



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105873977 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201480049708.4

专利权人 明尼苏达大学董事会

(22)申请日 2014.09.18

(72)发明人 H·马丁内斯 M·A·伊尔迈尔

(65)同一申请的已公布的文献号

J·芒罗 K·L·沃尔顿

申请公布号 CN 105873977 A

M·M·休格斯

(43)申请公布日 2016.08.17

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善

(30)优先权数据

61/884,594 2013.09.30 US

(51)Int.Cl.

C08G 61/08(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.09

(56)对比文件

DE 4133978 A1,1993.04.15,权利要求1-

12.

EP 0626402 A2,1994.11.30,权利要求1-

23.

CN 1512974 A,2004.07.14,权利要求1-41.

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/056195 2014.09.18

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/047840 EN 2015.04.02

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

审查员 庞明娟

地址 美国密歇根州

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、聚烯烃反应性遥爪预聚物和交联弹性体和高分子量弹性体

(57)摘要

提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法,包括将烷基-顺式-环辛烯和任选的顺式-环辛烯在双官能链转移剂存在下于开环易位聚合条件下反应,形成不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物。进一步提供不饱和与氢化的反应性预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体。

1. 制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法, 包括:

将烷基-顺式-环辛烯和任选的顺式-环辛烯在双官能链转移剂和/或多官能链转移剂存在于开环易位聚合条件下反应, 形成不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物。

2. 权利要求1的方法, 其中所述烷基-顺式-环辛烯为3-环己基-顺式-环辛烯。

3. 权利要求1的方法, 其中所述链转移剂为双官能链转移剂并且为马来酸。

4. 权利要求1的方法, 其中顺式-环辛烯存在于反应步骤中, 顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比为1:0.05至0.05:1。

5. 权利要求1的方法, 其中反应在Grubbs催化剂存在下发生。

6. 由权利要求1的方法制备的不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物反应产物, 其中所述聚烯烃反应性遥爪预聚物的摩尔质量为1至20kg/mol并且显示以下性质中的一种或多种: (a) T_d 等于或大于310°C; (b) 玻璃化转变温度 T_g 小于或等于-25°C; (c) 在第二加热的 ΔH_m 小于56J g⁻¹。

7. 权利要求1的方法, 进一步包括:

将所述不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物氢化, 生成氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物。

8. 权利要求7的方法, 其中所述氢化为在50至80°C的温度和350至500psi的压力的催化氢化, 其中所述催化氢化中的催化剂为二氧化硅负载的铂催化剂。

9. 权利要求7的方法, 其中所述氢化为化学氢化。

10. 由权利要求7的方法制备的氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物反应产物, 其具有1至20kg/mol的摩尔质量和选自以下的一种或多种性质: (a) T_d 等于或大于310°C; (b) 玻璃化转变温度 T_g 小于或等于-25°C; (c) 在第二加热的 ΔH_m 小于277J g⁻¹; 和 (d) 在25°C的粘度等于或小于5000Pa · s且大于或等于50Pa · s。

11. 权利要求7的方法, 其进一步包括将所述氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与所述遥爪预聚物反应的多官能化合物任选地在催化剂不存在下热交联, 形成交联弹性体, 其中所述多官能化合物选自聚胺和聚环氧化物。

12. 权利要求7的方法, 其进一步包括将所述氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与所述聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的双官能化合物任选地在催化剂不存在下进行扩链, 形成高分子量弹性体, 其中所述双官能化合物选自双胺和二环氧化物。

13. 权利要求7的方法, 其进一步包括任选地在催化剂不存在下, 同时将所述氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与所述聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的多官能化合物热交联以及将所述氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与所述聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的双官能化合物进行扩链, 形成交联和扩链的弹性体, 其中所述多官能化合物选自聚胺和聚环氧化物, 其中所述双官能化合物选自双胺和二环氧化物。

14. 权利要求13的方法, 其中所述可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的多官能化合物为三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-吡丙啶丙酸酯), 所述可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的双官能化合物为丁烷-1,4-二基二(3-(2-甲基吡丙啶-1-基)丙酸酯)。

15. 权利要求11的方法, 其中所述多官能化合物的官能团与所述聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比为1:0.94至1:1.06。

制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、聚烯烃反应性遥爪预聚物和交联弹性体和高分子量弹性体

技术领域

[0001] 本发明涉及制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体。

背景技术

[0002] 聚烯烃为用作高摩尔质量聚合物的物质。饱和聚烯烃物质高的耐化学性和抗氧化性加上有竞争力的价格使得聚烯烃对于塑料工业是高度期望的。已经证明将官能团控制包括在聚烯烃上可导致性质增强。然而，尽管大量物质和应用来源于聚烯烃，但用于形成迅速固化的弹性体的预聚物为有待探索的领域。这主要因为精确控制功能化已面临挑战。用于使反应性基团并入聚烯烃的大多数方法涉及聚合后反应，所述聚合后反应通常对官能化定位和官能度数量的控制差，以致机械性质减弱。合成可模压、可注射和另外的可加工聚烯烃反应性遥爪预聚物（其生成固化弹性体），会提供所需要的有机硅和聚氨酯弹性体的替代物。

发明内容

[0003] 本发明为制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体。

[0004] 在一个实施方式中，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法，所述方法包括将烷基-顺式-环辛烯和任选的顺式-环辛烯在双官能链转移剂和/或多官能链转移剂存在下于开环易位聚合条件下反应，形成不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物。

具体实施方式

[0005] 本发明为制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体。

[0006] 根据本发明的制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法包括将烷基-顺式-环辛烯和任选的顺式-环辛烯在双官能链转移剂和/或多官能链转移剂存在下于开环易位聚合条件下反应，形成不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物。

[0007] 在一个替代实施方式中，本发明进一步提供由本申请披露本发明方法的任何一个实施方式制备的不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物反应产物。

[0008] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任何一个实施方式，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法，不同之处在于所述方法进一步包括将不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物氢化，生成氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物。

[0009] 在另一个替代实施方式中，本发明进一步提供氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物反应产物。

[0010] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任何一个实施方式，本发明提供制备聚

烯烃反应性遥爪预聚物的方法,不同之处在于所述方法进一步包括将氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与遥爪预聚物反应的多官能化合物任选地在催化剂不存在下热交联,形成交联弹性体。

