



(21) 申请号 202110261669.6

(22) 申请日 2021.03.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115073724 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 李恒 何冠辰 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 65/26 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107057005 A, 2017.08.18

CN 105237695 A, 2016.01.13

CN 105237757 A, 2016.01.13

CN 109517158 A, 2019.03.26

Ye Chen等. High Efficiency Organic
Lewis Pair Catalyst for Ring-Opening
Polymerization of Epoxides with
Chemoselectivity. 《Macromolecules》. 2018, 第
51卷(第20期), 第8286-8297页.

审查员 王欢

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法。包括以下步骤：在惰性气氛中，以有机锂引发烯烃的阴离子双键加成聚合，并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的活性聚烯烃为大分子引发剂，加以有机碱和烷基硼组成的双组分有机/无金属催化剂，实施环氧化物的阴离子开环聚合，得聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。本发明提供了一种原位活性转换策略，能在温和的条件下实现烯烃和环氧化物的连续嵌段共聚，一锅法制备分子量、嵌段比例、侧基组合均可灵活调控的聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。

1. 一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,包括如下步骤:

在惰性或氮气气氛中,以烯烃为单体,有机锂为引发剂,在溶剂中进行烯烃的阴离子聚合反应,随后加入环氧乙烷对聚烯烃进行封端,制得链末端为烷氧基锂的活性聚烯烃;以链末端为烷氧基锂的活性聚烯烃为大分子引发剂,加入环氧化物单体以及有机碱和烷基硼组成的有机/无金属路易斯酸碱对催化剂,进行开环聚合反应,一锅法制得结构可控的聚烯烃-聚醚嵌段共聚物;

所述有机锂引发剂与烯烃单体的摩尔比为1:(10~2000);所述聚烯烃大分子引发剂、环氧化物、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:(10~3000):(0.05~10):(0.05~10);所述环氧乙烷与有机锂引发剂的摩尔比为(1~1.5):1。

2. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,所述有机锂引发剂与烯烃单体的摩尔比为1:(10~800);所述聚烯烃大分子引发剂、环氧化物、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:(10~1000):(0.1~3):(0.1~3)。

3. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,所述聚合温度均为-80~60℃,时间均为1~48h;环氧乙烷封端反应的时间为1~60min。

4. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,所述有机锂引发剂为R-Li,R为碳原子数为1~14的烷基、环烷基或芳基中的一种,Li为锂原子;

所述有机碱为三级胺、脒、胍、三氨基磷或磷腈碱;所述三级胺为三乙烯二胺、五甲基二乙烯三胺、三-(2-二甲氨基乙基)胺和金雀花碱中的至少一种;所述脒为1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯和1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯中的至少一种;所述胍为7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、1,1,3,3-四甲基胍和1,1,2,3,3-五甲基胍中的至少一种;所述三氨基磷为三(二甲氨基)磷、三(二乙氨基)磷、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷双环(3,3,3)十一烷和2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷中的至少一种;所述磷腈碱为2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正磷、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷)磷、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2λ⁵,4λ⁵-链二(磷腈)、1-乙基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2λ⁵,4λ⁵-链二(磷腈)和1-叔丁基-4,4,4-三(二甲基氨基)-2,2-双[三(二甲基氨基)-磷亚基氨基]-2λ⁵,4λ⁵-链二(磷腈)中的至少一种;

所述烷基硼为B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷、三仲丁基硼烷、三异丙基硼烷、三甲基硼烷和三直链烷基硼烷中的至少一种,其中三直链烷基硼烷中直链烷基的碳原子数为2~8。

5. 根据权利要求4所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,所述有机锂引发剂为正丁基锂和/或仲丁基锂;所述有机碱为1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯、2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正磷、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)-2λ⁵,4λ⁵-链二(磷腈)和1-叔丁基-4,4,4-三(二甲基氨基)-2,2-双[三(二甲基氨基)-磷亚基氨基]-2λ⁵,4λ⁵-链二(磷腈)中的至少一种;所述烷基硼为三乙基硼和三异丙基硼中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,其特征在于,所述烯烃单体为丁二烯、异戊二烯、苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-甲氧基苯

乙烯、2,4-二甲基苯乙烯和2,5-二甲基苯乙烯中至少一种；

所述环氧化物单体为环氧乙烷、烷基碳原子数为1~20的直链烷基取代的环氧乙烷、烷基碳原子数为1~16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、甲基丙烯酸缩水甘油酯和丁酸缩水甘油酯中的至少一种。

7. 根据权利要求6所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法, 其特征在于, 所述烯烃单体为异戊二烯、丁二烯和苯乙烯中的至少一种; 所述环氧化物单体为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法, 其特征在于, 阴离子聚合前, 烯烃单体的浓度为1~8mol/L; 开环聚合反应前, 环氧化物单体的浓度为1~10mol/L。

9. 根据权利要求1所述一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法, 其特征在于, 所述溶剂为四氢呋喃、苯、正己烷和环己烷中至少一种。

