



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101864048 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 20

(21) 申请号 201010185253. 2

(22) 申请日 2010. 05. 28

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625
号

(72) 发明人 毛骏 姬相玲

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08F 293/00 (2006. 01)

C08G 63/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

一种嵌段型聚电解质的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种嵌段型聚电解质的制备方法,包括:将小分子双端引发剂、脂肪族聚酯类单体和催化剂混合,进行活性开环聚合,得到含有聚酯基团的大分子引发剂;所述小分子双端引发剂与所述脂肪族聚酯按照摩尔比为 1 : 10 ~ 500 ;将所述含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂混合后加热,进行原子转移自由基聚合,得到嵌段型聚电解质。本发明提供的嵌段型聚电解质的制备方法,方法简单,制备得到的嵌段型聚电解质稳定且产率为 100%,嵌段型聚电解质的分子量分布较窄。此外本发明的制备方法还可以通过调控原料的投放量来调控嵌段型聚电解质的聚合度。

1. 一种嵌段型聚电解质的制备方法,其特征在于,包括:

将小分子双端引发剂、脂肪族聚酯和催化剂混合,进行活性开环聚合,得到含有聚酯基团的大分子引发剂;所述小分子双端引发剂与所述脂肪族聚酯按照摩尔比为 1 : 10 ~ 500 ;

将所述含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂混合后进行原子转移自由基聚合,得到嵌段型聚电解质。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述脂肪族聚酯为乙交酯、丙交酯和 ϵ -己内酯中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基乙酯和甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯中的一种或几种。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述小分子双端引发剂为 2-羟基乙基-2-溴异丁酯或 2-羟基乙基-2-溴正丁酯。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂为锡盐类催化剂、铝盐类催化剂、锌盐类催化剂或稀土金属盐类催化剂。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述卤化亚铜为氯化亚铜或溴化亚铜。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述配体为 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、2,2-联吡啶、4,4-二壬基-2,2-联吡啶、N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺和三[(2-二甲基氨基)乙基]胺中的一种或几种。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述溶剂为四氢呋喃或 N,N-二甲基甲酰胺。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂与所述脂肪族聚酯按质量比为 1 ~ 7 : 144 ~ 7200。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述原子转移自由基聚合具体为:

将混合好的含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂在真空条件下加热 0.5h ~ 12h,得到反应混合物;

将反应混合物在具有空气的环境下停止反应,并除去卤化亚铜,然后再进行沉淀、过滤、干燥等操作,得到嵌段型聚电解质。

一种嵌段型聚电解质的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物合成领域,具体涉及一种嵌段型聚电解质的制备方法。

背景技术

[0002] 聚电解质是结构单元上含有可电离基团的聚合物。聚电解质可用作食品、化妆品、药物和涂料的增稠剂、分散剂、絮凝剂、乳化剂、悬浮稳定剂、胶粘剂,皮革和纺织品的整理剂,土壤改良剂,油井钻探用泥浆稳定剂,纸张增强剂,织物抗静电剂。但传统的均聚物聚电解质组成单一,限制了其在生物医药领域的应用。近些年来随着聚合物合成方法的进步,嵌段型聚电解质的研究蓬勃发展,它由不相容的嵌段结合而成,既保留了聚电解质的特性,又具有两亲性,使其在药物控释、组织工程、生物催化剂和生物传感器等前沿领域都有潜在的应用前景。

[0003] Bougard 等人合成了一种具有生物相容性的两亲性的嵌段型聚电解质:聚(ϵ -己内酯)-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯(朗缪尔,2007,23,2339-2345)。他们先用开环聚合合成了聚 ϵ -己内酯即亲油嵌段,然后用含溴基团修饰聚 ϵ -己内酯的末端羟基,再用具有含溴基团的聚 ϵ -己内酯引发甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯进行原子转移自由基聚合得到亲水嵌段,即聚电解质嵌段,得到嵌段型聚电解质。

