



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101845139 A

(43) 申请公布日 2010.09.29

(21) 申请号 200910218142.4

(22) 申请日 2009.12.29

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 王献红 胡玉玺 赵晓江 王佛松
乔立军

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C08G 64/42 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或
酯-二氧化碳共聚物的方法

(57) 摘要

本发明涉及 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水
甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法。糠基缩水
甘油醚或酯-二氧化碳共聚物经 Diels-Alder 加
成反应处理后,其在空气中的稳定性得到了较好
的改善,所获加成物在 40℃下,于空气中放置 24
小时无凝胶产生和无颜色变化,所显现的 Tg 大于
未进行 Diels-Alder 反应的共聚物, Tg 为 38 ~
41℃。

1. 如权利要求 1 所述的 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法,其特征在于,1、Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法,其特征在于步骤和提哦案件如下:

糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物和溶剂按重量百分比为 2~8%:92~98%,一并置于三口反应器中,于室温在 80~100rpm 搅拌下,使共聚物全部溶解,按单烯烃化合物:糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物中糠基的 mol 为 0.5~5:1,向糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的溶液中加入单烯烃化合物,其后于 40~50℃,在 80~100rpm 下,连续搅拌下反应 18~24 小时,反应结束后,反应物用乙醇全部沉出,然后,沉出的反应物再经二氯甲烷溶解用乙醇沉出,反复进行三次,沉淀物置于 40℃真空烘箱内干燥至恒重;

所用溶剂为二氯甲烷、丙酮、三氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、1,3-二氧五环和 1,4-二氧六环中的一种或两种混合物;

所用单烯烃化合物为顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二苯酯、N-苯基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、马来酰替苯胺、马来酸酐缩亚胺、马来酰胺、富马酰胺或富马酰替苯胺。

2. 如权利要求 1 所述的 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法,其特征在于,所述的糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物和溶剂按重量百分比为 3%~5%:95%~97%。

3. 如权利要求 1 所述的 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法,其特征在于,所述的单烯烃化合物:糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物中糠基的 mol 为 2~3:1。

Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的方法

技术领域

[0001] 本发明属于利用 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的方法。

背景技术

[0002] 60 年代末,井上祥平教授首先以温室气体二氧化碳为原料合成了二氧化碳 - 环氧化物共聚物 (J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 7, 287, 1969; Makromol. Chem., 130, 210, 1969)。由于二氧化碳 - 环氧化物共聚物具有优异的阻隔性、良好的生物相容性、生物降解性和较好的物理机械性能,以 CO₂ 作为共聚合的原料合成脂肪族聚碳酸酯的研究受到了各国科学家和工业界的极大关注。随着人类对石油资源消耗需求的增加和石油资源的日益减少,进入 90 年代各国科学家把寻求减少高分子材料对石油资源的依赖性,利用可再生资源替代石油资源合成高分子材料作为重要研究课题之一。法国科学家 Gandini A 等人相继发表了以可再生资源糠醛为原料合成了聚呋喃基醚高分子材料 (Polym. Commun., 31, 210-212, 1990; Polymer, 37 (21), 4815-4821, 1996; Polym. J., 29 (6), 479-486, 1997), 并阐述了呋喃类化合物在分子合成中的重要性 (Prog. Polym. Sci., 22, 1203-1379, 1997)。2004 年 Claude M. 介绍了取代呋喃化学和有关聚合方面的进展 (Topics in Catalysis, 27 (1-4), 11-29, 2004)。

[0003] 最近,本课题组以可再生的糠醛和环氧氯丙烷 (由甘油制备) 制备了糠基缩水甘油醚和糠基缩水甘油酯,并以稀土三元催化剂为催化剂研究了糠基缩水甘油醚、糠基缩水甘油酯和二氧化碳共聚,制备了糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物 (高分子学报, 10, 1007-1011, 2009; CN200810051672X)。作为一种新型脂肪族聚酯,糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物虽然与环氧丙烷 - 二氧化碳共聚物相比较具有较低的 Tg (~ -30°C; -8.7°C; -6.5°C) 和较高的热分解温度 (Td onset > 231°C; 272°C; 263°C) 并在聚合物链上几乎不存在醚链段。但它们和其他类含有呋喃侧基基团的共聚物相似,如聚乙烯呋喃 (J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed., 22, 2551-2557, 1984.)、聚甲基丙烯酸糠醇酯 (Macromol. Rapid Commun., 28, 2205-2209, 2007), 都存在空气中放置会发生变色和交联反应的问题。

