

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08F 297/00 (2006.01)

C08G 83/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02811035.8

[45] 授权公告日 2009 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100455615C

[22] 申请日 2002.5.29 [21] 申请号 02811035.8

[30] 优先权

[32] 2001.5.29 [33] US [31] 60/293,508

[86] 国际申请 PCT/CA2002/000792 2002.5.29

[87] 国际公布 WO2002/096967 英 2002.12.5

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.1

[73] 专利权人 西安大略大学

地址 加拿大安大略

[72] 发明人 朱迪特·E·普斯卡斯

克里斯托夫·保罗 普林斯·安东尼

[56] 参考文献

CN1115321A 1996.1.24

US4946899A 1990.8.7

MACROMOLECULAR SYMPOSIA. Judit E.

Puskas, 117.126, WILEY. VCH. 1998

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于 辉

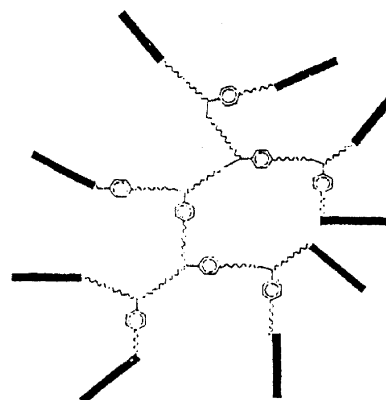
权利要求书 10 页 说明书 19 页 附图 7 页

[54] 发明名称

树状热塑性弹性体及其产品

[57] 摘要

本发明提供了高度支化的嵌段共聚物，其包含玻璃化温度(T_g)低支化的软段和 T_g 或结晶熔点高的硬段，并呈现热塑性弹性性能。更具体地说，本发明提供了一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的高度支化的嵌段共聚物，该共聚物的特征在于具有热塑性弹性性能，其中前述嵌段共聚物包括一种高度支化的聚异烯烃嵌段，并且前述聚异烯烃嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段。

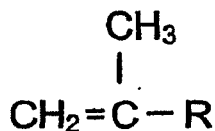


1、一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的树状支化嵌段共聚物，其含有支化频率为 5—60 的高度支化的树状弹性聚异烯烃嵌段，其中前述树状聚异烯烃聚合物嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段，所述树状支化嵌段共聚物呈现热塑性弹性性能。

2、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段的总的重量百分比是 5 重量%—95 重量%。

3、如权利要求 2 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段是聚苯乙烯塑性末端嵌段。

4、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚异烯烃包含具有下式的异烯烃



其中 R 代表 C₁-C₄ 烷基。

5、如权利要求 4 的树状支化嵌段共聚物，其中所述异烯烃选自异丁烯和 2-甲基-1-丁烯。

6、如权利要求 5 的树状支化嵌段共聚物，其中所述异烯烃是异丁烯。

7、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚单亚乙烯

基芳烃包含选自 C_8 - C_{12} 单亚乙烯基芳烃的单亚乙烯基芳烃, 在其芳环上可以取代有 C_1 - C_4 烷基或烷氧基或者氯或溴原子。

8、如权利要求 7 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述单亚乙烯基芳烃选自苯乙烯、对甲基苯乙烯、对二叔丁基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯苯乙烯及其混合物。

9、如权利要求 7 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述单亚乙烯基芳烃是苯乙烯。

10、如权利要求 9 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述树状聚异烯烃聚合物嵌段具有 8—35 的支化频率。

11、如权利要求 1-10 任一所述的树状支化嵌段共聚物, 其中所述聚单亚乙烯基芳烃末端嵌段的总的重量百分比是 5—50 重量%。

12、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述树状聚异烯烃聚合物嵌段的数均分子量是 10,000—2,500,000。

13、如权利要求 12 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述树状聚异烯烃聚合物嵌段的数均分子量是 15,000—2,000,000。

14、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述树状聚异烯烃聚合物嵌段的分子量分布 MWD 在 $1 < MWD \leq 20$ 的范围内。

15、如权利要求 14 的树状支化嵌段共聚物, 其中所述高度支化的聚异烯烃嵌段的分子量分布是 1.2—2.8。

16、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚异烯烃是聚异丁烯，并且所述聚单亚乙烯基芳烃是聚苯乙烯。

17、如权利要求 16 的树状支化嵌段共聚物，其中所述树状聚异丁烯聚合物嵌段具有 8—35 的支化频率。

18、如权利要求 16 的树状支化嵌段共聚物，其中所述聚苯乙烯末端嵌段的总的重量百分比是 5—50 重量%。

19、如权利要求 16 的树状支化嵌段共聚物，其中树状聚异丁烯的分子量分布是 1.1—20。

20、如权利要求 1 的树状支化嵌段共聚物，其中所述树状支化嵌段共聚物是一级树状支化嵌段共聚物，其包括至少两个连在一起的树状支化嵌段共聚物，其中所述至少两个树状支化嵌段共聚物之一上的至少一个所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段与所述至少两个树状支化嵌段共聚物中的另一个上的一个聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段化学地相连。

21、一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的树状支化嵌段共聚物的制备方法，其中前述树状支化嵌段共聚物包括树状聚异烯烃聚合物嵌段，并且前述树状聚异烯烃聚合物嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段，所述方法包括：

a) 在存在至少一种引发剂-单体和路易斯酸卤化物共引发剂的情况下，于-20℃至-100℃的温度下将异烯烃聚合以制备支化频率为 5—60 的高度支化的树状弹性体支化聚合物，所述引发剂-单体包括至

少一个在异烯烃的阳离子聚合过程中用于聚合的基团和至少一个用于引发异烯烃的阳离子聚合的基团；和之后

b) 加入具有电子对给体的化合物用于提高嵌段效率，并加入适用于制备聚亚乙烯基塑性嵌段的单亚乙烯基芳烃；和

c) 在预定的时间之后通过加入终止所述聚合反应的亲核化合物来终止所述聚合反应，预定的时间应足够长，以确保制备至少单个所述树状支化嵌段共聚物单元，其中前述树状聚异烯烃聚合物嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段，所述树状支化嵌段共聚物呈现热塑性弹性性能。

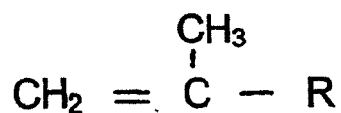
22、如权利要求 21 的方法，其中预定的时间足够长，以便多个树状支化嵌段共聚物连在一起，其中一个树状支化嵌段共聚物上的至少一个所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段与另一个树状支化嵌段共聚物上的一个聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段化学地相连。

23、如权利要求 21 的方法，其中所述亲核化合物选自甲醇、乙醇、异丙醇和水。

24、如权利要求 21 或 22 的方法，其中通过聚合形成聚亚乙烯基嵌段再由该聚亚乙烯基嵌段在高度支化的聚异烯烃的一些支链上形成末端嵌段的所述单亚乙烯基芳烃选自 C₈-C₁₂ 单亚乙烯基芳烃，在其芳环上可以取代有 C₁-C₄ 烷基或烷氧基或者氟、氯、溴或碘原子。

25、如权利要求 21 或 22 的方法，其中通过聚合形成聚亚乙烯基嵌段再由该聚亚乙烯基嵌段在高度支化的聚异烯烃的一些支链上形成末端嵌段的所述单亚乙烯基芳烃选自苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、茚及其混合物。

26、如权利要求 21 或 22 的方法，其中用于合成高度支化的聚异烯烃的所述异烯烃具有下式



其中 R 代表选自 C₁-C₄ 烷基的基团。

27、如权利要求 25 的方法，其中所述异烯烃选自异丁烯和 2-甲基-1-丁烯。

28、如权利要求 27 的方法，其中所述异烯烃是异丁烯。

29、如权利要求 21、22、27 或 28 的方法，其中所述至少一种引发剂-单体选自 4-(2-羟基-异丙基)苯乙烯和 4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯。

30、如权利要求 21、22、27 或 28 的方法，其中所述至少一种引发剂-单体选自 4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯、4-(2-氯异丙基)苯乙烯、4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯、2,3,5,6-四甲基-4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯、4-(环氧异丙基)苯乙烯、4,4,6-三甲基-6-羟基-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6-氯-1-庚烯、4,4,6-三甲基-6,7-环氧-1-庚烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-羟基-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8-氯-1-壬烯、4,4,6,6,8-五甲基-8,9-环氧-1-壬烯、3,3,5-三甲基-5-羟基-1-己烯、3,3,5-三甲基-5-氯-1-己烯、3,3,5-三甲基-5,6-环氧-1-己烯、3,3,5,5,7-五甲基-7-羟基-1-辛烯、3,3,5,5,7-五甲基-7-氯-1-辛烯、3,3,5,5,7-五甲基-7,8-环氧-1-辛烯。

