

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 1 月 17 日 (17.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/011009 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08G 64/34 (2006.01) *C08L 1/08* (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2018/080765
- (22) 国际申请日: 2018 年 3 月 28 日 (28.03.2018)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201710570651.8 2017年7月13日 (13.07.2017) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山路喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 解孝林(XIE, Xiaolin); 中国湖北省武汉市洪山路喻路1037号, Hubei 430074 (CN)。 李晓静(LI, Xiaojing); 中国湖北省武汉市洪山路喻路1037号, Hubei 430074 (CN)。 王勇(WANG, Yong); 中国湖北省武汉市洪山路喻路1037号, Hubei 430074 (CN)。 周兴平(ZHOU, Xingping); 中国湖北省武汉市洪山路喻路1037号, Hubei 430074 (CN)。
- (74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉市洪山区珞瑜路1037号华中科技大学东一楼340室, Hubei 430074 (CN)。
- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYPROPYLENE CARBONATE/CELLULOSE NANOCRYSTAL COMPOSITE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种聚丙烯碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法

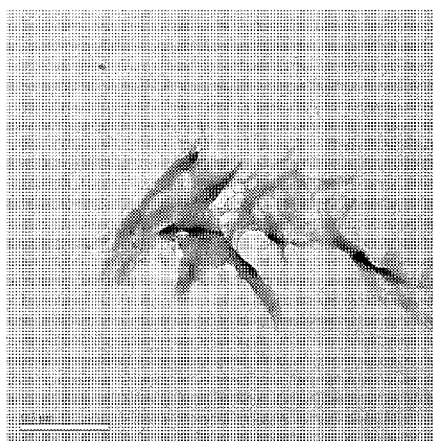


图 1

(57) Abstract: Disclosed is a method for preparing a polypropylene carbonate/cellulose nanocrystal composite material, the method comprising the following steps: (1) under the protection of a protective gas, uniformly mixing a cellulose nanocrystal, propylene epoxide, a catalyst, a cocatalyst and a solvent to obtain a propylene epoxide/cellulose nanocrystal dispersion; (2) introducing carbon dioxide into the dispersion, and carrying out an in situ polymerization in a closed environment at 20-120°C for 5-25 hours to obtain a polypropylene carbonate-coated cellulose nanocrystal mixture; and (3) diluting same with the solvent, precipitating same using methanol, and then,



WO 2019/011009 A1

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

drying same to obtain the polypropylene carbonate/cellulose nanocrystal composite material. By improving the key technological design of the overall process and the parameter conditions of each step of the preparation method, the present invention is capable of effectively solving the problem of the filler cellulose nanocrystal easily agglomerating and not being uniformly dispersed in the polypropylene carbonate matrix.

(57) 摘要: 本发明公开了一种聚丙烯撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法, 包括以下步骤: (1)在保护性气体的保护下, 将纤维素纳米晶、环氧丙烷、催化剂、助催化剂、以及溶剂混合均匀得到环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液; (2)向该分散液中通入二氧化碳, 然后在密封环境下于20~120℃下进行原位聚合反应5~25小时, 得到聚丙烯撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物; (3)用溶剂稀释并用甲醇沉淀, 然后干燥, 即得到聚丙烯撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。本发明通过对该制备方法关键的整体流程工艺设计、以及各个步骤的参数条件进行改进, 能够有效解决填料纤维素纳米晶在聚丙烯撑碳酸酯基体中易团聚、分散不均匀的问题。

一种聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法

【技术领域】

本发明属于可降解聚合物材料领域，更具体地，涉及一种通过原位聚合制备聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法。

【背景技术】

传统的高分子材料在给人类社会带来巨大物质财富的同时，也带来了“白色污染”。开发生物可降解高分子材料是实现环境和资源可持续发展的必然趋势。聚丙撑碳酸酯（PPC）是二氧化碳与环氧丙烷的共聚产物，是一种可生物降解高分子材料。因其完全生物可降解性、生物相容性、优良的阻氧隔湿性等优点，PPC 已成为食品包装、医用材料、地膜、胶黏剂以及工程塑料的潜在的理想替代品。然而，作为脂肪族的聚碳酸酯，PPC 的主链结构不对称，属于完全非结晶塑料，玻璃化温度仅 35℃左右，其热稳定性、力学性能等综合性能不够理想，限制了其大规模市场化。聚丙撑碳酸酯的改性成为必然选择，常用的方法包括采用其它聚合物的共混改性，填料填充改性等。

纤维素纳米晶作为一种填料可用于填充改性聚丙撑碳酸酯，纤维素纳米晶是一种直径为 5~20nm、长径比为 1~100 的结晶度高、强度大的生物可降解材料，其优良的力学性能、良好的生物相容性及可再生的特点使其成为可降解聚合物理想的增强填料。目前，纤维素纳米晶填充改性的聚丙撑碳酸酯复合材料通常采用熔融共混或溶液共混法制备（Composites Science and Technology 2013, 78: 63-68）。由于纤维素纳米晶表面自由能大，极易缠结和发生团聚，共混过程中，纤维素纳米晶很难在聚丙撑碳酸酯基体中均匀分散。共混法制得的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料界面相容性差，纤维素纳米晶的优良特性难以得到充分发挥。

【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明的目的在于提供一种聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其中通过对该制备方法关键的整体流程工艺设计、以及各个步骤的参数条件（如反应所处气体环境、反应原料的种类及配比、反应温度及时间等）进行改进，与现有技术相比能够有效解决填料纤维素纳米晶在聚丙撑碳酸酯基体中易团聚、分散不均匀的问题，改善聚丙撑碳酸酯的力学和热学性能，并提高了聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料中填料纤维素纳米晶的尺寸稳定性，并且该方法是利用原位聚合制备聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料，操作简单，适合规模化生产。

为实现上述目的，按照本发明，提供了一种聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

（1）在保护性气体的保护下，将纤维素纳米晶、环氧丙烷、催化剂、助催化剂、以及溶剂混合得到环氧丙烷/纤维素纳米晶混合液；接着，将所述环氧丙烷/纤维素纳米晶混合液在冰浴条件下进行搅拌，得到混合均匀的环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液；