一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法

技术领域

[0001] 本发明属于嵌段共聚物合成技术领域,具体涉及一种利用原位催化活性转换策略一锅制备聚烯烃-聚醚嵌段共聚物的方法。

背景技术

[0002] 两亲性嵌段共聚物是指在高分子结构中同时存在由共价键相连的亲溶剂性链段和疏溶剂性链段的聚合物(溶剂一般指水),可用作乳化剂、分散剂、稳定剂、防成型剂、塑料的表面改性剂以及聚合物共混增容剂等,数十年来受到广泛的关注和研究。由兼具水溶性和生物相容性的聚环氧乙烷(PEO)为亲水性链段,聚丁二烯(PB)、聚异戊二烯(PI)或聚苯乙烯(PS)等聚烯烃为疏水性链段所构建的两亲性嵌段共聚物,包括PB-b-PEO,PI-b-PEO,PS-b-PEO等,因环氧单体和烯烃单体均具有产量大、廉价、来源广泛等优点,而具有显著的基础和应用研究价值。除PEO外,衍生于其他环氧化物(如环氧丙烷,P0)的脂肪族聚醚与上述聚烯烃形成的嵌段共聚物也有类似的两亲性属性。

[0003] 亲溶剂性和疏溶剂性链段的分子量、相对含量和微结构是调控两亲性嵌段共聚物性能的基本手段。有机锂引发的活性阴离子聚合是可控合成具有末端活性且单分散的PB、PI和PS链段的首选方法。然而,当将这些活性聚烯烃链作为大分子引发剂用于合成PB-b-PEO、PI-b-PEO、PS-b-PEO时,却无法得到预期嵌段结构的共聚物。这是由于环氧乙烷(E0)与碳阴离子反应后生成的PB-CH₂CH₂OLi、PI-CH₂CH₂OLi、PS-CH₂CH₂OLi(烷氧基锂)具有较强的阴-阳离子相互作用和离子对缔合作用,导致氧阴离子的反应活性非常低,无法继续与E0反应使其聚合。在相对较早的研究中,解决该问题的常用方法是将锂离子置换成与氧阴离子相互作用较弱的钠离子或钾离子。然而在这种情况下,E0的聚合反应需在高温下进行较长的时间才可达到较高的转化率,形成嵌段共聚物。随后人们发现,若在聚合体系中添加有机磷腈超强碱^tBuP₄作为催化剂,则E0在室温至50℃即可顺利地由聚烯烃链末端进行开环聚合。其中,^tBuP₄起到的作用是与锂离子络合形成[^tBuP₄Li]⁺,从而增大反离子的尺寸,降低阴阳离子相互作用并抑制离子对的缔合,进而提高氧阴离子的活性。然而,E0仍需2~3天才可完全消耗。2010年,有研究人员发现用过量的三异丁基铝代替^tBuP₄加入到聚合体系中,可使E0在室温下几小时内就达到很高的转化率。他们认为等量的三异丁基铝可以与大分子引发剂链末端的烷氧基锂反应,形成锂-铝酸盐络合物,从而抑制锂盐的聚集,增强链末端对E0进行亲核进攻的活性。而其余的三异丁基铝则起到活化E0的作用,提高其开环聚合的活性。所获得的PI-b-PEO,PS-b-PEO嵌段共聚物的结构在PEO链段设计分子量为10kg/mol内较为可控。然而,由于该体系存在链转移反应,使得活性聚烯烃大分子的引发效率约为80%,想要获得结构明确的嵌段共聚物需额外的分离纯化。此外,当以烷氧基锂为引发剂时,不论是非亲核性有机强碱^tBuP₄,还是三异丁基铝,往往只适用于E0的开环聚合,而对单取代环氧单体(如P0)开环聚合的催化效果却差强人意,向单取代环氧单体的链转移使得聚醚链段的分子量在窄分散前提下难以突破5.0kg/mol的限制。

[0004] 综上,如何使E0、P0等环氧单体在以大分子烷氧基锂为引发剂且相对温和的条件

下进行高效而可控的开环聚合,是通过活性阴离子聚合一锅法制备聚烯烃-聚醚两亲性嵌段共聚物所面临的最大问题。

发明内容

[0005] 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烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,具体为一种利用原位催化活性转换策略一锅制备聚烯烃-聚醚嵌段共聚物的方法。

[0006] 该方法基于烷氧基锂大分子引发剂的引发作用和有机/无金属路易斯酸碱对的催化和控制作用,使得有机锂引发的烯烃单体的阴离子双键加成聚合与聚烯烃大分子烷氧基锂引发的环氧化物的阴离子开环聚合在同一反应器中连续且可控地进行,从而一锅法合成聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。该方法具有原料来源广泛、反应条件温和、操作简便、产物(主要为两亲性嵌段共聚物)的分子量和嵌段比例可灵活而精确调控等优点。

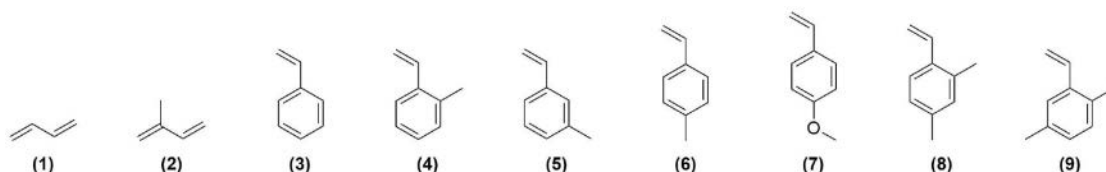
[0007] 本发明目的通过以下技术方案实现:

[0008] 一种烯烃和环氧化物嵌段共聚的方法,包括如下步骤:

[0009] 在惰性或氮气气氛中,以烯烃为单体,有机锂为引发剂,在溶液中进行烯烃的阴离子聚合反应,随后加入环氧乙烷对聚烯烃进行封端,制得链末端为烷氧基锂的活性聚烯烃;以链末端为烷氧基锂的活性聚烯烃为大分子引发剂,加入环氧化物单体以及有机碱和烷基硼组成的有机/无金属路易斯酸碱对催化剂,进行开环聚合反应,一锅法制得结构可控的聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。

[0010] 进一步地,所述烯烃单体为(1)丁二烯、(2)异戊二烯、(3)苯乙烯、(4)2-甲基苯乙烯、(5)3-甲基苯乙烯、(6)4-甲基苯乙烯、(7)4-甲氧基苯乙烯、(8)2,4-二甲基苯乙烯和(9)2,5-二甲基苯乙烯中至少一种。

[0011]



[0012] 更进一步地,所述烯烃单体为异戊二烯、丁二烯和苯乙烯中的至少一种。

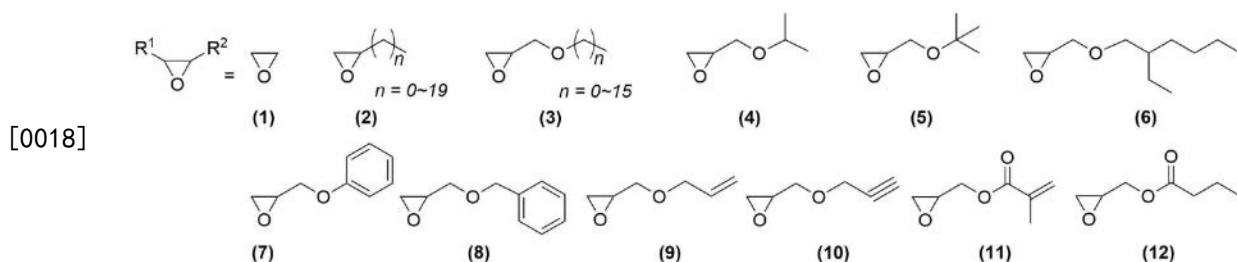
[0013] 进一步地,所述有机锂引发剂为 $R-Li$, R 为碳原子数为1~14的烷基、环烷基或芳基中的一种, Li 为锂原子。优选为正丁基锂和/或仲丁基锂。

[0014] 进一步地,所述溶剂为四氢呋喃、苯、正己烷和环己烷中至少一种。

[0015] 进一步地,所述有机锂引发剂与烯烃单体的摩尔比为1:(10~2000),优选为1:(10~800)。

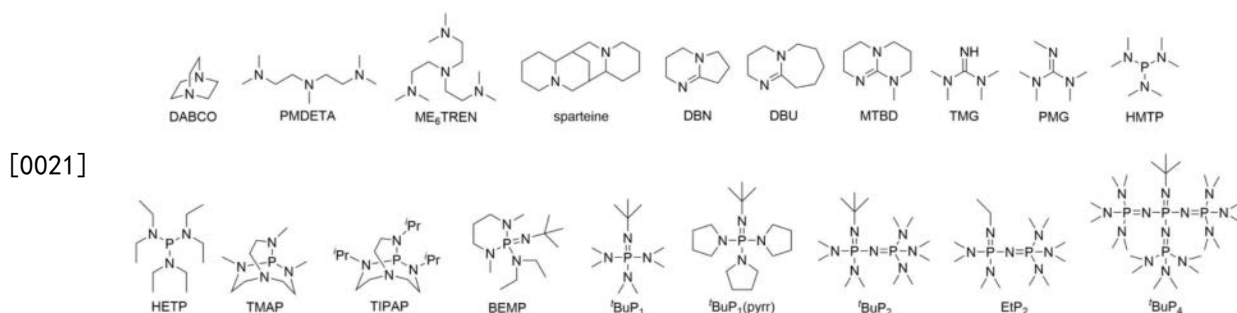
[0016] 进一步地,所述环氧乙烷与有机锂引发剂的摩尔比为(1~1.5):1。

[0017] 进一步地,所述环氧化物单体为(1)环氧乙烷、(2)烷基碳原子数为1~20的直链烷基取代的环氧乙烷、(3)烷基碳原子数为1~16的直链烷基缩水甘油醚、(4)异丙基缩水甘油醚、(5)叔丁基缩水甘油醚、(6)2-乙基己基缩水甘油醚、(7)苯基缩水甘油醚、(8)苄基缩水甘油醚、(9)烯丙基缩水甘油醚、(10)炔丙基缩水甘油醚、(11)甲基丙烯酸缩水甘油酯和(12)丁酸缩水甘油酯中的至少一种。具体结构式如下:



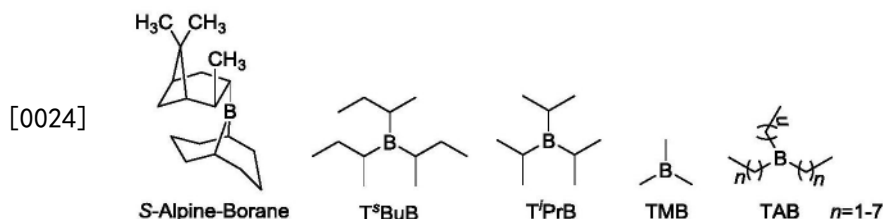
[0019] 更进一步地,所述环氧化物单体为环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷中的至少一种。