[0011] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法,不同之处在于所述方法进一步包括将氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与遥爪预聚物反应的第一双官能化合物任选地在催化剂不存在下进行扩链,形成高分子量弹性体。本申请中所用的高分子量弹性体是指分子量为聚烯烃反应性遥爪预聚物分子量的至少两倍的弹性体。源自至少两倍的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如,高分子量弹性体的分子量下限可为聚烯烃反应性遥爪预聚物分子量的两倍,或可替代地,高分子量弹性体的分子量下限可为聚烯烃反应性遥爪预聚物分子量的五倍,或可替代地,高分子量弹性体的分子量下限可为聚烯烃反应性遥爪预聚物分子量的十倍,或可替代地,高分子量弹性体的分子量下限可为聚烯烃反应性遥爪预聚物分子量的十五倍。

[0012] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法,不同之处在于所述方法进一步包括任选地在催化剂不存在下,同时将氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和双官能化合物的混合物扩链以及将扩链氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和多官能化合物热交联,所述双官能化合物的混合物和多官能化合物都可与遥爪预聚物反应,从而形成扩链的交联弹性体。

[0013] 在另一个替代实施方式中,本发明进一步提供交联弹性体。

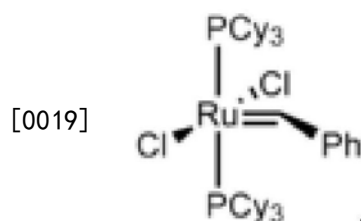
[0014] 在另一个替代实施方式中,本发明进一步提供扩链弹性体。

[0015] 用于本发明实施方式的烷基-顺式-环辛烯在本领域中是已知的。示例性烷基-顺式-环辛烯包括3-取代-顺式-环辛烯,例如3-甲基-顺式-环辛烯、3-乙基-顺式-环辛烯、3-己基-顺式-环辛烯和3-苯基-顺式-环辛烯。

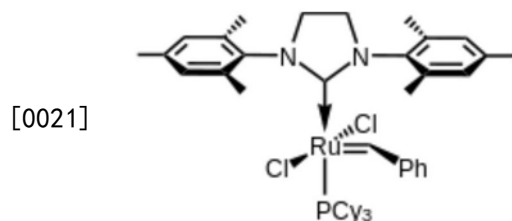
[0016] 本领域中已知的任何双官能链转移剂都可用于本发明的实施方式。双官能链转移剂包括例如,马来酸、顺式-1,4-二乙酰氧基-2-丁烯、1,8-二氰基-4-辛烯和反式-3-己烯二酸二甲酯。

[0017] 在再一个替代实施方式中,可以使用一种或多种多功能性链转移剂。示例性多功能性链转移剂包括2-丁烯-1,1,4,4-四醇;(Z)-丁-2-烯-1,4-二基二(3-羟基-2-(羟甲基)-2-甲基丙酸酯);和(Z)-2,2'-(丁-2-烯-1,4-二基二(氧基))二(氧基亚甲基)二(2-甲基丙烷-3,2,1-三基)四(3-羟基-2-(羟甲基)-2-甲基丙酸酯)。多功能性链转移剂会导致形成多功能性预聚物,多功能性预聚物可以随后转化成交联弹性体。

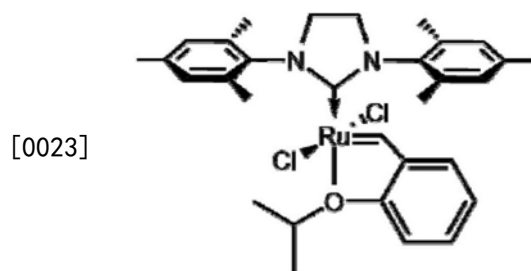
[0018] 开环易位聚合(ROMP)条件在本领域中是已知的,例如描述于“3-取代环辛烯的区域选择性和立体选择性开环易位聚合”,Shingo Kobayashi等人,J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 5794-5797以及“通过ROMP使用马来酸作为链转移剂的羧基-遥爪聚烯烃”,Pitet and Hillmyer, Macromolecules 2011, 44, 2378-2381中。多种多样的催化剂已知用于ROMP,包括简单的基于金属的化合物,例如RuCl₃/醇混合物和更复杂的Grubbs催化剂,其包括第一代和第二代Grubbs催化剂和Hoveyda-Grubbs催化剂。第一代Grubbs催化剂为具有以下通式的过渡金属碳烯络合物:



[0020] 第二代Grubbs催化剂具有以下通式：



[0022] Hoyveda-Grubbs催化剂具有以下通式：



[0024] 本领域技术人员会理解到，可以使用适于ROMP的任何催化剂。本发明不限于前述催化剂结构，也不限于使用钌作为所述催化剂的金属。

[0025] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任一实施方式，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体，不同之处在于顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比为1:0.05至0.05:1。源自1:0.05至0.05:1的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如，顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比可以为1:0.05至0.05:1，或可替代地，顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比可以为1:0.08至0.08:1，或可替代地，顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比可以为1:0.5至0.5:1，或可替代地，顺式-环辛烯与烷基-顺式-环辛烯的摩尔比可以为1:0.8至0.8:1。

[0026] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任一实施方式，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体，不同之处在于不饱和和/或氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物的摩尔质量为1至20kg/mole。源自1至20kg/mole摩尔质量的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露；例如，不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物的摩尔质量可为下限1、3、6、9、12、15或18kg/mole至上限2、5、8、11、14、17或20kg/mole。

[0027] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任一实施方式，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体，不同之处在于不饱和和/或氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示以下性质中的一种或多种：(a) 分解温度 T_d 等于或大于310℃；和(b) 玻璃化转变温度 T_g 等于或小于-25℃。

[0028] 对于不饱和和/或氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 T_d 等于或大于 310°C 的那些实施方式,源自等于或大于 310°C 的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如, T_d 的下限可为 310°C ,或可替代地, T_d 的下限可为 320°C ,或可替代地, T_d 的下限可为 330°C ,或可替代地, T_d 的下限可为 340°C ,或可替代地, T_d 的下限可为 350°C 。

[0029] 在不饱和和/或氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示玻璃化转变温度 T_g 等于或小于 -25°C 的情况下,所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如, T_g 的上限可为 -25°C ,或可替代地, T_g 的上限可为 -30°C ,或可替代地, T_g 的上限可为 -35°C ,或可替代地, T_g 的上限可为 -40°C 。在一个替代实施方式中,不饱和和/或氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示玻璃化转变温度大于或等于 -250°C 。源自大于或等于 -250°C 的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如, T_g 的下限可为 -250°C ,或可替代地,下限为 -200°C ,或可替代地,下限为 -150°C ,或可替代地,下限为 -100°C 。

[0030] 在一个替代实施方式中,本发明提供不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 ΔH_m 小于 56J g^{-1} (第二加热)。对于不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 ΔH_m 小于 56J g^{-1} (第二加热)的实施方式,源自小于 56J g^{-1} 的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如, ΔH_m 可小于 56J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 51J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 46J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 41J g^{-1} 。