31、如权利要求 21、22、27 或 28 的方法，其中所述具有电子对给体的化合物包括起质子捕获剂作用的用于减少均聚反应的部分。

32、如权利要求 21、22、27 或 28 的方法，其中所述具有电子对给体的化合物包括电子给体数至少为 15 但不超过 50 的亲核试剂。

33、如权利要求 32 的方法，其中所述具有电子对给体的化合物选自乙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、二甲亚砜和二甲基乙酰胺。

34、如权利要求 31 的方法，其中具有包括起质子捕获剂作用部分的电子对给体的所述化合物选自 2,6-二叔丁基吡啶、4-甲基-2,6-二叔丁基吡啶和二异丙基乙胺、吡啶和 2,6-甲基吡啶。

35、如权利要求 21、22、27、28、33 或 34 的方法，其中所述路易斯酸卤化物共引发剂选自三氯化硼、三氯化铝和四氯化钛。

36、如权利要求 21 的方法，其中所述路易斯酸卤化物共引发剂是四氯化钛。

37、如权利要求 21 的方法，其中所述至少一种引发剂-单体是具有式 A-R1-B 的化合物，其中 R1 是脂族或芳族部分，A 是能够在阳离子条件下聚合的乙烯基，其中 B 是环氧乙烷环以便聚异丁烯弹性体嵌段的每一支化点包括一个与其相连的羟基。

38、如权利要求 21 的方法，其中所述异烯烃是在存在一种或多

种惰性有机溶剂的情况下进行聚合的。

39、如权利要求 38 的方法，其中所述一种或多种惰性有机溶剂是非极性有机溶剂与极性有机溶剂的混合物。

40、如权利要求 39 的方法，其中所述非极性有机溶剂选自己烷、甲基环己烷、环戊烷和环己烷。

41、如权利要求 39 的方法，其中所述极性有机溶剂选自正丁基氯、乙基氯、甲基氯和二氯甲烷。

42、如权利要求 39 的方法，其中所述一种或多种惰性有机溶剂是甲基环己烷和甲基氯的混合物。

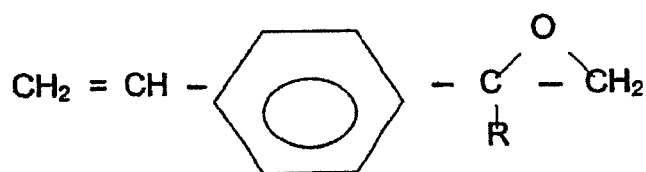
43、如权利要求 39 的方法，其中所述非极性有机溶剂和极性有机溶剂的混合物中非极性溶剂与极性溶剂的重量比为 80:20—40:60。

44、如权利要求 43 的方法，其中所述非极性溶剂与极性溶剂的重量比是 60:40。

45、如权利要求 44 的方法，其中共引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比是 1:1—1:30。

46、如权利要求 45 的方法，其中共引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比是 1:10—1:20。

47、如权利要求 21 的方法，其中所述引发剂-单体如下式所示



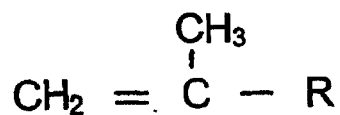
其中 R 是 H 或烷基或芳基。

48、如权利要求 47 的方法，其中预定的时间足够长，以便多个树状支化嵌段共聚物连在一起，其中一个树状支化嵌段共聚物上的至少一个所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段与另一个树状支化嵌段共聚物上的一个聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段化学地相连。

49、如权利要求 47 或 48 的方法，其中所述路易斯酸卤化物共引发剂选自三氯化硼、三氯化铝和四氯化钛。

50、如权利要求 47 或 48 的方法，其中所述路易斯酸卤化物是四氯化钛。

51、如权利要求 47 或 48 的方法，其中用于合成高度支化的聚异烯烃的所述异烯烃如下式所示



其中 R 代表选自 C₁-C₄ 烷基的基团。

52、如权利要求 51 的方法，其中所述异烯烃选自异丁烯和 2-甲基-1-丁烯。

53、如权利要求 51 的方法，其中所述异烯烃是异丁烯。

54、如权利要求 47 的方法，其中所述至少一种引发剂-单体选自 4-(2-羟基-异丙基)苯乙烯和 4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯。

55、如权利要求 47、48、52、53 或 54 的方法，其中所述异烯烃是在存在一种或多种惰性有机溶剂的情况下进行聚合的。

56、如权利要求 55 的方法，其中所述一种或多种惰性有机溶剂是非极性有机溶剂与极性有机溶剂的混合物。

57、如权利要求 56 的方法，其中所述非极性有机溶剂选自甲基环己烷和环己烷。

58、如权利要求 56 的方法，其中所述极性有机溶剂选自乙基氯、甲基氯和二氯甲烷。

59、如权利要求 56 的方法，其中所述一种或多种惰性有机溶剂是甲基环己烷和甲基氯的混合物。

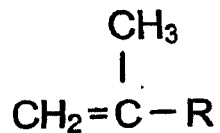
60、如权利要求 56 的方法，其中所述非极性有机溶剂和极性有机溶剂的混合物中非极性溶剂与极性溶剂的重量比为 80:20—40:60。

61、如权利要求 60 的方法，其中所述非极性溶剂与极性溶剂的重量比是 60:40。

62、一种人造物品，其包含由权利要求 1 所述的树状支化嵌段共

聚物形成的可植入的修补物或植入物。

63、如权利要求 62 的人造物品，其中所述聚异烯烃包含具有下式的异烯烃



其中 R 代表 C₁-C₄ 烷基。

64、如权利要求 63 的人造物品，其中所述异烯烃选自异丁烯和 2-甲基-1-丁烯。

65、如权利要求 64 的人造物品，其中所述异烯烃是异丁烯。

66、如权利要求 62、63、64 或 65 的人造物品，其中所述物品构造用于体内植入的腔内设备或血管设备。

树状热塑性弹性体及其产品

技术领域

本发明涉及树状或高度支化的嵌段共聚物，其包括玻璃化温度(T_g)低的支化软段和 T_g 或结晶熔点高的硬段，呈现热塑性弹性性能。更具体地说，本发明涉及呈现热塑性弹性性能的聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的高度支化的嵌段共聚物。

背景技术

作为高分子材料的热塑性弹性体(TPE)结合有硫化橡胶的性能和热塑塑料的加工性能和再循环性能，参见例如 B. M. Walker, "*Handbook of Thermoplastic Elastomers*", Van Nostrand Reinhold, New York (1979)。尽管弹性体和塑料的混合物不能相容并显示整体的相分离，但是由于弹性体和塑性嵌段的连通度，嵌段聚合物的相分离仅发生在显微镜尺度上。

支化聚合物由于比其直链相对物具有显著低的粘性和小的剪切敏感性，因而在工业上备受关注。根据用于形成该嵌段共聚物的弹性体和热塑塑料的不同，具有热塑性弹性体的附加优点的支化嵌段共聚物应具有广泛的工业应用。

约 40%的 TPE 属于嵌段共聚物，其既含有玻璃化温度(T_g)低的软段又含有 T_g 或结晶熔点高的硬段，参见 G. Holden, in "*Rubber Technology*", M. Morton 编辑, Van Nostrand Reinhold, New York, Ch. 16, 465 (1987)。这些硬段相互缔合(associate)而形成物理交联（这样的交联在加热至某一温度(有序-无序转变温度，ODT)之上时消失，并在冷却时立即再现)。所述硬相(hard phase)决定了机械强度、耐热性、上

限使用温度并强烈地影响 TPE 的油和溶剂耐性。所述软段的化学性质对弹性、低温柔韧性、热稳定性和老化耐性有影响。根据本领域目前的理解,为了在嵌段型 TPE 内得到良好的相分离,从而获得良好的机械强度,弹性体链的长度应尽可能均匀。这可以通过活性聚合获得(一种唯一的没有生长的聚合物链的终止和其它副反应的方法)。产生相对均匀的聚合物的活性条件可以在阴离子、阳离子和自由基系统中实现。