[0020] 进一步地,所述有机碱为三级胺、脒、胍、三氨基膦或磷腈碱;所述三级胺为三乙烯二胺(DABCO)、五甲基二乙烯三胺(PMDETA)、三-(2-二甲氨基乙基)胺(ME_6TREN)和金雀花碱(sparteine)中的至少一种;所述脒为1,5-二氮杂二环[4.3.0]壬-5-烯(DBN)和1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)中的至少一种;所述胍为7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、1,1,3,3-四甲基胍(TMG)和1,1,2,3,3-五甲基胍(PMG)中的至少一种;所述三氨基膦为三(二甲氨基)膦(HMTP)、三(二乙氨基)膦(HETP)、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷双环(3,3,3)十一烷(TMAP)和2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷(TIPAP)中的至少一种;所述磷腈碱为2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷(BEMP)、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正膦($^t\text{BuP}_1$)、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷)膦($^t\text{BuP}_1(\text{pyrr})$)、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -链二(磷腈)($^t\text{BuP}_2$)、1-乙基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -链二(磷腈)(EtP_2)和1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-双[三(二甲氨基)-膦亚基氨基]- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -链二(磷腈)($^t\text{BuP}_4$)中的至少一种。具体结构式如下:



[0022] 更进一步地,所述有机碱为1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)、7-甲基-1,5,7-三氮杂二环[4.4.0]癸-5-烯(MTBD)、2-叔丁基亚氨基-2-二乙基氨基-1,3-二甲基全氢-1,3,2-二氮杂磷(BEMP)、叔丁基亚氨基-三(二甲氨基)正膦($^t\text{BuP}_1$)、1-叔丁基-2,2,4,4,4-五(二甲氨基)- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -链二(磷腈)($^t\text{BuP}_2$)和1-叔丁基-4,4,4-三(二甲氨基)-2,2-双[三(二甲氨基)-膦亚基氨基]- $2\lambda^5,4\lambda^5$ -链二(磷腈)($^t\text{BuP}_4$)中的至少一种。

[0023] 进一步地,所述烷基硼为B-异松蒎基-9-硼二环[3.3.1]壬烷(S-Alphine-Borane)、三仲丁基硼烷(T^sBuB)、三异丙基硼烷(T^iPrB)、三甲基硼烷(TMB)和三直链烷基硼烷中的至少一种,其中三直链烷基硼烷中直链烷基的碳原子数为2~8。具体结构式如下:



[0025] 更进一步地,所述烷基硼为三乙基硼和三异丙基硼中的至少一种。

[0026] 进一步地,所述有机/无金属路易斯酸碱对用量可根据设计分子量及所需反应时间调整。

[0027] 进一步地,所述聚烯烃大分子引发剂、环氧化物、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:(10~3000):(0.05~10):(0.05~10),优选为1:(10~1000):(0.1~3):(0.1~3)。

[0028] 进一步地,阴离子聚合反应前,烯烃单体的浓度为1~8mol/L;开环聚合反应前,环氧单体的浓度为1~10mol/L。

[0029] 进一步地,所述聚合反应温度均为-80~60℃,时间均为1~48h,环氧乙烷封端反应的时间为1~60min。

[0030] 与现有技术相比,本发明具有以下优点及有益效果:

[0031] (1) 本发明将有机碱和烷基硼组成的有机/无金属催化体系用于烷氧基锂引发的环氧单体的开环聚合,使得有机锂引发的烯烃单体阴离子双键加成聚合与聚烯烃大分子烷氧基锂引发的环氧化物阴离子开环聚合能够在同一反应釜中连续而可控地进行,从而一锅法合成聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。

[0032] (2) 本发明提供的聚合方法在室温下几小时内即可使单体完全转化为聚合物,聚合条件温和,缩短了聚合反应时间。同时解决了现有催化引发体系中聚合活性与控制性不足、单体适用范围有限、催化活性调节不够灵活等问题。在单体完全消耗后延长反应时间,聚合物结构不发生变化。

[0033] (3) 本发明中有机锂引发体系对烯烃单体具有通用性,适用于多种烯烃类单体的聚合,因而可以制备结构丰富的链末端为烷氧基锂的聚烯烃大分子引发剂。同时该大分子引发剂可以原位完全引发环氧乙烷及其衍生物的可控开环聚合,得到完全的嵌段共聚物,其引发效率不受单体组合的影响。

[0034] (4) 本发明中有机碱和烷基硼组成的有机/无金属催化体系对烷氧基锂引发的环氧化物的开环聚合具有普适性,同时对参与反应的官能团具有高度的化学选择性,完全避免了破坏性链转移反应的发生,使得环氧单体所引入的侧基官能团得以完整保持,因而可以制备多种结构明确的聚烯烃-聚醚嵌段共聚物。

[0035] (5) 本发明可以通过有机锂、烯烃单体、环氧单体、有机碱和烷基硼的用量和配比的调控,使得单体单元的成分比例以及共聚物的分子量(在1.0~100.0kg/mol范围内)精确可控,且共聚物的分子量分散度(D_M)一般在1.2以下。此外,聚烯烃和聚醚的质量比可以控制为(10~90%):(90~10%),不同共聚物之间玻璃化转变温度和力学性能差别较大,从而丰富了聚烯烃-聚醚嵌段共聚物的结构和性能。