[0004] 有关利用 Diels-Alder 加成反应稳定糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物的研究迄今尚未见文献和专利报导。

发明内容

[0005] 为了改善糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物的稳定性,利用共聚物的糠基和烯类单体发生 Diels-Alder 加成反应的方法,取得了良好效果。

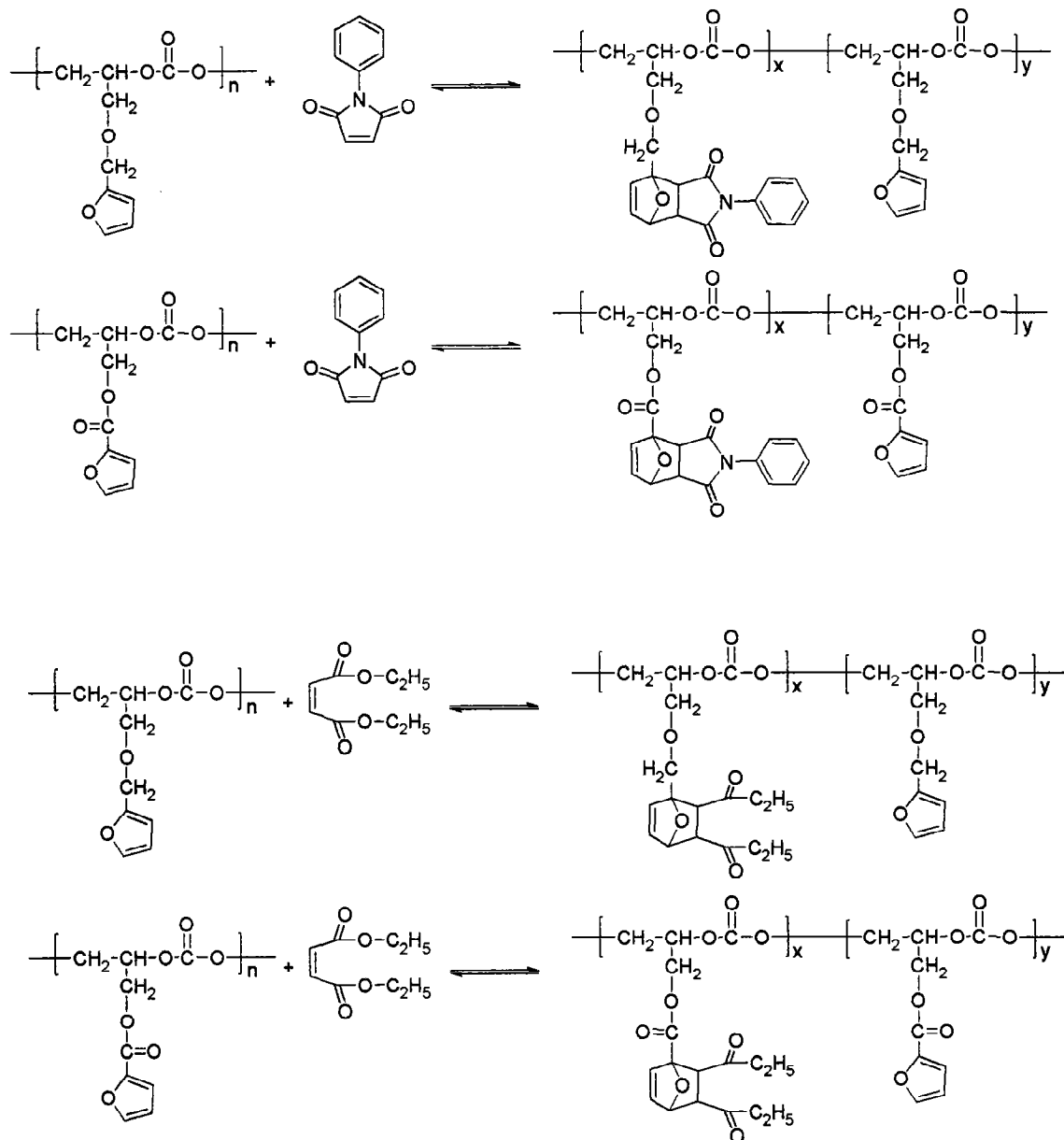
[0006] 本发明的目的是提供一种借助于共聚物的糠基和烯类单体发生 Diels-Alder 加

