



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101838451 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200910218144.3

(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.

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物
的方法

(57) 摘要

本发明属于稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的方法。本发明所提供的溶液共混抗氧剂方法简便易行,可以有效的改善糠醛基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物在室温下的交联及变色问题。在单独使用抗氧剂 264、246 和 1010 时,重量用量为 3% 时,在空气中,40°C 下 168 小时共聚物无凝胶产生和无颜色变化;1010 和 626 并用时,重量用量为 2% 时也可获得同样效果。

1. 稳定糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物的方法,特征在于步骤和条件如下:把糠基缩水甘油醚或酯-二氧化碳共聚物和所用溶剂,按重量百分比为10~30%:70~90%,一并置于三口反应器中,于室温下,在80~100rpm的搅拌下至共聚物全部溶解,按抗氧化剂与聚合物的重量百分比为0.5~6.0%:94~99.5%,向共聚物溶液中加入抗氧化剂,连续搅拌1~2小时,加有抗氧化剂的共聚物溶液在40℃下,真空浓缩直至无溶剂滴出,所得混有抗氧化剂的共聚物于40℃真空烘箱干燥至恒重;

所用溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,3-二氧五环、丙酮、碳酸二甲酯、乙酸乙酯和四氢呋喃的一种或两种混合物;

所用抗氧化剂为四(3,5-二叔丁基-4-羟基)苯丙酸季戊四醇、2,6-二叔丁基对甲酚、2,4,6-三叔丁基苯酚)、N.N.N'.N'-四苯基二氨基甲烷和双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯的一种或两种混合物。

2. 如权利要求1所述的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-二氧化碳共聚物和所用溶剂的重量百分比为15~20%:80~85%。

3. 如权利要求1所述的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,所述的抗氧化剂与聚合物的重量百分比为1.0~4.0:96~99%。

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年代末期井上祥平教授首先进行了二氧化碳 - 环氧化物共聚合研究 (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独特的生物相容性、生物降解性和阻隔性, 及以 CO₂ 作为共聚合的原料之一, 备受学术界和工业界的极大关注。进入 90 年代, 由于石油资源的日益减少, 为了减少高分子材料对石油资源的依赖性, 各国科学家把寻求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。法国科学家相继发表了以可再生资源糠醛为原料合成高分子材料的有关论述

[0003] (Polym. Commun., 31, 210-212, 1990; Polymer, 37 (21), 4815-4821, 1996; Polym. J., 29 (6), 479-486, 1997; Prog. Polym. Sci., 22, 1203-1379, 1997; Topics in Catalysis, 27 (1-4), 11-29, 2004)。

[0004] 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合, 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 T_g (~ -30°C; -8.7°C; -6.5°C) 和较高的热分解温度 (T_{donset} > 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), 都存在室温下空气中放置会发生变色和交联反应的问题。

[0005] 有关糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物通过添加抗氧化剂稳定的方法使其在空气中稳定化的研究迄今尚未见文献和专利报导。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的方法。

[0007] 一种借助于共混抗氧化剂的手段提高糠基缩水甘油醚 - 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。

[0008] 稳定糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的方法如下:

[0009] 把糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物和所用溶剂按重量百分比为 10 ~ 30% : 70 ~ 90%; 最佳 15 ~ 20% : 80 ~ 85%, 一并置于三口反应器中, 于室温下, 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下至共聚物全部溶解, 按抗氧化剂与聚合物的重量百分比为 0.5 ~ 6.0% : 94 ~ 99.5%; 最佳 1.0 ~ 4.0% : 96 ~ 99%; 向共聚物溶液中加入抗氧化剂, 连续

搅拌 1 ~ 2 小时,加有抗氧化剂的共聚物溶液在 40℃下,真空浓缩直至无溶剂滴出,所得混有抗氧化剂的共聚物于 40℃真空烘箱干燥至恒重;

[0010] 所用溶剂为二氯甲烷、三氯甲烷、1,3- 二氧五环、丙酮、碳酸二甲酯、乙酸乙酯和四氢呋喃的一种或两种混合物;

[0011] 所用抗氧化剂为四 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基) 苯丙酸季戊四醇 (抗氧化剂 1010)、2,6- 二叔丁基对甲酚 (抗氧化剂 264)、2,4,6- 三特丁基苯酚 (抗氧化剂 246)、N. N. N'. N' - 四苯基二氨基甲烷 (抗氧化剂 350) 和双 (2,4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯 (抗氧化剂 626) 的一种或两种混合物。

[0012] 凝胶含量用索式提取器测定;用 RGB 颜色比色卡对比确定颜色变化。

[0013] 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 合成。

[0014] 糠基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物的制备:

[0015] 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,迅速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 PII = 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。

[0016] 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,三氯醋酸钪 mol : 甘油 mol : ZnEt₂mol : 和 1,3- 二氧五环体积 ml 比为 4.885 × 10⁻⁴ : 4.885 × 10⁻³ : 9.77 × 10⁻³ : 20。