[0031] 在一个替代实施方式中,本发明提供氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 ΔH_m 小于 277J g^{-1} (第二加热)。对于氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 ΔH_m 小于 277J g^{-1} (第二加热)的实施方式,源自小于 277J g^{-1} 的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如, ΔH_m 可小于 277J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 200J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 150J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 可小于 100J g^{-1} 。在一个替代实施方式中,氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物显示 ΔH_m 大于或等于 0J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 大于或等于 10J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 大于或等于 20J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 大于或等于 30J g^{-1} ,或可替代地, ΔH_m 大于或等于 50J g^{-1} 。

[0032] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体,不同之处在于氢化为催化氢化并且在氢化催化剂存在下发生。氢化催化剂在本领域中是众所周知的。

[0033] 在一个具体实施方式中,氢化催化剂为提供至少90%饱和度并且导致每个预聚物链具有至少1.7的官能度的氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物的催化剂。源自下限为每个预聚物链具有1.7的官能度的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如,官能度的下限可为每个预聚物链具有1.7、1.8、1.9或2.0的官能度。在一个替代实施方式中,氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物的每个预聚物链具有等于或小于10的官能度,或可替代地,每个预聚物链具有等于或小于7的官能度,或可替代地,每个预聚物链具有等于或小于4的官能度。

[0034] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于氢化之后保留至少60%的官能度。源自至少60%的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本

申请所披露。例如,氢化之后保留官能度的百分比下限可为60、70、80、90或95。

[0035] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于氢化导致至少90%存在于预聚物中的不饱和度被氢化。源自至少90%的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露;例如,氢化水平的下限可为90、92.5、95或97%。

[0036] 均相和非均相催化剂体系二者已广泛用于氢化烯键式不饱和聚合物。均相催化工艺披露于美国专利号3,595,295;3,595,942;3,700,633和3,810,957中(将其披露内容并入本申请中以作参考),以及披露于“可溶性锂/钴和铝/钴催化剂的聚合物氢化”;J.C.Falck, *Catalysis In Organic Synthesis*, E.D.PN Rylander and H.Greenfield, Academic Press, New York, 1976, pp.305-24中。非均相催化剂披露于美国专利号3,333,024;和3,415,789(将其披露内容并入本申请中以作参考);比利时专利BE871348和英国专利GB 2,011,911中。

[0037] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体制备,不同之处在于氢化为在50至80℃的温度和350至500psi的压力催化氢化,其中催化剂为二氧化硅负载的铂催化剂。源自50至80℃的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露;例如催化氢化的温度可为下限50、55、60、65、70或75℃至上限52、57、63、68、72、77或80℃。例如,催化氢化温度可以为50至80℃,或可替代地,催化氢化温度可以为65至80℃,或可替代地,催化氢化温度可以为50至68℃,或可替代地,催化氢化温度可以为60至75℃。源自350至500psi的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露;例如催化氢化压力可为下限350、400或450psi至上限375、425、475或500psi。例如,催化氢化压力可为350至500psi,或可替代地,催化氢化压力可为425至500psi,或可替代地,催化氢化压力可为350至425psi,或可替代地,催化氢化压力可为380至475psi。

[0038] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于氢化为化学氢化。化学氢化是本领域中已知的并且例如描述于Die Makromolekulare Chemie,163,1(1973)and Die Makromolekulare Chemie,163,13(1973)中。化学氢化中,将氢从“氢供体”而不是H₂气体提取(“转移”)。经常用作溶剂的氢供体包括肼、二氢萘、二氢蒽、异丙醇和甲酸。

[0039] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于所述方法进一步包括任选地在催化剂不存在下,同时将氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的多官能化合物热交联以及将氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的双官能化合物扩链,形成交联和扩链的弹性体。

[0040] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一个实施方式,本发明提供制备聚

烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于多官能化合物选自聚胺和聚环氧化物。

[0041] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于双官能化合物选自双胺和双环氧化物。

[0042] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体、高分子量弹性体和交联和扩链的弹性体,不同之处在于可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的多官能化合物为多官能吡丙啶。

[0043] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物和高分子量弹性体,不同之处在于可与聚烯烃反应性遥爪预聚物反应的双官能化合物为双官能吡丙啶。

[0044] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体,不同之处在于多官能吡丙啶为三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-吡丙啶丙酸酯)。

[0045] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体,不同之处在于双官能吡丙啶为丁烷-1,4-二基二(3-(2-甲基吡丙啶-1-基)丙酸酯)。

[0046] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体,不同之处在于多官能化合物上的官能度与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比为1:2至2:1。源自1:2至2:1的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露;例如,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:2,或可替代地,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为2:1,或可替代地,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1.5:2,或可替代地,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为2:1.5,或可替代地,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:1.05,或可替代地,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:0.95。在一个具体实施方式中,多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比为1:0.94至1:1.06。

[0047] 在一个替代实施方式中,根据本申请披露的任一实施方式,本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体,不同之处在于双官能和多官能化合物上的官能

团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比为1:2至2:1。源自1:2至2:1的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露；例如，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:2，或可替代地，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为2:1，或可替代地，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1.5:2，或可替代地，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为2:1.5，或可替代地，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:1.05，或可替代地，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比可为1:0.95。在一个具体实施方式中，双官能和多官能化合物上的官能团与聚烯烃反应性遥爪预聚物的官能团的摩尔比为1:0.94至1:1.06。

[0048] 在一个替代实施方式中，根据本申请披露的任一个实施方式，本发明提供制备聚烯烃反应性遥爪预聚物的方法、不饱和聚烯烃反应性遥爪预聚物、氢化的聚烯烃反应性遥爪预聚物、交联弹性体和高分子量弹性体，不同之处在于交联的和/或高分子量弹性体显示选自以下的一种或多种性质：(a) 凝胶 分数为等于或小于0.99且等于或大于0.3；(b) T_d 等于或大于310℃；(c) 玻璃化转变温度 T_g 小于或等于或小于-25℃；(d) 迟滞性为20%或更小；和(e) 在0℃的弹性模量与在比分解温度低1℃的温度的弹性模量之差小于35%。

[0049] 在一个具体实施方式中，交联的和/或扩链交联弹性体显示凝胶分数为等于或小于0.99且等于或大于0.3。源自等于或小于0.99且等于或大于0.3的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露；例如，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为下限0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8或0.9至上限0.35、0.46、0.57、0.68、0.73、0.82或0.99。例如，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.3至0.99，或可替代地，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.3至0.66，或可替代地，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.66至0.99，或可替代地，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.45至0.75，或可替代地，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.6至0.8，或可替代地，交联的和/或扩链交联弹性体的凝胶分数可为0.65至0.99。