[0036] (6) 本发明提供的两亲性嵌段共聚物的原料易得、合成方法简单,适合工业化生成。

附图说明

[0037] 图1为本发明实施例6制备的聚异戊二烯大分子引发剂(PI)和聚异戊二烯-b-聚环氧乙烷(PI-b-PEO)的SEC曲线。

[0038] 图2为本发明实施例6制备的聚异戊二烯-b-聚环氧乙烷(PI-b-PEO)的¹H NMR图谱。

[0039] 图3为本发明实施例14制备的聚苯乙烯-b-聚异戊二烯大分子引发剂(PS-b-PI)、聚苯乙烯-b-聚异戊二烯-b-聚环氧乙烷(PS-b-PI-b-PEO)和聚苯乙烯-b-聚异戊二烯-b-聚环氧乙烷-b-聚环氧丙烷(PS-b-PI-b-PEO-b-PP0)的SEC曲线。

[0040] 图4为本发明实施例14制备的聚苯乙烯-b-聚异戊二烯-b-聚环氧乙烷-b-聚环氧丙烷(PS-b-PI-b-PEO-b-PP0)的¹H NMR图谱。

具体实施方式

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 单体的转化率和共聚物的结构特征由Bruker AV400液体核磁共振仪测得,溶剂为氘代氯仿。

[0044] 聚合物的分子量及分子量分散度由体积排除色谱(SEC)测得,仪器采用美国安捷伦(Agilent)1260Infinity型号的体积排除色谱仪,流动相为四氢呋喃,柱温35℃,流速1mL/min;以一系列聚苯乙烯标准样品做校准曲线。

[0045] 以下实施例中配方所述份数均为摩尔份。

[0046] 实施例1

[0047] 以正丁基锂为引发剂,在四氢呋喃中进行异戊二烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的活性聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚异戊二烯-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0048] 异戊二烯、环氧乙烷与四氢呋喃均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份正丁基锂、150份异戊二烯和四氢呋喃(异戊二烯初始浓度为1.5mol/L)加入到预先冷却至-78℃的反应器中并搅拌12h。随后往反应器中加入300份环氧乙烷,在-78℃下继续搅拌30min。之后加入1份磷腈碱^tBuP₁和3份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为2.6mol/L,室温搅拌12h。用乙酸终止反应,收集粗产物,乙醚沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为25.2kg/mol,分散度为1.08。¹H NMR测得异戊二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过正丁基锂、异戊二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PEO)为23.5kg/mol。本实施例所述催化引发体系中正丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:3。

[0049] 实施例2

[0050] 以正丁基锂为引发剂,在四氢呋喃中进行异戊二烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的活性聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯

酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚异戊二烯-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0051] 异戊二烯、环氧乙烷与四氢呋喃均经过干燥处理后使用。在惰性气氛中,将1份正丁基锂、1000份异戊二烯和适量四氢呋喃(异戊二烯初始浓度为3.0mol/L)加入到预先冷却至-78℃的反应器中并搅拌24h。随后往反应器中加入2000份环氧乙烷,-78℃继续搅拌10min。之后加入1份磷腈碱^tBuP₂和3份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为4.6mol/L,室温搅拌24h。用乙酸终止反应,收集粗产物,乙醚沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为126.6kg/mol,分散度为1.15。¹H NMR测得异戊二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过正丁基锂、异戊二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PEO)为156.2kg/mol。本实施例所述催化引发体系中正丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:3。

[0052] 实施例3

[0053] 以正丁基锂为引发剂,在四氢呋喃中进行异戊二烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的活性聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧丙烷的开环聚合,一锅法制备聚异戊二烯-聚环氧丙烷嵌段共聚物。具体操作如下:

[0054] 异戊二烯、环氧乙烷、环氧丙烷与四氢呋喃均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份正丁基锂、150份异戊二烯和适量四氢呋喃(异戊二烯初始浓度为5.0mol/L)加入到预先冷却至-78℃的反应器中并搅拌12h。随后往反应器中加入1份环氧乙烷,-78℃继续搅拌20min。之后加入300份环氧丙烷、1份磷腈碱^tBuP₄和3份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧丙烷的浓度为5.9mol/L,室温搅拌24h。用乙酸终止反应,收集粗产物,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为30.1kg/mol,分散度为1.13。¹H NMR测得异戊二烯和环氧丙烷的转化率均为100%。通过正丁基锂、异戊二烯与环氧丙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PP0)为27.7kg/mol。本实施例所述催化引发体系中正丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:3。

[0055] 实施例4

[0056] 以正丁基锂为引发剂,在四氢呋喃中进行异戊二烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧丁烷的开环聚合,一锅法制备聚异戊二烯-聚环氧丁烷嵌段共聚物。具体操作如下:

[0057] 异戊二烯、环氧乙烷、环氧丁烷与四氢呋喃均经过除水处理后使用。在氮气气氛中,将1份正丁基锂、100份异戊二烯和适量四氢呋喃(异戊二烯初始浓度为5.0mol/L)加入到预先冷却至-78℃的反应器中并搅拌12h。随后往反应器中加入1份环氧乙烷,-78℃继续搅拌10min。之后加入300份环氧丁烷、1份磷腈碱^tBuP₂和2份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧丁烷的浓度为6.5mol/L,室温搅拌24h。用乙酸终止反应,收集粗产物,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为26.4kg/mol,分散度为1.12。¹H NMR测得异戊二烯和环氧丁烷的转化率均为100%。通过正丁基锂、异戊二烯与环氧丁烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PB0)为28.5kg/mol。本实施例所述催化引发体系中正丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:2。