热塑性弹性体嵌段共聚物中一个重要的工业实例是苯乙烯-弹性体-苯乙烯,它是通过活性阴离子聚合制得的。大多数苯乙烯嵌段共聚物具有通式 S-E-S,其中 S 代表硬的无定形聚苯乙烯嵌段, E 代表软的弹性体嵌段。许多属于 TPE 的聚苯乙烯-聚二烯嵌段共聚物具有基本结构聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯) (S-B-S)或聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯) (S-I-S)。这些嵌段共聚物的应用很多。重要的应用包括溶剂基和热熔融粘合剂、密封剂、涂料、胶管、沥青改性剂和运动物品和汽车,参见 G. Holden, N. R. Legge, R. Quirk, H. E. Schroeder(编辑), "*Thermoplastic Elastomers-A comprehensive Review*", Hanser Publishers, Munich (1996)和 G. Holden, in "*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", J.I. Kroschwitz 编辑, John Wiley and Sons, New York,第 5 卷, 416(1996)。

最近,已用聚异丁烯(PIB)弹性体片段开发了来自另一类苯乙烯嵌段共聚物的 TPE,参见授予 J.P. Kennedy 等人的美国专利号 4,946,899。图 1A 和 1B 显示了这些 PIB-基 TPE 的第一代的示意图,图 1A 是直链三嵌段,图 1B 显示了三臂-星形嵌段结构。以聚异丁烯-聚苯乙烯(S-IB-S)嵌段共聚物为基础的这些 TPE 的一个重要益处是,由于存在饱和的 PIB 弹性体嵌段,因此不需要象在 S-B-S 或 S-I-S 的情况下那样将弹性体片段氢化。这些新型 TPE 发现具有优异的阻尼特性(在广泛的频率范围内与丁烯橡胶相似)、氧化和水解稳定性以及

良好的气体屏障性能, 参见 K. Koshimura, H. Sato, *Polym. Bull.*, 29, 705 (1992)和 J. P. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 462 (1996)。

第一代的这些 TPE 是直链和三臂-星形嵌段, 其合成和基本化学特性已有报道, 参见 G. Kaszas, J.E. Puskas, W.G. Hager 和 J.P. Kennedy, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, A29, 427 (1991)和 J. E. Puskas, G. Kaszas, J. P. Kennedy, W. G. Hager, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, A30, 41 (1992)。通过二-或三-官能引发剂活性聚合 IB 得到一均匀橡胶状中嵌段, 接着依次加入苯乙烯(St), 得到玻璃状外部嵌段。

共聚物的结构可以由合成过程控制, 并且已制备并表征了具有不同组成和分子量(MW)的 TPE; 相关综述参见 J. P. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem. Technol.*, 66, 462 (1996)。最常用的引发剂是二-和三-枯基衍生物, 特别是二-和三-枯基-醚和-氯化物。主要用于制备高分子量 PIB 并适用于嵌段共聚物合成的共引发剂是 TiCl_4 。通过使用电子对给体如二甲亚砷或二甲基乙酰胺以及质子捕获剂如二叔丁基吡啶(DtBP)使得活性 IB 聚合的控制进一步改善。这些添加剂使 IB 聚合得到较好的控制, 获得窄的分子量分布(MWD) PIB, 并且也提高了 TPE 合成期间 St 单体的嵌段效率。

在没有电子对给体和/或质子捕获剂的情况下获得的 S-IB-S 三嵌段和三臂放射状嵌段由于嵌段无效, 因此呈现差的拉伸性能。已成功地将所述方法按比例放大到 Ib/批量规模并且已制备和表征了大量的嵌段共聚物(P. Antony, J.E. Puskas: Proceeding of the Polymer Processing Society Meeting, 5月21-24日加拿大蒙特利尔(2001))。日本 Kuraray 公司最近试验销售直链 S-IB-S 嵌段共聚物。这些第一代直链和三星嵌段共聚物料的突出应用包括医药应用, 例如日本专利号 5,212,104; 日本专利号 5,269,201; 和日本专利号 5,295,054 中公开的药物和血液的橡胶塞、注射器的垫片和帽、血液和药物贮藏袋和管等。

由于 S-IB-S 高分子的氧化和化学稳定性高, 因此这些物料具有

代替聚硅氧烷橡胶或其它软至半硬的可生物植入的聚合物的潜能；授予 Pinchuk 的美国专利号 5,741,331 (1998)；6,102,939 (2000)；和 6,197,240 (2001)；L. Pinchuk, I.J. Khan, J.B. Martin 和 G.J. Wilson: Polyisobutylene-Based Thermoplastic Elastomers For Ultra Long Term Implant Applications; Sixth World Biomaterials Congress Transactions, 1452 (2001)和 Pinchuk, L., Khan, I.J., Martin, J.B., Bridgeman, J., Wilson, G.J., Glass, J., Si, J.和 Kennedy, J.P.; A New Family of Thermoplastic Elastomers for Ultra-Long Term Implant Based Upon a Backbone of Alternating Quaternary and Secondary Carbons"; 生物材料协会第 24 届年会;4 月 22-26 日, San Diego, (1998)第 173 页；涉及使用具有图 1 所示结构的直链或星形聚烯烃共聚物制得的生物稳定的、不能生物降解的植入设备及其制备方法。它们还公开了图 2A 所示的结构。

图 2A 所示的第二代 PIB 基 TPE 是一种更新的开发并包括多臂星形嵌段(S. Jacob, J.P. Kennedy, *Advances in Polym. Sci*, 146, 1 (1999); J.E. Puskas, W. Pattern, P.M. Wetmore, V. Krukonis, *Rubber Chem. Technol.* 72, 559 (1998)。预料到多臂星形具有提高的强度和剪切稳定性。显示三臂星形与可比的直链三嵌段相比具有高得多的强度，但是其剪切敏感性仍然是一个问题；剪切掉一个臂将导致直链三嵌段。就 6 臂以下的通过阴离子聚合制备的聚合物而言，发现性能没有变化 (L.K. Bi, L.J. Fetters, G. Quack, R.N. Young "The Synthesis, Rheology and Morphology of Star Block Copolymers", Rubbercon 77, Int. Rubber Conf., Akron, Ohio, Paper No. 11, 11 (1977)。

尽管在文献中有几篇关于直链三嵌段、三-、六-、八-和多-臂(10-60)星形 S-IB-S 嵌段共聚物的合成和特征的报道，但是对于硬段和软段组成和分子体系结构对这些 TPE 的力学性能的影响并没有系统的研究。已报道为了良好的相分离和物理性能所需的最小 PS 分子量是约

8000, 并且所得最大拉伸强度是 17-24 MPa, 伸长率是 400-600%, 这取决于测定方法(相关综述参见 J.P. Puskas, G. Kaszas, *Rubber Chem. Technol.* 66, 462 (1996)和 J.E. Puskas, G. Kaszas, *Progr. Polym. Sci.*, Elsevier Science Ltd., 25(3), 403 (2000))。

再次参照美国专利号 4,946,899, 该专利公开了一种热塑性弹性体星形嵌段共聚物, 包括聚异丁烯中间嵌段和聚合苯乙烯的末端嵌段, 其中中间嵌段的重均分子量与数均分子量之比是约 1.01—约 1.5。还公开了前述星形嵌段共聚物的每一分支的长度基本上相等。

授予 Faust 等人的美国专利号 5,428,111 公开了一种将从活性聚异烯烃链端引发的芳香苯乙烯单体经活性聚合制备具有聚烯烃中间嵌段和苯乙烯末端嵌段的嵌段共聚物的方法。

授予 Storey 等人的美国专利号 5,458,796 公开了一种星形聚合物, 特别是聚异丁烯星形支化聚合物的合成方法, 包括使用单官能引发剂的活性碳阳离子来聚合异丁烯均聚物、无规共聚物或嵌段共聚物, 随后使用二乙烯基苯或二异丙烯基苯连接预形成的臂。

授予 Shachi 等人的美国专利号 5,721,331 涉及一种由异丁烯单元和苯乙烯嵌段组成的异丁烯基嵌段共聚物的制备方法。该专利公开道, 如果人们使用授予 J.P. Kennedy 等人的美国专利号 4,946,899 中公开的方法, 并在苯乙烯单体消耗掉之后继续该聚合的话, 这些活化的活性链端可以攻击其它链的苯乙烯嵌段, 产生图 1C 所示的多嵌段。所述反应, 即通过 PS 嵌段的芳香环上的亲电子取代的偶联, 是公知的(Fodor Zs, Gyor M, Wang HC, Faust R. *J Macromol Sci, Pure Appl Chem A* 1993; 30(5):349-63)。Shachi 声明, 所述链偶联(通过多模式分子量分布证实(在美国专利号 5,721,331 中称作“连续分布”, 其中 GPC 峰相应于原始直链三嵌段物料中 M_n 的多重峰)), 导致性能提高, 即更高的拉伸强度和更低的拉伸设定值。在授予 G. Kaszas, J.E. Puskas 和 J.P. Kennedy 的美国专利号 4,910,261 中公开了类似的多嵌段, 其

