



(21) 申请号 202110263752.7

(22) 申请日 2021.03.11

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115073736 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 华南理工大学
地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72) 发明人 赵俊鹏 赖涛 陈烨 张广照

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有
限公司 44245
专利代理师 殷妹

(51) Int. Cl.
C08G 75/00 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6130307 A, 2000.10.10

US 6130307 A, 2000.10.10

CN 110713582 A, 2020.01.21

CN 109776774 A, 2019.05.21

CN 109679077 A, 2019.04.26

CN 112029084 A, 2020.12.04

CN 109734904 A, 2019.05.10

陈烨等. “环氧单体的有机/无金属催化开环聚合与共聚”. 《高分子学报》. 2020, 第51卷(第10期), 第1067-1082页.

审查员 张旭

权利要求书2页 说明书10页 附图5页

(54) 发明名称

一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法。本发明利用无金属催化剂首次实现了环氧和异硫氰酸酯化合物的活性可控共聚, 合成主链含硫原子的杂链聚合物。在单组分有机碱的催化下, 环氧和异硫氰酸酯能够进行严格的交替共聚, 生成交替共聚物。使用有机碱和质子酸或Lewis酸构建的双(多)组分催化剂, 能够灵活地调控两种单体的相对反应活性, 通过一步或一锅两步反应合成序列结构为交替、无规、梯度、锥形、乃至嵌段的杂链共聚物。含活泼氢引发剂能够定量引发聚合反应, 因而可对聚合物的分子量、官能度和拓扑结构进行精确的调控。

1. 一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,包括以下步骤:在惰性气氛中,在含有活泼氢的化合物作为引发剂以及有机碱、有机碱与质子酸或有机碱与Lewis酸形成酸碱对作为催化剂的作用下,环氧化合物和异硫氰酸酯化合物进行可控共聚反应,合成主链含硫原子的杂链聚合物;

所述环氧化合物为环氧乙烷、烷基碳原子数为1至20的直链烷基环氧乙烷、氧化苯乙烯、环氧环己烷、4-乙烯基环氧环己烷、氧化柠檬烯、烷基碳原子数为1至16的直链烷基缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、炔丙基缩水甘油醚和甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种;

所述异硫氰酸酯化合物为异硫氰酸甲酯、直链烷基异硫氰酸酯,其中直链烷基含碳原子数为2至20、脂环族异硫氰酸酯,其中脂环含碳原子数为3至12、异硫氰酸异丙酯、异硫氰酸仲丁酯、异硫氰酸异丁酯、异硫氰酸苄酯、异硫氰酸苯酯、邻/间/对甲苯异硫氰酸酯、苯甲酰异硫氰酸酯、异硫氰酸氯代乙酯、环己基甲基异硫氰酸酯和烯丙基异硫氰酸酯中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,所述有机碱为磷腈碱、三氨基膦、三级胺、脒和胍中的至少一种;所述磷腈碱为BEMP、^tBuP₁、^tBuP₂、EtP₂和^tBuP₄中的至少一种;所述三氨基膦为HMTP、HETP、TMAP和TIPAP中的至少一种;所述三级胺为DABCO、PMDETA、ME₆TREN和sparteine中的至少一种;所述脒为DBN和DBU中的至少一种;所述胍为TBD、MTBD、TMG和PMG中的至少一种;

所述质子酸为(硫)脲类化合物,所述(硫)脲类化合物为1,3-二异丙基硫脲、1,3-二环己基脲、1,3-二环己基硫脲、1-环己基-3-苯基脲、1-环己基-3-[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲、1-环己基-3-苯基硫脲、1-环己基-3-[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲、1,3-二苯基脲、1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲、1,3-二苯基硫脲、1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲和1-(3-氯苯基)-3-[3,5-双氯苯基]脲中的至少一种;

所述Lewis酸为有机硼化合物,所述有机硼化合物为三甲基硼烷、三乙基硼烷、二乙基甲氧基硼烷、三异丙基硼烷、三正丁基硼烷、三仲丁基硼烷、B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷、三苯基硼烷和三五氟苯基硼烷中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,所述有机碱为^tBuP₁、^tBuP₂、^tBuP₄、DBU和DABCO中的至少一种;

所述质子酸为1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲和1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲中的至少一种;

所述Lewis酸为三乙基硼和三苯基硼中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,所述含有活泼氢的化合物为胺、水、醇、酚、羧酸、硫醇和酰胺中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,所述含有活泼氢的化合物为对苯二甲醇、苄基硫醇、甲氧基甲基胺、乙酸、顺式丁烯二醇和季戊四醇中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,其特征在於,所述环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷中的至少一种;所述异硫氰酸酯化合物为异

硫氰酸甲酯和异硫氰酸苯酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法, 其特征在于, 所述共聚反应的温度为 $15\sim 100^{\circ}\text{C}$, 异硫氰酸酯的浓度为 $2\sim 10\text{mol/L}$ 。

8. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法, 其特征在于, 所述含有活泼氢的化合物、催化剂、环氧化合物和异硫氰酸酯化合物的摩尔比为 $(1\sim 10) : (0.1\sim 10) : (10\sim 1000) : (5\sim 1000)$; 所述催化剂为酸碱对时, 有机碱与质子酸或Lewis酸的摩尔比为 $1:0.1\sim 15$; 反应时间为 $0.5\sim 200\text{h}$ 。

9. 根据权利要求1所述一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法, 其特征在于, 所述可控共聚反应可在有溶剂或无溶剂的条件下进行, 所述溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、正己烷、环己烷、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、乙酸乙酯和 γ -丁内酯中的至少一种。

一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成技术领域,具体涉及一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法。

背景技术

[0002] 共聚物是由两种或两种以上单体共同参与聚合反应形成的含有两种或两种以上单体单元的聚合物。相比于一种单体的均聚,将两种或以上单体共聚,可以得到序列结构丰富的聚合物,比如交替、无规、梯度、锥形、嵌段和接枝聚合物。而聚合物的序列结构是聚合物性能的决定性影响因素,因此共聚反应,尤其是序列可控的聚合方法,作为一种丰富高分子结构和性能的策略,获得了蓬勃的发展。环氧化合物是合成杂链高分子的基础工业原料,不仅可以通过开环均聚获得聚醚类材料,还可以和多种极性单体进行共聚获得结构和性能迥异的共聚物材料。例如,和环酯共聚获得可降解聚醚;和酸酐共聚得到聚酯;和 $\text{CO}_2/\text{COS}/\text{CS}_2$ 分别共聚得到聚碳酸酯、聚硫代碳酸酯;和异氰酸酯共聚得到聚氨酯等。因此,丰富和发展新的环氧共聚单体将极大地扩充高分子材料的种类和性能。通过充分调研发现,异硫氰酸酯化合物具有结构丰富、来源广泛和反应活性适中等优点,是一类在聚合物主链中引入硫原子的理想单体,已成熟应用于逐步聚合反应生成聚脲氨酯。然而,环氧和异硫氰酸酯化合物的可控共聚尚未被研究报道。实现可控共聚的重点在于设计和优化出合适的催化体系,使得环氧和异硫氰酸酯化合物能够发生开环反应和亲核加成反应,同时充分抑制或者消除异硫氰酸酯单体的三聚反应以及环氧单体和异硫氰酸酯单体的二聚反应等副反应,得到序列结构精确可控的新型聚合物。