[0058] 实施例5

[0059] 以正丁基锂为引发剂,在四氢呋喃中进行异戊二烯和丁二烯的阴离子共聚,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚烯烃为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚(异戊二烯-co-丁二烯)-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0060] 异戊二烯、丁二烯、环氧乙烷与四氢呋喃均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份正丁基锂、200份异戊二烯、200份丁二烯和适量四氢呋喃(异戊二烯和丁二烯的初始浓度均为2.0mol/L)加入到预先冷却至-78℃的反应器中并搅拌12h。随后往反应器中加入400份环氧乙烷,-78℃继续搅拌40min。之后加入1份磷腈碱^tBuP₄和5份三异丙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为3.3mol/L,50℃下搅拌6h。用乙酸终止反应,收集粗产物,甲醇沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为38.6kg/mol,分散度为1.18。¹H NMR测得异戊二烯、丁二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过正丁基锂、异戊二烯、丁二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (P(I-co-B)-b-PEO)为42.1kg/mol。本实施例所述催化引发体系中正丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:5。

[0061] 实施例6

[0062] 以仲丁基锂为引发剂,在苯中进行异戊二烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚异戊二烯-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0063] 异戊二烯、环氧乙烷与苯均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份仲丁基锂、150份异戊二烯和适量苯(异戊二烯初始浓度为2.0mol/L)加入到干燥的反应器中,室温搅拌12h。随后往反应器中加入300份环氧乙烷,继续室温搅拌30min。之后加入1份环脒DBU和10份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为3.3mol/L,室温搅拌12h。用乙酸终止反应,收集粗产物,乙醚沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为24.6kg/mol,分散度为1.06。¹H NMR测得异戊二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、异戊二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PEO)为23.5kg/mol。本实施例所述催化引发体系仲丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:10。

[0064] 实施例7

[0065] 将溶剂改为四氢呋喃和苯的混合物,四氢呋喃和苯的体积比为1:4,异戊二烯和环氧乙烷的初始浓度不变,其它与实施例6相同,得聚异戊二烯-聚环氧乙烷嵌段共聚物。SEC测得粗产物分子量为21.1kg/mol,分散度为1.15。¹H NMR测得异戊二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、异戊二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PEO)为23.5kg/mol。

[0066] 实施例8

[0067] 以仲丁基锂为引发剂,在苯中进行苯乙烯的阴离子聚合,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚苯乙烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚苯乙烯-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0068] 苯乙烯、环氧乙烷与苯均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份仲丁基锂、200份苯乙烯和适量苯(苯乙烯初始浓度为5.0mol/L)加入到干燥的反应器中,室温搅拌12h。随后往反应器中加入500份环氧乙烷,继续室温搅拌10min。之后加入0.75份磷腈碱^tBuP₄和3份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为7.7mol/L,室温搅拌24h。用乙酸终止反应,收集粗产物,乙醚沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为46.6kg/mol,分散度为1.10。¹H NMR测得苯乙烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、苯乙烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PS-b-PEO)为42.9kg/mol。本实施例所述催化引发体系中仲丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:0.75:3。

[0069] 实施例9

[0070] 将苯乙烯和环氧乙烷的用量分别改为1000和2000份(苯乙烯和环氧乙烷的初始浓度分别为5.0mol/L和6.7mol/L),其它与实施例8相同,得聚苯乙烯-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。SEC测得粗产物分子量为153.4kg/mol,分散度为1.19。¹H NMR测得苯乙烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、苯乙烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PS-b-PEO)为192.1kg/mol。

[0071] 实施例10

[0072] 以仲丁基锂为引发剂,在苯中进行异戊二烯和丁二烯的阴离子共聚,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚(异戊二烯-co-丁二烯)为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧乙烷的开环聚合,一锅法制备聚(异戊二烯-co-丁二烯)-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。具体操作如下:

[0073] 异戊二烯、丁二烯、环氧乙烷与苯均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份仲丁基锂、200份异戊二烯、300份丁二烯和适量苯(异戊二烯和丁二烯的初始浓度分别为2.0mol/L和3.0mol/L)加入到干燥的反应器中,室温搅拌12h。随后往反应器中加入1000份环氧乙烷,继续室温搅拌20min。之后加入1份磷腈碱BEMP和10份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧乙烷的浓度为6.7mol/L,室温搅拌24h。用乙酸终止反应,收集粗产物,乙醚沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为68.5kg/mol,分散度为1.15。¹H NMR测得异戊二烯、丁二烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、异戊二烯、丁二烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (P(I-co-B)-b-PEO)为73.9kg/mol。本实施例所述催化引发体系中仲丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:1:10。

[0074] 实施例11

[0075] 将共聚的烯烃单体改为异戊二烯和苯乙烯,异戊二烯和苯乙烯的用量分别为200份和100份(异戊二烯、丁二烯和环氧乙烷的初始浓度分别为2.0mol/L、1.0mol/L和6.7mol/L),其它与实施例10相同,得聚(异戊二烯-co-苯乙烯)-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。SEC测得粗产物分子量为66.3kg/mol,分散度为1.10。¹H NMR测得异戊二烯、苯乙烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、异戊二烯、苯乙烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (P(I-co-S)-b-PEO)为68.1kg/mol。