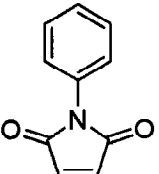
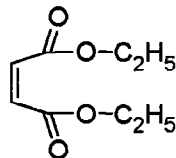
成反应改善糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物稳定性的方法。

[0007] 下面介绍 Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法。

[0008] 糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物和单烯烃化合物的 Diels-Alder 加成反应路线如下所示：

[0009]



[0010] 1)  ,  代表单烯烃化合物；

[0011] 2) $x > y$

[0012] Diels-Alder 加成稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法如下：

[0013] 糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物和溶剂按重量百分比为 2 ~ 8% : 92 ~

98% ;最佳为 3%~5% : 95%~97% ,一并置于三口反应器中,于室温在 80~100rpm 搅拌下,使共聚物全部溶解,按单烯烃化合物:糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物中糠基的 mol 为 0.5~5 : 1,最佳 2~3 : 1,向糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的溶液中加入单烯烃化合物,其后于 40~50℃,在 80~100rpm 下,连续搅拌下反应 18~24 小时,反应结束后,反应物用乙醇全部沉出,然后,沉出的反应物再经二氯甲烷溶解用乙醇沉出,反复进行三次,沉淀物置于 40℃真空烘箱内干燥至恒重;

[0014] 所用溶剂为二氯甲烷、丙酮、三氯甲烷、四氢呋喃、乙酸乙酯、碳酸二甲酯、1,3-二氧五环和 1,4-二氧六环中的一种或两种混合物;

[0015] 所用单烯烃化合物为顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸二甲酯、顺丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯、反丁烯二酸二苄酯、N-苯基马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺、N-环己基马来酰亚胺、马来酰替苯胺、马来酸酐缩亚胺、马来酰胺、富马酰胺或富马酰替苯胺。

[0016] 用 $^1\text{H-NMR}$ 测定 Diels-Alder 反应程度;索式提取器测定凝胶含量;颜色变化用 RGB 颜色比色卡进行对比确定。

[0017] 糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的制备:

[0018] 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物参照 CN1257753A、N200810051672X 和 高分子学报,10,1007-1011,2009 的技术合成。

[0019] 聚合高压釜在 80℃经反复抽空至 20~40Pa,充纯度为 99.99% Ar、N₂ 或 CO₂,处理 3 小时,充气 10~15 次,其后聚合高压釜冷至室温,在 Ar、N₂ 或 CO₂ 保护下向釜内注入糠基缩水甘油醚或糠基缩水甘油酯和稀土三元催化剂,并在 500rpm 搅拌下,通过具有压力调节功能的二氧化碳补给线向釜内充入 CO₂,使聚合釜内压力达 4.0MPa。聚合于恒压和 80℃下进行 10 小时。聚合结束后,聚合反应物溶于二氯甲烷中,用 2% 的盐酸-水溶液 (V/V) 萃取洗涤 3 次,最后反复用蒸馏水洗至洗涤用蒸馏水 PH = 7.0。向聚合物二氯甲烷溶液中加入二氯甲烷用量的 2~3 倍量乙醇 (V/V),使聚合物全部沉出。沉出的聚合物经浸没量的无水乙醇浸泡 24 小时后,取出置于 40℃真空烘箱干燥至恒重;