[0004] Bougard 等人制备方法的缺点在于,用含溴基团修饰聚 ϵ -己内酯的末端羟基并不能保证所有的末端羟基均被修饰;末端修饰时反应必须在酸性条件下反应,但是酸性环境会使先合成的聚 ϵ -己内酯部分降解。另外,合成产物中聚 ϵ -己内酯的聚合度只有 44,聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯的聚合度最高只有 69,整个聚合物的多分散系数为 1.24 ~ 1.4。分子量小,而且分布较宽,极大影响了进一步的研究和应用。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题在于提供一种嵌段型聚电解质的制备方法,制备的嵌段型聚电解质具有生物相容性,并且所述嵌段型聚电解质聚合度可调,具有窄分子量分布。

[0006] 为了解决以上问题,本发明提供了一种嵌段型聚电解质的制备方法:包括:

[0007] 将小分子双端引发剂、脂肪族聚酯和催化剂混合,进行活性开环聚合,得到含有聚酯基团的大分子引发剂;所述小分子双端引发剂与所述脂肪族聚酯按照摩尔比为 1:10 ~ 500;

[0008] 将所述含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂混合后进行原子转移自由基聚合,得到嵌段型聚电解质。

[0009] 优选的,所述脂肪族聚酯为乙交酯、丙交酯和 ϵ -己内酯中的一种或几种。

[0010] 优选的,所述丙烯酸酯类单体为丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基乙酯和甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯中的一种或几种。

[0011] 优选的,所述小分子双端引发剂为 2-羟基乙基-2-溴异丁酯或 2-羟基乙基-2-溴

正丁酯。

[0012] 优选的,所述催化剂为锡盐类催化剂、铝盐类催化剂、锌盐类催化剂或稀土金属盐类催化剂。

[0013] 优选的,所述卤化亚铜为氯化亚铜或溴化亚铜。

[0014] 优选的,所述配体为 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、2,2-联吡啶、4,4-二壬基-2,2-联吡啶、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺和三[(2-二甲基氨基)乙基]胺中的一种或几种。

[0015] 优选的,所述溶剂为四氢呋喃或 N,N-二甲基甲酰胺。

[0016] 优选的,所述催化剂与所述脂肪族聚酯按质量比为 1~7:144~7200。

[0017] 优选的,所述原子转移自由基聚合具体为:

[0018] 将混合好的含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂在真空条件下加热 0.5h~12h,得到反应混合物;

[0019] 将反应混合物在具有空气的环境下停止反应,并除去卤化亚铜,然后再进行沉淀、过滤、干燥等操作,得到嵌段型聚电解质。

[0020] 本发明提供嵌段型聚电解质的制备方法,使用了小分子双端引发剂,可以引发不同种类的聚合反应,先用小分子双端引发剂引发亲油嵌段脂肪族聚酯开环聚合,再引发聚电解质嵌段丙烯酸酯类单体进行原子转移自由基聚合,得到嵌段型聚电解质,反应完全,无副产物。通过实验结果表明通过本发明的制备方法制备的嵌段型聚电解质可以通过调控反应原料的摩尔比来调控聚合度和得到窄分子量分布的产物,其中亲油嵌段聚合度为 10~500,分子量分布小于 1.2,而亲水嵌段的聚合度为 10~1000,分子量分布小于 1.2,整个嵌段型聚电解质的嵌段比为 1~25:1~100。此外,本发明提供的亲油嵌段的原料和亲水嵌段的原料均为具有生物相容性的材料。所以制备的嵌段型聚电解质也具有生物相容性。

具体实施方式

[0021] 为了进一步了解本发明,下面结合实施例对本发明的优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点而不是对本发明专利要求的限制。

[0022] 本发明提供了一种嵌段型聚电解质的制备方法,包括:将小分子双端引发剂、脂肪族聚酯类单体和催化剂混合,进行活性开环聚合,得到含有聚酯基团的大分子引发剂;所述小分子双端引发剂与所述脂肪族聚酯按照摩尔比为 1:10~500;