[0003] 进入21世纪后,有机小分子催化剂的研究在环氧单体开环均聚与共聚反应领域内蔚然成风,展现出媲美甚至超越金属催化剂的众多优势。有机碱化合物率先被应用于环氧、环酯和环状酸酐单体的二元或三元共聚中,生成了具有无规、交替和嵌段序列结构的共聚物。随后,有机碱和质子酸/Lewis酸联用的无金属酸碱对催化剂带来了反应速率与选择性的全面提升,更进一步拓展出二氧化碳(CO_2)及其衍生物、异氰酸酯等共聚单体,丰富了共聚物的化学结构和序列结构。由此可见,有机小分子催化剂兼具充足的催化活性、优异的化学选择性和灵活的可调控性,足以胜任环氧与异硫氰酸酯单体的共聚反应这一极具挑战和价值的课题。

发明内容

[0004] 为解决现有技术的缺点和不足之处,本发明的目的在于提供一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法。该方法使用有机碱或有机碱与质子酸/Lewis酸联用的酸碱对作为无金属催化剂实施环氧与异硫氰酸酯的可控共聚,展现出优异的催化活性和化学选择性,可控地合成了序列结构精确的含硫杂链聚合物。该反应能够使用多种含有活泼氢的化合物作为引发剂,进一步丰富了聚合物的化学结构和拓扑结构。

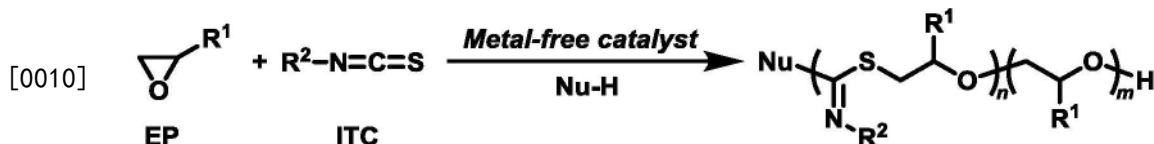
[0005] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0006] 一种环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,包括以下步骤:

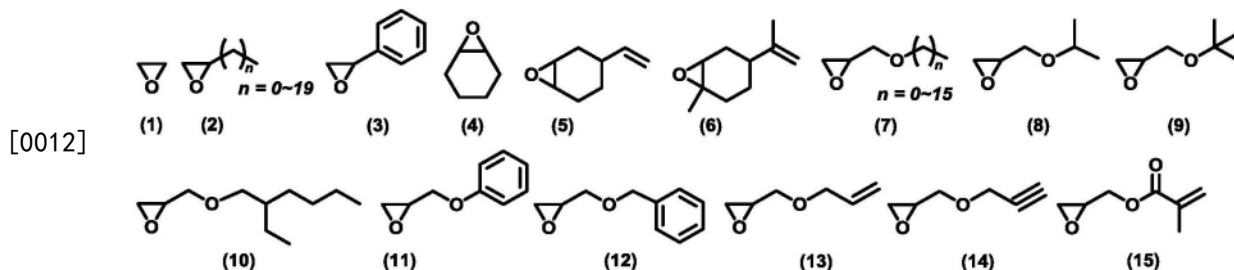
[0007] 在含有活泼氢的化合物作为引发剂以及有机碱、有机碱与质子酸或有机碱与Lewis酸形成酸碱对作为催化剂的作用下,环氧(EP)化合物和异硫氰酸酯(ITC)化合物进行可控共聚反应,合成主链含硫原子的杂链聚合物。

[0008] 优选地,所述环氧与异硫氰酸酯可控共聚的催化方法,包括以下步骤:将含有活泼氢的化合物和催化剂充分混合后,按照比例加入环氧(EP)化合物和异硫氰酸酯(ITC)化合物进行共聚反应,合成主链含硫原子的杂链聚合物;所述催化剂为有机碱、有机碱与质子酸或有机碱与Lewis酸联用的酸碱对。

[0009] 所述环氧(EP)和异硫氰酸酯(ITC)化合物共聚反应式如下:

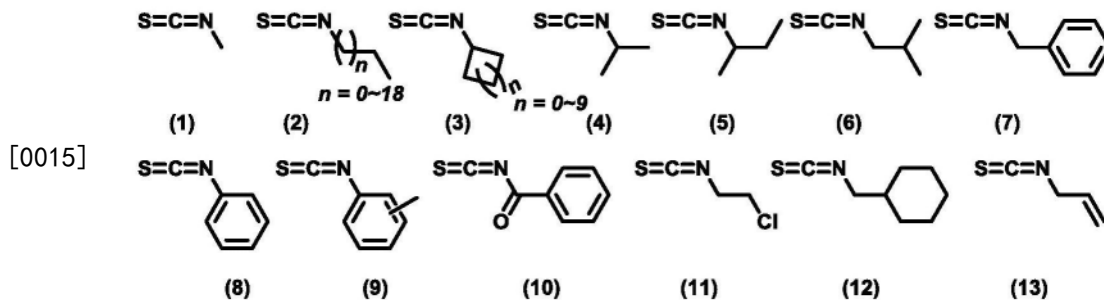


[0011] 优选地,所述环氧化合物为(1)环氧乙烷、(2)烷基碳原子数为1至20的直链烷基环氧乙烷、(3)氧化苯乙烯、(4)环氧环己烷、(5)4-乙烯基环氧环己烷、(6)氧化柠檬烯、(7)烷基碳原子数为1至16的直链烷基缩水甘油醚、(8)异丙基缩水甘油醚、(9)叔丁基缩水甘油醚、(10)2-乙基己基缩水甘油醚、(11)苯基缩水甘油醚、(12)苄基缩水甘油醚、(13)烯丙基缩水甘油醚、(14)炔丙基缩水甘油醚和(15)甲基丙烯酸缩水甘油酯中的至少一种。具体结构式如下:



[0013] 更优选地,所述环氧化合物为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷中的至少一种。

[0014] 优选地,所述异硫氰酸酯化合物为(1)异硫氰酸甲酯、(2)直链烷基异硫氰酸酯,其中直链烷基含碳原子数为2至20、(3)脂环族异硫氰酸酯,其中脂环含碳原子数为3至12、(4)异硫氰酸异丙酯、(5)异硫氰酸仲丁酯、(6)异硫氰酸异丁酯、(7)异硫氰酸苄酯、(8)异硫氰酸苯酯、(9)邻/间/对甲苯异硫氰酸酯、(10)苯甲酰异硫氰酸酯、(11)异硫氰酸氯代乙酯、(12)环己基甲基异硫氰酸酯和(13)烯丙基异硫氰酸酯中的至少一种。具体结构式如下:

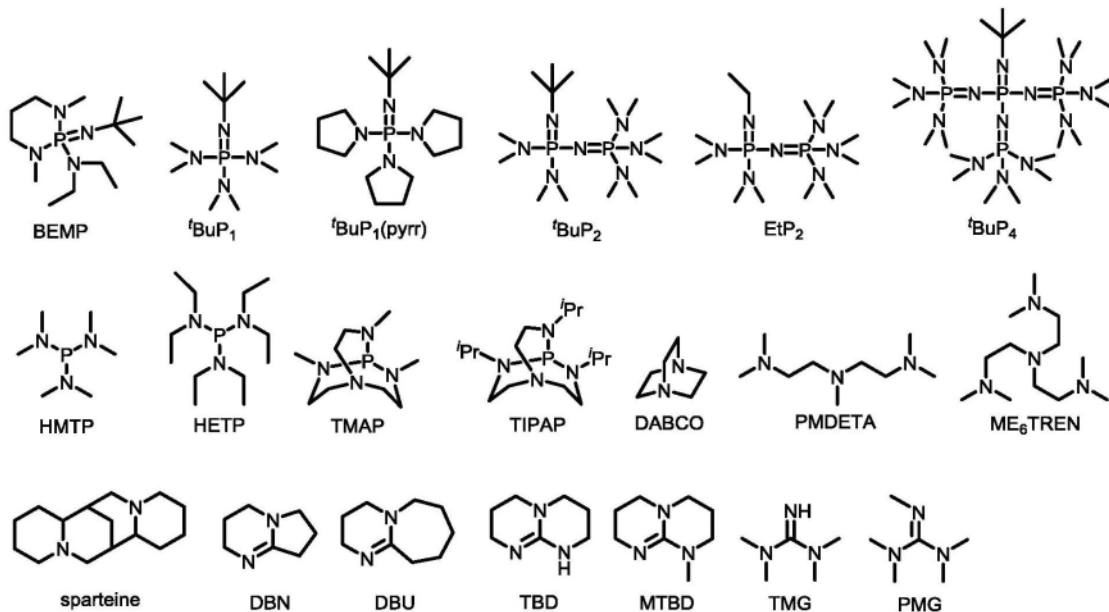


[0016] 更优选地,所述异硫氰酸酯化合物为异硫氰酸甲酯和异硫氰酸苯酯中的至少一种。

[0017] 优选地,所述含有活泼氢的化合物为胺、水、醇、酚、羧酸、硫醇和酰胺中的至少一种,起到控制聚合物分子量、官能度和拓扑结构的作用。

[0018] 更优选地,所述含有活泼氢的化合物为对苯二甲醇、苄基硫醇、甲氧基甲基胺、乙酸、顺式丁烯二醇和季戊四醇中的至少一种。

[0019] 优选地,所述有机碱为磷腈碱、三氨基膦、三级胺、脒和胍中的至少一种;所述磷腈碱为BEMP、^tBuP₁、^tBuP₂、EtP₂和^tBuP₄中的至少一种;所述三氨基膦为HMTP、HETP、TMAP和TIPAP中的至少一种;所述三级胺为DABCO、PMDETA、ME₆TREN和sparteine中的至少一种;所述脒为DBN和DBU中的至少一种;所述胍为TBD、MTBD、TMG和PMG中的至少一种。具体结构式如下:

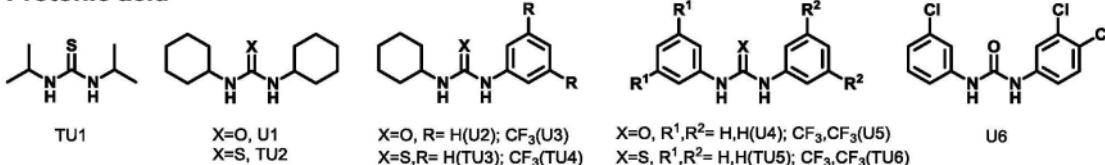


[0021] 更优选地,所述有机碱为^tBuP₁、^tBuP₂、^tBuP₄、DBU和DABCO中的至少一种。

[0022] 优选地,所述催化剂可以是有机碱与质子酸或Lewis酸的组合物。有机碱与质子酸/Lewis酸的种类、配比和加料顺序能够影响环氧与异硫氰酸酯的相对反应活性,进而控制生成共聚物的序列结构,例如交替、无规、梯度、锥形和嵌段的共聚物。

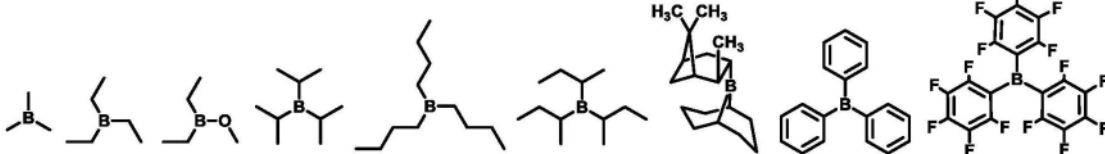
[0023] 优选地,所述质子酸为(硫)脲类化合物,所述(硫)脲类化合物为1,3-二异丙基硫脲、1,3-二环己基脲、1,3-二环己基硫脲、1-环己基-3-苯基脲、1-环己基-3-[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲、1-环己基-3-苯基硫脲、1-环己基-3-[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲、1,3-二苯基脲、1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲、1,3-二苯基硫脲、1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲和1-(3-氯苯基)-3-[3,5-双氯苯基]脲中的至少一种;所述Lewis酸为有机硼化合物,所述有机硼酸为三甲基硼烷、三乙基硼烷、二乙基甲氧基硼烷、三异丙基硼烷、三正丁基硼烷、三仲丁基硼烷、B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷、三苯基硼烷和三五氟苯基硼烷中的至少一种。具体结构式如下:

Protonic acid



[0024]

Lewis acid



[0025] 更优选地,所述质子酸为1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲和1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲中的至少一种;所述Lewis酸为三乙基硼和三苯基硼中的至少一种。

[0026] 优选地,所述可控共聚反应可在有溶剂或无溶剂的条件下进行,所述溶剂为苯、甲苯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、正己烷、环己烷、丙酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、乙酸乙酯和γ-丁内酯中的至少一种。

[0027] 优选地,所述共聚反应的温度为15~100℃,异硫氰酸酯的浓度为2~10mol/L。

[0028] 在实际操作中,可灵活调整催化剂用量和单体浓度,进而控制反应所需时间。优选地,所述含有活泼氢的化合物、催化剂、环氧化合物(EP)和异硫氰酸酯(ITC)化合物的摩尔比为(1~10):(0.1~10):(10~1000):(5~1000);所述催化剂为酸碱对时,有机碱与质子酸或Lewis酸的摩尔比为1:0.1~15;所述反应时间为0.5~200h。

[0029] 本发明利用无金属催化剂首次实现了环氧与异硫氰酸酯的可控共聚,展现出较高的催化活性和优异的反应控制性,可获得结构明确的含硫杂链聚合物。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0031] (1) 在单组分有机碱催化下,环氧与异硫氰酸酯化合物进行严格的交替共聚反应,完全地避免了环氧均聚生成聚醚链段,合成交替型共聚物。

[0032] (2) 有机碱与质子酸或Lewis酸的联用,能够有效地削弱乃至消除异硫氰酸酯三聚、环氧与异硫氰酸酯二聚等副反应,提高共聚物纯度和产率。

[0033] (3) 有机碱与质子酸/Lewis酸的比例能够显著地调控环氧与异硫氰酸酯共聚的反应速率,决定了主链的序列结构(交替、无规、梯度、锥形或嵌段),影响共聚物的力学性能、光学性能和热稳定性。