[0020] 所用稀土三元催化剂由三氯醋酸钪、甘油、ZnEt₂ 和 1,3-二氧五环组成,其比例为:三氯醋酸钪 4.885×10^{-4} mol、甘油 4.885×10^{-3} mol、ZnEt₂ 9.77×10^{-3} mol 和 1,3-二氧五环 20ml。

[0021] 有益效果:糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物经 Diels-Alder 加成反应处理后,其在空气中的稳定性得到了较好的改善,所获加成物在 40℃下,于空气中放置 24 小时无凝胶产生和无颜色变化,所显现的 Tg 大于未进行 Diels-Alder 反应的共聚物,Tg 为 38~41℃。

具体实施方式

[0022] 制备实施例 1 由 0.01954mol ZnEt₂ 配制并陈化后的稀土三元催化剂 (0.000977mol Y(CCl₃COO)₃+40ml 1,3-二氧五环+0.00977mol 丙三醇+0.01954mol ZnEt₂) 经纯度为 99.99% 的 CO₂ 鼓泡置换排除 N₂ 后,在 CO₂ 保护下加入经在 80℃抽空至 20~40Pa,充 CO₂ 处理 2 小时,充 CO₂ 10 次,冷至室温的 150ml 高压釜内,迅速注入 50ml 纯度为 99.7% 的糠基缩水甘油醚,并在 500rpm 的搅拌下,通过具有压力调节功能的 CO₂ 补给线向釜内充入 CO₂ 使釜内压力达 4.0MPa。聚合在恒压下,80℃进行 12 小时。聚合结束后,聚合反应物溶于 100ml

二氯甲烷中,用充 N₂ 除 O₂ 的 2% 的盐酸-水溶液 (V/V%) 萃取洗涤 3 次,然后用充 N₂ 除 O₂ 的蒸馏水洗涤至洗涤用蒸馏水 PH = 7.0。在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,用 250ml 乙醇使聚合物全部从二氯甲烷中沉出,沉出的聚合物经无水乙醇浸泡 24 小时后,置于 40℃ 真空烘箱干燥至恒重,获得糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物。

[0023] 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物:

[0024] 1 :Mn = 16.4×10^4 g/mol ;Tg = -7.7℃

[0025] 2 :Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -2.3℃

[0026] 3 :Mn = 13.0×10^4 g/mol ;Tg = -1.5℃

[0027] 制备实施例 2 由 0.01954mol ZnEt₂ 配制并陈化后的稀土三元催化剂 (0.000977mol Y(CCl₃COO)₃+40ml 1,3- 二氧五环 +0.00977mol 丙三醇 +0.01954mol ZnEt₂) 经纯度为 99.99% 的 CO₂ 鼓泡置换排除 N₂ 后,在 CO₂ 保护下加入经在 80℃ 抽空至 20 ~ 40Pa,充 CO₂ 处理 2 小时,充 CO₂ 10 次,冷至室温的 150ml 高压釜内,迅速注入 50ml 纯度为 99.85% 的糠基缩水甘油酯,并在 500rpm 的搅拌下,通过具有压力调节功能的 CO₂ 补给线向釜内充入 CO₂ 使釜内压力达 4.0MPa。聚合在恒压下,80℃ 进行 12 小时。聚合结束后,聚合反应物溶于 100ml 二氯甲烷中,用充 N₂ 除 O₂ 的 2% 的盐酸-水溶液 (V/V%) 萃取洗涤 3 次,然后用充 N₂ 除 O₂ 的蒸馏水洗涤至洗涤用蒸馏水 PH = 7.0。在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,用 250ml 乙醇使聚合物全部从二氯甲烷中沉出,沉出的聚合物经无水乙醇浸泡 24 小时后,置于 40℃ 真空烘箱干燥至恒重,获得糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物。

[0028] 糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物:

[0029] 1 :Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -6.5℃

[0030] 2 :Mn = 12.7×10^4 g/mol ;Tg = -5.4℃

[0031] 3 :Mn = 15.3×10^4 g/mol ;Tg = -5.8℃

[0032] 实施例 1 称取 5.0g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 (Mn = 13.0×10^4 g/mol ;Tg = -1.5℃) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 二氯甲烷中,然后加入 13.1g N- 苯基马来酰亚胺。于 40℃,在 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后加 450ml 乙醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和 N- 苯基马来酰亚胺加成物置于真空烘箱 40℃ 下干燥至恒重。所得加成物环化度为 72.1% ;Tg = 40.3℃,在空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0033] 实施例 2 称取 5g 糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物 (Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -6.5℃) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 二氯甲烷中,然后加入 13.1g N- 苯基马来酰亚胺。于 40℃,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后加入 450ml 乙醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将所得糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物和 N- 苯基马来酰亚胺加成物置于真空烘箱,40℃ 下干燥至恒重,所得加成物环化度为 68.3% ;Tg = 41.5℃,在空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0034] 实施例 3 称取 5g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 (Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -2.3℃) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 三氯甲烷中,然后加入 13.6g N- 环己基马来酰亚胺。于 40℃,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后,加入 450ml 乙

醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和 N- 环己基马来酰亚胺加成物置于真空烘箱,40℃ 下干燥至恒重,所得加成物环化度为 67.2%; $T_g = 39.7^\circ\text{C}$,空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0035] 实施例 4 称取 5g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 ($M_n = 12.7 \times 10^4 \text{g/mol}$; $T_g = -5.4^\circ\text{C}$) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 碳酸二甲酯中,然后加入 22.5g 反式丁烯二酸二苄酯。于 50℃,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后加入 450ml 乙醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和反式丁烯二酸二苄酯的加成物置于真空烘箱,40℃ 下干燥至恒重,所得加成物环化度为 69.1%; $T_g = 38.5^\circ\text{C}$,空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0036] 实施例 5:称取 5.0g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 ($M_n = 13.0 \times 10^4 \text{g/mol}$; $T_g = -1.5^\circ\text{C}$) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 四氢呋喃中,然后加入 12.6g 顺丁烯二酸二乙酯。于 40℃,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后加 450ml 乙醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和顺丁烯二酸二乙酯加成物置于真空烘箱 40℃ 下干燥至恒重。所得加成物环化度为 70.4%; $T_g = 39.7^\circ\text{C}$,在空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0037] 实施例 6:称取 5.0g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 ($M_n = 12.7 \times 10^4 \text{g/mol}$; $T_g = -5.8^\circ\text{C}$) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 150ml 四氢呋喃中,然后加入 12.6g 顺丁烯二酸二乙酯。于 40℃,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下反应 24 小时。反应结束后加 450ml 乙醇使加成物全部沉出。沉出物再经 3 次 30ml 二氯甲烷溶解-90ml 乙醇沉出处理,最后将糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和顺丁烯二酸二乙酯加成物置于真空烘箱 40℃ 下干燥至恒重。所得加成物环化度为 69.5%; $T_g = 38.7^\circ\text{C}$,在空气中,40℃ 放置 24 小时,无凝胶产生和无颜色变化,所得产物的颜色为:乳白色。

[0038] 比较例 1 称取 10g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和 10g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物分别置于表面皿内。将置有样品的表面皿放置在避阳光处,并暴露于空气中考察其在 23 ~ 25℃ 下颜色和凝胶含量随时间的变化:

[0039]

		放置时间 (小时)	
		0	24
糠基缩水甘油醚-二氧	颜色	乳白	微黄
化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	17.2
糠基缩水甘油醚-二氧	颜色	乳白	微黄
化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	19.1

[0040] 比较例 2 称取 10g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物和 10g 糠基缩水甘油醚-二

氧化碳共聚物分别置于表面皿内。将置有样品的表面皿放置在避阳光、暴露于空气的 40℃ 环境中,考察其颜色和凝胶含量随时间的变化:

[0041]

		放置时间 (小时)	
		0	24
糠基缩水甘油醚-二氧 化碳共聚物	颜色	乳白	黄
糠基缩水甘油醚-二氧 化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	32.2
糠基缩水甘油醚-二氧 化碳共聚物	颜色	乳白	黄
糠基缩水甘油醚-二氧 化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	33.0