[0023] 将所述含有聚酯基团的大分子引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂混合后加热,进行原子转移自由基聚合,得到嵌段型聚电解质。

[0024] 本发明制备的嵌段型聚电解质为生物相容性两亲性嵌段型聚电解质,亲油嵌段选择具有生物相容性的脂肪族聚酯,如乙交酯、丙交酯和 ϵ -己内酯;亲水嵌段即聚电解质嵌段选择具有生物相容性的、在水相中能形成聚电解质的单体,如丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯。丙烯酸叔丁酯聚合后水解在水相中能形成聚阴离子电解质,后三者聚合后无需水解在水相中能形成聚阳离子电解质。

[0025] 本发明使用小分子双端引发剂的一端先引发脂肪族聚酯开环聚合,形成含有聚酯

基团的大分子引发剂,再用含有聚酯基团的大分子引发剂引发丙烯酸酯类单体进行原子转移自由基聚合,得到具有生物相容性的两亲性嵌段型聚电解质。

[0026] 本发明中使用的小分子双端引发剂为 2-羟基乙基-2-溴异丁酯或 2-羟基乙基-2-溴正丁酯,本发明优选使用 2-羟基乙基-2-溴异丁酯,所述 2-羟基乙基-2-溴异丁酯优选为自行制备,制备方法为:将乙二醇、2-溴异丁酸、对甲苯磺酸和苯混合,所述乙二醇与所述 2-溴异丁酸的摩尔比为 10~15:1,对甲苯磺酸的质量为 0.1g~0.5g,苯的体积为 40mL~60mL.,在 90℃~100℃下搅拌 12h~24h 使乙二醇与 2-溴异丁酸发生酯化反应。将反应得到的混合物在 80℃~105℃下减压蒸馏以除去体系中的苯和生成的水,然后在 70℃~75℃下再搅拌 12h~24h。搅拌结束后,将反应得到的混合物倒入水中进行萃取,分层后将油状物质溶于二氯甲烷中,干燥、抽滤后,在 95℃~99℃下减压蒸馏,得到最终产物无色液体 2-羟基乙基-2-溴异丁酯。

[0027] 2-羟基乙基-2-溴异丁酯上的羟基可以引发活性开环聚合反应,而异丁基溴可以引发原子转移自由基聚合反应,本发明人考虑,如果制备的生物相容性两亲性嵌段聚电解质的各个嵌段的聚合机理不包括在上述两种聚合反应的范畴,那么使用的双端小分子引发剂将会随着聚电解质中各个嵌段聚合机理的不同而具有不同的官能团,如亲油嵌段为活性开环聚合,亲水嵌段为可逆加成断裂自由基聚合的嵌段型聚电解质或者亲油嵌段为活性开环聚合,亲水嵌段为氮氧稳定自由基聚合的嵌段型聚电解质,这时的双端小分子引发剂的官能团就要相应的改变,而改变反应条件可以得到本发明的效果。

[0028] 制备完双端小分子引发剂后,将小分子双端引发剂、脂肪族聚酯和催化剂混合,进行活性开环聚合,得到含有聚酯基团的大分子引发剂;所述小分子双端引发剂与所述脂肪族聚酯按照摩尔比为 1:10~500;所述催化剂与所述脂肪族聚酯类单体按质量比优选为 1~7:144~7200。本发明中使用脂肪族聚酯包括但不限于乙交酯、丙交酯或 ϵ -己内酯,本发明使用的催化剂为本领域人员熟知的锡盐类催化剂、铝盐类催化剂、锌盐类催化剂或稀土金属盐类催化剂。本发明优选使用锡盐类催化剂,包括但不限于辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡。所述活化开环聚合反应的反应温度可以为 50℃~65℃,反应时间可以为 12h~24h。向反应体系中通入空气来终止反应。将反应产物稀释,沉淀,过滤,干燥,得白色粉末状的含有脂肪族聚酯基团的引发剂。