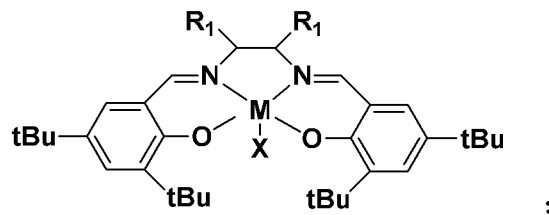
（2）向所述步骤（1）得到的所述环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液中通入二氧化碳，然后在密封环境下于 20~120℃ 下进行原位聚合反应 5~25 小时，使得所述环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液在二氧化碳气氛下进行原位聚合反应得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物；

（3）用溶剂稀释所述步骤（2）得到的所述聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液；接着，对该聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀，然后干燥，即得到聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述纤维素纳米晶为羧基化纤维素纳米晶；所述纤维素纳米晶为所述环氧丙烷的 0.5~10wt%。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述催化剂选自金属席夫碱配合物催化剂、以及金属卟啉配合物催化剂中的任意一种；

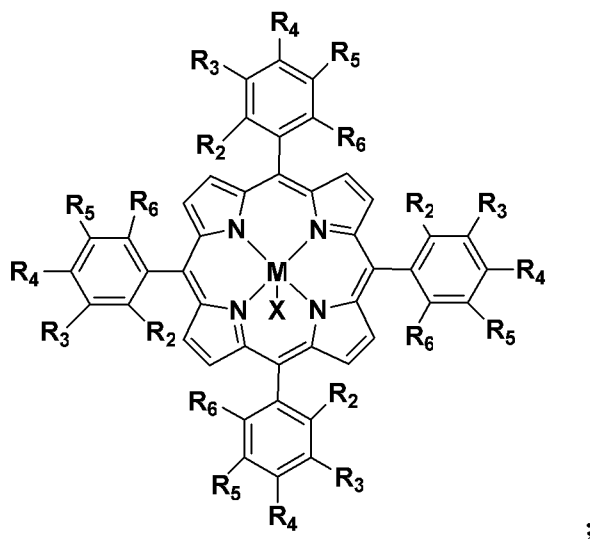
其中，所述金属席夫碱配合物催化剂具有如式（I）所示结构：



(I)

该式（I）中， R_1 为 H、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_1 - C_{20} 的烷氧基、氟取代的 C_1 - C_{20} 的烷基、以及氟取代的芳基中的任意一种；X 选自 Cl 、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、对甲基苯磺酸根、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种；M 选自 Mg 、 Co 、 Zn 、 Cr 、以及 Al 中的任意一种；

所述金属卟啉配合物催化剂具有如式（II）所示结构：



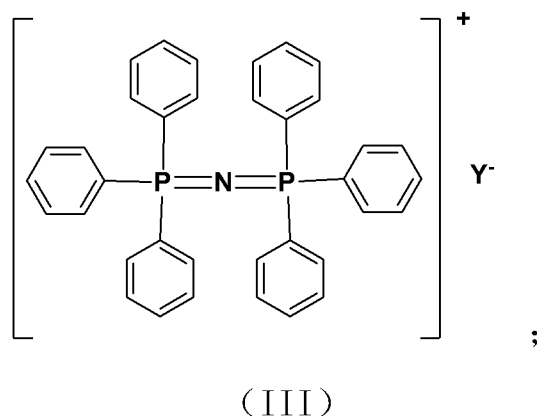
(II)

该式（II）中， R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立的选自 H、卤素、 C_1 - C_{20}

的烷基、 C_1 - C_{20} 的烷氧基、氟取代的 C_1 - C_{20} 的烷基、以及氟取代的芳基中的任意一种；X 选自 Cl 、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、对甲基苯磺酸根、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种；M 选自 Mg 、 Co 、 Zn 、 Cr 、以及 Al 中的任意一种；

此外，所述催化剂与所述环氧丙烷的摩尔比为 1:1000~1:8000。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述助催化剂为具有季磷盐结构的物质，优选的，所述助催化剂具有如式（III）所示结构：



该式（III）中，Y 为 Cl 、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种；

所述催化剂与所述助催化剂的摩尔比为 1:1~1:10。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述溶剂为 N , N -二甲基甲酰胺、二氯甲烷、丙酮、甲苯、以及四氢呋喃中的任意一种；所述环氧丙烷与所述溶剂的摩尔比为 1:1~1:5。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（1）中，所述搅拌所采用的搅拌速度为 100~600rpm/min。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（2）中，所述原位聚合反应是在初始二氧化碳的压力为 1~3MPa 的二氧化碳气氛下进行的。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（3）中，所述溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷、丙酮、甲苯、以及四氢呋喃中的一种。

作为本发明的进一步优选，所述步骤（3）得到的所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料中，所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 13.6~93.2kg/mol，所述聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.08~1.2。

通过本发明所构思的以上技术方案，与现有技术相比，由于采用原位聚合反应制备聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料，使得纤维素纳米晶均匀地分散在聚丙撑碳酸酯基体中，分散性好，有效避免纤维素纳米晶的团聚，从而提高复合材料中填料纤维素纳米晶的尺寸稳定性；本发明具体是先将纤维素纳米晶与环氧丙烷混合均匀得到分散液，再向该分散液中加入二氧化碳，在催化剂（优选还可包括助催化剂）的作用下，纤维素表面的羧基引发二氧化碳和环氧丙烷发生共聚合反应原位生成聚丙撑碳酸酯，得到聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料；该复合材料的界面相容性好，纤维纳米晶均匀地分散在聚丙撑碳酸酯基体中，并且，由于纤维素纳米晶自身热学力学性能良好，可显著提升聚丙撑碳酸酯基体的力学和热学性能。

本发明是在高压二氧化碳气氛下进行的，二氧化碳的初始气压值优选为 1~3MPa，通过控制二氧化碳的气压值，能够避免二氧化碳气压力过低或者过高对催化剂活性的影响（例如，使催化剂失活）。