[0050] 对于交联的和/或高分子量和/或扩链交联弹性体显示 T_d 等于或大于310℃的那些实施方式，源自等于或大于310℃的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如， T_d 的下限可为310℃，或可替代地， T_d 的下限可为320℃，或可替代地， T_d 的下限可为330℃，或可替代地， T_d 的下限可为340℃，或可替代地， T_d 的下限可为350℃。

[0051] 在交联的和/或高分子量和/或扩链交联弹性体显示玻璃化转变温度 T_g 小于或等于或小于-25℃的情况下，所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如， T_g 的上限可为-25℃，或可替代地， T_g 的上限可为-30℃，或可替代地， T_g 的上限可为-35℃，或可替代地， T_g 的上限可为-40℃。

[0052] 源自迟滞性为20%或更小的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露；例如，交联的和/或扩链交联弹性体的迟滞性可为上限20、18、16、14或12%。

[0053] 在0℃的弹性模量与在温度比分解温度小1℃的弹性模量之差小于35%时的那些实施方式中，源自小于35%的所有单个数值和子范围都包括在本申请中并且为本申请所披露。例如，在0℃的弹性模量与在比分解温度低1℃的温度的弹性模量之差的上限可为35、

30、25、20、15或10%。

[0054] 实施例

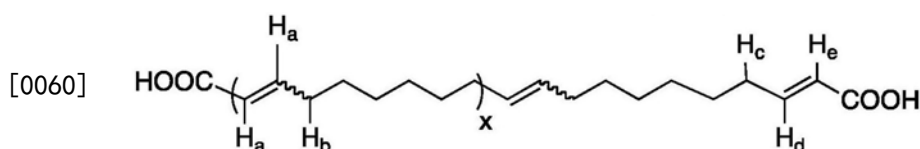
[0055] 以下实施例说明本发明但不意欲限制本发明的范围。

[0056] 材料

[0057] 顺式-环辛烯购自Fisher Scientific并通过重结晶纯化。Grubbs第二代(G2)催化剂、乙基·乙烯基醚和马来酸购自Sigma-Aldrich并且按原样使用。Pt/二氧化硅负载的催化剂和三羟甲基丙烷三(2-甲基-1-吡啶丙酸酯)分别得自The Dow Chemical Company和PolyAziridine LLC并且按原样使用。Pt/二氧化硅负载的催化剂描述于美国专利号5,028,665;5,612,422;5,654,253;6,090,359;6,399,538;6,376,622;和6,395,841中,将其披露内容并入本申请中以作参考。3-己基-顺式-环辛烯使用披露于Kobayashi,S.;Pitet,L.M.;Hillmyer,M.A.J.Am.Chem.Soc.2011,133,5794中的步骤合成。聚合用四氢呋喃和催化氢化用环己烷用M.Braun(Stratham,NH)溶剂纯化系统纯化。

[0058] 将顺式-环辛烯用马来酸作为链转移剂聚合,制备对比不饱和预聚物1(P-0)

[0059] 按照一般共聚步骤,将马来酸(71.9mg,0.62mmol)、顺式-环辛烯(2.5g,22.7mmol)、G2(4.8mg,5.6 μ mol)和无水THF(10mL)混合。分离后,得到具有以下所示结构的固体灰白色聚合物(96%)。

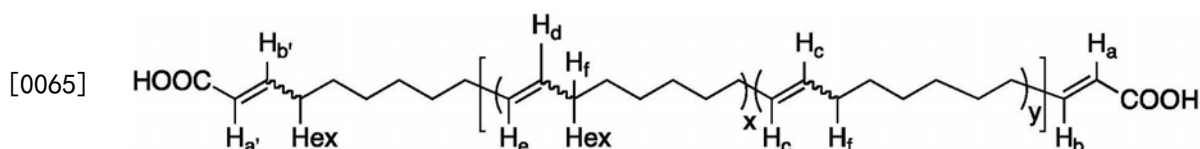


[0061] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.08 (H_d , dt, $J=15.57, 7.04\text{Hz}$), 5.82 (H_e , d, $J=15.58$), 5.46-5.26 (H_a , 宽峰), 2.23 (H_c , m), 1.82-2.13 (H_b , bm), 1.10-1.55 (CH_2 的峰, 宽峰)。

[0062] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): 重复单元- δ 130.4 (反式), 129.9 (顺式), 32.6, 29.77, 29.66, 29.20, 29.10, 29.06, 27.23。

[0063] 将3:1摩尔比的顺式-环辛烯和3-己基-顺式-环辛烯与作为链转移剂的马来酸共聚,制备本发明不饱和预聚物1(P-25)

[0064] 按照一般共聚步骤,将马来酸(75.6mg,0.65mmol)、顺式-环辛烯(1.65g,15mmol)、3-己基-顺式-环辛烯(0.97g,5mmol)、G2(4.2mg,4.9 μ mol)和无水 THF (10mL) 混合。分离后,得到粘性的淡黄色聚合物(89%)。

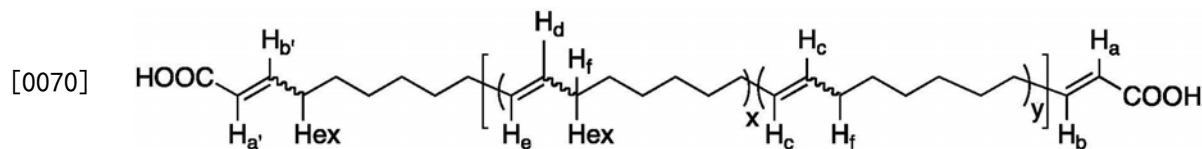


[0066] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.08 (H_b , dt, $J=15.58, 7.04\text{Hz}$), 6.85 (H_b' , dd, $J=15.63, 9.7\text{Hz}$), 5.82 (H_a , d, $J=15.17$), 5.77 (H_a' , d, $J=15.23\text{Hz}$), 5.44-5.25 (H_c , H_e , 宽峰), 5.11-5.02 (H_d , m), 2.23 ($\text{CH}_2\text{-CH}_\text{b}$, m), 2.12-1.76 (H_f , bm), 1.53-1.04 (CH_2 的峰), 0.88 (CH_3 , t, $J=6.68\text{Hz}$)。

[0067] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): 重复单元- δ 135.1 (C- H_d), δ 130.4 (反式) (C- H_c), 129.9 (顺式) (C- H_c), 130.0 (C- H_e) δ 42.8 (CH- H_e) δ , 35.6, 35.6, 32.6, 32.0, 29.8-27.2, 22.7 (CH_2 的峰), δ 14.2 (CH_3)。端基 δ 152.4 (CO)。