[0029] 制备完含有脂肪族聚酯基团的引发剂后,使用其分子链上的异丁基溴就可以引发丙烯酸酯类单体进行原子转移自由基聚合。将所述含有脂肪族聚酯基团的引发剂与丙烯酸酯类单体、卤化亚铜、配体和溶剂混合,优选在真空条件下加热 0.5h~12h,得到嵌段型聚电解质;所述含有脂肪族聚酯基团的引发剂与所述丙烯酸酯类单体按照摩尔比为 1~10:1000~10000。

[0030] 按照本发明,所述丙烯酸酯类单体包括但不限于丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基乙酯或甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯。所述卤化亚铜为本领域人员熟知的氯化亚铜或溴化亚铜,所述溶剂优选为本领域人员熟知的四氢呋喃或 N,N-二甲基甲酰胺,配体优选为本领域人员熟知的 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺、2,2-联吡啶、4,4'-二壬基-2,2'-联吡啶、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺、三[(2-二甲基氨基)乙基]胺。所述配体与所述卤化亚铜按摩尔比优选为 1~2:1 本发明将上述单体、催化剂、配体和溶剂的混合物在真空条件下加热,加热温度优

选为 70℃~90℃,更优选为 60℃~65℃,加热时间为 0.5h~24h。向反应体系中通入空气来终止反应。将反应产物稀释,过滤除去卤化亚铜并通过正己烷等本领域人员熟知的沉淀剂沉淀反应产物,再经过抽滤,干燥等步骤得无色胶片状固体,即为生物相容性的两亲性嵌段型聚电解质。

[0031] 本发明为了获得窄分子量分布且聚合度可调的聚电解质,就要创造一个适宜的反应条件来控制其反应的进程,进而控制链转移和链终止反应,本发明所有的反应都没有副产物,单体的转化率可达到 100%,同时在真空环境下反应,如需要停止反应,向反应体系中通入空气,氧气会夺取自由基的电子使自由基失去活性,反应终止,进而通过控制单体及引发剂等原料的比例和反应时间,即可控制聚合度和分子量分布。以下将用实施例来具体阐述本发明的方案。

[0032] 实施例 1:含有聚乙交酯的大分子引发剂的合成。

[0033] 在真空下火焰烘烤球形反应管 3 次,向球形反应管中通入高纯氩气直到球形反应管冷却,取 2-羟基乙基-2-溴异丁酯 21.1mg(0.1mmol),乙交酯 0.116g(1mmol),辛酸亚锡 1mg,无水甲苯 5mL 放入球形反应管中。先使用液氮冷却所述球形反应管,再抽真空,重复 3 次冷却-抽真空操作后封住球形反应管的管口。将所述球形反应管在 80℃下反应 24h,然后打开管口,让空气进入球形反应管,反应结束。将反应产物用氯仿稀释,并将反应产物的稀释液倒入 10 倍体积无水乙醚中,沉淀出含有聚乙交酯的大分子引发剂,然后再进行抽滤,真空干燥操作,得白色粉末状的含有聚乙交酯的大分子引发剂。

[0034] 在氘代氯仿中通过核磁氢谱测定聚合度为 10,采用凝胶渗透色谱仪测定多分散系数为 1.04。

[0035] 实施例 2:含有聚丙交酯的大分子引发剂的合成。

[0036] 在真空下火焰烘烤球形反应管 3 次,向球形反应管中通入高纯氩气直到球形反应管冷却,取 2-羟基乙基-2-溴异丁酯 21.1mg(0.1mmol),丙交酯单体 1.44g(10mmol),辛酸亚锡 1.5mg,无水甲苯 5mL 放入球形反应管中,先使用液氮冷却所述球形反应管,再抽真空,重复 3 次冷却-抽真空操作后封住球形反应管的管口。将所述球形反应管在 80℃下反应 24h,然后打开管口,让空气进入球形反应管,反应结束。将反应产物用氯仿稀释,并将反应产物的稀释液倒入 10 倍体积无水乙醚中,沉淀出含有聚丙交酯的大分子引发剂,然后再进行抽滤,真空干燥操作,得白色粉末状的含有聚丙交酯的大分子引发剂。