由聚异丁烯橡胶状片段和环化聚异戊二烯硬段组成，并呈现热塑性弹性性能。这些物料是直链和不同多嵌段的混合物。在前面提到的两个专利中，聚异丁烯橡胶状嵌段是直链的。这些物料的支化结构是 TPE 的外部塑性嵌段支化的结果。

Kee 和 Gauthier 在 *Macromolecules*, 32, 6478 之后(1999)描述了通过高分子构建嵌段(其具有确定的结构)的连续接枝(在接枝上接枝)来制备高度支化的聚苯乙烯-聚异戊二烯共聚物，并且高度支化的聚苯乙烯和聚苯乙烯-聚异戊二烯接枝共聚物的平均分子量分布都非常窄，是 1.1 或更小。授予 Langstein 等人的美国专利号 6,156,859 公开了一种高度支化的聚异烯烃的制备方法，包括在有多官能团单体和烷基铝噁烷(alkylalumoxane)的情况下在 20℃至-100℃之间的温度下通过聚合异烯烃来使异烯烃反应。

Puskas 等人报道了通过用异丁烯与一个引发剂-单体(inimer) 共聚合来合成和表征树状聚异丁烯(*Makromol. Chem, Macromol. Symp.* 132, 117 (1998); *Proceedings of the World Polymer Congress (IUPAC Macro 2000)*, 384 (2000))。树状(过度支化)聚合物属于支状聚合物类，但是其特征为无规的树状结构。这些聚合物是相对新开发的，并且可以获得的结构-性能关系数据非常少，参见 D.A. Tomalia: *Makromol. Chem, Macromol. Symp.* 101, 243 (1996)。

因此目前没有公开一种具有热塑性弹性性能的树状支化嵌段共聚物，其包含高度支化的聚异烯烃嵌段，其中这些支链长度不规则，前述聚异烯烃中的一些支链载有硬的聚合物末端嵌段片段。因此，非常有益地提供了这些物料，它们具有可以与图 2A 中所示的物料比较或者优于其的热塑性弹性性能，却能够更经济地制备。所述物料将具有许多用途，包括用作医疗领域的可植入修补物。

发明概述

本发明提供了一种树状支化嵌段共聚物，包含玻璃化温度(T_g)低的树状弹性聚合物嵌段和 T_g 或结晶熔点高的硬的聚合物嵌段片段。

本发明还提供了一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的树状支化嵌段共聚物，该共聚物的特征在于具有热塑性弹性性能，其中前述嵌段共聚物包括一种树状聚异烯烃聚合物嵌段，并且前述树状聚异烯烃聚合物嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃的塑性末端嵌段。

本发明还提供了一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的树状支化嵌段共聚物的制备方法，所述共聚物的特征在于具有热塑性弹性性能，其中前述树状支化嵌段共聚物包括一种树状聚异烯烃聚合物嵌段，并且前述树状聚异烯烃聚合物嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段，该方法包括：

a) 在有至少一种引发剂-单体(inimer)和路易斯酸卤化物共引发剂的情况下，于约-20℃至-100℃的温度下将异烯烃聚合以制备一种树状弹性体支化聚合物，所述引发剂-单体包括至少一个在异烯烃的阳离子聚合中用于(共)聚合的基团和至少一个用于引发异烯烃阳离子聚合的基团；和之后

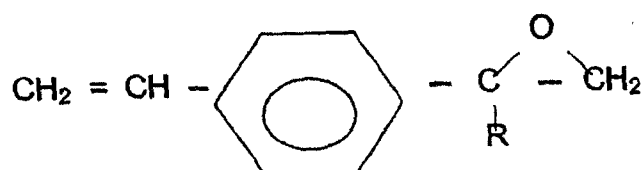
b) 加入具有有效电子对给体的化合物用于提高嵌段效率，并加入适用于制备聚亚乙烯基塑性嵌段的单亚乙烯基芳烃；和

c) 在预定的时间之后通过加入有效的终止所述聚合反应的亲核化合物来终止所述聚合反应，预定的时间应足够长，以确保制备至少单个所述树状支化嵌段共聚物单元。

在该方法中，所述引发剂-单体是一种载有引发剂和单体官能团(IM)的化合物，它与一种或多种烯烃共聚合。在“单罐”活性型聚合系统中使用 4-(2-羟基-异丙基)苯乙烯和 4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯作为 IM 来制备 MW 非常高的树状 PIB。树状 PIB 的反应链端用例如苯乙烯的物料嵌段以形成 PIB-PS 嵌段。

在本发明的另一方面，提供了一种树状支化聚异烯烃嵌段共聚物的制备方法，其中所述共聚物的特征在于具有弹性，所述方法包括：

a) 在存在多官能团单体和路易斯酸卤化物共引发剂的情况下，于约-20℃至-100℃的温度下将异烯烃聚合，以制备一种弹性体树状支化聚异烯烃聚合物，所述多官能团单体具有下式



其中 R 可以是 H、CH₃ 或烷基或芳基；之后

b) 加入具有有效电子对给体的化合物用于提高嵌段效率，并加入适用于制备聚亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段的单亚乙烯基芳烃；和

c) 在预定的时间之后通过加入有效的终止所述聚合反应的亲核化合物来终止所述聚合反应，预定的时间应足够长，以确保制备至少单个所述树状支化嵌段共聚物单元。

本发明还提供了一种不能生物降解的物品，所述物品包括由聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的树状支化嵌段共聚物形成的可植入的修补物或植入物，所述共聚物的特征在于具有热塑性弹性性能，其中前述树状支化嵌段共聚物包括一种树状支化聚异烯烃聚合物嵌段，并且前述树状支化聚异烯烃嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段。所述物品用于构造体内植入的腔内设备或血管设备。

附图简述

现在仅参照附图通过实施例描述本发明，其中：

图 1A 显示了现有技术的第一代直链三嵌段聚异丁烯-聚苯乙烯 (PIB-PS) 嵌段型热塑性弹性体 (TPE) 的示意图；

图 1B 显示了现有技术的第一代三臂星形聚异丁烯-聚苯乙烯(PIB-PS)嵌段型热塑性弹性体(TPE)的示意图;

图 1C 显示了美国专利号 5,721,331 中公开的现有技术的 PIB-PS 多嵌段共聚物的结构的示意图;

图 2A 显示了现有技术的第二代多臂星形嵌段聚异丁烯-聚苯乙烯(PIB-PS)嵌段型热塑性弹性体(TPE)的示意图;

图 3 显示了制备本发明高度支化嵌段共聚物的弹性中间嵌段部分的一个实例反应;

图 4 显示了根据本发明按照图 3 所述的方法制备的高度支化嵌段共聚物的示意图,所述共聚物包含玻璃化温度(T_g)低的软段和 T_g 或结晶熔点高的硬段,呈现热塑性弹性性能;和

图 5 显示了可用于图 3 所述方法以获得树状共聚物的引发剂-单体的几个实例。

发明详述

参照图 4,本发明提供了高度支化的嵌段共聚物,其包含玻璃化温度(T_g)低的软的弹性片段和 T_g 或结晶熔点高的硬的热塑性片段,以便整个结构呈现热塑性弹性性能。

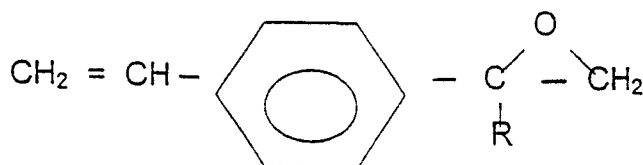
在本发明的一个优选实施方式中,本发明提供了一种聚异烯烃和聚单亚乙烯基芳烃的高度支化的嵌段共聚物,其特征在于具有热塑性弹性性能,其中前述嵌段共聚物包括一种高度支化的聚异烯烃嵌段,并且前述聚异烯烃嵌段的一些支链终止于聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段。除了术语“高度支化”之外,术语“树状”和“过度支化”也可用于描述本文公开的结构。这些高度支化的或树状聚合物具有不规则的树状结构。

