, 稀土盐, 碱金属和碱土金属, 其包括:

[0224]  $\square$  Zn、Sn、Mg、Co、Ca、Ti 和 Zr 作为乙酰丙酮酸盐 (acetylacetonates) 的盐, 尤其是乙酰丙酮酸钴、乙酰丙酮酸钐;

[0225]  $\square$  锡化合物如二丁基锡月桂酸盐、辛酸锡、二丁基锡氧化物、二辛基锡、二丁基二甲氧基锡、四苯基锡、四丁基-1,3-二氯二锡氧烷 (tetra-butyl-1,3-dichlorodistannoxane) 和所有其它锡氧烷 (stannoxane);

[0226]  $\square$  碱金属和碱土金属的稀土盐, 特别是碱金属和碱土金属的稀土乙酸盐, 如乙酸钙、乙酸锌、乙酸锡、乙酸钴、乙酸镍、乙酸铅、乙酸锂、乙酸锰、钠乙酸酯、乙酸铈;

[0227]  $\square$  饱和或不饱和脂肪酸和金属、碱金属、碱土金属和稀土的盐, 如硬脂酸锌;

[0228] - 金属氧化物, 例如氧化锌、氧化铈、氧化钬;

[0229] - 金属醇盐 (Metal alkoxides), 如四丁氧基钛、丙醇钛、异丙醇钛、乙醇钛、锆醇盐、铈醇盐、钽醇盐;

[0230] - 碱金属, 碱土金属和稀土金属醇化物 (alcoholates) 和金属氢氧化物, 如醇钠、如甲醇钠、醇钾、醇锂;

[0231] - 磺酸, 包括硫酸、甲磺酸、对甲苯磺酸;

[0232] - 膦, 包括三苯基膦、二甲基苯基膦、甲基二苯基膦、三叔丁基膦 (triterbutylphosphine);

[0233] - 磷腈 (phosphazenes)。

[0234] 上述列出的所有催化剂都适合于催化酯交换反应, 包括硫酸酯的酯交换反应。

[0235] 有利地, 催化剂选自: 当用于酯交换反应时, 具有与锌、锡、镁、钴、钙、钛和锆的金

属盐(特别是所述金属的乙酰丙酮酸盐)类似的反应动力学的那些催化剂。

[0236] 在复分解交换反应的情况下,合意的催化剂是Ru (Grubbs) 催化剂。

[0237] 下表1示出了所选择的合意的可交换键、反应性基团和催化剂的组合。

[0238] 表1

[0239]

合意的可交换键 L	合意的反应性基团 R	合意的催化剂
-C=C-烯式双键	烯 $R_3-HC=CH-R_2$	Grubbs 催化剂
-C≡C-炔式双键	炔 $R_3-C≡C-R_2$	Mo 基催化剂
-COO-酯键	羟基 $HO-R_2$	见上文列表
-CONH-酰胺键	胺 $R_3-NH-R_2$	蛋白酶或金属催化剂
-C=N-亚胺键	伯胺 $H_2N-R_2$ 或醛 $OHC-R_2$	酸
-C=N-NH-脞键	取代脞 $H_2N-NH-R_2$ 或醛 $OHC-R_2$	酸
-C=N-O-脞键	O-芳氧基胺 或 O-烷氧基胺	酸
-C(OH)-C(CHO)- 羟醛键	醛 $OHC-R_2$ 或酮 $R_3-C(O)-R_2$	酸
-COO-CH <sub>2</sub> -C=C- 烯丙基酯键	烷基羧酸盐 $R_2-COO^-$	钪(0)催化剂
-COS-硫酸酯键	硫醇 $HS-R_2$	参见酯

[0240]

-O-C(OR')缩醛和 半缩醛键	$\alpha$ 或 $\beta$ 二醇或醛	酸
-Si-O-Si-硅氧烷 键	-Si-O-Si-	四甲基铵离子, 优选以双(四甲基铵)低聚二甲 基硅氧烷二醇盐的形式引入
-S-O-C-磺酸酯 和硫酸酯键	羟基 $HO-R_2$	参见酯

[0241] 这些催化剂通常是固体形式,并且在这种情况下,有利的是细碎的粉末形式。

[0242] 可以使用非均相催化剂,也就是说,与反应物不在同一相中的催化剂,但是有利的是使用与反应物存在于同一相中的均相催化剂。

[0243] 优选地,将催化剂溶解在单体混合物或前体聚合物或交联剂中。

[0244] 优选固体或液体的催化剂可溶于单体混合物或前体聚合物中。

[0245] 在酯交换反应的情况下,优选催化剂选自金属盐,并且更具体地选自锌、锡、镁、钴、钙、钛和锆的盐。

[0246] 优选地,在其中交换反应是酯交换反应的聚合物网络的情况下,酯交换反应催化剂以聚合物网络中可交换键L+反应性基团R的总摩尔量的5%至25%使用。

[0247] 在复分解反应的情况下,优选催化剂选自Ru催化剂,优选其选自Grubbs催化剂和

Hoveyda-Grubbs催化剂。

[0248] 当制备本发明的组合物时,可以从上文已经描述的聚合物网络开始并将催化剂引入到聚合物网络中。

[0249] 根据一个变体,组合物从反应物直接制备。

[0250] 反应物可以是单体组合物、聚合物前体、交联剂。

[0251] 根据该变体,优选将固体或液体催化剂溶解于反应组分之一中。可以将催化剂溶解于前体聚合物中,然后将催化剂/前体混合物与交联剂接触。或者,将催化剂溶解于交联剂中,在某些情况下其可以与交联剂发生反应,然后将催化剂/交联剂混合物与前体聚合物接触。或者,将催化剂溶解于包含交联剂的单体组合物中。