本发明是在催化剂、以及助催化剂存在的条件下，进行原位聚合反应，催化剂能够使环氧丙烷和二氧化碳发生共聚合；而助催化剂对催化剂发挥其催化反应活性具有关键作用。本发明尤其通过利用具有特定化学式的金属席夫碱配合物催化剂或金属卟啉配合物催化剂（即具有如式 I 所示结构的金属席夫碱配合物催化剂、具有如式 II 所示结构的金属卟啉配合物催化剂）作为催化剂，并同时利用具有季磷盐结构的助催化剂（尤其是如式 III

所示结构的具有季磷盐结构的物质），通过它们之间、以及它们与其他反应原料（如环氧丙烷、纤维素纳米晶等）之间的整体配合，使得纤维素表面的羧基引发二氧化碳和环氧丙烷发生共聚合反应原位生成聚丙撑碳酸酯，得到聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。本发明尤其还通过控制原位聚合反应体系中各个原料物质的配比，优选使得纤维素纳米晶为环氧丙烷的 0.5~10wt%，环氧丙烷与溶剂的摩尔比为 1:1~1:5（溶剂能够使纤维素纳米晶分散得更加均匀），催化剂与环氧丙烷的摩尔比为 1:1000~1:8000，催化剂与助催化剂的摩尔比为 1:1~1:10，利用各个反应原料之间的整体配合，使得原位聚合反应能够有效进行，得到的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料中填料纤维素纳米晶能够均匀分散于基体聚丙撑碳酸酯内，并且有效控制聚丙撑碳酸酯的数均分子量及多分散性指数。

本方法反应条件温和，重复性好，利用纤维素纳米晶在有机溶剂中的分散性能良好的特点，提高纤维素纳米晶作为填料在聚丙撑碳酸酯基体中的分散均匀性，而且还能提高纤维素纳米晶和聚丙撑碳酸酯的相容性，显著提高聚丙撑碳酸酯复合材料的力学性能和热稳定性能。

本发明的技术方案操作简单、反应条件温和，制备过程重复性好，制备成本低。并且，利用本发明制备得到的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料具有以下优点：

- （1）聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料为全生物降解高分子材料，生物相容性优良；
- （2）纤维素纳米晶在聚丙撑碳酸酯基体中分散均匀，无团聚现象存在；
- （3）聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶可以在有机溶剂中良好分散，能够长时间不沉降；
- （4）纤维素纳米晶能改善聚丙撑碳酸酯基体材料的力学性能和热稳定性。

现有技术中绝大部分的催化体系在羧基存在的条件下会失去活性，不

能满足原位聚合的需求；本发明则是利用羧基化的纤维素纳米晶（如经过TEMPO氧化过的羧基化的纤维素纳米晶）作为反应原料，并通过选择具有特定化学结构式的催化剂（当然也包括与催化剂配合使用的助催化剂），利用纤维素纳米晶表面的羧基引发二氧化碳和环氧化物的原位聚合反应，从而使得原位聚合反应能够顺利进行；此外，通过控制催化剂与单体的配比等其他反应条件及参数，可进一步优化产物。本发明尤其通过控制催化剂和助催化剂的种类、催化剂与单体的配比、反应温度和反应时间来控制聚合得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶，使得制备得到的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料中，聚丙撑碳酸酯的数均分子量为13.6～93.2kg/mol，所述聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为1.08～1.2。

【附图说明】

图1是实施例1制备的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的透射电镜图（图中比例尺代表0.5 μm ）。

图2是实施例2制备的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的红外光谱图。从图中可以看到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶在1740 cm^{-1} （C=O），1246 cm^{-1} （C-O）表现出聚丙撑碳酸酯的特征红外吸收峰。

图3是实施例3制备的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的热失重分析曲线。从图中可以看出聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的热分解温度明显高于纤维素纳米晶和聚丙撑碳酸酯。

图4是实施例4制备的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶的扫描电镜图。图中白色的点代表的是被聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶；从图中可以看到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶能均匀分散在聚丙撑碳酸酯基体中。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的

本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

本发明聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，是采用原位共聚合方法制备得到聚丙撑碳酸酯；聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，具体可包括如下步骤：

(1) 在保护性气体（如氮气或惰性气体）的保护下，将纤维素纳米晶（尤其是羧基化纤维素纳米晶）、环氧丙烷、催化剂、助催化剂、溶剂加入到高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液；

(2) 将高压反应釜置于冰浴条件（如 0~10℃ 温度）下，在搅拌作用下，将步骤（1）得到的环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液；

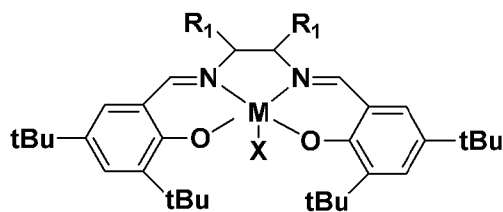
(3) 向步骤（2）得到的环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中通入二氧化碳，在密封的高压条件下，在 20~120℃ 下原位聚合反应 5~25 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物；

(4) 将步骤（3）得到的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用溶剂稀释，以除去催化剂和未反应的单体；

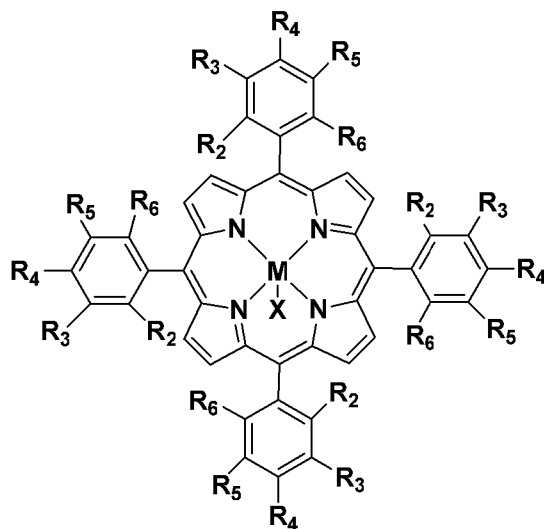
(5) 将步骤（4）的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，进一步除去催化剂和未反应的单体，从而制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。

其中，步骤（1）所采用的催化剂可选自金属席夫碱配合物催化剂或金属卟啉配合物催化剂，金属席夫碱配合物催化剂具有式（I）所示结构；金属卟啉配合物催化剂具有式（II）所示结构：