已发现呈现热塑性弹性性能的本发明的高度支化的嵌段共聚物含有一种高度支化的聚异烯烃中间嵌段,该中间嵌段的合成中使用了

大量的引发剂-单体(一种载有引发剂和单体官能团的化合物(IM), 它与烯烃共聚合)。参照图 3, 用于本发明以引发聚合并将无规支化点引入到弹性体中间嵌段的引发剂-单体可以由通式 A-B 来表示, 其中 A 是可聚合的官能团(例如图 3 中所述的乙烯基双键), B 是一引发基团。对于异丁烯聚合, B 可以是叔醚、叔氯化物、叔甲氧基或叔酯、公知的用于异丁烯聚合的引发剂。在“单罐”活性型聚合系统中使用 4-(2-羟基-异丙基)苯乙烯和 4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯作为 IM 通过本方法成功地合成 MW 非常高的树状 PIB。树状 PIB 的反应链端已用 St 封闭以形成 PIB-PS 嵌段。

图 5 显示了几种不同的引发剂-单体的结构式, 它们可用于图 3 的合成方法中。这些包括 4-(2-羟基异丙基)苯乙烯、4-(2-甲氧基-异丙基)苯乙烯; 4-(2-氯异丙基)苯乙烯; 4-(2-乙酰氧基异丙基)苯乙烯; 2,3,5,6-四甲基-4-(2-羟基异丙基)苯乙烯; 3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯; 4-(环氧异丙基)苯乙烯; 4,4,6-三甲基-6-羟基-1-庚烯; 4,4,6-三甲基-6-氯-1-庚烯; 4,4,6-三甲基-6,7-环氧-1-庚烯; 4,4,6,6,8-五甲基-8-羟基-1-壬烯; 4,4,6,6,8-五甲基-8-氯-1-壬烯; 4,4,6,6,8-五甲基-8,9-环氧-1-壬烯; 3,3,5-三甲基-5-羟基-1-己烯; 3,3,5-三甲基-5-氯-1-己烯; 3,3,5-三甲基-5,6-环氧-1-己烯; 3,3,5,5,7-五甲基-7-羟基-1-辛烯; 3,3,5,5,7-五甲基-7-氯-1-辛烯; 3,3,5,5,7-五甲基-7,8-环氧-1-辛烯。

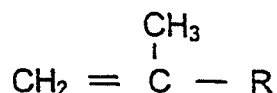
如果图 3 中所述的引发剂官能团 B 是一环氧乙烷环, 这样引发剂具有下式



其中 R 可以是 H、CH₃ 或烷基或芳基, 那么每一支化点具有加入到聚苯乙烯弹性体嵌段的羟基, 诸如 J. Song, J. Bodis 和 J.E. Puskas:

Direct Functionalization of Polyisobutylene by Living Initiation with α -Methylstyrene Epoxide. J. Polym. Sci., Polym. Chem. 40(8), 1005-1015 (2002)中所述的。这样非常有益地增加了橡胶状片段的亲水性，这在生物医学领域是非常重要也是非常有用的。

用于合成高度支化的聚异烯烃的异烯烃如下式所示



其中 R 代表 C₁-C₄ 烷基，例如甲基、乙基或丙基。优选异丁烯和 2-甲基-1-丁烯，并且最优选异丁烯。

适用于制备聚亚乙烯基嵌段(在高度支化聚异烯烃的一些支链上形成末端嵌段)的单亚乙烯基芳烃选自 C₈-C₁₂ 单亚乙烯基芳烃，其中在芳环上可以取代有 C₁-C₁₂ 烷基或烷氧基或者氟、氯、溴或碘原子。优选的单亚乙烯基芳烃选自苯乙烯、对甲基苯乙烯、对叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯、茚及它们的混合物。特别优选苯乙烯。用作制备本发明的高度支化的嵌段共聚物的基础的高度支化的聚异烯烃具有约 5—约 60，优选约 8—约 35 的支化频率。其中所述聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段的总的重量百分比是约 5 重量%—约 95 重量%。为了使本发明的高度支化的嵌段共聚物呈现热塑性弹性性能，优选嵌段共聚物中聚单亚乙烯基芳烃末端嵌段的重量百分比是约 5—约 50 重量%。所述高度支化的聚异烯烃的数均分子量 M_n 是约 10,000—约 2,500,000，优选约 500,000—约 10,000,000。高度支化的聚异烯烃的分子量分布是约 1—约 20，优选约 1.2—约 2.8。

为了将所述高度支化的聚异烯烃和最终嵌段共聚物保持在溶液中，同时存在一定程度的极性，以便该聚合以合理的速度进行，本发明的方法在惰性有机溶剂或溶剂混合物中进行。为了满足这些要求，可以使用的单一溶剂是正丁基氯或者非极性溶剂与极性溶剂的混合

物，其中合适的非极性溶剂包括甲基环己烷和环己烷，并且合适的极性溶剂包括乙基氯、甲基氯和二氯甲烷。特别优选甲基环己烷和甲基氯的混合物。为了获得合适的溶解度和极性，已发现非极性溶剂与极性溶剂的重量比应是约 80:20—约 40:60，优选约 60:40。

所述方法进行的温度范围是约-20℃至-100℃，优选约-50 至-80℃。本发明的步骤优选在用 1-30 重量%的聚异烯烃溶液中进行，特别是 5-10 重量%的聚异烯烃溶液中进行。

为了制备本发明的高度支化的嵌段共聚物，必需使用共引发剂，路易斯酸卤化物。合适的路易斯酸卤化物包括三氯化硼、三氯化铝和四氯化钛，优选四氯化钛。引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比是约 1:1—约 1:30，优选约 1:10—约 1:20。

本发明的高度支化的嵌段共聚物也可以一步法制备，其中异烯烃与引发剂单体以及溶液中的共引发剂于约-20℃至-100℃的温度下共聚合。然后加入电子给体和质子捕获剂，接着加入在溶剂中的单亚乙烯基芳烃的预冷溶液，并且继续聚合直到通过加入经预冷的亲核试剂如甲醇将其终止。在终止之前，所述聚合反应能够进行预定长的时间，以便制备图 5 所示的树状支化嵌段共聚物结构。

或者；为了连接图 4 中所示的两种或多种树状结构，在所有苯乙烯消耗掉之后，使该聚合过程继续，如授予 Shachi 等人的美国专利号 5,721,331 中公开的，将其加入本文作为参考。该专利公开了当苯乙烯单体消耗掉之后，使该聚合过程继续，活化的活性链端可以攻击另一链的苯乙烯嵌段，产生多嵌段，其中每一嵌段是图 4 中所示的树状嵌段之一。将单个树状支化嵌段共聚物连在一起，其中树状支化嵌段共聚物上至少一个聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段与另一树状支化嵌段共聚物上的一个聚单亚乙烯基芳烃塑性末端嵌段化学地相连。因此当多嵌段是所希望的最终产物时，在加入合适亲核试剂以终止所述聚合反应之前，该聚合反应可以进行较长时间。

所述高度支化的嵌段共聚物的生产必需使用诸如电子对给体的添加剂以提高嵌段效率,并且必需使用质子捕获剂以使均聚反应最小化。合适的电子对给体的实例是具有至少 15 但不大于 50 的电子给体数的那些亲核试剂,如 Viktor Gutmann 在 "The Donor Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum Press (1978) 中列表的,并且包括乙酸乙酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷,优选二甲基乙酰胺。合适的质子捕获剂包括 2,6-二叔丁基吡啶、4-甲基-2,6-二叔丁基吡啶和二异丙基乙胺,优选 2,6-叔丁基吡啶。

尽管不希望受任何理论的约束,但是据信聚异烯烃的支化度、聚异烯烃的分子量分布、共引发剂与聚异烯烃的重量比、共引发剂与单亚乙烯基芳烃的摩尔比、反应温度和反应时间可以影响聚异烯烃支链发生末端嵌段的程度。因此通过改变前述的一些参数,可以制备具有不同热塑性弹性性能的高度支化的嵌段共聚物。

实施例

作为制备本发明的高度支化的嵌段共聚物的基础的高度支化的聚烯烃是使用上面概括的常规步骤制备的。所述聚合反应是在干氮气环境下于用 FTS Flexi Cool Immersion 冷却器保持在 -80°C 的温度下的 Mbraun Labmaster 130 手套箱中进行的。在一个配备有高架式搅拌器的合适大小的 3 颈圆底烧瓶中装入甲基环己烷和甲基氯的混合物 60/40(v/v),然后依次加入引发剂-单体,4-(2-甲氧基)异丙基苯乙烯、质子捕获剂 2,6-二叔丁基吡啶、和异烯烃,在此是异丁烯。然后快速加入共引发剂的冷原液(四氯化钛的甲基环己烷溶液),开始聚合反应。反应结束时加入预冷的甲醇将反应骤冷。将该聚合物分离并以常规方式纯化,在真空炉中干燥 1 周。