[0252] 包含至少一种聚合物网络且组成和特性已经在上文描述过的聚合物网络还可以包含一种或多种聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃、金属。

[0253] 对于可以与本发明的聚合物网络混合使用的聚合物,可以提及:弹性体、热固性材料、热塑性弹性体、冲击助剂。

[0254] 术语“颜料”指不溶于聚合物网络的着色颗粒。对于可以在本发明中使用的颜料,可以提及氧化钛、碳黑、碳纳米管、金属颗粒、二氧化硅、金属氧化物、金属硫化物或任何其它矿物颜料;还可以提及酞菁、蒽醌、喹吡啶酮、二噁嗪、偶氮颜料或任何其它有机颜料、天然颜料(茜草、靛蓝、绯红、胭脂虫红等)以及颜料的混合物。颜料可以以相对于材料重量的0.05重量%至75重量%存在。

[0255] 术语“染料”指可溶于聚合物网络的分子,并且其具有吸收部分可见光辐射的能力。

[0256] 对于可以用于本发明的聚合物网络组合物的填料,可以提及二氧化硅、粘土、碳酸钙、碳黑、高岭土、晶须(whiskers)。

[0257] 也可以设想在本发明的聚合物网络组合物中存在纤维,如玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、聚酰胺纤维、芳族聚酰胺纤维、纤维素和纳米纤维素纤维或植物纤维(亚麻籽、大麻、剑麻、竹等)。

[0258] 可以使用能够吸收辐射的颜料、染料或纤维存在于聚合物网络组合物中,以确保基于这样的聚合物网络组合物的制品被诸如激光器的辐射源加热。可以使用颜料、纤维或导电填料(例如碳黑、碳纳米管、碳纤维、金属粉末或磁性颗粒)存在于聚合物网络组合物中,以确保基于这样的聚合物网络组合物的制品通过焦耳效应(Joule effect)、通过感应或通过微波而被加热。这样的加热可以允许使用制造、转化或再循环根据下文所述的方法由聚合物网络制成的制品的方法。其还可以允许用于允许静电喷涂。

[0259] 本发明还涉及从处理如上文公开的组合物所得到的物体或物品。这样的处理通常包括固化步骤,其根据聚合物链的性质在适宜的温度下进行,从而达到或超过凝胶点。

[0260] 合意的实施方式

[0261] 根据合意的实施方式,共价交联的聚合物网络组合物包含:

[0262] ○共价交联的聚合物网络,其包含:

[0263] -交联酯键,

[0264] -半结晶烯式链,和

[0265] -优选的羟基基团,其能够参与与至少一个酯键的交换反应,

[0266] ○酯交换反应催化剂。

[0267] 当聚合物网络包含酯侧基时,优选羟基官能团的数目应当高于酯侧基的数目。由于适当地选择聚合物前体,这样的条件被满足。

[0268] 根据本发明的这一合意的实施方式的聚合物网络包含含有C=C双键的烃链、连接酯桥、OH基团。其可以包含环氧基;β-羟基酯;醚桥;该列举是非限制性的。优选地,烃链、连接酯桥、OH基团的总重量占聚合物网络重量的至少40重量%,有利地至少80重量%,更好地至少90重量%,以及甚至更好地聚合物网络重量的至少95重量%。这些%涉及聚合物网络本身,且不考虑添加剂,例如颜料、染料、填料、冲击改性剂、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃、金属。

[0269] 根据一个合意的实施方式,根据本发明的聚合物网络基本上由含有C=C双键的烃链、连接酯桥、OH基团组成。

[0270] 本发明的主题还涉及一种用于制造基于如上所述的聚合物网络组合物的制品的方法,所述方法包括:

[0271] a) 通过以一步或连续方式将组分混合来制备聚合物网络组合物,

[0272] b) 形成得自步骤a)的组合物,

[0273] c) 施加能量以硬化聚合物网络组合物,

[0274] d) 将硬化的聚合物网络组合物冷却。

[0275] 使各组分接触可以在本领域技术人员已知的任何类型的混合器中发生。方法的步骤c)中施加能量以硬化聚合物网络组合物可以包括以已知方式在50至250°C的温度下加热。硬化的聚合物网络组合物的冷却通常通过在使用或不使用冷却装置的情况下使材料返回室温来进行。

[0276] 该方法有利地在这样的条件下进行:使得在步骤d)结束时达到或超过凝胶点。尤其是,根据本发明的方法有利地包括在步骤c)施加足够的能量以达到或超过聚合物网络的凝胶点。甚至更有利地是这样的条件:使得在步骤a)结束时未达到凝胶点,但是在步骤c)结束时达到凝胶点。