9



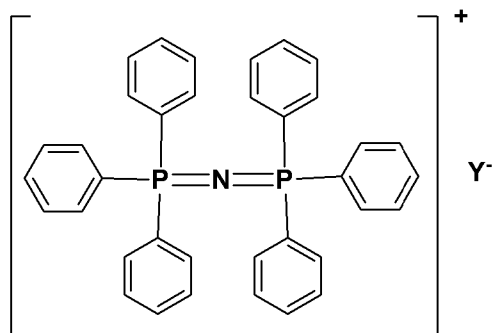
(I) ;



(II) ;

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 各自独立的选自: H, 卤素, C_1 - C_{20} 的烷基, C_1 - C_{20} 的烷氧基, 氟取代的烷基, 氟取代的芳基中的一种。更优选的 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 各自独立的选自氢、卤素; 优选的, X 选自 Cl 、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、对甲基苯磺酸根、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧或五氟酚氧负离子中的一种。更优选的 X 选自 Cl 、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 ; M 选自 Mg , Co , Zn , Cr , Al 中的一种, 更优选的 M 选自 Co , Al 中的一种。

此外, 步骤 (1) 所采用的助催化剂为季磷盐结构的物质, 选自式 (III) 中的一种,



(III) ;

式 (III) 中, Y 为 Cl、N₃、ClO₄、BF₄、NO₃、CH₃COO、CCl₃COO、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧或五氟酚氧负离子中的一种; 更优选式 (III) 中 Y 为 Cl、N₃、ClO₄、BF₄、NO₃、CH₃COO、CCl₃COO。

以下为具体实施例:

实施例 1

在氮气保护的条件下, 分别将 40mg 羧酸纤维素纳米晶, 0.04mmol 具有式 II 所示结构的催化剂 (其中, R₂=H, R₃=CH₃, R₄=Cl, R₅=OCH₂CH₃, R₆=H, M=Co, X=邻硝基苯酚氧), 0.04mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂 (其中, Y=邻硝基苯酚氧), 40mmol 环氧丙烷, 40mmol 二氯甲烷加入高压反应釜, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 400rpm/min 的条件下混合均匀, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中 (二氧化碳的压力是指分散液中的二氧化碳已经溶解了以后的初始平衡压力; 即, 向高压反应釜内通入特定压力的二氧化碳, 当分散液中溶解的二氧化碳达到饱和时, 高压反应釜内的二氧化碳气压将保持稳定, 保持稳定的二氧化碳气压即对应初始平衡压力), 在 20℃ 下原位聚合反应 12 小时后, 释放高压反应釜内的二氧化碳, 得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合

物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用二氯甲烷稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 0.5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 13.6kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.08。

实施例 1 制得的聚丙撑碳酸酯改性纤维素纳米晶的透射电镜图片见图 1。

实施例 2

在氮气保护的条件下，分别将 80mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.02mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=H$ ， $R_3=CH_2CH_3$ ， $R_4=CF_2CF_3$ ， $R_5=OCH_2CH_2CH_3$ ， $R_6=C_6F_5$ ， $M=Al$ ， $X=$ 对硝基苯酚氧），0.2mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=$ 对硝基苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，200mmol N，N-二甲基甲酰胺加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 100rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 120℃下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用 N，N-二甲基甲酰胺稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 1wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 19.1kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.10。

实施例 2 制得的聚丙撑碳酸酯改性纤维素纳米晶的红外图谱见图 2。

实施例 3

在氮气保护的条件下，分别将 120mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=H$ ， $M=Co$ ， $X=Cl$ ），0.04mmol 具

有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=Cl$ ），40mmol 环氧丙烷，80mmol 四氢呋喃加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 25℃ 下原位聚合反应 18 小时后，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用四氢呋喃稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 1.5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 34.1kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.09。实施例 3 制备的聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的热失重分析曲线见图 3

实施例 4

在氮气保护的条件下，分别将 160mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=Cl$ ， $M=Zn$ ， $X=BF_4$ ），0.06mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=BF_4$ ），40mmol 环氧丙烷，100mmol 丙酮加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 100rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 25℃ 下原位聚合反应 20 小时后，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用丙酮稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 2wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 32.1kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.12。实施例 4 制备得到的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料其扫描电镜图如图 4 所示。

实施例 5

在氮气保护的条件下，分别将 200mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=CH_2CH_3$ ， $M=Mg$ ， $X=N_3$ ），0.08mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=N_3$ ），40mmol 环氧丙烷，100mmol 丙酮加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 200rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 20℃下原位聚合反应 25 小时，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用丙酮稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 2.5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 32.6kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.14。

实施例 6

在氮气保护的条件下，分别将 240mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=OCH_2CH_3$ ， $M=Al$ ， $X=NO_3$ ），0.01mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=NO_3$ ），40mmol 的环氧丙烷，80mmol 丙酮加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 50℃下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用丙酮稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 3wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 33.6kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.12。

实施例 7

在氮气保护的条件下，分别将 280mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=CF_3$ ， $M=Cr$ ， $X=ClO_4$ ），0.04mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=ClO_4$ ），40mmol 环氧丙烷，80mmol 丙酮加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 500rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 25℃ 下原位聚合反应 18 小时后，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用丙酮稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 3.5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 32.4kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.10。

实施例 8

在氮气保护的条件下，分别将 320mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=C_6F_5$ ， $M=Cr$ ， $X=CH_3COO$ ），0.01mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=CH_3COO$ ），40mmol 环氧丙烷，80mmol N，N-二甲基甲酰胺加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 40℃ 下原位聚合反应 25 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用 N，N-二甲基甲酰胺稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 4wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 31.5kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.14。

实施例 9

在氮气保护的条件下，分别将 360mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=CH_2CH_2CH_3$ ， $M=Co$ ， $X=CCl_3COO$ ），0.01mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=CCl_3COO$ ），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 70℃ 下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 4.5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 31.4kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.08。

实施例 10

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=H$ ， $M=Al$ ， $X=邻硝基苯酚氧$ ），0.1mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=邻硝基苯酚氧$ ），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 80℃ 下原位聚合反应 25 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30.4kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.05。