本发明的嵌段聚合物以如下方式表征。聚合物的 M_n 、 M_w 和 MWD 是通过尺寸排阻色谱法使用配备有 6 个 Styragel 柱(106、105、

104、103、500 和 100 Å 孔径)的水系统测定的。Waters 410 DRI 检测器、Dawn DSP 18 度激光扫描检测器和 Waters 996 PDA 检测器。以 1 ml/min 的速度泵送保持在 35°C 的温度下的洗脱介质四氢呋喃。使用 Astra 软件获得绝对 MW。由于高度支化的聚异丁烯含有小于 1% 的引发剂单体, 因此使用来自 J. Wiley & Sons, Polymer Handbook 第 3 版的值 $dn/dc=0.93$ 计算。对于聚异丁烯和聚苯乙烯的高度支化的嵌段共聚物, 式 $dn/dc(\text{嵌段})=(wt\%\text{苯乙烯}) \times dn/dc(\text{苯乙烯}) + (wt\%\text{PIB}) \times dn/dc(\text{PIB})$ 。这些方法得到与假定在 SEC 柱上 100% 质量回收所得的数据非常一致。使用氘代氯仿作为溶剂用 Varian Gemini 300 MHz NMR 进行 ^1H NMR。

使用以 Kennedy 等人在 Polymer Bulletin, 1981 中报道的为基础的步骤, 通过选择性地破坏支化点来测定聚异丁烯的支化频率, 其中在不影响聚合物链的情况下将三臂星形支化聚合物的芳香核芯选择性地破坏。然后由链破坏之前和之后的数均分子量之比计算支化频率。下面的实施例打算描述本发明的实施方式, 并且不打算限制本发明的范围。

表 1 列出了这些实施例中使用的高度支化的聚异丁烯的分子量和支化频率数据。

表 1

样品号	M_n g/mol	M_w g/mol	MWD	支化频率
PIB 1	561000	681000	1.2	33.0
PIB 2	392000	1039000	2.6	11.6

¹ 试验测定的支化频率。

实施例 1

所用引发剂-单体列于表 1。用 4-(2-甲氧基)异丙基苯乙烯作为引发剂-单体制备表 1 中所列的树状聚异丁烯。在 Mbraun Labmaster 130

手套箱中于氮气环境下在配备有高架式搅拌器的 3 颈烧瓶中装入甲基环己烷和甲基氯的混合物，并通过 FTS Flexi Cool Immersion 冷却器冷却至 -80°C 的温度。然后向该溶液中加入 0.196g (1.024 mmol) 2,6-二叔丁基吡啶、0.08g (0.968 mmol) N,N-二甲基乙酰胺和 5g (0.048 mol) 苯乙烯。向该溶液中加入 10g PIB 1 (已在 100ml 甲基环己烷中溶解过夜)，得到 2.5 wt%的在 200ml 60/40(w/w)甲基环己烷和甲基氯混合物中的 PIB 1 溶液。将所得反应混合物充分搅拌，加入 2.02g (0.011 mol) 四氯化钛开始聚合反应。在约 50 分钟搅拌之后，加入预冷的甲醇将所述反应终止。通过尺寸排阻色谱法分析证实，除了聚异丁烯-聚苯乙烯嵌段共聚物之外，还有大量均聚苯乙烯存在，需要用甲基乙基酮将整个产物洗涤 3 次，然后干燥。 ^1H NMR 光谱分析证实，嵌段共聚物中聚苯乙烯的量是 9.4 重量%。通过尺寸排阻色谱法并结合多角度激光扫描测定，嵌段共聚物 PIB 1-PSty 的 M_n 是 595,4000 g/mol, M_w/M_n 是 1.3。

实施例 2

以与实施例 1 类似的方式进行。向保持在 -80°C 的温度下的甲基环己烷和甲基氯的混合物中加入 0.051g (0.267 mmol) 2,6-二叔丁基吡啶、0.12g (1.377 mmol) N,N-二甲基乙酰胺和 2.5g (0.024 mol) 苯乙烯。向该溶液中加入 5g PIB 2 (已在 50ml 甲基环己烷中溶解过夜)，得到 2.5 wt%的在 100ml 甲基环己烷和甲基氯混合物 60/40(w/w)中的 PIB 2 溶液。将所得反应混合物充分搅拌，加入 3.8g (0.020 mol)四氯化钛开始聚合反应。在约 60 分钟搅拌之后，加入预冷的甲醇将该反应终止。通过尺寸排阻色谱法分析证实，除了嵌段共聚物之外，还有非常少量的聚苯乙烯存在， ^1H NMR 光谱分析证实，嵌段共聚物中聚苯乙烯的量是 16.4 重量%。通过尺寸排阻色谱法并结合多角度激光扫描测定，嵌段共聚物 PIB 2-PSty 的 M_n 是 543,400 g/mol, M_w/M_n 是 2.6。

物理特性描述

通过在电热液压机中于 10 MPa 的压力下在 210°C 下将这些样品 (厚度约 0.8mm) 模压 3 分钟进行高度支化的嵌段共聚物 PIB 1-PSty 和 PIB 2-PSty1 的物理特性表征。在施加压力之前, 将样品预热 5 分钟。结果示于表 2。

上面的结果清楚地显示, 随着聚苯乙烯末端嵌段引入到聚异丁烯的一些缠绕支链上, 由于在聚异丁烯嵌段和聚苯乙烯嵌段之间存在相分离, 嵌段共聚物呈现自强化特性。分别相对于 PIB 1 和 PIB 2 的拉伸强度, 嵌段共聚物 PIB 1-PSty 和 PIB 2-PSty 的拉伸强度显著提高, 这一点尤为明显。原子力显微镜检查证实该结论, 其中嵌段共聚物 PIB 2-PSty 的相衬图呈现聚苯乙烯不规则地分布于聚异丁烯嵌段中。

使用高度支化的聚异丁烯 PIB 2 进行另外 3 个反应, 只是改变这些条件, 例如反应时间的长度、加入顺序、引发剂的量以及电子给体和质子捕获剂的量。

实施例 3

以与实施例 1 类似的方式进行。将 5g PIB 2 溶解在 128ml 甲基环己烷中并将该溶液冷却至 -80°C。然后向该溶液中加入 50ml 甲基氯、0.196g (1.02 mmol) 2,6-二叔丁基吡啶、0.084g (0.968 mmol) N,N-二甲基乙酰胺和 6.06g (0.032 mol) 四氯化钛。然后加入 5g (0.048mol) 苯乙烯开始聚合反应, 进行 16 小时, 加入甲醇将反应终止。所得嵌段共聚物 PIB 2-PSty3 用甲基乙基酮萃取并干燥。该嵌段共聚物的 ^1H NMR 光谱分析证实, 它含有 34 重量%聚苯乙烯。通过尺寸排阻色谱法并结合多角度激光扫描测定, 最终产物的 M_n 是 585,405 g/mol, M_w/M_n 是 2.7。

实施例 4

以与实施例 1 类似的方式进行。将 5g PIB 2 溶解在 167ml 甲基环己烷中并将该溶液冷却至-80℃。然后向该溶液中加入 101ml 甲基氯、0.15g (0.8 mmol) 二叔丁基吡啶、0.07g (0.806 mmol) N,N-二甲基乙酰胺和 31.2g (0.300 mol) 苯乙烯。加入 9.11g (0.048 mol) 四氯化钛开始聚合反应。使该反应进行 8 小时，然后加入甲醇将其终止。然后将所得嵌段共聚物 PIB 2-PSty4 用甲基乙基酮萃取并干燥。嵌段共聚物的 ^1H NMR 光谱分析证实，嵌段共聚物含有 31 重量% 苯乙烯。最终产物的 M_n 是 560,000 g/mol, M_w/M_n 是 2.3。实施例 3 和 4 的产物不如原料 PIB 2 有弹性，但却是非常强劲且坚硬的材料，它拉伸如交联橡胶，并且当将应力释放之后恢复其形状。从表 2 中所列的物理特性来看这是显然的。