[0277] 为了本发明的目的,术语“制品”意指基于如上文所述的包含含有可交换键的结晶或半结晶的交联聚合物网络组合物以及促进键交换反应的催化剂的材料的组件。其可以由复合材料制成的制品。尤其可以设想在步骤a)之前、期间或之后引入一种或多种额外的组分,所述额外的组分尤其可以选自聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃和金属。制品可以具有孔,其是开放的或封闭的且填充有气体。有利地,在根据本发明的制品中,达到或超过聚合物网络的凝胶点。

[0278] 根据本发明的制品也可以含有沉积在载体上的涂层,例如保护层或涂料。其也可以含有粘合剂材料。

[0279] 根据合意的变体,聚合物是聚酯且交换反应是酯交换反应,在实际操作中,首先通常通过加热并搅拌而将催化剂溶解在含有交联剂的组合物中,然后把这两种组合物混合在一起。

[0280] 由上述聚合物网络组合物的成形和硬化所得的制品也构成本发明的一部分。

[0281] 特别地,本发明涉及可以通过上述方法获得的基于具有可交换键的半结晶共价交

联的聚合物网络组合物的制品或材料。特别地,本发明涉及基于具有可交换键的半结晶共价交联的聚合物网络组合物的制品或材料,该组合物已达到或超过其凝胶点。

[0282] 术语“施加能量以硬化聚合物网络组合物”通常意指升高温度。

[0283] 通常,通过将下述组分(单体或聚合物前体、交联剂、催化剂和添加剂)中的一种或几种混合、引入模具中并升高温度来制造基于共价交联的聚合物网络组合物的制品。用于制造这样的制品的装置是本领域技术人员所熟知的。

[0284] 然而,通过本发明的共价交联的聚合物网络组合物,可以设想除模制之外的其它方法以形成制品,例如长丝缠绕、连续模制或薄膜嵌入成型(film-insert moulding)、浸渍、拉挤成型(pultrusion)、RTM(树脂传递成型)、RIM(反应注塑成型),或本领域技术人员已知的任何其它方法,如在以下出版物中所述:“Epoxy Polymer”,J.P.Pascault和R.J.J.Williams编辑,Wiley-VCH,Weinheim,2010或“Chimie industrielle”,R.Perrin和J.P.Scharff编辑,Dunod,Paris 1999。

[0285] 根据本发明的基于交联的聚合物网络组合物的材料,考虑到其特别的组成,可以通过升高制品的温度来进行转化、修复和再循环。

[0286] 其还具有即使在熔化状态也能够控制其粘度的优点,从而使得其能够使用除模制之外的其它技术手段转化。

[0287] 本发明的制品的一个特别情况包括由本发明的共价交联的聚合物网络组合物的硬化所得的材料。这种材料的机械性质在下文中表征并且说明了本发明的创新性。这些性质即使在这些材料经过上述方法(施加机械约束和升温)转化后仍然保存。

[0288] 在低于玻璃化转变温度 $T_g$ 时,聚合物为玻璃状并且具有刚性固体的行为,其弹性储能模量为 $10^8$ 至 $10^{10}$ Pa之间。

[0289] 在高于 $T_g$ 温度并且低于 $T_1$ 时,其在很宽的温度范围内具有粘弹性行为,根据组成,其在1Hz下的储能模量为 $1 \times 10^5$ 至 $5 \times 10^8$ Pa。在熔化温度 $T_f$ 附近时,在1Hz下的弹性储能模量有下降。当结晶度高时该下降更显著。

[0290] 当 $T_1$ 接近于 $T_f$ 时,该体系相比于现有技术的交联半结晶聚合物在 $T_f$ 以上表现出更好的耐溶剂性和良好的可处理性。

[0291] 当 $T_1$ 远高于 $T_f$ 时,该体系相比于其非交联对应物表现出更好的耐溶剂性、由于 $T_f$ 和 $T_1$ 之间高于 $10^{11}$ Pa·s的粘度的更好的抗蠕变性以及 $T_1$ 以上良好的可处理性。在 $T_1$ 以上时,该体系展现出粘度随温度的缓慢变化。这使得材料的行为与无机玻璃相当,并允许在更大的温度范围内在其上施加热塑性转化过程,同时对粘度值有更好的控制。

[0292] 从实际角度来看,这意味着,在很宽的温度范围内,制品可以被变形,同时具有改善的粘度控制。特别地,其可以被热成形。

[0293] 交换反应是限制的松弛和高温下粘度变化的原因。就应用而言,这些材料可以在高温下处理,其中低粘度允许在压机中进行注射或模制。应当注意的是,与Diels-Alder反应相反,在高温下没有观察到解聚,且材料保持其共价交联的结构。在所有情况下,聚合物的可处理性改善。由于更好的粘度控制和网络的塑性,聚合物网络可以具有更灵活和可控的转化模式。

[0294] 与基于Diels-Alder或相似反应的连接和断开网络的方法相反,本发明涉及使半结晶聚合物交联的方法,其中即使在催化剂的存在下和施加热度的情况下,聚合物网络仍保