[0068] 将1:1摩尔比的顺式-环辛烯和3-己基-顺式-环辛烯与作为链转移剂的马来酸共聚,制备本发明不饱和预聚物2 (P-50)

[0069] 按照一般共聚步骤,将马来酸 (87.8mg, 0.76mmol)、顺式-环辛烯 (1.10g, 10mmol)、3-己基-顺式-环辛烯 (1.94g, 10mmol)、G2 (4.2mg, 4.9 μ mol) 和无水THF (10mL) 混合。分离后,得到具有以下所示结构的粘性的淡黄色聚合物 (93%),然后由 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、SEC和DSC表征。



[0071] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.08 (H_b , dt, $J=15.57, 7.04\text{Hz}$), 6.82 ($\text{H}_{b'}$, dd, $J=15.77, 9.7\text{Hz}$), 5.82 (H_a , d, $J=15.58$), 5.77 ($\text{H}_{a'}$, d, $J=15.65\text{Hz}$), 5.38-5.26 (H_c, H_e , 宽峰), 5.09-5.04 (H_d , m), 2.25 ($\text{CH}_2\text{-CH}_b$, m), 2.09-1.80 (H_f , bm), 1.55-1.10 (CH_2 的峰), 0.88 (CH_3 , t, $J=6.75\text{Hz}$)。

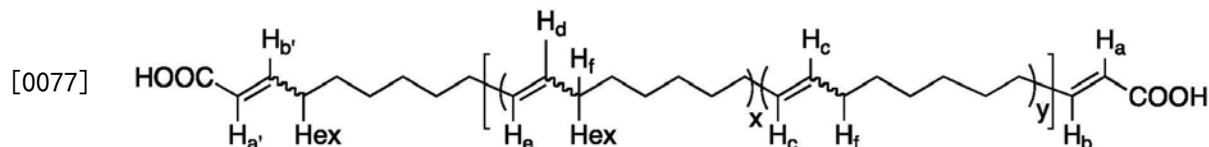
[0072] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): 重复单元- δ 135.2 (C- H_d), δ 130.5 (反式) (C- H_c), 130.1 (顺式) (C- H_c), 130.0 (C- H_e) δ 42.8 (CH- Hex), δ 35.6, 32.6, 32.0, 29.8-27.2, 22.7 (CH_2 的峰), δ 14.1 (CH_3)。端基 δ 152.4 (CO)。

[0073] M_n (NMR,) = 5.0kg $\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w (LS, THF) = 10.4kg $\cdot\text{mol}^{-1}$; \bar{D} (dRI, THF) = 2.1。

[0074] 非结晶聚合物, $T_g = -66^\circ\text{C}$ 。

[0075] 将1:3摩尔比的顺式-环辛烯和3-己基-顺式-环辛烯与作为链转移剂的马来酸共聚,制备本发明不饱和预聚物3 (P-75)

[0076] 按照一般共聚步骤,将马来酸 (100mg, 0.86mmol)、顺式-环辛烯 (550g, 5mmol)、3-己基-顺式-环辛烯 (2.91g, 15mmol)、G2 (4.2mg, 4.9 μ mol) 和无水THF (10mL) 混合。分离后,得到具有以下所示结构的粘性的淡黄色聚合物 (87%),然后由 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、SEC和DSC表征。



[0078] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.08 (H_b , dt, $J=15.57, 7.04\text{Hz}$), 6.85 ($\text{H}_{b'}$, dd, $J=15.77, 9.7\text{Hz}$), 5.82 (H_a , d, $J=15.55$), 5.77 ($\text{H}_{a'}$, d, $J=15.50\text{Hz}$), 5.38-5.25 (H_c, H_e , 宽峰), 5.10-4.98 (H_d , m), 2.23 ($\text{CH}_2\text{-CH}_b$, m), 2.07-1.78 (H_f , bm), 1.51-1.07 (CH_2 的峰), 0.89 (CH_3 , t, $J=6.75\text{Hz}$)。

[0079] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): 重复单元- δ 135.1 (C- H_d), δ 130.4 (反式) (C- H_c), 130.0 (C- H_e) δ 42.8 (CH- Hex), δ 35.6, 32.6, 32.0, 29.8-27.2, 22.7 (CH_2 的峰), δ 14.1 (CH_3)。

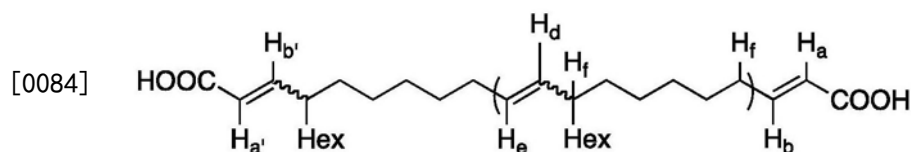
[0080] M_n (NMR,) = 4.2kg $\cdot\text{mol}^{-1}$; M_w (LS, THF) = 8.3kg $\cdot\text{mol}^{-1}$; \bar{D} (dRI, THF) = 1.9。

[0081] 非结晶聚合物, $T_g = -61^\circ\text{C}$ 。

[0082] 将3-己基-顺式-环辛烯与作为链转移剂的马来酸聚合,制备本发明不饱和预聚物4 (P-100)

[0083] 按照一般共聚步骤,将马来酸 (57.7mg, 0.50mmol)、3-己基-顺式-环辛烯 (2.0g,

10.3mmol)、G2 (2.18mg, 2.6 μ mol) 和无水THF (5mL) 混合。分离后, 得到粘性的淡黄色聚合物 (89%)。



[0085] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.05 (H_b , dt, $J=15.49, 7.03\text{Hz}$), 6.85 ($\text{H}_{b'}$, dd, $J=15.53, 9.7\text{Hz}$), 5.82 (H_a , d, $J=15.55$), 5.77 ($\text{H}_{a'}$, d, $J=15.50\text{Hz}$), 5.39-5.22 (H_e , m), 5.11-4.95 (H_d , m), 2.21 ($\text{CH}_2\text{-CH}_b$, m), 2.04-1.77 (H_f , bm), 1.51-1.07 (CH_2 的峰), 0.89 (CH_3 , t, $J=6.76\text{Hz}$)。

[0086] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): 重复单元- δ 135.1 (C- H_d), 130.0 (C- H_e) δ 42.8 (CH-Hex), δ 35.6, 32.6, 32.0, 29.8, 29.5, 29.3, 27.3, 27.2, 22.7 (CH_2 的峰), δ 14.1 (CH_3)。

[0087] 表1提供各个本发明不饱和预聚物1-4和对比不饱和预聚物1的分子量、玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度、 ΔH_m 和分解温度。