实施例 5

以与实施例 1 类似的方式进行。将 5g PIB 2 溶解在 167ml 甲基环己烷中并将该溶液冷却至-80℃。然后向该溶液中加入 101ml 甲基氯、0.290g (1.514 mmol) 二叔丁基吡啶、0.131g (1.506 mmol) N,N-二甲基乙酰胺和 31.2g (0.300 mol) 苯乙烯。加入 9.11g (0.048 mol) 四氯化钛开始聚合反应。使该反应进行 8 小时，然后加入甲醇将其终止。然后将最终嵌段共聚物 PIB 2-PSty4 用甲基乙基酮萃取并干燥。嵌段共聚物的 ^1H NMR 光谱分析证实，嵌段共聚物含有 27 重量% 苯乙烯。最终产物的 M_n 是 530,000 g/mol, M_w/M_n 是 2.3。

实施例 6

本实施例用来证实环氧引发将羟基官能团引入到 PIB 链中。在手套箱中干氮气环境下的反应容器内装有总共 100ml 的反应物，其中含有 2.1 mol/L 异丁烯(IB)单体、0.019 mol/L 2-甲基-2-苯基-环氧乙烷或

α -甲基苯乙烯环氧化物(MSE)引发剂、0.007 mol/L 2,6-二-(叔丁基)-吡啶质子捕获剂和甲基环己烷/甲基氯 (60/40 体积/体积) 溶剂混合物, 冷却至-60°C。加入 0.064 mol/L 预冷的 TiCl_4 开始反应。10 分钟之后通过加入预冷甲醇将该反应终止, 回收得 2.4g 聚合物。该聚合物的分子量是 $M_n=4346 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n=1.07$ 。通过 FTIR 测定羟基官能度, 使用 2-苯基丙醇获得一校准曲线: 发现官能度 $F_n = 1.1$ 。羟基与三甲基氯甲硅烷(如 25 所述)反应, 通过 $^1\text{H NMR}$ 测定其官能度。发现 $F_n = 1.03$ 。

实施例 3、4 和 5 的产物不如原料 PIB 2 有弹性, 但却是非常强劲且坚硬的材料, 它拉伸如交联橡胶, 并且当将应力释放之后恢复其形状。从表 2 中所列的物理特性来看这是显然的。

表 2

性能	PIB 1-Psty1	PIB 2-Psty2	PIB 2-Psty3	PIB 2-Psty4	PIB 2-Psty5
100%模量(MPa)	0.42	0.62	0.70	0.64	0.28
200%模量(MPa)	0.53	0.76	0.89	0.79	0.32
300%模量(MPa)	0.58	0.88	1.14	1.02	0.37
拉伸强度(MPa)	4.0 (PIB 1 0.13)	7.3 (PIB 2 0.15)	9.0 (PIB 2 0.15)	7.0 (PIB 2 0.15)	3.6 (PIB 2 0.15)
破裂时的伸长率(%)	1830	1150	950	980	1380
硬度(ShoreA)	27	34	-	-	-

出人意料地, 这些树状嵌段呈现热塑性弹性性能, 它已由表 2 中汇总的结果所展示, 该表显示这些树状 TPE 显示不寻常的拉伸强度和伸长率值。作为比较, 半工业 Kuraray 样品 (最有可能通过授予 Shachi 等人的美国专利号 5,721,331 中公开的方法生产) 显示的拉伸强度为 10 MPa, 伸长率是 600%, $M_n = 60,000$, PS 含量是 30 wt%。

除了表 2 中汇总的优异的弹性性能之外, 与多臂星形结构相比,

本文公开的树状嵌段共聚物结构的制备方法的一个益处在于，用于制备前者的多官能引发剂(参见 S. Jacob, J.P. Kennedy, *Advances in Polym. Sci.*, 146, 1 (1999))难以制备并且它们非常昂贵。通过偶联活性链制备多臂结构(美国专利号 5,428,111 和 5,458,796)，是一种非常慢的方法，并且由于高粘度可能耗时 100 小时，并且臂的数量不确定。相反，本文公开的高分子量树状聚异丁烯嵌段共聚物非常容易制备。尽管结构不规则，但是它们也呈现较好的拉伸强度和较大的伸长率。

本文公开的树状支化嵌段共聚物的特征在于具有热塑性弹性性能，它在许多领域非常有用，并且作为医学设备和植入之后防爆裂和裂开的修补物材料尤其受到关注。其它用途和应用对需要兼具热塑性弹性性能的材料(包括垫片、封条等)领域的技术人员来说将是显而易见的。

本文所用的术语“包含”应理解为包括一切的和开放式的，而不是排他的。具体地说，当用于包括权利要求书的本说明书中时，术语“包含”及其变体是指包括特定特征、步骤或组分。这些术语并不解释为排除其它特征、步骤或组分的存在。

前面描述的本发明的优选实施方式仅用来描述本发明的原理，而不是将本发明限制在所述的具体实施方式。本发明的范围将由包括在以下权利要求书及其等价物中的所有实施方式定义。

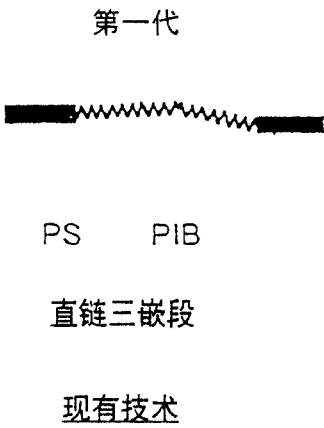


图1A

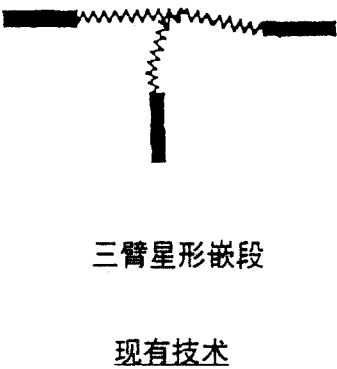


图1B

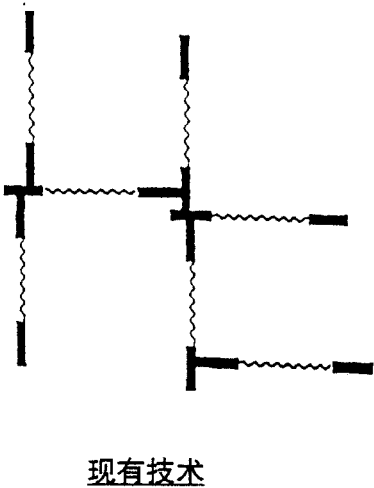
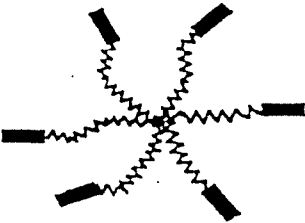