实施例 11

在氮气保护的条件下, 分别将 400mg 羧酸纤维素纳米晶, 0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂(其中, $R_2=C_6F_5$, $R_3=Br$, $R_4=CF_3$, $R_5=OCH_2CH_3$, $R_6=H$, $M=Mg$, $X=$ 间硝基苯酚氧), 0.025mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂(其中, $Y=$ 间硝基苯酚氧), 40mmol 环氧丙烷, 200mmol N, N-二甲基甲酰胺加入高压反应釜, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 500rpm/min 的条件下混合均匀, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中, 在 120℃下原位聚合反应 25 小时后, 冷却到室温, 释放高压反应釜内的二氧化碳, 得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物, 将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用 N, N-二甲基甲酰胺稀释, 然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥, 制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%, 其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 93.2kg/mol, 聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.2。

实施例 12

在氮气保护的条件下, 分别将 400mg 羧酸纤维素纳米晶, 0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂(其中, $R_2=C_6F_5$, $R_3=F$, $R_4=CF_3$, $R_5=OCH_2CH_3$, $R_6=F$, $M=Zn$, $X=2, 4$ -二硝基苯酚氧), 0.005mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂(其中, $Y=2, 4$ -二硝基苯酚氧), 40mmol 环氧丙烷, 80mmol N, N-二甲基甲酰胺加入高压反应釜, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 400rpm/min 的条件下混合均匀, 得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中, 在 110℃下原位聚合反应 20 小时后, 冷却到室温, 释放高压反应釜内的二氧化碳, 得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物, 将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用 N, N-二甲基甲酰胺稀释, 然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥, 制得

聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 92.7kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.18。

实施例 13

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=3$ ，5-二硝基苯酚氧），0.05mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=3$ ，5-二硝基苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 500rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 100℃下原位聚合反应 16 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 91.8kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.16。

实施例 14

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=2$ ，4，6-三硝基苯酚氧），0.005mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=2$ ，4，6-三硝基苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 100℃下原位聚合反应 18 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内

的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 91.0kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.12。

实施例 15

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=3$ ，5-二氯苯酚氧），0.02mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=3$ ，5-二氯苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 90℃ 下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 90.8kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.15。

实施例 16

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=3$ ，5-二氟苯酚氧），0.05mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=3$ ，5-二氟苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，80mmol N，N-二甲基甲酰胺加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙

烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 85℃ 下原位聚合反应 21 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用 N, N-二甲基甲酰胺稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 92.4kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.20。

实施例 17

在氮气保护的条件下，分别将 400mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.005mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=3$ ，5-二-三氟甲基苯酚氧），0.01mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=3$ ，5-二-三氟甲基苯酚氧），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 80℃ 下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 5wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 91.4kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.16。

实施例 18

在氮气保护的条件下，分别将 320mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 II 所示结构的催化剂（其中， $R_2=F$ ， $R_3=C_6F_5$ ， $R_4=H$ ， $R_5=OCH_3$ ， $R_6=F$ ， $M=Cr$ ， $X=五氟酚氧负离子$ ），0.05mmol 具有式 III 所示结构的助催

化剂（其中，Y=五氟酚氧负离子），40mmol 环氧丙烷，200mmol 甲苯加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 500rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 3MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 90℃ 下原位聚合反应 22 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用甲苯稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 4wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30.8kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.12。

实施例 19

在氮气保护的条件下，分别将 320mg 羧酸化纤维素纳米晶，0.01mmol 具有式 I 所示结构的催化剂（其中， $R_1=H$ ， $M=Cr$ ， $X=$ 对甲基苯磺酸根），0.01mmol 具有式 III 所示结构的助催化剂（其中， $Y=Cl$ ），40mmol 环氧丙烷，80mmol 二氯甲烷加入高压反应釜，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶混合液。将高压反应釜置于冰浴条件下以 600rpm/min 的条件下混合均匀，得到环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液。将 2MPa 的二氧化碳通入环氧丙烷和纤维素纳米晶分散液中，在 25℃ 下原位聚合反应 20 小时后，冷却到室温，释放高压反应釜内的二氧化碳，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，将聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物用二氯甲烷稀释，然后将聚丙撑碳酸酯包覆的的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀、干燥，制得聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。其中纤维素纳米晶含量为 4wt%，其聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 29.6kg/mol，聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.2。

上述实施例制得的聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料，其力学性能及热稳定性均有大幅提高。通过透射电镜图图 1 可以看出，纤维素纳米晶被聚丙撑碳酸酯包覆，且均匀分散；通过热失重分析曲线图 3 可以看出，

聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶的热分解温度明显高于普通的纤维素纳米晶和聚丙撑碳酸酯，说明聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素其纤维素纳米晶和聚丙撑碳酸酯具有很强的界面作用力，且能很好的分散，其力学和热学性能必然大幅提高。通过扫描电镜图图 4 可以看出，其中聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶在聚丙撑碳酸酯能均匀分散。可见，基体内的纤维素纳米晶分散性好，有效避免了颗粒间的团聚，使得填料纤维素纳米晶在复合材料中尺寸稳定性也会相应提高。

本发明所采用的各种试剂均可由市售购得，或者可自行采用现有技术中记载的制备方法制备得到。本发明中所采用的羧基化纤维素纳米晶，可以采用现有技术的常规方法对市售购得的纤维素纳米晶进行羧基化处理，羧基化处理可采用常规的处理工艺，纤维素纳米晶表面的羧基接枝情况，对纤维素纳米晶的添加比例、以及后续聚合反应没有影响，只要羧基存在即可；例如，TEMPO 氧化纤维素纳米晶的处理工艺可参考参考文献 *Biomacromolecules* **2004**, 5, 1983-1989。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 在保护性气体的保护下，将纤维素纳米晶、环氧丙烷、催化剂、助催化剂、以及溶剂混合得到环氧丙烷/纤维素纳米晶混合液；接着，将所述环氧丙烷/纤维素纳米晶混合液在冰浴条件下进行搅拌，得到混合均匀的环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液；