[0034] (4) 单组份和双组分无金属催化剂种类繁多,尤其双组分催化剂,通过各种有机碱和质子/路易斯酸的组合、配比和加料顺序的改变,可针对不同的单体组合和目标聚合物结构,对催化活性、选择性和共聚方法进行灵活的调节和优化。

[0035] (5) 无金属催化剂合成的含硫杂链聚合物,能够有效地避免催化剂金属中毒和后处理困难等问题,在生物医用和电子电器领域的应用具有天然优势。

[0036] (6) 本共聚反应能够使用多种含有活泼氢的化合物作为引发剂,制备具有端基官能化、嵌段、多嵌段、星形、树枝状、超支化等拓扑结构的含硫聚合物。

[0037] (7) 本共聚反应可选用的环氧和异硫氰酸酯化合物具有变化万千的取代基,能够为含硫杂链聚合物引入丰富的侧基官能团。阴离子聚合的活性特征结合共聚单体的活性差异促使两种以上共聚单体在直接混合时,或连续逐步加料时,能够发生活性可控共聚,合成

具有特定分子量和序列结构的杂链聚合物。这简化了功能化聚合物的合成过程,提高了生产效率,丰富了产品种类。

[0038] (8) 本共聚反应能够在无溶剂或少溶剂、较低催化剂用量的条件下进行,具有原子经济性和价格优势。本共聚反应具有很宽的操作温度范围,极大提升了操作的简便性、灵活性和安全性,适合工业化生产。

附图说明

- [0039] 图1为异硫氰酸苯酯的¹H NMR图。
[0040] 图2a为实施例6得到的共聚物的SEC图。
[0041] 图2b为实施例6得到的共聚物的¹H NMR图。
[0042] 图3a为实施例7得到的共聚物的SEC图。
[0043] 图3b为实施例7得到的共聚物的¹H NMR图。
[0044] 图4a为实施例9得到的共聚物的SEC图。
[0045] 图4b为实施例9得到的共聚物的¹H NMR图。
[0046] 图5a为实施例12得到的共聚物的SEC图。
[0047] 图5b为实施例12得到的共聚物的¹H NMR图。

具体实施方式

[0048] 下面结合实施例和附图对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0049] 本发明实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或者制造商建议的条件进行。所用未注明生产厂商者的原料、试剂等,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0050] 以下实施例中环氧单体和异硫氰酸酯的转化率和共聚物结构特征均由Bruker AV400液体核磁共振仪测得,溶剂为氘代氯仿或氘代二甲基亚砜。共聚物的相对分子量及分子量分布由美国安捷伦(Agilent)1260Infinity型号的体积排除色谱仪测得,流动相为四氢呋喃,柱温35℃,流速1mL/min;以一系列聚苯乙烯或聚环氧乙烷标准样品做校准曲线。

[0051] 以下实施例中配方所述份数均为摩尔份。

[0052] 实施例1

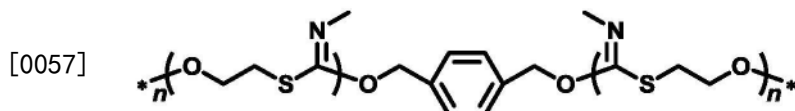
[0053] 本实施例使用对苯二甲醇作为引发剂,磷腈碱和路易斯酸联用的双组分催化剂实施环氧乙烷和异硫氰酸甲酯的共聚反应,具体操作如下:

[0054] 环氧乙烷和四氢呋喃(THF)均经过纯化除水处理后使用。异硫氰酸甲酯使用蒸馏方式纯化后使用。在惰的气氛中,将1份对苯二甲醇、1份磷腈碱^tBuP₁与含有0.3份三乙基硼的四氢呋喃溶液(浓度为1mol/L)加入到经过200℃干燥并恢复到室温的玻璃反应器当中,加入四氢呋喃溶解。继续加入200份的异硫氰酸甲酯和200份环氧乙烷,密封玻璃反应容器,使用磁力搅拌器混合均匀,并于室温(20~25℃)下反应8h。本实施例中异硫氰酸甲酯的单体浓度为6mol/L,聚合反应结束后所得产物为无色粘稠状液体。将粗产物从玻璃反应器中倒出,沉淀于甲醇中,除去催化剂。收集聚合物并在真空烘箱中加热至80℃干燥12h,进行结构测试。

[0055] ¹H NMR测试表明聚合物由对苯二甲醇引发,仅存在环氧乙烷与异硫氰酸甲酯交替

的链节,具有严格的交替序列结构。此外, ^1H NMR谱图中未观测到聚醚和聚异硫氰酸酯等化学位移信号,表明环氧乙烷的均聚、异硫氰酸甲酯的三聚以及两者的成环反应得到充分抑制。在反应过程中,按相等的时间间隔进行取样监测。可以发现,异硫氰酸甲酯和环氧乙烷转化率近似相等,符合交替共聚反应特征。8h取样测得异硫氰酸甲酯的转化率为100%,理论数均分子量为23.5kg/mol。SEC测得的数均分子量为24.0kg/mol,分子量分布为1.08。

[0056] 本实施例所使用的磷腈碱 $^t\text{BuP}_1$ 不能单独催化环氧乙烷和异硫氰酸甲酯的共聚反应,表明 $^t\text{BuP}_1$ 碱性较弱,不足以催化环氧乙烷开环反应。而采用三乙基硼和 $^t\text{BuP}_1$ 构成的双组分催化剂,能够在室温下高效地实施环氧乙烷和异硫氰酸甲酯的开环聚合,得到分子量可控、分子量分布窄的共聚产物。所得聚合物结构如下所示:

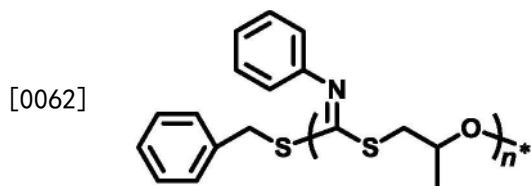


[0058] 实施例2

[0059] 本实施例使用苄基硫醇作为引发剂,磷腈碱和路易斯酸联用的双组分催化剂实施环氧丙烷和异硫氰酸苯酯的共聚反应,具体操作如下:

[0060] 环氧丙烷和四氢呋喃(THF)均经过纯化除水处理后使用。异硫氰酸苯酯使用蒸馏方式纯化后使用。在惰性气氛中,将1份苄基硫醇、0.08份磷腈碱 $^t\text{BuP}_2$ 与含有0.01份三乙基硼的四氢呋喃溶液(浓度为1mol/L)加入到经过200℃干燥并恢复室温的玻璃反应器当中,加入四氢呋喃溶解。继续加入30份的异硫氰酸苯酯和30份环氧丙烷,密封玻璃反应容器,使用磁力搅拌器混合均匀,于室温(20~25℃)下反应48h。本实施例中异硫氰酸苯酯的单体浓度为2.5mol/L,聚合反应结束后将无色粘稠产物从玻璃反应容器中倒至大量甲醇中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中加热至80℃干燥12h,进行结构测试。