[0017] 有益效果:把糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物或糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物溶于溶剂中形成溶液后与抗氧化剂直接搅拌共混;用本发明所提供的溶液共混抗氧化剂方法简便易行,可以有效的改善糠醛基缩水甘油醚或酯 - 二氧化碳共聚物在室温下的交联及变色问题。在单独使用抗氧化剂 264、246 和 1010 时,重量用量为 3% 时,在空气中,40℃下 168 小时共聚物无凝胶产生和无颜色变化;1010 和 626 并用时,重量用量为 2% 时也可获得同样效果。

具体实施方式

[0018] 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 CO₂10 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。

[0019] 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物:

[0020] 1:Mn = 16.4×10^4 g/mol ;Tg = -7.7℃

[0021] 2:Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -2.3℃

[0022] 3:Mn = 13.0×10^4 g/mol ;Tg = -1.5℃

[0023] 制备实施例 2 由 0.01954mol ZnEt₂ 配制并陈化后的稀十三元催化剂 (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 CO₂10 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。

[0024] 糠基缩水甘油酯-二氧化碳共聚物:

[0025] 1:Mn = 14.5×10^4 g/mol ;Tg = -6.5℃

[0026] 2:Mn = 12.7×10^4 g/mol ;Tg = -5.4℃

[0027] 3:Mn = 15.3×10^4 g/mol ;Tg = -5.8℃

[0028] 实施例 1 称取 5.0g 糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物 (Mn = 13.3×10^4 g/mol ;Tg = -1.5℃) 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,溶于 25g 二氯甲烷中,其后向所形成的聚合物溶液内加入 0.15g 2,4,6- 三叔丁基苯酚,即抗氧化剂 246,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,共混 1.5 小时。加有抗氧化剂的聚合物溶液在 40℃下,真空至 1.33KPa,浓缩至无溶液滴出,再于 40℃真空烘箱干燥至恒重。

[0029] 所得混有抗氧化剂 264 的糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物在空气中于 40℃下放置 168 小时无凝胶产生和无颜色变化,颜色为乳白色。

[0030] 实施例 2 称取 10.0g 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 50g 丙酮中,其后向所形成的聚合物溶液内加入 0.1g 四 (3,5- 二叔丁基 -4- 羟基) 苯丙酸季戊四醇酯,即抗氧化剂 1010 和 0.1g 双 (2,4- 二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯,即抗氧化剂 626,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,共混 1.5 小时。加有抗氧化剂的聚合物溶液在 40℃下,真空至 1.33KPa,浓缩至无溶液滴出,再于 40℃真空烘箱内干燥至恒重。

[0031] 所得混有抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 626 的糠基缩水甘油醚-二氧化碳共聚物在空气中,于 40℃放置 168 小时无凝胶产生和无颜色变化。

[0032] 实施例 3 称取 10.0g 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 50g 碳酸二甲酯,其后向所形成的聚合物溶液中加入 0.3g 2,6- 二叔丁基对甲酚,即抗氧化剂 246,在 80 ~ 100rpm 的搅拌下,共混 1.5 小时。加有抗氧化剂的聚合物溶液在 40℃下,真空至 1.33KPa,浓缩至无溶液滴出,再于 40℃真

空烘箱干燥至恒重。

[0033] 所得混有抗氧剂 264 的糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物在空气中, 于 40℃ 放置 168 小时无凝胶产生和无颜色变化。

[0034] 实施例 4 称取 10.0g 糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物 ($M_n = 10.1 \times 10^4 \text{g/mol}$; $T_g = -3.7^\circ\text{C}$) 在搅拌下溶于 50g 1,3 二氧五环中, 其后向所形成的聚合物溶液内加入 0.1g 四 (3,5-二叔丁基-4-羟基) 苯丙酸季戊四醇酯, 即抗氧剂 1010 和 0.1g 双 (2,4-二叔丁基苯基) 季戊四醇二亚磷酸酯, 即抗氧剂 626, 在 80 ~ 100rpm 的搅拌下, 共混 1.5 小时。加有抗氧剂的聚合物溶液在 40℃ 下, 真空至 1.33KPa, 浓缩至无溶液滴出, 再于 40℃ 真空烘箱干燥至恒重。

[0035] 所得混有抗氧剂 1010 和 626 的糠基缩水甘油酯 - 二氧化碳共聚物在空气中, 于 40℃ 放置 168 小时无凝胶产生和无颜色变化。

[0036] 比较例 1 称取 10g 糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和 10g 糠基缩水甘油酯 - 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:

[0037]

		放置时间 (小时)			
		0	24	96	168
糠基缩水甘油醚一二	颜色	乳白	微黄	黄	橙
氧化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	17.2	25.7	40.3
糠基缩水甘油酯一二	颜色	乳白	微黄	黄	橙
氧化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	19.1	24.5	39.8

[0038] 比较例 2 称取 10g 糠基缩水甘油醚 - 二氧化碳共聚物和 10g 糠基缩水甘油酯 - 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:

[0039]

		放置时间 (小时)			
		0	24	96	168
糠基缩水甘油醚一二	颜色	乳白	黄	橙	深橙
氧化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	32.2	41.4	55.1
糠基缩水甘油酯一二	颜色	乳白	黄	橙	深橙
氧化碳共聚物	凝胶含量 (%)	无	33.0	40.1	57.0