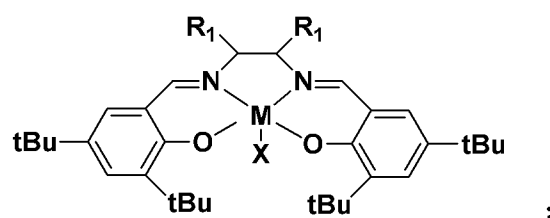
(2) 向所述步骤(1)得到的所述环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液中通入二氧化碳，然后在密封环境下于 20~120℃ 下进行原位聚合反应 5~25 小时，使得所述环氧丙烷/纤维素纳米晶分散液在二氧化碳气氛下进行原位聚合反应得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物；

(3) 用溶剂稀释所述步骤(2)得到的所述聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶混合物，得到聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液；接着，对该聚丙撑碳酸酯包覆的纤维素纳米晶溶液用甲醇沉淀，然后干燥，即得到聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料。

2、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，所述纤维素纳米晶为羧基化纤维素纳米晶；所述纤维素纳米晶为所述环氧丙烷的 0.5~10wt%。

3、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤(1)中，所述催化剂选自金属席夫碱配合物催化剂、以及金属卟啉配合物催化剂中的任意一种；

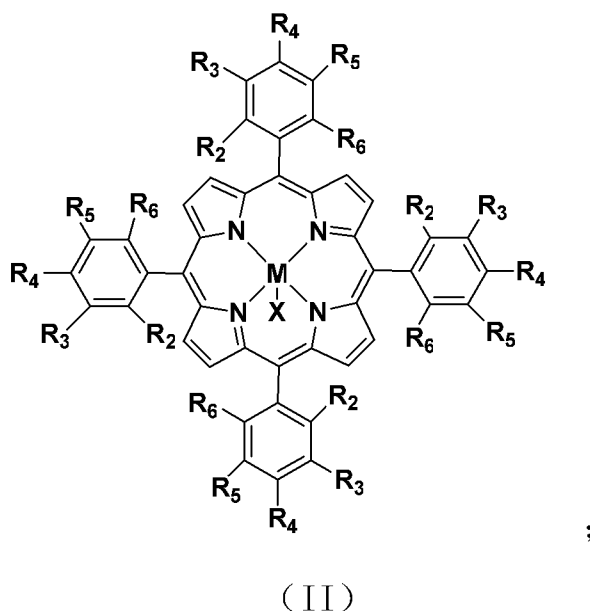
其中，所述金属席夫碱配合物催化剂具有如式(I)所示结构：



(I)

该式 (I) 中, R_1 为 H、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_1 - C_{20} 的烷氧基、氟取代的 C_1 - C_{20} 的烷基、以及氟取代的芳基中的任意一种; X 选自 Cl、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、对甲基苯磺酸根、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种; M 选自 Mg、Co、Zn、Cr、以及 Al 中的任意一种;

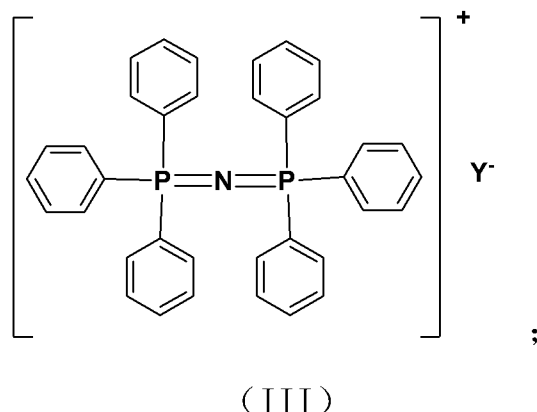
所述金属卟啉配合物催化剂具有如式 (II) 所示结构:



该式 (II) 中, R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 各自独立的选自 H、卤素、 C_1 - C_{20} 的烷基、 C_1 - C_{20} 的烷氧基、氟取代的 C_1 - C_{20} 的烷基、以及氟取代的芳基中的任意一种; X 选自 Cl、 N_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 NO_3 、 CH_3COO 、 CCl_3COO 、对甲基苯磺酸根、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2, 4-二硝基苯酚氧、3, 5-二硝基苯酚氧、2, 4, 6-三硝基苯酚氧、3, 5-二氯苯酚氧、3, 5-二氟苯酚氧、3, 5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种; M 选自 Mg、Co、Zn、Cr、以及 Al 中的任意一种;

此外, 所述催化剂与所述环氧丙烷的摩尔比为 1:1000~1:8000。

4、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中，所述助催化剂为具有季磷盐结构的物质，优选的，所述助催化剂具有如式（III）所示结构：



该式（III）中，Y 为 Cl、N₃、ClO₄、BF₄、NO₃、CH₃COO、CCl₃COO、邻硝基苯酚氧、对硝基苯酚氧、间硝基苯酚氧、2，4-二硝基苯酚氧、3，5-二硝基苯酚氧、2，4，6-三硝基苯酚氧、3，5-二氯苯酚氧、3，5-二氟苯酚氧、3，5-二-三氟甲基苯酚氧、以及五氟酚氧负离子中的任意一种；

所述催化剂与所述助催化剂的摩尔比为 1:1~1:10。

5、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中，所述溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷、丙酮、甲苯、以及四氢呋喃中的任意一种；所述环氧丙烷与所述溶剂的摩尔比为 1:1~1:5。

6、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中，所述搅拌所采用的搅拌速度为 100~600rpm/min。

7、如权利要求 1 所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中，所述原位聚合反应是在初始二氧化碳的压力为 1~3MPa 的二氧化碳气氛下进行的。

8、如权利要求 1-7 任意一项所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材

料的制备方法，其特征在于，所述步骤（3）中，所述溶剂为 N，N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷、丙酮、甲苯、以及四氢呋喃中的一种。

9、如权利要求 1-8 任意一项所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料的制备方法，其特征在于，所述步骤（3）得到的所述聚丙撑碳酸酯/纤维素纳米晶复合材料中，所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 13.6～93.2kg/mol，所述聚丙撑碳酸酯的多分散性指数为 1.08～1.2。