持超过凝胶点。

[0295] 与转化记忆重塑 (memory-reshaped) 聚合物的方法相反, 本发明涉及转化交联半结晶聚合物的方法, 其中聚合物网络可以在设定温度下经受应变并且在相同温度下而不是在温度循环过程中松弛。相比于现有技术的交联的半结晶聚合物组合物, 根据本发明的聚合物网络组合物在等同的结晶度下还出人意料地表现出 $T_g$ 和 $T_f$ 之间降低的热膨胀系数。其还表现出改善的化学性质: 提高的耐溶剂性, 以及在等同的结晶度下提高的对气体和液体的不透性。该性质允许修复制品的两部分。在高温下的修复过程中不需要模具来保持组件的形状。同样地, 可以通过仅向制品的一部分施加机械约束来使组件转化而不需要模具, 因为材料不会在其自身重量下流动。然而, 可以通过支撑框架来保持具有更多倒塌倾向的大尺寸部件, 如在玻璃加工的情况下。

[0296] 因此, 本发明的另一个主题涉及用于转化由上述材料制得的至少一种制品的方法, 所述方法包括: 在室温以上的温度 (T) 向制品施加机械约束。

[0297] 优选地, 为了使转化能够位于与该过程的工业应用兼容的时间内, 该方法包括在大于或等于组成制品的材料的玻璃化转变温度 $T_g$ 的温度 (T) 下向所述制品施加机械约束。

[0298] 根据一个合意的变体, 该方法包括在大于或等于组成制品的材料的温度 $T_1$ 的温度 (T) 下向所述制品施加机械约束。

[0299] 通常, 在这样的过程后进行冷却至室温的步骤, 任选地伴随施加至少一种机械约束。

[0300] 为了本发明的目的, 术语“机械约束”意指对制品的局部或者全部或部分施加机械力, 该机械力趋于形成制品或使制品变形。

[0301] 对于可以使用的机械约束, 可以提及: 压力、模制、共混、挤出、吹塑、注射成型、冲压、扭曲、弯曲、拉和剪切。

[0302] 其可以是例如施加至本发明的材料条的扭曲。其可以通过板或模具施加至本发明的制品的一个或多个面的压力, 在由本发明的材料制成的板或片中冲压图案。其也可以是平行施加至由本发明的材料制成的彼此接触的两个制品上的压力, 以便使这些制品结合 (bonding)。在其中制品由本发明的材料的小球组成的情况下, 机械约束可以包括共混, 例如在共混器中或在挤出机螺杆周围。其也可以包括注射成型或挤出。机械限制还可以包括吹塑成型, 其可以施加至例如本发明的材料的片上。机械约束还可以包括性质相同或不同的、同时或先后施加于制品的、全部或部分或者以非常局部的方式施加的多个独立的限制。

[0303] 该转化可以包括与一种或多种选自如下的附加组分混合或附聚: 一种或多种聚合物、颜料、染料、填料、增塑剂、纤维、阻燃剂、抗氧化剂、润滑剂、木材、玻璃或金属。

[0304] 组装、结合和修复是如上所述的转化过程的具体情况。

[0305] 制品温度的这种升高可以通过任何已知的方式进行, 例如通过传导、对流、感应、局部加热、红外、微波或辐射加热来加热。用于使制品的温度升高以进行制品处理的装置包括: 烤箱、微波炉、加热电阻、火焰、放热化学反应、激光束、热烙铁、热风枪、超声槽、加热冲床等。

[0306] 可以分阶段或可以不分阶段地使温度上升, 其持续时间随着将要给出的以及下文详述的实施例的指示而被调整以适合于预期的结果。

[0307] 本发明的方法是基于本发明的材料中的聚合物网络内的可交换键L和可能的可用

的反应性官能团R的交换反应,所述交换反应被催化剂的存在所促进。

[0308] 由于交换反应,材料在转化过程中不流动,通过选择适当的温度、加热时间和冷却条件,新的形状可以不包括任何残留限制。因此,材料不会由于施加机械约束而脆化或断裂。此外,组件不会返回其第一形状。具体而言,发生在高温下的交换反应促进聚合物网络的重组,从而抵消机械约束。足够的加热时间使得可能完全消除由于施加外部机械约束而产生的材料内部的这些机械约束。

[0309] 根据一个变体,本发明的主题涉及一种用于获得和/或修复基于半结晶共价交联的聚合物网络组合物的制品的方法,所述方法包括:

[0310] -至少一个固化半结晶共价交联的聚合物网络组合物以形成制品的步骤(a),

[0311] -使至少两个得自步骤(a)的制品接触的步骤(b),和

[0312] -施加高于室温的温度(T)以得到单个制品的步骤(c)。

[0313] 为了本发明的目的,术语“制品”尤其意指由半结晶的共价交联聚合物网络组合物材料制得的组件;特别是复合材料、泡沫、膜或者膜或片材的堆叠。

[0314] 为了本发明的目的,术语“损害”意指划痕、可能导致制品沿着其一个维度完全破裂的表面裂纹或深裂纹、或者在对制品施加应力或其老化过程中引起的任何其它微观缺陷。