[0061] ^1H NMR测试表明异硫氰酸苯酯的转化率为100%,理论数均分子量为5.9kg/mol,结合端基分析法算得实际数均分子量为6.7kg/mol。SEC测得的数均分子量为7.4kg/mol,分子量分布为1.07。聚合物结构如下所示:

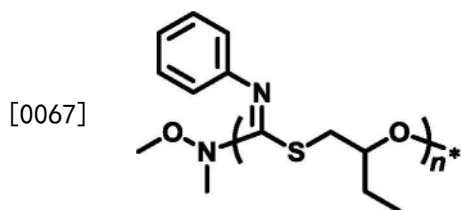


[0063] 实施例3

[0064] 本实施例使用甲氧基甲基胺作为引发剂,磷腈碱和路易斯酸联用的双组分催化剂实施环氧丁烷和异硫氰酸苯酯的共聚反应,具体操作如下:

[0065] 环氧丁烷和四氢呋喃(THF)均经过纯化除水处理后使用。异硫氰酸苯酯使用蒸馏方式纯化后使用。在惰性气氛中,将1份甲氧基甲基胺、1份磷腈碱 $^t\text{BuP}_2$ 与含有0.3份三乙基硼的四氢呋喃溶液(浓度为1mol/L)加入到经过200℃干燥并恢复室温的玻璃反应器当中,加入四氢呋喃溶解。继续加入300份异硫氰酸苯酯和400份环氧丁烷,密封玻璃反应容器,使用磁力搅拌器混合均匀,于室温(20~25℃)下反应96h。本实施例中异硫氰酸苯酯的单体浓度为3mol/L,聚合反应结束后将无色粘稠产物从玻璃反应容器中倒至大量甲醇中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中加热至80℃干燥12h,进行结构测试。

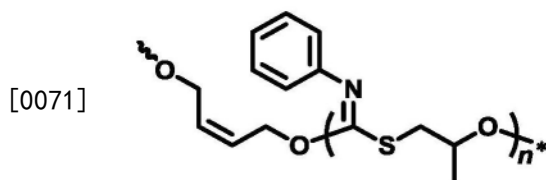
[0066] ^1H NMR测试表明异硫氰酸苯酯的转化率为92%，理论数均分子量为57.3kg/mol。SEC测得的数均分子量为52.6kg/mol，分子量分布为1.09。所得聚合物结构如下所示：



[0068] 实施例4

[0069] 本实施例使用顺式丁烯二醇作为引发剂，磷腈碱 $^t\text{BuP}_2$ 单独实施环氧丙烷和异硫氰酸苯酯的交替共聚。将实施例3的三乙基硼用量改变为零，其他条件相同。反应72h，收集聚合物进行测试。

[0070] ^1H NMR测试表明异硫氰酸苯酯的转化率为89%，异硫氰酸苯酯和环氧丙烷的二聚体含量为18%，理论数均分子量为51.7kg/mol。SEC测得的数均分子量为42.5kg/mol，分子量分布为1.09。所得聚合物结构如下所示：



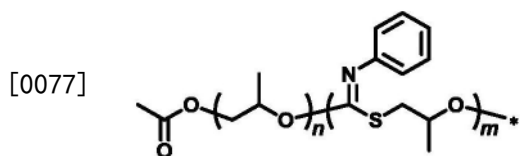
[0072] 实施例5

[0073] 双组分催化剂中磷腈碱/路易斯酸的配比能够灵活地调整，并依此展现出独特的化学选择性。当磷腈碱的用量小于路易斯酸时，优先发生环氧的均聚反应；当磷腈碱的用量大于路易斯酸时，优先发生环氧与异硫氰酸酯的交替共聚反应。根据这一特性，通过分批加入催化剂的方法调控磷腈碱/路易斯酸的配比，能够切换环氧均聚反应和共聚反应，合成嵌段共聚物。

[0074] 本实施例通过分批加入磷腈碱的方法，将环氧的均聚反应切换为环氧与异硫氰酸酯的交替共聚反应，合成嵌段共聚物。具体操作如下：

[0075] 环氧丙烷和四氢呋喃 (THF) 均经过纯化除水处理后使用。异硫氰酸苯酯使用蒸馏方式纯化后使用。在惰的气氛中，将1份乙酸、1份磷腈碱 $^t\text{BuP}_2$ 与含有3份三乙基硼的四氢呋喃溶液 (浓度为1mol/L) 加入到经过200℃干燥并恢复室温的玻璃反应器当中，加入四氢呋喃溶解。继续加入300份的异硫氰酸苯酯和1000份环氧丙烷，密封玻璃反应容器，使用磁力搅拌器混合均匀，于室温 (20~25℃) 下反应2h。然后补加4份磷腈碱 $^t\text{BuP}_2$ ，继续搅拌反应10h。本实施例中异硫氰酸苯酯的单体浓度为2mol/L，聚合反应结束后将无色粘稠产物从玻璃反应容器倒至大量甲醇中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中加热至80℃干燥12h，进行结构测试。

[0076] ^1H NMR测试表明样品为 $A_n(AB)_m$ 型嵌段共聚物，结构如下所示：

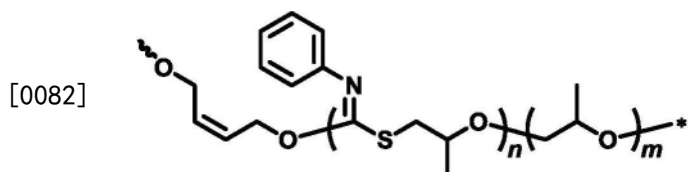


[0078] 实施例6

[0079] 本实施例通过分批加入路易斯酸的方法,将环氧与异硫氰酸酯的交替共聚反应切换为环氧的均聚反应,合成嵌段共聚物。具体操作如下:

[0080] 环氧丙烷和四氢呋喃(THF)均经过纯化除水处理后使用。异硫氰酸苯酯使用蒸馏方式纯化后使用。在惰性气氛中,将1份顺式丁烯二醇、2份磷腈碱 $t\text{BuP}_2$ 与含有1份三乙基硼的四氢呋喃溶液(浓度为 1mol/L)加入到经过 200°C 干燥并恢复室温的玻璃反应器当中,加入四氢呋喃溶解。继续加入300份的异硫氰酸苯酯和1000份环氧丙烷,密封玻璃反应容器,使用磁力搅拌器混合均匀,于室温($20\sim 25^\circ\text{C}$)下反应12h。然后补加含有5份三乙基硼的四氢呋喃溶液(浓度为 1mol/L),继续搅拌反应2h。本实施例中异硫氰酸苯酯的单体浓度为 2mol/L ,聚合反应结束后将无色粘稠产物从玻璃反应容器倒至大量甲醇中沉淀。收集聚合物并在真空烘箱中加热至 80°C 干燥12h,进行结构测试。

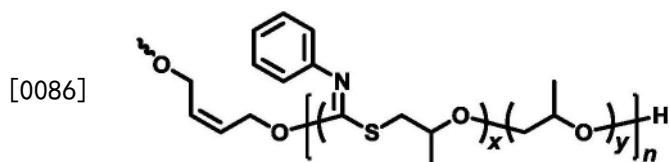
[0081] ^1H NMR测试表明样品为 $(\text{AB})_n\text{B}_m$ 型嵌段共聚物,结构如下所示:



[0083] 实施例7

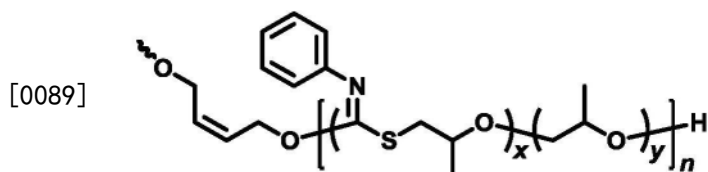
[0084] 当磷腈碱用量与路易斯酸近似相等时,环氧与异硫氰酸酯的交替共聚反应和环氧的均聚反应均能发生。此时,两种单体的相对反应活性差异将直接决定主链的序列结构,因此通过一步反应即可获得无规、梯度或锥形共聚物。

[0085] 本实施例使用顺式丁烯二醇作为引发剂,磷腈碱 $t\text{BuP}_2$ 和路易斯酸三乙基硼联用的双组分催化剂实施环氧丙烷和异硫氰酸苯酯的共聚反应,一步制备环氧丙烷和异硫氰酸苯酯的无规共聚物。将实施例3的三乙基硼用量更换为1份,其他条件相同。反应96h,所得聚合物结构如下所示,其中交替结构链节与醚键链节无规排列,且连续单元较少。



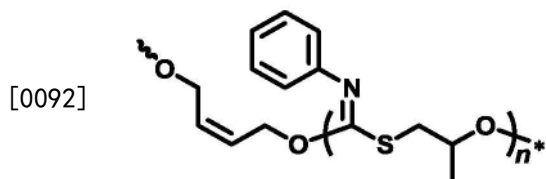
[0087] 实施例8

[0088] 本实施例将三乙基硼的用量更换为1.2份,其他条件与实施例3相同,反应96h。此时,两种单体将依照竞聚率差异有序地进行反应,合成梯度聚合物。反应初始阶段,环氧均聚速率大于交替共聚速率,因此在临近引发剂链段,醚键链节明显多于交替结构链节($y > x$)。此后,环氧单体浓度降低,均聚速率逐步降低而共聚起主导作用。因此,聚合物主链结构将逐步过度到醚键链节少于交替结构链节($y < x$)。



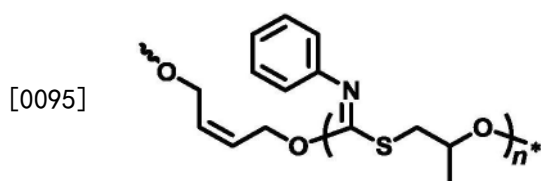
[0090] 实施例9

[0091] 本实施例使用碱性更高的磷腈碱^tBuP₄和路易斯酸性更强的三苯基硼联用,以期提高催化效率,达到降低催化剂用量和缩短反应时间的目的。将无金属酸碱对催化剂更换为0.08份磷腈碱^tBuP₄与0.01份三苯基硼的四氢呋喃溶液,其他条件与实施例2相同,反应20h。其主链为规整的交替序列结构,如下所示:



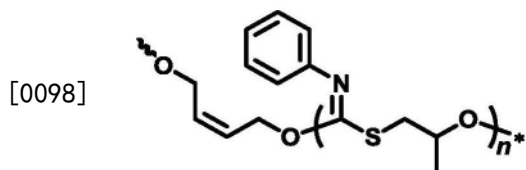
[0093] 实施例10

[0094] 本实施例探究温度对催化剂活性和聚合物结构的影响。改变反应温度为45℃,其他条件与实施例9相同。反应时间缩短至5h,所得聚合物主链保持规整的交替序列结构,如下所示:



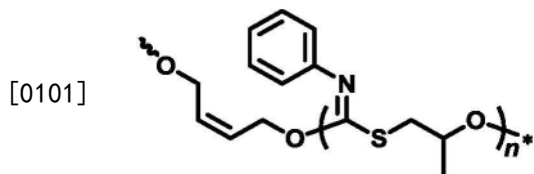
[0096] 实施例11

[0097] 本实施例探究温度对催化剂活性和聚合物结构的影响。改变反应温度为80℃,其他条件与实施例9相同。反应1h即可得聚合物,其主链为规整的交替序列结构,如下所示:



[0099] 实施例12

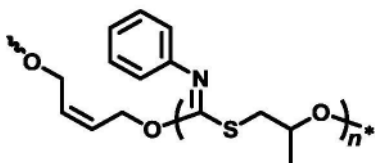
[0100] 本实施例使用双环脒与质子酸构建无金属酸碱对催化剂,以期拓展催化剂种类,并探究亲核性有机碱和质子酸对聚合物结构的影响。将催化剂更换为0.08份DBU与0.01份1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]硫脲的四氢呋喃溶液,其他条件与实施例9相同。反应48h后得到聚合物,其主链为规整的交替序列结构。



[0102] 实施例13

[0103] 本实施例使用三级胺与质子酸构建无金属酸碱对催化剂,以期拓展催化剂种类,并探究有机碱的碱性最低极限。将催化剂更换为0.08份DABCO与0.01份1,3-双[3,5-双(三氟甲基)苯基]脲的四氢呋喃溶液,其他条件与实施例12相同。所得聚合物结构如下所示:

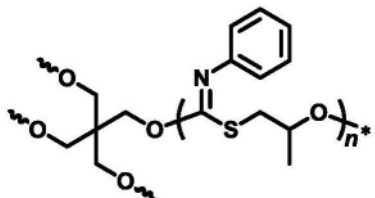
[0104]



[0105] 实施例14

[0106] 本实施例使用季戊四醇作为引发剂,其他条件与实施例13相同。由聚合物结构表征可知,引发剂的四个羟基无差别地引发环氧与异硫氰酸酯的共聚反应。共聚产物的官能度为4,拓扑结构为星形,具体结构如下所示:

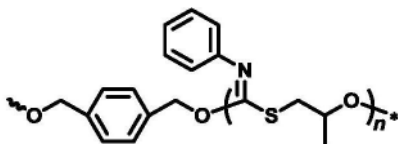
[0107]



[0108] 实施例15

[0109] 本实施例使用对苯二甲醇作为引发剂,将溶剂更换为甲苯,以期探究溶剂极性对引发效率、催化剂活性和共聚物序列结构的影响。其他条件与实施例2相同,所得共聚物具有严格的交替序列结构,如下所示:

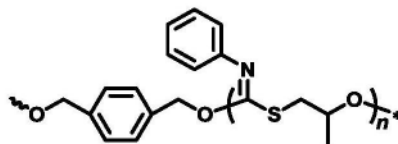
[0110]



[0111] 实施例16

[0112] 本实施例使用对苯二甲醇引发环氧丙烷和异硫氰酸苯酯的共聚反应,以探究反应在无溶剂条件下的可行性。不使用任何溶剂,其他条件和实施例15相同。反应24h后,所得共聚物具有严格的交替序列结构,如下所示:

[0113]