[0037] 在氘代氯仿中通过核磁氢谱测定聚合度为 100,采用凝胶渗透色谱仪测定多分散系数为 1.03。

[0038] 实施例 3:含有聚 ϵ -己内酯的大分子引发剂的合成。

[0039] 在真空下火焰烘烤球形反应管 3 次,向球形反应管中通入高纯氩气直到球形反应管冷却,取 2-羟基乙基-2-溴异丁酯 21.1mg(0.1mmol), ϵ -己内酯单体 5.7g(50mmol),辛酸亚锡 6mg,无水甲苯 5mL 放入球形反应管中,先使用液氮冷却所述球形反应管,再抽真空,重复 3 次冷却-抽真空操作后封住球形反应管的管口。将所述球形反应管在 80℃下反应 24h,然后打开管口,让空气进入球形反应管,反应结束。将反应产物用氯仿稀释,并将反应产物的稀释液倒入 10 倍体积无水乙醚中,沉淀出含有聚 ϵ -己内酯的大分子引发剂,然后再进行抽滤,真空干燥操作,得白色粉末状的含有聚 ϵ -己内酯的大分子引发剂。

[0040] 在氘代氯仿中通过核磁氢谱测定聚合度为 500,采用凝胶渗透色谱仪测定多分散

系数为 1.15。

[0041] 实施例 4:聚(ϵ -己内酯)-聚丙烯酸叔丁酯的合成。

[0042] 取实施例 3 制备的含有聚 ϵ -己内酯的大分子引发剂 1.43g(聚合度 500, 2.5×10^{-5} mol), 丙烯酸叔丁酯 3.6mL(2.5×10^{-2} mol), 溴化亚铜 3.6mg(2.5×10^{-5} mol), 配体 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺 14 μ L(5.0×10^{-5} mol), 无水四氢呋喃 4mL, 放入通有高纯氩气的球形反应管中。先使用液氮冷却所述球形反应管, 再抽真空, 重复 3 次后在真空条件下封住球形反应管的管口, 在 60 $^{\circ}$ C 下反应 0.5h。然后打开管口, 让空气进入球形反应管中结束反应, 将反应产物用少量四氢呋喃稀释, 然后用中性氧化铝柱除去溴化亚铜, 并将除去溴化亚铜的反应产物在正己烷中沉淀, 然后进行抽滤, 真空干燥, 得无色胶片状聚(ϵ -己内酯)-聚丙烯酸叔丁酯。

[0043] 按照实施例 1 的方法检测实施例 4 得到的聚(ϵ -己内酯)-聚丙烯酸叔丁酯的聚合度为 20, 多分散系数 1.19, 嵌段比 25 : 1。

[0044] 实施例 5:聚乙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯的合成。

[0045] 取实施例 1 制备的含有聚乙交酯的大分子引发剂 1.16g(聚合度 400, 2.5×10^{-5} mol), 甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯 4.2mL(2.5×10^{-2} mol), 溴化亚铜 3.6mg(2.5×10^{-5} mol), 配体 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺 14 μ L(5.0×10^{-5} mol), 无水四氢呋喃 4mL, 放入通有高纯氩气的球形反应管中。先使用液氮冷却所述球形反应管, 再抽真空, 重复 3 次后在真空条件下封住球形反应管的管口, 在 60 $^{\circ}$ C 下反应 4h。然后打开管口, 让空气进入球形反应管中结束反应, 将反应产物用少量四氢呋喃稀释, 然后用中性氧化铝柱除去溴化亚铜, 并将除去溴化亚铜的反应产物在正己烷中沉淀, 然后进行抽滤, 真空干燥, 得无色胶片状聚乙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯。