图1C



多臂星形嵌段

现有技术

图2A

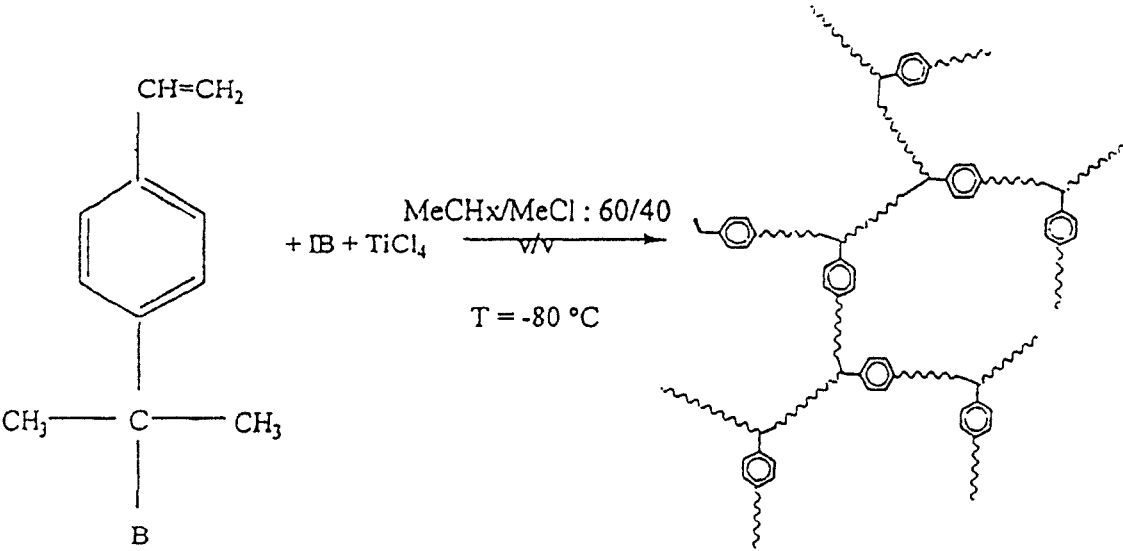


图3

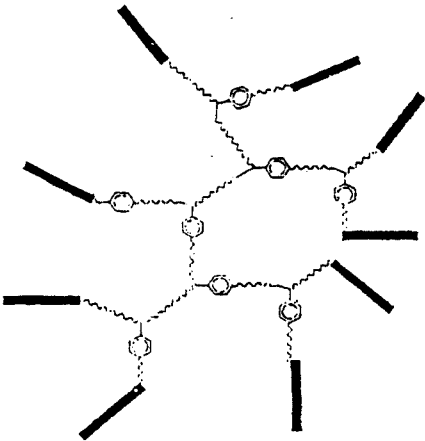
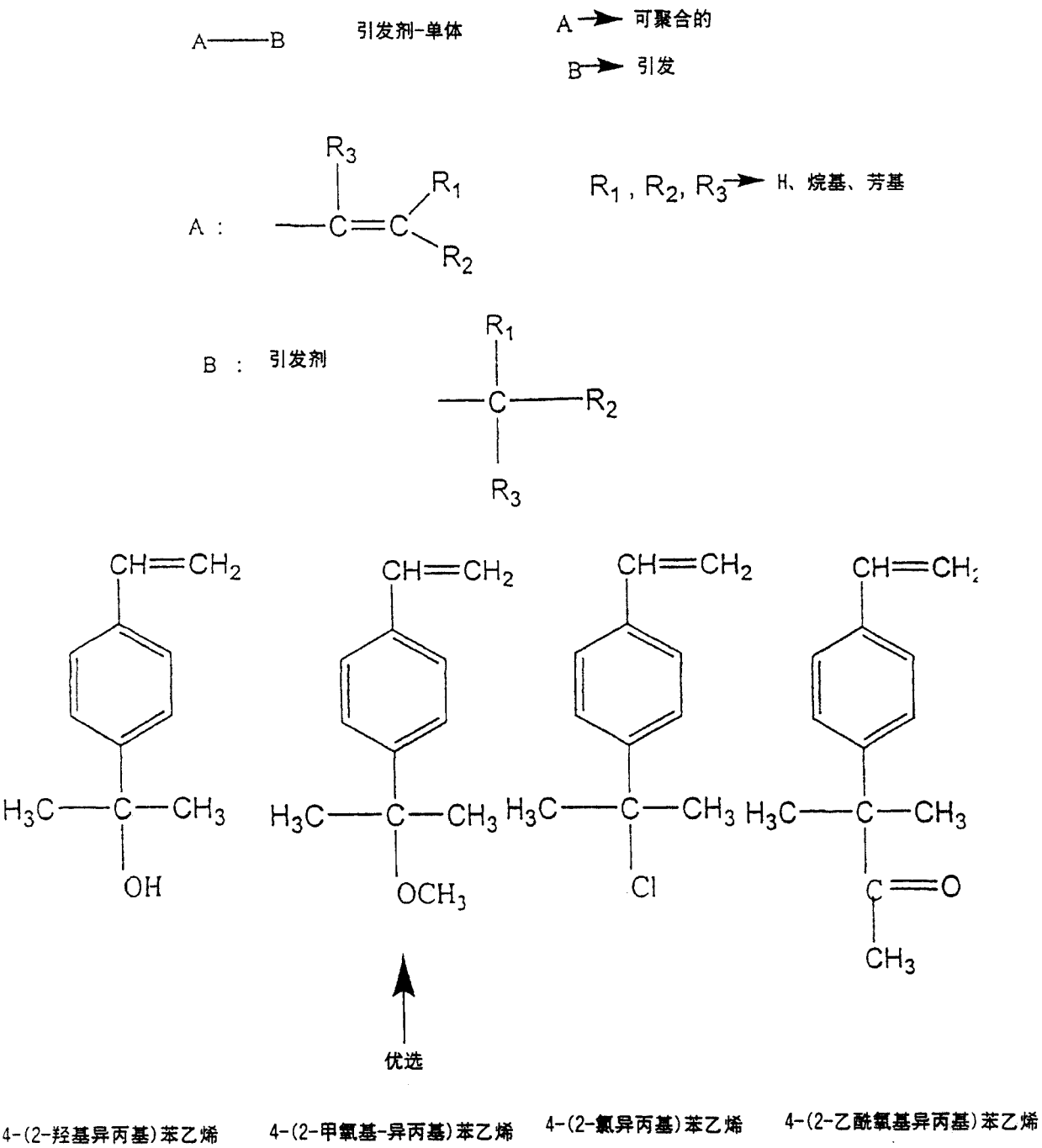
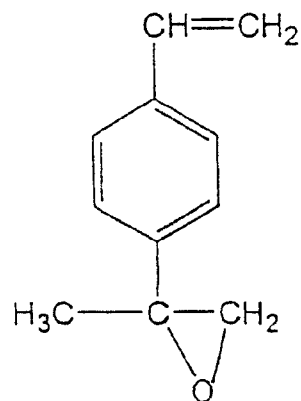
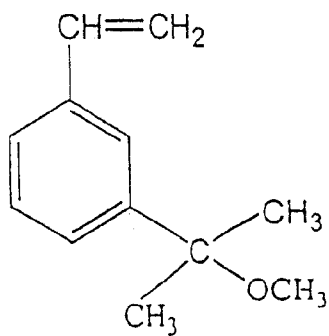
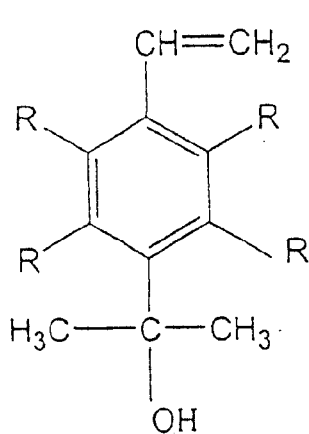


图4



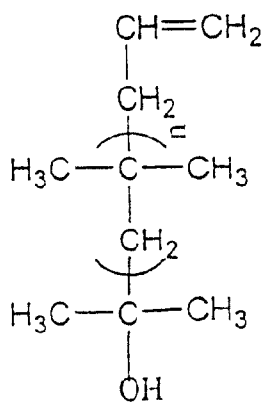


R=甲基

2,3,5,6-四甲基-4-(2-羟基异丙基)苯乙烯

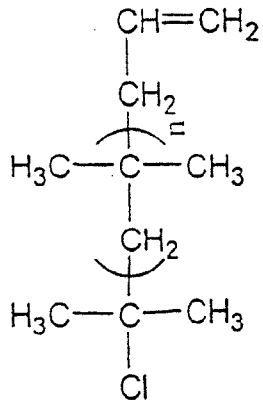
3-(2-甲氧基异丙基)苯乙烯

4-(环氧异丙基)苯乙烯

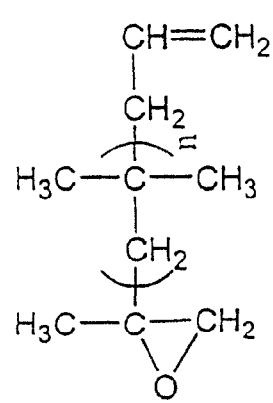


n=1

4,4,6-三甲基-6-羟基-1-庚烯



4,4,6-三甲基-6-氯-1-庚烯



4,4,6-三甲基-6,7-环氧-1-庚烯

4,4,6,6,8-五甲基-8-羟基-1-壬烯

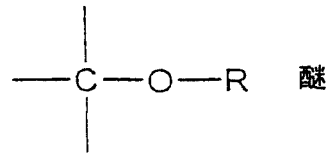
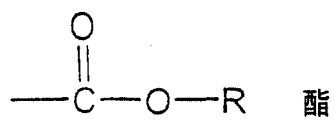
4,4,6,6,8-五甲基-8-氯-1-壬烯

4,4,6,6,8-五甲基-8,9-环氧-1-壬烯

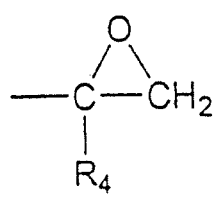
图5(续)

$R_1, R_3 \rightarrow$ H, 烷基, 芳基

$R_2 \rightarrow$ X卤化物 (Cl, Br, F, I)



B:



环氧化物： R_4 ：H, 烷基, 芳基

图5(续)