[0114] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

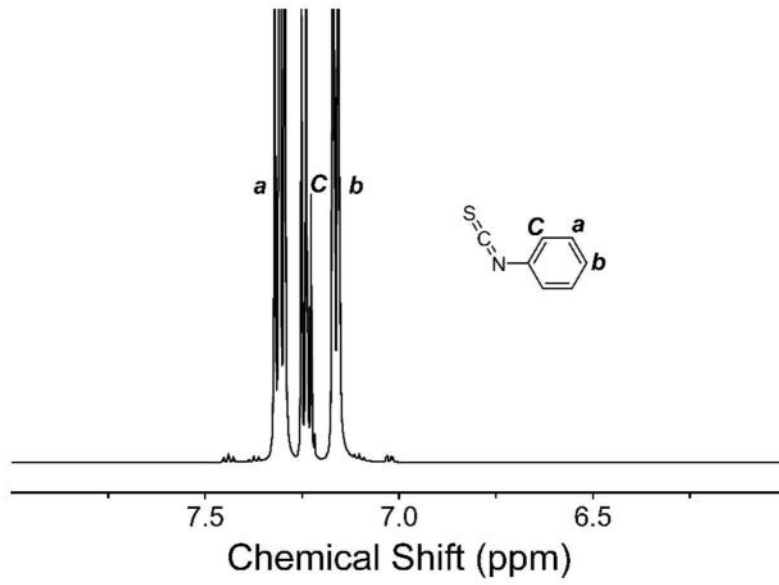


图1

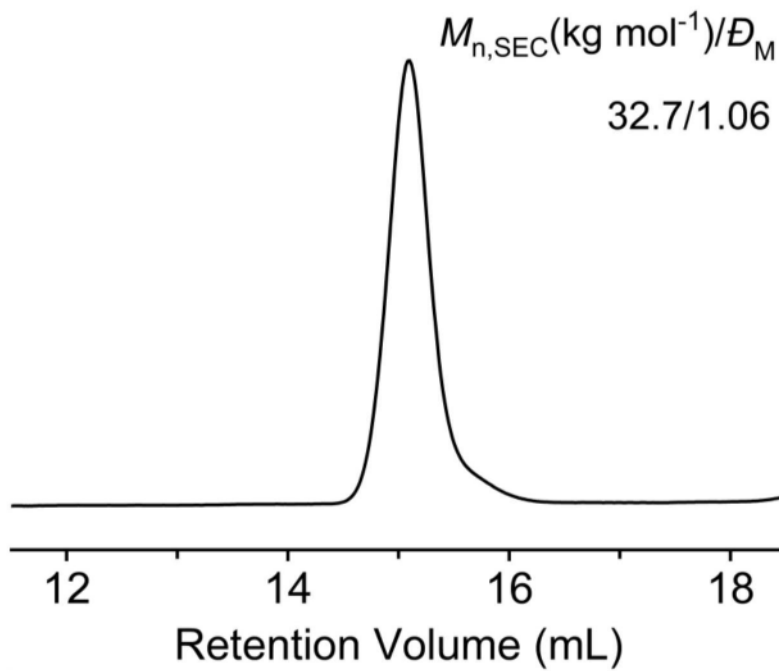


图2a

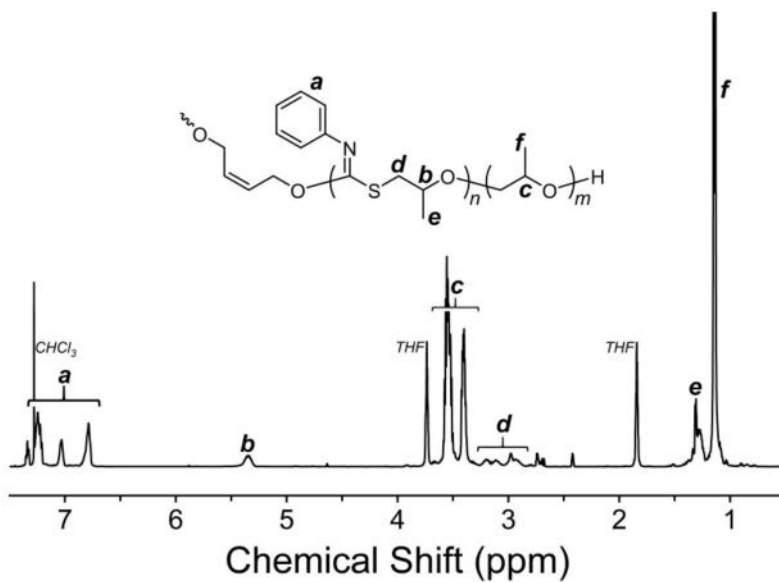


图2b

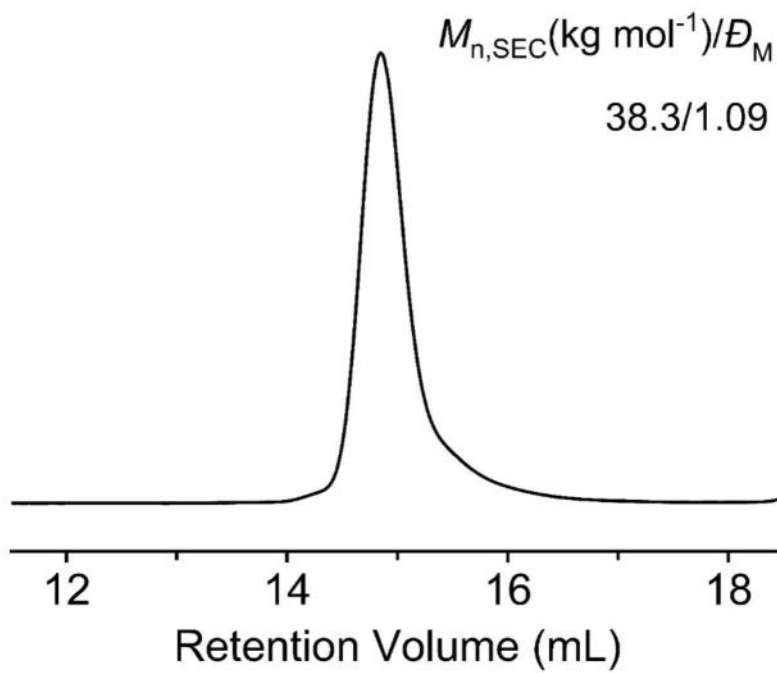