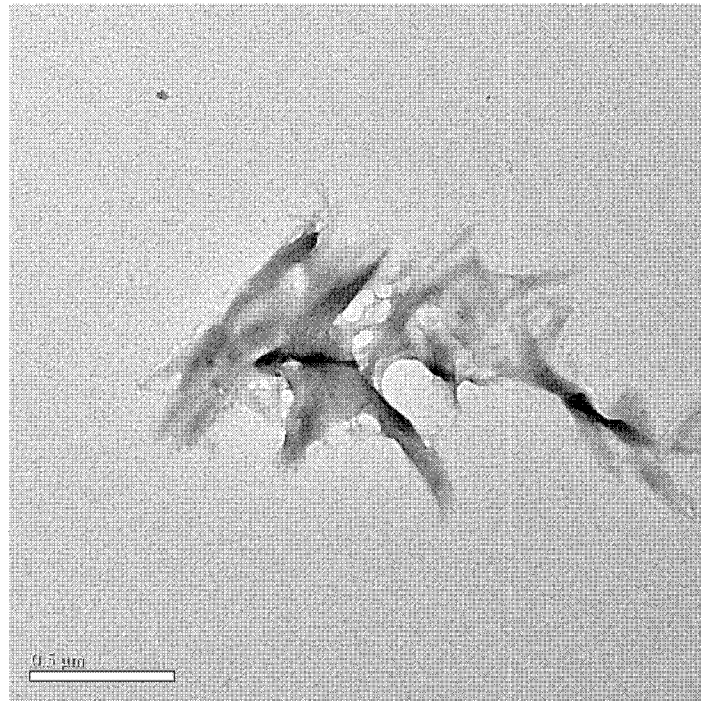


图 1

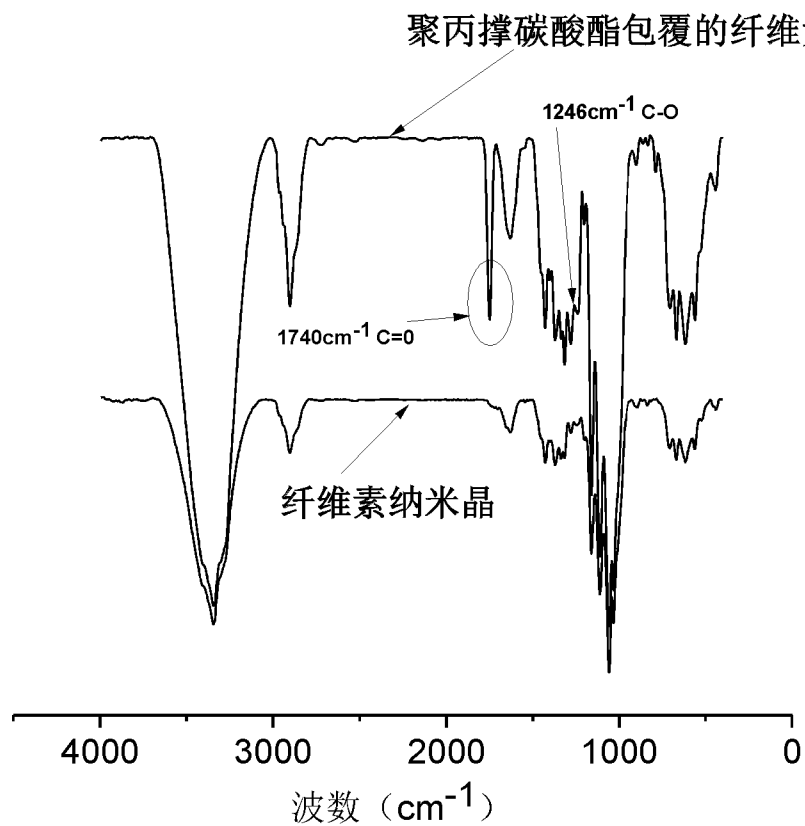


图 2

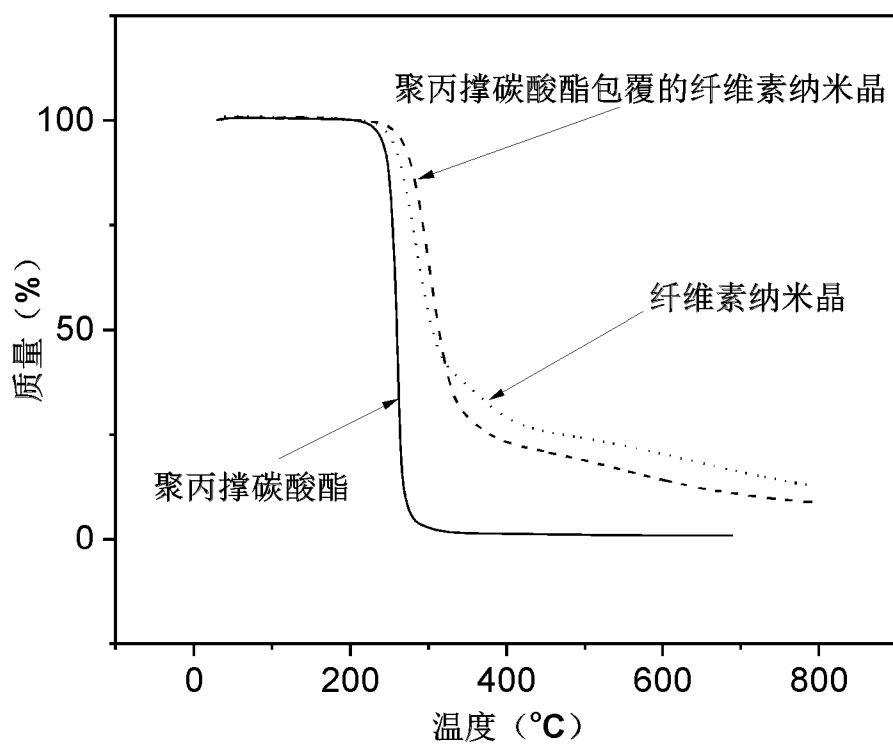


图 3

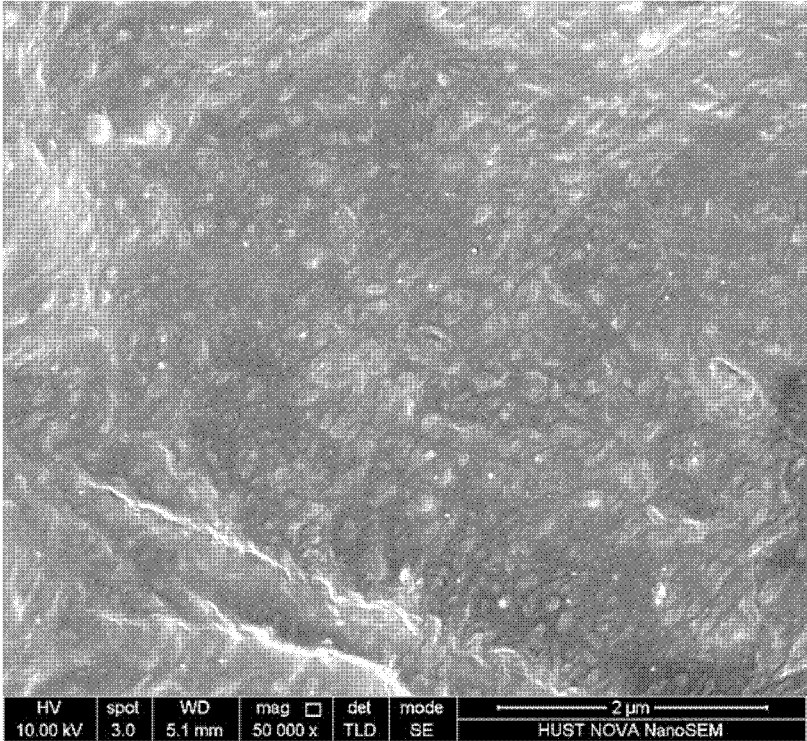


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/080765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/34 (2006.01) i; C08L 69/00 (2006.01) i; C08L 1/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CJFD; CNPAT; WPI; EPODOC: 二氧化碳-环氧丙烷共聚物, PPC, 聚亚丙基碳酸酯, 聚碳酸亚丙酯, 聚丙烯碳酸酯, 聚(碳酸丙二酯), 冰浴 or 低温, 席夫碱, 卟啉, Polypropylene carbonate, carbon dioxide, propylene oxide, +cellulose NCC, packaging field, porphyrin, schiff base, salen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	张志豪等. 二氧化碳-环氧丙烷共聚物/乙基纤维素共混物的研究. 应用化学. 25 November 2002 (25.11.2002), no. 11, see the abstract, p. 1027, paragraph 3 to p. 1028, paragraph 1, section 2, and figure 5a. (ZHANG, Zhihao et al. Study on Blends of Carbon Dioxide-Epoxy Propane Copolymer with Ethylcellulose. Chinese Journal of Applied Chemistry.)	3-5
Y	ditto, see the abstract, p. 1027, paragraph 3 to p. 1028, paragraph 1, section 2, and figure 5a	3-5
Y	CN 105440271 A (WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 30 March 2016 (30.03.2016), see claims 1 and 2	3-5
PX	CN 107353400 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 17 November 2017 (17.11.2017), see claims 1-9	1-9
A	CN 102153849 A (HANGZHOU NORMAL UNIVERSITY) 17 August 2011 (17.08.2011), see claims 1-5	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 16 June 2018	Date of mailing of the international search report 29 June 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer LIU, Xiaojing Telephone No. (86-10) 62084525

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2018/080765

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103571166 B (NORTHEAST FORESTRY UNIVERSITY) 09 December 2015 (09.12.2015), see claims 1-10	1-9
A	KR 20170094670 A (LG CHEMICAL LTD. et al.) 21 August 2017 (21.08.2017), see the abstract	1-9
A	KR 20160088133 A (LG CHEMICAL LTD.) 25 July 2016 (25.07.2016), see the abstract	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2018/080765