[0088] 表1

[0089]

不饱和预聚物	M_n (kg mol^{-1})	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ΔH_m (J g^{-1})	$T_d(^{\circ}\text{C})$
对比实施例 1	5.0		62	51	56	406
本发明实施例 1	4.6	-68	22	-10	17	409
本发明实施例 2	5.0	-66	-	-	-	348
本发明实施例 3	4.2	-61	-	-	-	378
本发明实施例 4	5.1	-56	-	-	-	385

[0090] 通过氢化合成羧基-遥爪低密度聚乙烯 (LDPE)

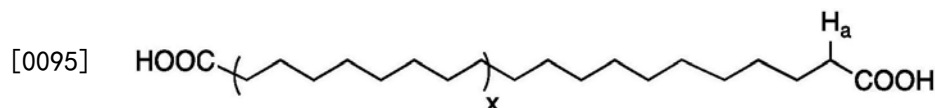
[0091] 一般氢化条件

[0092] 在高压反应器 (Pressure Products Industries, Inc.) 中放入1.2g X-300催化剂。将反应器密封, 将催化剂在80 $^{\circ}\text{C}$ 在真空下干燥3h。然后将反应器用氩填充 (80psi), 使之冷却至室温。将含有12g聚烯烃在150ml环己烷中的溶液加入到反应器中。搅拌的同时, 将反应器充入350psi的 H_2 , 然后加热至50-55 $^{\circ}\text{C}$ 1.5h。此后, 将反应器温度升至80 $^{\circ}\text{C}$; 将反应器在此温度平衡之后, 将反应器充入另外的氢至压力为500psi H_2 。15h (总共16.5h) 之后, 将所述体系冷却至室温, 用氩吹扫一次, 拆除反应器。将溶液使用微孔 (0.45微米HVHP膜) 过滤, 浓缩至原始体积的一半, 沉淀到1L室温甲醇中。将溶液搅拌1小时, 然后倾倒甲醇, 保留固体或粘性液体聚合物。将粘性聚合物溶解在最少量的 CH_2Cl_2 中, 然后转移至玻璃瓶。将溶剂除去, 将聚合物在高真空在70 $^{\circ}\text{C}$ 干燥。将干燥的聚合物通过 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、SEC、TGA和DSC表征。

[0093] 将对比不饱和预聚物1氢化, 制得对比氢化预聚物1

[0094] 将对比不饱和预聚物1如前所述进行氢化。得到具有以下所示结构的灰白色固体

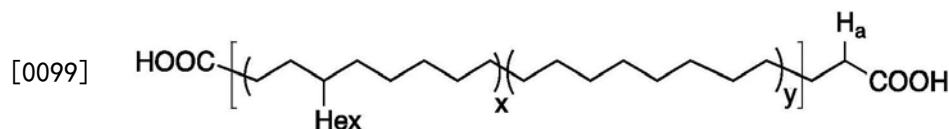
物质, 收率95%。>99%的烯烃氢化, >1.99的酸功能化。



[0096] ^1H NMR (500MHz, $\text{ClCD}_2\text{CD}_2\text{Cl}$, ppm): δ 2.38 (H_a , t, $J=7.10\text{Hz}$), δ 1.33 (CH_2 的峰, 宽峰)。

[0097] 将本发明不饱和预聚物1氢化, 制得本发明氢化预聚物1

[0098] 将本发明不饱和预聚物1如前所述进行氢化。得到具有以下所示结构的灰白色固体物质, 收率95%。>99%的烯烃氢化, >1.99的酸功能化。

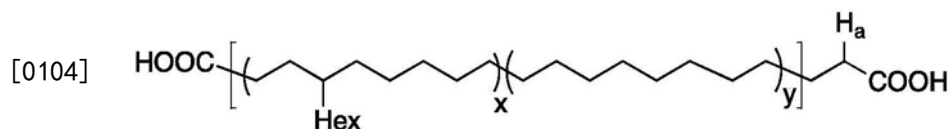


[0100] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.36 (H_a , t, $J=7.39\text{Hz}$), 1.37- δ 1.16 (CH_2 的峰, CH的峰, bm), δ 0.88 (CH_3 , t, $J=6.7\text{Hz}$)。

[0101] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): δ 37.2, 33.7, 32.0, 30.2, 29.9, 29.7, 26.7, 26.7, 22.7, 14.1。

[0102] 将本发明不饱和预聚物2氢化, 制得本发明氢化预聚物2

[0103] 本发明不饱和预聚物2如前所述进行氢化。得到无色、低熔点、蜡状物质, 收率93%。>99%的烯烃氢化, >1.99的酸功能化。

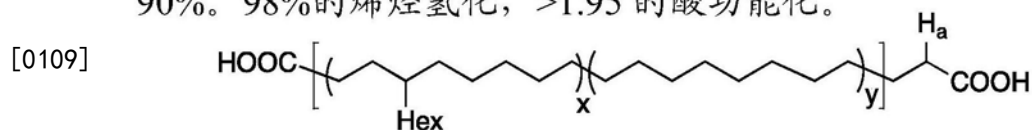


[0105] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.35 (H_a , t, $J=7.40\text{Hz}$), 1.40- δ 1.10 (CH_2 的峰, CH的峰, bm), δ 0.88 (CH_3 , t, $J=7.05\text{Hz}$)。

[0106] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): δ 37.6, 33.7, 32.0, 30.2, 29.9, 29.8, 26.7, 26.7, 22.7, 14.3。

[0107] 将本发明不饱和预聚物3氢化, 制得本发明氢化预聚物3

[0108] 本发明不饱和预聚物3如前所述进行氢化。得到无色、粘性物质, 收率90%。98%的烯烃氢化, >1.95的酸功能化。



[0110] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 2.35 (H_a , t, $J=7.40\text{Hz}$), 1.40- δ 1.15 (CH_2 的峰, CH的峰, bm), δ 0.89 (CH_3 , t, $J=7.05\text{Hz}$)。

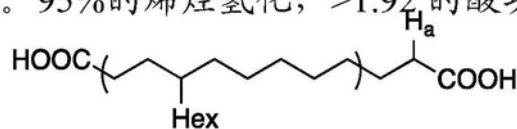
[0111] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): δ 37.6, 33.7, 32.0, 30.2, 29.9, 29.8, 26.7, 26.7, 22, 7, 14.2。

[0112] 将本发明不饱和预聚物4氢化, 制得本发明氢化预聚物4

[0113] 将对比不饱和预聚物2如前所述进行氢化。得到无色、粘性物质, 收率

92%。95%的烯烃氢化，>1.92的酸功能化。

[0114]