[0046] 按照实施例 1 的方法检测实施例 4 得到的聚乙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯聚合度为 400, 多分散系数 1.15, 嵌段比 1 : 1。

[0047] 实施例 6:聚丙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二乙基氨基乙酯的合成。

[0048] 取实施例 2 制备的含有聚丙交酯的大分子引发剂 90mg(聚合度 25, 2.5×10^{-5} mol), 甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯 5.0mL(2.5×10^{-2} mol), 溴化亚铜 3.6mg(2.5×10^{-5} mol), 配体 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺 14 μ L(5.0×10^{-5} mol), 无水四氢呋喃 4mL, 放入通有高纯氩气的球形反应管中。先使用液氮冷却所述球形反应管, 再抽真空, 重复 3 次后在真空条件下封住球形反应管的管口, 在 60 $^{\circ}$ C 下反应 8h。然后打开管口, 让空气进入球形反应管中结束反应, 将反应产物用少量四氢呋喃稀释, 然后用中性氧化铝柱除去溴化亚铜, 并将除去溴化亚铜的反应产物在正己烷中沉淀, 然后进行抽滤, 真空干燥, 得无色胶片状聚乙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯。

[0049] 按照实施例 1 的方法检测实施例 4 得到的聚丙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯聚合度为 500, 多分散系数 1.15, 嵌段比 1 : 20。

[0050] 实施例 7:聚丙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯的合成。

[0051] 取实施例 2 制备的含有聚丙交酯的大分子引发剂 36mg(聚合度 10, 2.5×10^{-5} mol), 甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯 5.8mL(2.5×10^{-2} mol), 溴化亚铜 3.6mg(2.5×10^{-5} mol), 配体 1,1,4,7,10,10-六甲基三亚乙基四胺 14 μ L(5.0×10^{-5} mol), 无水四氢呋喃 4mL, 放入通有高纯氩气的球形反应管中。先使用液氮冷却所述球形反应管, 再

抽真空,重复 3 次后在真空条件下封住球形反应管的管口,在 60°C 下反应 12h。然后打开管口,让空气进入球形反应管中结束反应,将反应产物用少量四氢呋喃稀释,然后用中性氧化铝柱除去溴化亚铜,并将除去溴化亚铜的反应产物在正己烷中沉淀,然后进行抽滤,真空干燥,得无色胶片状聚乙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二甲基氨基乙酯。

[0052] 按照实施例 1 的方法检测实施例 4 得到的聚丙交酯-聚甲基丙烯酸-N,N-二异丙基氨基乙酯聚合度为 1000,多分散系数 1.10,嵌段比为 1 : 100。

[0053] 通过实施例 1~3 可以看出控制 2-羟基乙基-2-溴异丁酯和脂肪族聚酯的摩尔比为 1 : 10~500,就可以得到聚合度为 10~500 的含有聚酯基团的大分子引发剂。且多分散系数均小于 1.2。实施例 4~7 的结果说明,含有聚酯基团的大分子引发剂和丙烯酸酯类单体的投料比不变,调整反应时间,就可以控制聚合度为 10~1000,而多分散系数均小于 1.2。在实施例 4~7 中控制反应时间的原因是,含有聚酯基团的大分子引发剂分子量大,单位摩尔的含有聚酯基团的大分子引发剂的质量会很大,从而需要的溶剂的量就会很大,所以固定含有聚酯基团的大分子引发剂和丙烯酸酯类单体的投料比,只是调整反应时间就可以控制制备的嵌段型聚电解质的聚合度在需要控制的范围内。需要说明的是,通过控制反应时间来控制聚合度和分子量分布是为了简化实验步骤,可以推论如果是控制含有聚酯基团的大分子引发剂和丙烯酸酯类单体的摩尔比同样可以控制嵌段型聚电解质的聚合度和分子量分布。

[0054] 以上对本发明提供的一种嵌段型聚电解质的制备方法进行了详细的介绍,本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。