[0315] 根据本发明,步骤(b)中的温度(T)在50℃至250℃,优选100℃至200℃的范围内选择。

[0316] 由本发明的材料制得的制品也可以再循环:经由对制品的直接处理:例如,通过如上所述的转化方法修复破碎或损坏的制品从而因此可以恢复其先前的工作功能或其它功能;或者将制品通过施加机械研磨而减小成颗粒,并且随后可以将如此得到的颗粒用于制造制品的过程中。特别地,根据该方法,本发明的材料的颗粒同时经受升温和机械约束,这允许它们被转化成制品,同时控制组合物的粘度。

[0317] 允许将颗粒转化成制品的机械约束可以例如包括在模具中压缩、共混或挤出。

[0318] 因此,通过施加足够的温度和适当的机械约束,该方法使得可能从结晶或半结晶的共价交联的聚合物网络组合物材料模制品,同时控制材料的粘度。尤其是,其使得可能从基于已达到或超过凝胶点的半结晶共价交联的聚合物网络组合物的材料来模制品。

[0319] 本发明的另一个优点是其允许以基于已达到或超过凝胶点的半结晶共价交联的聚合物网络组合物的基本(elemental)组件或单元的形式通过本领域技术人员已知的任何方法制造由半结晶共价交联的聚合物网络组合物制成的材料:颗粒、小球、珠、棒、板、片、膜、条、杆(stem)、管等。然后将这些基本组件在热和机械约束的组合作用下转化成制品,同时控制组合物的粘度:例如,条可以通过冲压切碎成所选形状的更小碎片,片材可以通过压缩来叠置并组装。

[0320] 因此,本发明的主题涉及一种用于制造至少一种基于半结晶聚合物组合物制品的方法,其是已经描述的转化方法的特定情况,该方法包括:

[0321] a) 使用基本单元或基本单元的组装的形式本发明的材料或制品作为起始材料,

[0322] b) 同时施加机械约束和在温度T下调节制品,以形成制品,

[0323] c) 冷却由步骤b)得到的制品。

[0324] 尤其在步骤a),本发明的材料或制品有利地基于已达到或超过凝胶点的半结晶共

价交联的聚合物网络组合物。

[0325] 使用后,制品可以以基本单元或组件的形式再调节,然后根据本发明再次重整(reform)。

[0326] 因此,本发明的一个主题涉及一种用于使由本发明的材料制成的制品再循环的方法,所述方法包括:

[0327] a) 使用所述制品作为起始原料,

[0328] b) 施加机械约束,和任选地同时升高温度,以将该制品转化为基本单元的组装,

[0329] c) 冷却该基本单元的组装。

[0330] 尤其在步骤a),制品有利地基于已达到或超过凝胶点的半结晶共价交联的聚合物网络组合物。

[0331] 术语“基本单元(elemental units)”意指具有标准化的形状和/或外观且适合随后转化成制品的组件,例如:颗粒、小球、珠、棒、板、片、膜、条、杆、管等。术语“基本单元的组装(assembly of elemental units)”意指至少两个基本单元,还更好至少三个、甚至还更好至少5个、优选至少10个、甚至更优选至少100个、有利地至少 $10^3$ 个、甚至更有利地至少 $10^4$ 个和优选至少 $10^5$ 个。

[0332] 根据本发明的半结晶共价交联的聚合物网络组合物相比于不是基于可交换键的现有技术组合物的一个显著优点在于,其两个特征温度( $T_g$ 和 $T_f$ )以及其在 $T_i$ 附近或以上的行为允许对组合物的粘度进行精细调节。并且这些特征温度可以通过选择适当的单体和/或聚合物前体、交联剂和催化剂而调节至所选的值。

[0333] 本发明的材料和方法使得可能克服现有技术材料的缺点,即,基于半结晶共价交联的聚合物网络组合物的制品在这些组合物已达到或超过其熔点时具有过度的流动性。其尤其使得能够以方便的方式转化和再循环基于这样的组合物的制品,同时具有对粘度的精细调节的控制。该方法还使得可能制造相比于现有技术的半结晶共价交联的聚合物网络组合物具有更好的耐机械性和耐热性的半结晶共价交联的聚合物网络组合物。其还具有通常对化学品以及特别对溶剂的改善的抗性。

[0334] 这些材料的应用领域是热塑性聚合物组合物的所有应用领域:用于汽车、航空构造、电子、体育、建筑、印刷和包装的材料和复合材料,用于存储或分配诸如溶剂或燃料的化学品的制品,例如用于制造燃料分配管的护套(sheath)。

[0335] 本发明主题的组合物旨在被有利地以清漆(varnish)、涂料、抗腐蚀保护涂层或电子电路上的保护涂层的形式施加到金属载体上。其也可以用作密封或胶层或粘合剂层。

[0336] 本发明已经参照优选实施方式进行了描述。然而,在本发明的范围之内可能有许多变化。

[0337] 实验部分

[0338] 实施例1:

[0339] 制备A:催化剂和配体交换的增溶

[0340] 在100mL圆底烧瓶中放入20g **Pripol® 1009** [摩尔质量:每摩尔COOH官能团285g,二聚体的重量百分比:99wt%,单体:1wt%]以及1.54g乙酸锌二水合物(7mmol,对应于0.10的[Zn]/[COOH]摩尔比)。将混合物在真空下逐步从110°C至180°C加热3小时,直至催化剂完全溶解。观察到强的气体逸出,其证实乙酸盐的配体的消除,由脂肪酸羧酸盐代替。将所得到

的物质称为样品A。

[0341] 制备B:在微混配器中通过反应性共混的聚合物改性

[0342] 使用刮刀将1.7g样品A[计算的摩尔质量:每酰基291.4g]施加到DSM micro 15微混配器的螺杆上。在涂覆之前和之后将含有样品A的烧瓶和用于施加样品的刮刀称重以确定引入到挤出机中的上述精确质量并相应地计算其它量。然后关闭挤出机机体并加热至120℃,将下部阀定位在再循环模式并将旋转速度设定在60rpm。一旦温度稳定,即添加11.24g含有7.41wt%的缩水甘油基甲基丙烯酸酯单元的聚(乙烯-共-缩水甘油基甲基丙烯酸酯)[5.9mmol的环氧官能团]。然后将混合物在再循环模式下搅拌10分钟,并以挤出的杆状物的形式收集。在挤压机的出口处为透明的杆状物迅速变硬并随着冷却变为半透明。将其静置30分钟,然后切成5至10mm长的片段。将获得的颗粒称为样品B。

[0343] 制备C:

[0344] 将6.4g样品B置于模具中,所述模具包括1.5mm厚的平行六面体黄铜板,该行六面体黄铜板带有95×30mm矩形窗口穿孔并置于两个1.5mm厚的黄铜板之间,由抗粘合剂纸隔开。将该组装物置于预热到130℃的加热压机中。在130℃下继续固化20小时。将所得的膜(在下文将其称为样品C)从模具中取出。与起始原料相比,红外光谱分析显示出环氧官能团(914cm<sup>-1</sup>)和羧酸(1705cm<sup>-1</sup>)的特征信号的消失以及1735cm<sup>-1</sup>处那些羧酸官能团和3300cm<sup>-1</sup>处宽频带(由于存在羟基官能团)的出现。

[0345] 实施例2:

[0346] 制备D:

[0347] 在本实施例中,在以平行板构造操作的Anton Parr MCR1501流变仪的池中原位进行固化。将1.7g样品B置于预热至130℃的一次性 $\varnothing=25\text{ mm}$ 池的下板上。将上板以这样的速率降低:使得法向力不超过10N,直到缝隙值为1mm。仔细地用刮刀除去多余的材料。

[0348] 通过振幅为0.5%且脉冲为1rad/s的振荡流变测量进行固化监测。几分钟后,弹性模量G'明显增加且快速变得比粘性模量G''更大。在130℃下固化20小时后,G'比G''高约100倍,并且没有更多显著变化。该样品被称为样品D。

[0349] 比较例3:

[0350] 制备E:用与实施例1(制备C)相同的方式制备膜,但使用非接枝的聚(乙烯-共-缩水甘油基甲基丙烯酸酯)(含7.41wt%的缩水甘油基甲基丙烯酸酯单元)并且不采用长的固化周期。仅在120℃下将该膜压制2分钟,然后从压机中取出并在冷却后收集。在下文中,该样品被称为样品E。

[0351] 实施例4:

[0352] 制备F:

[0353] 在该实施例中,以标准方式进行混合,使用140℃预热的DSM micro 15微混配器:将12g(约7mmol环氧)的Lotader 8840(缩水甘油基甲基丙烯酸酯含量:0.08wt%)与0.78g(约7mmol COOH)的十二烷二酸和94mg(0.7mmol) TBD一起引入到挤出机中。将混合物在140℃下以60rpm捏合(malaxed)2分钟。挤出的股状物(strand)在模头出口处为透明的并且随着冷却变为白色。然后与制备C中类似,在黄铜模具中使用加热压机进行固化,但是在150℃下进行1小时。冷却后得到半透明膜,称为样品F。

[0354] 结果

[0355] -溶解度试验

[0356] 在直径11mm的圆形冲头的帮助下冲压出先前样品的盘状试样。将根据本发明的一个样品(实施例1,制备C)和根据现有技术的一个样品(实施例3,制备E)置于各自含有18ml的1,2,4-三氯苯的两个管中。使用油浴将管加热至120℃。在120℃下20小时后,根据现有技术的样品完全溶解,而根据本发明的样品是溶胀但不溶解。在样品F的情况下,在薄片切片机的帮助下由膜切出的100μm厚的试样上进行应力松弛实验(见下文)之前和之后进行溶解性试验。在含有10ml的1,2,4-三氯苯的管中于120℃下进行溶胀。20小时后,很明显样品F溶胀但不溶解。对于样品F,在应力松弛实验之前,试样的线性尺寸(长度、宽度)平均表现出25%的增长以及在应力松弛实验之后表现出16%的增长。

[0357] -应力松弛测量:

[0358] 使用以  $\varnothing = 25 \text{ mm}$  平行板构造操作的流变仪通过应力松弛实验进行粘度测量。优选地,通过在流变仪内固化液体反应混合物而制备用于应力松弛实验的样品,以确保平行板和样品之间良好机械接触。