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 105440271 A	30 March 2016	None	
CN 107353400 A	17 November 2017	None	
CN 102153849 A	17 August 2011	CN 102153849 B	07 August 2013
CN 103571166 B	09 December 2015	CN 103571166 A	12 February 2014
KR 20170094670 A	21 August 2017	None	
KR 20160088133 A	25 July 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/080765

A. 主题的分类 C08G 64/34(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; C08L 1/08(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C08G, C08L 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CJFD; CNPAT; WPI; EPODOC: 二氧化碳-环氧丙烷共聚物, PPC, 聚亚丙基碳酸酯, 聚碳酸亚丙酯, 聚丙烯碳酸酯, 聚(碳酸丙二酯), 冰浴 or 低温, 席夫碱, 卟啉, Polypropylene carbonate, carbon dioxide, propylene oxide, +cellulose NCC, packaging field, porphyrin, schiff base, salen		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	张志豪等. “二氧化碳-环氧丙烷共聚物/乙基纤维素共混物的研究” “应用化学”, , 第11期, 2002年 11月 25日 (2002 - 11 - 25), (参见摘要和第1027页第3段至1028页第1段, 第2节, 和图5a)	1-2, 6-9
Y	同上 (参见摘要和第1027页第3段至1028页第1段, 第2节, 和图5A)	3-5
Y	CN 105440271 A (武汉理工大学) 2016年 3月 30日 (2016 - 03 - 30) A参见权利要求1和2	3-5
PX	CN 107353400 A (华中科技大学) 2017年 11月 17日 (2017 - 11 - 17) 参见权利要求1-9	1-9
A	CN 102153849 A (杭州师范大学) 2011年 8月 17日 (2011 - 08 - 17) 参见权利要求1-5	1-9
A	CN 103571166 B (东北林业大学) 2015年 12月 9日 (2015 - 12 - 09) 参见权利要求1-10	1-9
A	KR 20170094670 A (LG CHEMICAL LTD等) 2017年 8月 21日 (2017 - 08 - 21) 参见说明书摘要	1-9
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2018年 6月 16日		国际检索报告邮寄日期 2018年 6月 29日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 刘晓静 电话号码 62084525

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	KR 20160088133 A (LG CHEMICAL LTD) 2016年 7月 25日 (2016 - 07 - 25) 参见说明书摘要	1-9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/080765

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	105440271	A	2016年 3月 30日	无	
CN	107353400	A	2017年 11月 17日	无	
CN	102153849	A	2011年 8月 17日	CN 102153849	B 2013年 8月 7日
CN	103571166	B	2015年 12月 9日	CN 103571166	A 2014年 2月 12日
KR	20170094670	A	2017年 8月 21日	无	
KR	20160088133	A	2016年 7月 25日	无	