[0076] 实施例12

[0077] 将共聚的烯烃单体改为丁二烯和苯乙烯,丁二烯、苯乙烯和环氧乙烷的用量分别为400份、50份和500份(丁二烯、苯乙烯和环氧乙烷的初始浓度分别为2.0mol/L、0.25mol/L

和4.0mol/L),其它与实施例10相同,得聚(丁二烯-co-苯乙烯)-聚环氧乙烷两亲性嵌段共聚物。SEC测得粗产物分子量为58.8kg/mol,分散度为1.21。¹H NMR测得丁二烯、苯乙烯和环氧乙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、丁二烯、苯乙烯与环氧乙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (P(B-co-S)-b-PEO)为48.9kg/mol。

[0078] 实施例13

[0079] 以仲丁基锂为引发剂,在苯中进行丁二烯和异戊二烯的阴离子嵌段共聚,并使用环氧乙烷进行封端。随后以环氧乙烷封端的聚丁二烯-b-聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,进行环氧丁烷的开环聚合,一锅法制备聚丁二烯-聚异戊二烯-聚环氧丁烷三嵌段共聚物。具体操作如下:

[0080] 丁二烯、异戊二烯、环氧乙烷、环氧丁烷与苯均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份仲丁基锂、100份丁二烯和适量苯(丁二烯初始浓度为2.0mol/L)加入到干燥的反应器中,室温搅拌12h。接着往反应器中加入200份异戊二烯,室温搅拌12h。随后往反应器中加入1份环氧乙烷,室温下继续搅拌30min后。再依次加入300份环氧丁烷,5份胍MTBD和10份三异丙基硼烷的四氢呋喃溶液,开环聚合反应前环氧丁烷的浓度为3.1mol/L,室温搅拌6h。用乙酸终止反应,收集粗产物,甲醇沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为39.8kg/mol,分散度为1.18。¹H NMR测得丁二烯、异戊二烯和环氧丁烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、丁二烯、异戊二烯与环氧丁烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PI-b-PB-b-PBO)为40.7kg/mol。本实施例所述催化引发体系中仲丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:5:10。

[0081] 实施例14

[0082] 以仲丁基锂为引发剂,在苯中进行苯乙烯和异戊二烯的阴离子嵌段共聚,并使用环氧乙烷进行封端;随后以环氧乙烷封端的聚苯乙烯-b-聚异戊二烯为大分子引发剂,有机/无金属路易斯酸碱对为催化剂,依次进行环氧乙烷、环氧丙烷的开环聚合,一锅法制备聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚环氧乙烷-聚环氧丙烷四嵌段共聚物。具体操作如下:

[0083] 苯乙烯、异戊二烯、环氧乙烷、环氧丙烷与苯均经过除水处理后使用。在惰性气氛中,将1份仲丁基锂、100份苯乙烯和适量苯(苯乙烯初始浓度为4.0mol/L)加入到干燥的反应器中,室温搅拌12h。随后往反应器中加入200份异戊二烯,室温搅拌12h。之后加入100份环氧乙烷,继续室温搅拌20min后,加入2份磷腈碱^tBuP₂和5份三乙基硼的四氢呋喃溶液,开环聚合前环氧乙烷的浓度为2.0mol/L,室温搅拌3h。接着加入100份环氧丙烷,室温搅拌6h。用乙酸终止反应,收集粗产物,甲醇沉淀,真空干燥,即得。SEC测得粗产物分子量为43.6kg/mol,分散度为1.20。¹H NMR测得苯乙烯、异戊二烯、环氧乙烷和环氧丙烷的转化率均为100%。通过仲丁基锂、苯乙烯、异戊二烯、环氧乙烷与环氧丙烷的投料比以及转化率算得的理论数均分子量 $M_{n,th}$ (PS-b-PI-b-PEO-b-PP0)为34.3kg/mol。本实施例所述催化引发体系中仲丁基锂、有机碱和烷基硼的摩尔比为1:2:5。