[0115] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 2.33 (H_a , t, $J=7.41\text{Hz}$), 1.40– δ 1.09 (CH_2 的峰, CH的峰, bm), δ 0.89 (CH_3 , t, $J=6.95\text{Hz}$)。

[0116] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm) : δ 37.5, 33.7, 32.0, 30.2, 29.9, 29.8, 26.7, 26.7, 22.8, 14.2。

[0117] 表2提供各个本发明氢化预聚物1-4和对比氢化预聚物1的分子量、玻璃化转变温度、熔融温度、结晶温度、 ΔH_m 、百分比结晶度和分解温度。

[0118] 表2

[0119]

氢化预聚物	M_n (kg mol^{-1})	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	ΔH_m (J g^{-1})	结晶度(%)	$T_d(^{\circ}\text{C})$
对比实施例 1	4.8		132	118	231	83	412
本发明实施例 1	4.5		88	78	51	18	392
本发明实施例 2	5.1	-58	38 ⁱ	14	7	3	330
本发明实施例 3	4.3	-66	-	-	-	-	344
本发明实施例 4	4.3	-68	-	-	-	-	385

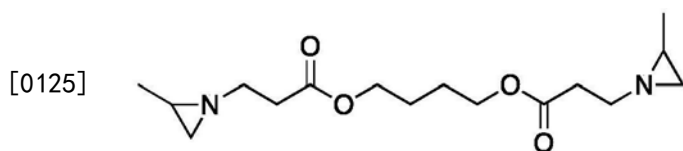
[0120] 热交联、一般程序

[0121] 方法A. 将2.11:3摩尔比的三-吡丙啉 (TAz) 和氢化羧基遥爪聚烯烃 (酸/吡丙啉 = 1/1.06) 在速度混合器 (DAC 150.1FVZ, FlackTek Inc.) 中以1800rpm分20个时段每个时段45秒进行混合。然后将混合物缓慢转移到聚四氟乙烯模具中。将模具放入在180℃预热的炉内, 将所述物质固化5min。得到无色、透明热固性弹性体。将所述物质通过DSC、DMA、TGA和力学试验表征。

[0122] 方法B (制得扩链交联弹性体)。将三-吡丙啉 (TAz)、二-吡丙啉 (BAz) 和氢化羧基遥爪聚烯烃在速度混合器 (DAC 150.1FVZ, FlackTek Inc.) 中以1800rpm分20个时段每个时段45秒进行混合。酸/吡丙啉的摩尔比 = 1/1.06, 而TAz/BAz的摩尔比 = 1/1。这意味着60mol%的吡丙啉由交联剂 (TAz) 提供, 40mol%由扩链剂 (BAz) 提供。然后将混合物缓慢转移到聚四氟乙烯模具中。将模具放入到在180℃预热的炉内, 将所述物质固化5min。得到无色、透明热固性弹性体。将所述物质通过DSC、DMA、TGA和力学试验表征。

[0123] 合成丁烷-1,4-二基二 (3-(2-甲基吡丙啉-1-基) 丙酸酯) (BAz)

[0124] 将1,4-丁二醇二丙烯酸酯 (1.11ml, 5.3mmol) 和2-甲基吡丙啉 (1.25ml, 15.9mmol) 混合, 在室温搅拌19h (将烧瓶用铝箔覆盖, 避光)。此后, 将过量的2-甲基吡丙啉在高真空下除去, 得到产品, 收率97%。



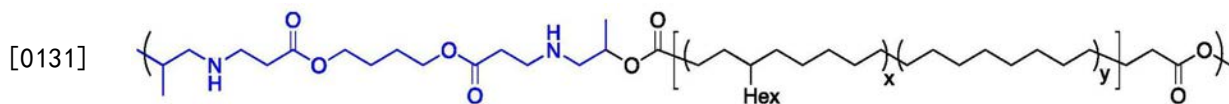
[0126] ^1H NMR (500MHz, CDCl_3 , ppm): δ 4.07 (2H, $\text{CH}_2\text{-O}$, m), δ 2.51 (4H, $\text{N-CH}_2\text{CH}_2\text{-CO}$), δ 1.35 (1H, CH, m), δ 1.67 (2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), δ 1.43, (1H, CH_2 (环)-N, d, $J=3.55\text{Hz}$), δ 1.21 (1H, CH_2 (环)-N, d, $J=6.40\text{Hz}$), δ 1.10 (CH_3 , d, $J=5.5$)。

[0127] ^{13}C NMR (125MHz, CDCl_3 , ppm): δ 172.3 (CO), δ 64.09 ($\text{CH}_2\text{-O}$), δ 56.3 ($\text{CH}_2\text{-N}$), δ 35.06 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), δ 34.8 (CH), δ 34.8 (CH_2 (环)-N), δ 25.3 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{O}$), δ 18.4 (CH_3)。经计算的HRMS: 312.2049g/mol。得到的HRMS: 312.2093g/mol。

[0128] 扩链、一般程序

[0129] 方法A: 将1:1摩尔比的二-吡丙啉 (BAz) 和氢化酸遥爪聚烯烃在速度混合器 (DAC 150.1FVZ, FlackTek Inc.) 中以1800rpm分20个时段每个时段45秒进行混合。然后将混合物在测量随时间变化的粘度增量的流变仪中在120℃搅拌, 直到所述物质变为透明、无色的软固体。将聚合物通过SEC和DSC表征。

[0130] 方法B: 将 CHCl_3 、二-吡丙啉 (BAz) 和氢化酸遥爪聚烯烃 (1:1的摩尔比) 的混合物在60℃搅拌48h。将溶剂除去, 得到透明、无色的软固体。将聚合物通过SEC和DSC表征。



[0132] 将本发明氢化预聚物2扩链, 制得本发明高分子量弹性体2

[0133] 将1.5克本发明氢化预聚物2和97mg BAz如前所述进行混合。

[0134] 方法A: M_n (dRI, THF) = 34kg·mol⁻¹; M_w (LS, THF) = 284kg·mol⁻¹; \overline{D} (dRI, THF) = 6.2。半结晶聚合物, $T_g = -52^\circ\text{C}$ 。 $T_m: -38-45^\circ\text{C}$ $T_c: 4^\circ\text{C}$ $\Delta H_c: 5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

[0135] 方法B: M_n (dRI, THF) = 50kg·mol⁻¹; M_w (LS, THF) = 170kg·mol⁻¹; \overline{D} (dRI, THF) = 3.7。由DSC测得的热学性质与由方法A测得的热学性质相同。