[0359] 当不可能在流变仪内部制备用于应力松弛实验的样品时,例如当发生强的气体逸出时或当通过加热反应性液体未以最终形式得到材料时,必须非原位地制备盘状样品并且在应力松弛实验之前将其在流变仪内调节。在这种情况下,本领域技术人员知道如何检查样品和平行板之间确实有良好的机械接触,例如通过在不同应变值下进行应力松弛实验或通过在应力松弛实验之前以振荡模式进行流变学测量。在流变仪内原位制得的样品D的温度被设定为250℃。平衡20分钟后(热膨胀后施加0.1N的恒定法向力),如下进行应力松弛试验:施加1% ( $\gamma = 0.01$ ) 的静态应变。在下表中报告随时间所测量的的应力值。在样品F的情况下,在圆形冲压机的帮助下切出  $\varnothing = 25 \text{ mm}$  的盘并将其放入流变仪中,优选加热至期望的温度(200℃)。调整面间距离以达到约25N的法向力。在200℃下平衡5分钟后,记录频率扫描,其在整个频率范围内(从 $0.6 \text{ s}^{-1}$ 至 $100 \text{ s}^{-1}$ )显示大约0.86MPa的几乎恒定的 $G'$ 值。在200℃下的频率扫描实验的持续时间为约15分钟。此后,施加1%的剪切应变并进行应力松弛测量。

[0360] 表2

样品 D, 250°C		样品 F, 200°C	
时间(s)	应力(Pa)	时间(s)	应力(Pa)
1	11463	1	8647
2045	10304	15	7592
4429	9124	50	6985
6844	7930	200	5983
10821	6770	455	4312
19586	5672	1000	2777
36767	4481	2000	1783
61229	3348	4003	1338
103571	2197	6988	797
137894	1014	9956	621
167176	537	20000	368
194409	181	50000	68

[0362] 以  $\text{Pa} \cdot \text{s}$  表示的粘度  $\eta$  通过使用下式确定:

$$[0363] \quad \eta = \sigma_0 \times \tau_{0.5} / \gamma$$

[0364] 其中

[0365]  $\gamma$ , 无量纲数字, 是所施加的应变值。

[0366]  $\sigma_0$ , 以帕斯卡 (Pa) 表示, 是施加应变后 1 秒内测量的应力值。

[0367]  $\tau_{0.5}$ , 以秒 (s) 表示, 是从已施加应变的那一刻到应力值等于初始应力  $\sigma_0$  的 50% ( $\pm 2\%$ ) 测量的时间值。

[0368] 使用上表的值, 从而得到粘度值为:

[0369] 样品 D 250°C:  $\eta = 2.310^{10} \text{Pa} \cdot \text{s}$

[0370] 样品 F 200°C:  $\eta = 4.710^8 \text{Pa} \cdot \text{s}$

[0371] -熔化焓:

[0372] 使用在 T4 模式下操作的 TA Instruments DSC Q1000 进行 DSC 测量。将 5 至 6mg 重量的样品置于密封的铝胶囊中。根据制造商的建议通过使用钢标准物进行温度和焓的校准。

[0373] 通过在以 10°C/分钟的加热速率的第二次加热中记录的热谱图测定熔化焓。使用 Universal Analysis 2000 软件以单切线模式进行熔化峰的积分。

[0374] -热分析

[0375] 通过 DSC 和 DMA 分析实施例 2、3 和 4 的膜 (样品 C、E 和 F)。得到如下结果。

[0376] 表 3

[0377]

		Tg (°C)	$\Delta C_p$ (J/g/K)	Tm (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	E' (20°C) MPa	E' (150°C) MPa
样品 C	DSC	-16.3	0.3	103.27	36.16		
	DMA	-0.42				143.5	0.67
样品 E	DSC	-24	0.15	105.13	55.3		
	DMA	-12.5				237.1	N.A.
样品 F	DSC	-8	0.35	92	50.6		