[0084] 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。

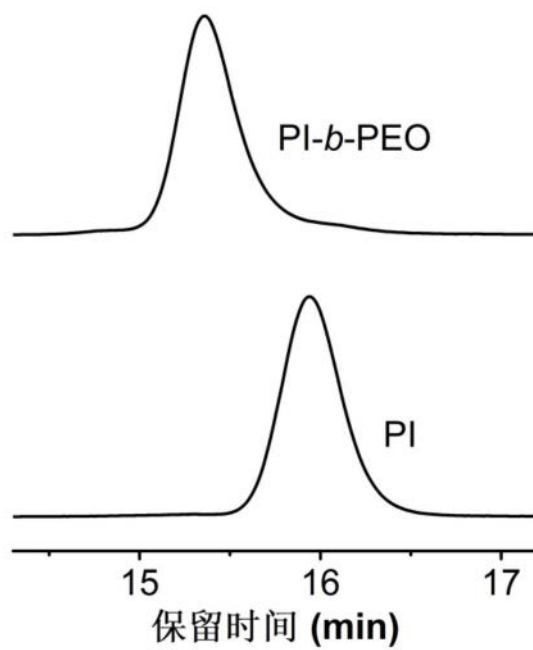


图1

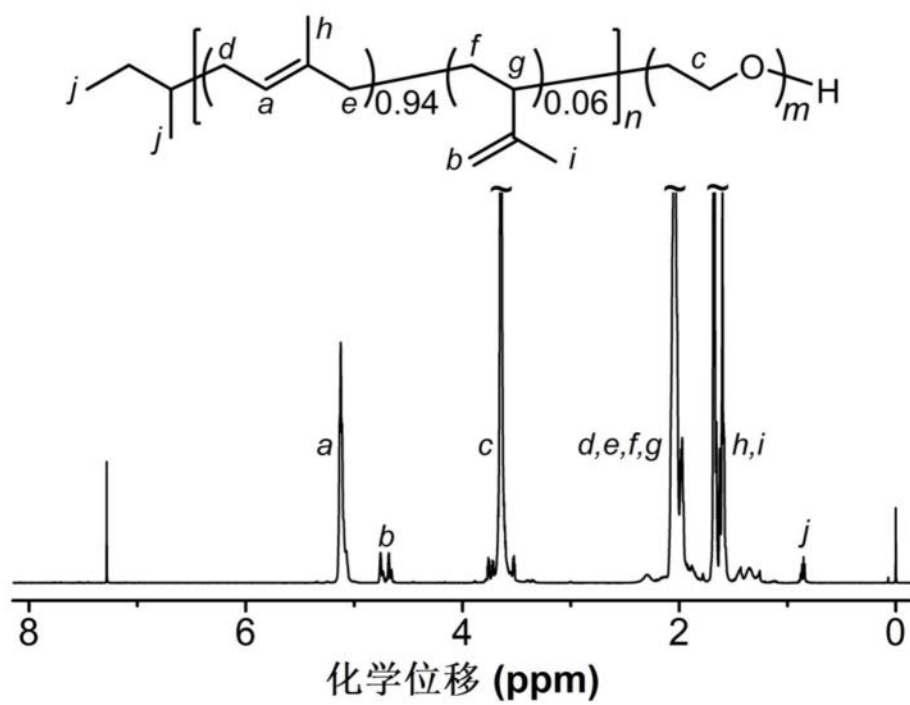


图2

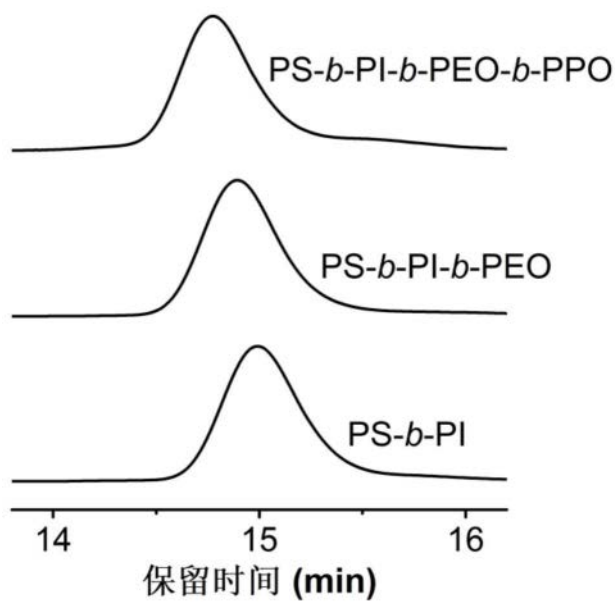


图3

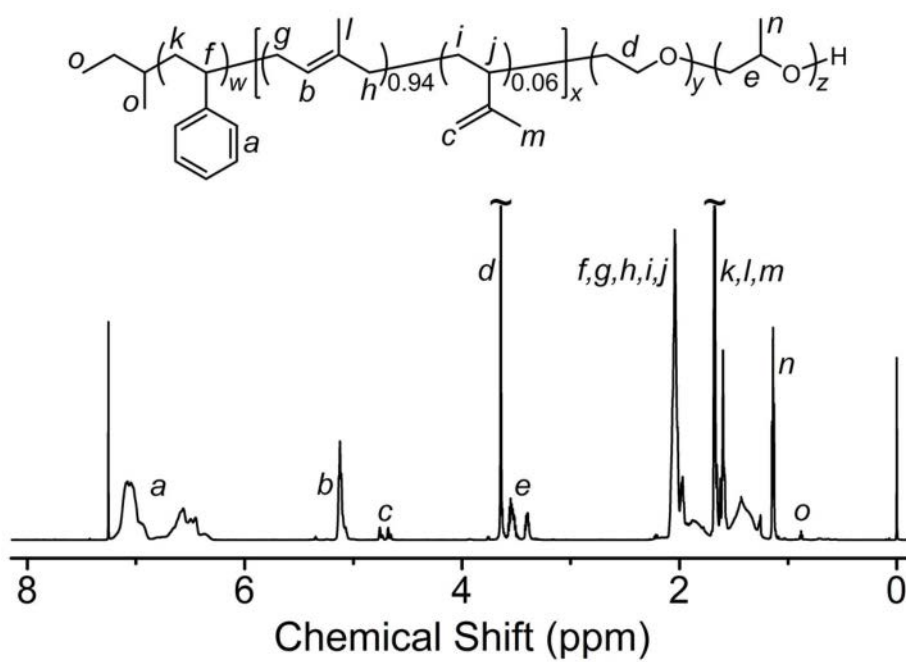


图4