[0136] 将本发明氢化预聚物3扩链, 制得本发明高分子量弹性体3

[0137] 将1.5克本发明氢化预聚物3和116mg BAz如前所述进行混合。 M_n (dRI, THF) = 38kg·mol⁻¹; M_w (LS, THF) = 168kg·mol⁻¹; \overline{D} (dRI, THF) = 4.5。非结晶聚合物, $T_g = -64^\circ\text{C}$ 。

[0138] 方法B: M_n (dRI, THF) = 19kg·mol⁻¹; M_w (LS, THF) = 34kg·mol⁻¹; \overline{D} (dRI, THF) = 2.3。由DSC测得的热学性质与由方法A测得的热学性质相同。

[0139] 将本发明氢化预聚物2交联, 制得本发明交联弹性体2

[0140] 将7克本发明氢化预聚物1和450mg三-吡丙啉 (PZ-28) 如前所述进行混合和固化。

[0141] 样品固化时间在180℃为87秒。半结晶聚合物, $T_g = -51^\circ\text{C}$ 。 $T_m: -38-40^\circ\text{C}$ $T_c: 2^\circ\text{C}$ $\Delta H_c: 4\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。断裂应变 (ϵ) = 193 ± 12%; 拉伸断裂强度 (σ) = 1540 ± 74kPa。密度 = 0.8822 ± 0.007g/ml。缠结 M_n (25℃) = 970g/mol。

[0142] 将本发明氢化预聚物3交联, 制得本发明交联弹性体3

[0143] 将7克本发明氢化预聚物2 (P2H) 和550mg三-吡丙啉 (PZ-28) 如前所述进行混合和固化。样品固化时间在180℃为85秒。非结晶聚合物, $T_g = -62^\circ\text{C}$ 。断裂应变 (ϵ) = 149 ± 11%; 拉伸断裂强度 (σ) = 1052 ± 58kPa。密度 = 0.8850 ± 0.003g/ml。缠结 M_n (25℃) = 1200g/mol。

[0144] 表3提供各个本发明交联弹性体2-3和本发明扩链交联弹性体2-3的凝胶分数、玻璃化转变温度、分解温度、弹性模量和比重。

[0145] 表3

[0146]

	凝胶分数	T _g (°C)	T _d (°C)	G (10 ⁵ Pa)	ρ (g/ml)
本发明交联弹性体2	0.95	-51	340	7.6	0.8822±0.007
本发明交联弹性体3	0.96	-62	336	5.3	0.8850±0.003
本发明扩链交联弹性体2	0.95	-53	322	6.6	0.8825±0.005
本发明扩链交联弹性体3	0.95	-63	326	3.5	0.8850±0.005

[0147] 表4提供各个本发明交联弹性体2-3和本发明扩链交联弹性体2-3的拉伸性能和迟滞性。

[0148] 表4

[0149]

	拉伸			迟滞性		弹性模量在 0°C 至 200°C 的变化 (%)
	ε(%)	σ(Mpa)	E(Mpa)	循环 1(%)	循环 2(%)	
本发明交联弹性体 2	193 ± 12	1.74 ± 0.07	2.50 ± 0.07	9.7 ± 0.5	6.4 ± 0.4	7
本发明扩链交联弹性体 2	174 ± 5	1.45 ± 0.08	2.47 ± 0.08	11.7 ± 1.5	8.6 ± 1.4	9
本发明交联弹性体 3	149 ± 11	1.05 ± 0.06	1.75 ± 0.08	7.4 ± 0.7	5.0 ± 1.3	30
本发明扩链交联弹性体 3	231 ± 32	1.17 ± 0.09	1.65 ± 0.05	12.2 ± 0.4	9.3 ± 0.8	20

[0150] 测试方法

[0151] 测试方法包括以下：

[0152] NMR

[0153] 将¹H和¹³C NMR光谱在室温使用CDCl₃作为溶剂记录在Bruker AV500光谱仪上。质子化学位移参考TMS (0.00ppm)。碳化学位移参考CDCl₃ (77.23ppm)。

[0154] 数均分子量 (M_n) 由¹H NMR端基分析确定。将重均分子量 (M_w) 在25°C使用尺寸排阻色谱 (SEC) 仪器用THF作为流动相以1mL/min的流量确定。所用的SEC仪器装配有Wyatt Technology DAWN Heleos II多角度激光光散射仪 (MALLS)。将尺寸排阻用一根Waters Styragel保护柱和三根串联的Waters Styragel柱 (HR6、HR4和HR1) 进行, 所述柱用刚性5μm 苯乙烯-二乙基烯苯颗粒填充。这些柱一起提供有效分离分子量范围为100-10,000,000 g mol⁻¹的样品。分散度(*D*)用相同SEC仪器但由RI Wyatt Optilab T-rEX检测器确定。

[0155] DSC

[0156] 差示扫描量热法 (DSC) 在用钢标准品校准的TA Instruments Discovery DSC上进行。将具有最小质量4mg的样品准备于热密封的铝盘中并且在N₂下以10°C/min的加热速率分析。热转变温度由在玻璃转变点或熔点以上退火至少1分钟以除去热历史之后的第二次加热确定。

[0157] 比重

[0158] 比重用密度梯度柱(异丙醇/乙二醇)确定。所述柱使用已知密度的浮物校准,温度调节在25℃。所报告的密度值为平均值,5个样品的标准偏差平衡1小时。

[0159] 流变测定

[0160] 固化时间在TA Instruments ARES流变仪上测量,所述流变仪具有锥板流变仪(25mm平行度,0.1弧度)、氮吹扫室和位于底板下方的热电偶。固化时间实验在180℃以稳定剪切速率 20s^{-1} 进行。粘度随时间的变化而增加,直到样品变成固体。

[0161] 拉伸测试

[0162] 交联和/或扩链交联弹性体的拉伸应力和拉伸迟滞性试验在Rheometrics Scientific Minimat Instrument上进行。ASTM D1708微拉伸棒的拉伸性质以127mm/min的应变速率进行测试;所有值都报告为至少四个样品的平均值和标准偏差。ASTM D1708微拉伸棒的拉伸迟滞性以110mm/min的应变速率进行测试。迟滞性值计算为在对于样品拉伸和回缩的拉伸应力-应变曲线下的面积差。

[0163] 动态力学热分析

[0164] 动态力学热分析(DMTA)通过扭转试验在矩形几何12.7x 50mm(厚度~1mm)上使用ARES-G2流变仪(TA Instruments)进行。实验期间,将温度从-90以5℃/min的速率升至200℃。频率和应变都为常数,分别为6.28rad/s和0.05%。

[0165] 本发明可以在不脱离其精神和本质属性的情况下以其他形式实施,因此,应该参照所附权利要求而不是前述说明书来表明本发明的范围。