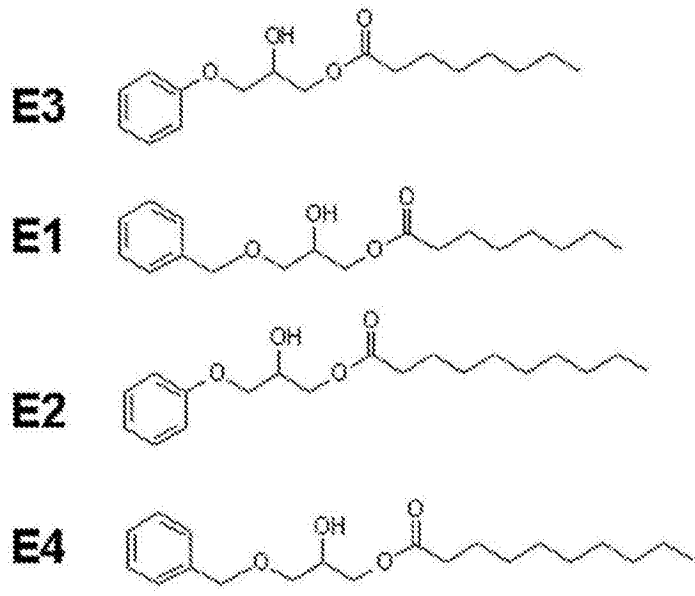
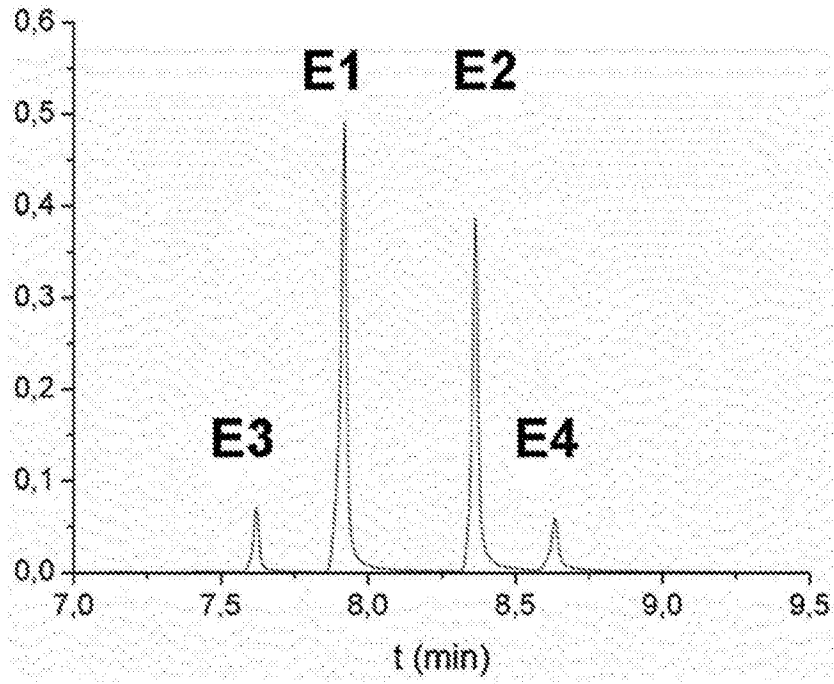


图1

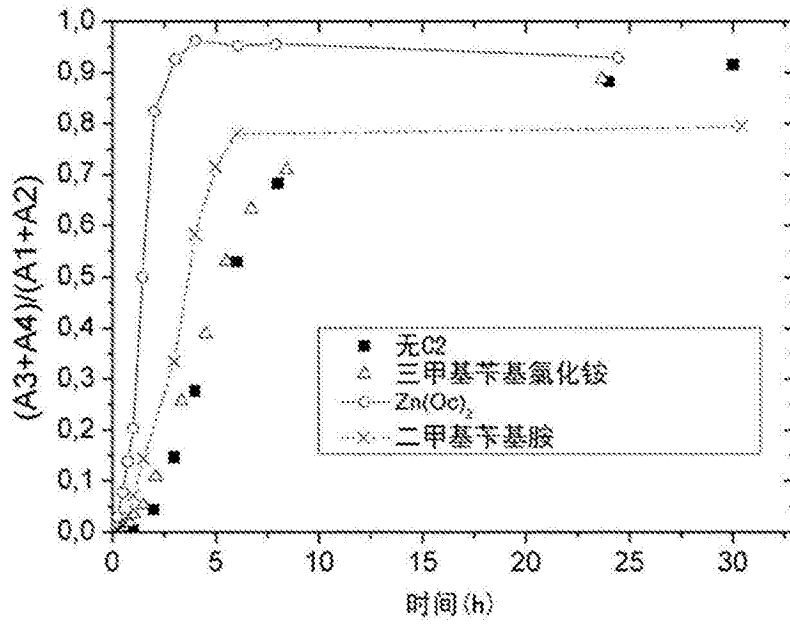


图2

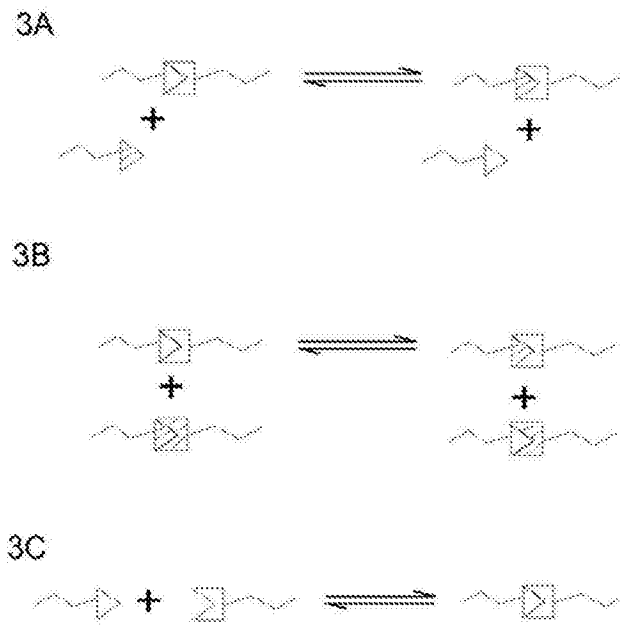


图3