图3a

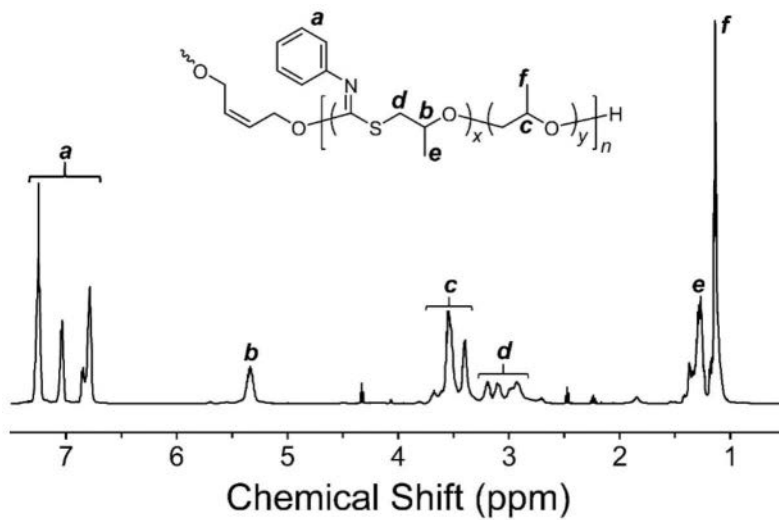


图3b

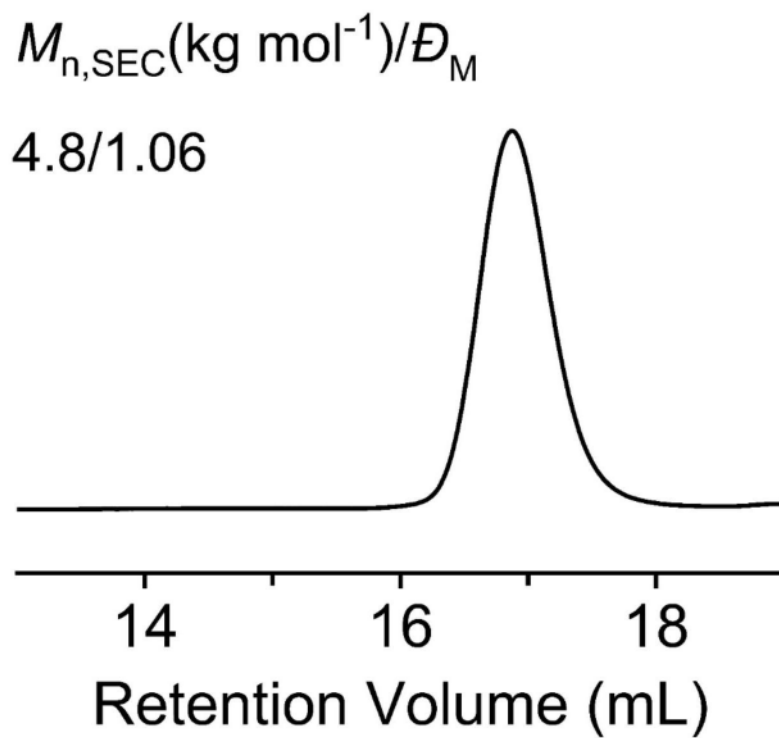


图4a

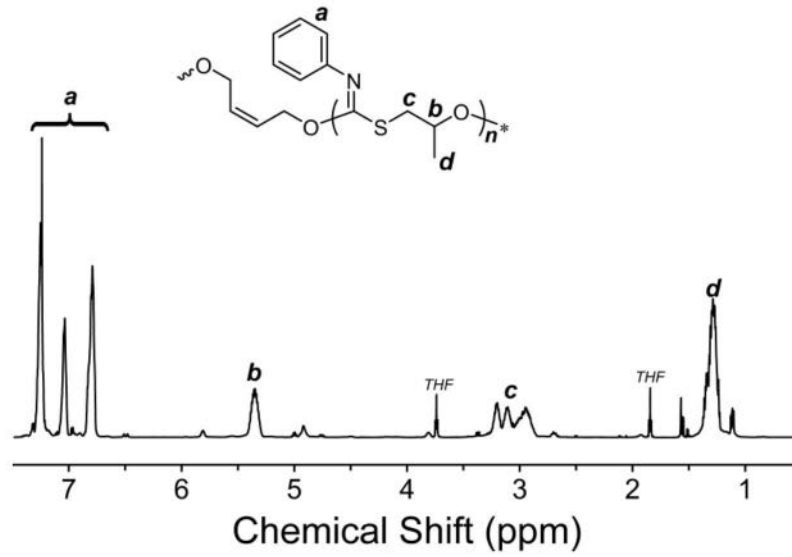


图4b

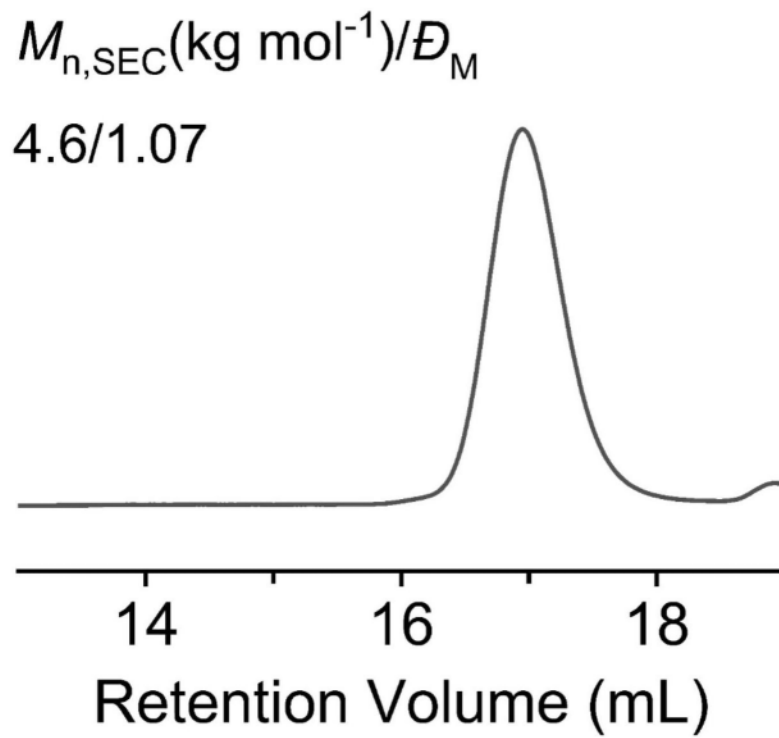


图5a

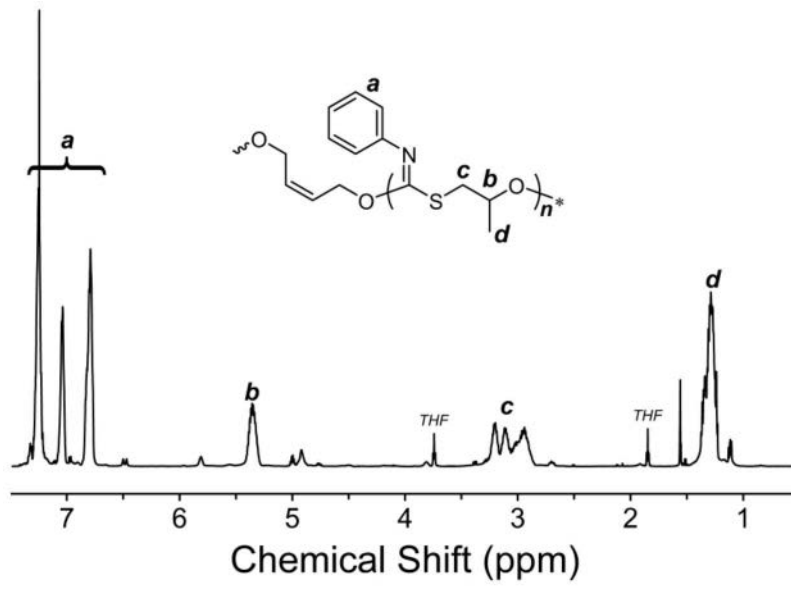


图5b