



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103304715 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201210078471. 5

(22) 申请日 2012. 03. 13

(73) 专利权人 怀化学院

地址 418000 湖南省怀化市迎丰东路 612 号

(72) 发明人 胡扬剑 李元祥 吴峰 毛新平

(51) Int. Cl.

C08F 124/00(2006. 01)

C08F 224/00(2006. 01)

C08F 4/6592(2006. 01)

C08F 4/52(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1330666 A, 2002. 01. 09, 权利要求书中的
权利要求 1、2.

CN 101360768 A, 2009. 02. 04, 全文.

Gret M. Miyake et al. Coordination
polymerization of renewable
butyrolactone-based vinyl. 《Dalton
Transactions》. 2010, 第 39 卷第 6711 页第 2 段、
图表 2, 第 6712 页第 5 段, 第 6714 页表 3, 第 6715
页第 3 段.

Yangjian Hu et al. ansa-Rare-Earth-Metal
Catalysts for Rapid and Stereoselective
Polymerization of Renewable Methylene
Methylbutyrolactones. 《CHEMISTRY A EUROPEAN
JOURNAL》. 2012, 第 18 卷第 3345-3354 页.

审查员 王亚龙

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

有规立构聚(β-烷基-α-亚甲基-γ-丁内酯)及其共聚物

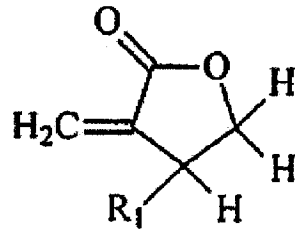
(57) 摘要

本发明涉及具有高立体规整度、高玻璃化转
化温度及耐一般有机溶剂的聚合物和共聚物,特
别是涉及 β-烷基-α-亚甲基-γ-丁内酯的均
聚物及与 γ-烷基-α-亚甲基-γ-丁内酯的共
聚物。本发明进一步涉及生产所说的聚合物的制
备方法,以及所说的聚合物在某些应用领域可替
代聚甲基丙烯酸甲酯等材料。

1. 一种用于 β 位取代的 α -亚甲基- γ -丁内酯聚合及与 γ 位取代的 α -亚甲基- γ -丁内酯共聚合以制备具有高立体规整度和高玻璃化温度的聚(β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯)方法,其中该方法包括:

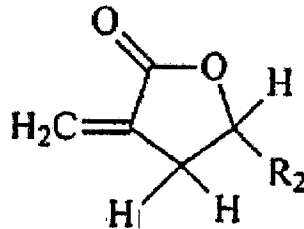
使 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯或与任选的 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯衍生物共聚单体存在下,和茂金属配合物及助催化剂接触,所述茂金属是指第 IVB 族-钛副族包括钛、锆、铪三种金属,

该 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯



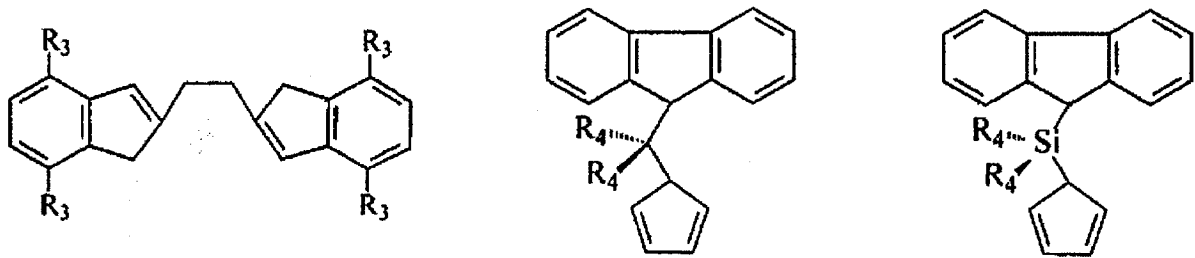
;

该 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯



;

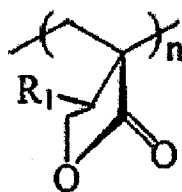
其中 R_1, R_2 是各自独立选自 $C_1 \sim C_6$ 中除甲基以外的烷基、取代烷基、芳基或取代芳基; 任选在溶剂存在下,该方法在温度从 0°C 到 50°C 下进行; 所述茂金属配合物中的配体是指:



其中, $R_3 = \text{H}$ 或 CH_3 ; $R_4 = \text{CH}_3$ 或苯基;

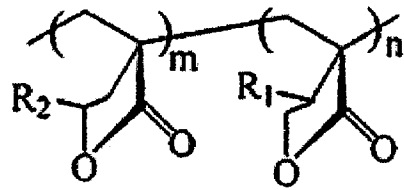
所述助催化剂,是指三(五氟苯基)硼、三苯碳鏰四(五氟苯基)硼酸盐, N,N -二甲基苯铵四(五氟苯基)硼酸盐。

2. 根据权利要求 1 的方法制得的产品,均聚物是聚(β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯);均聚物结构如下:

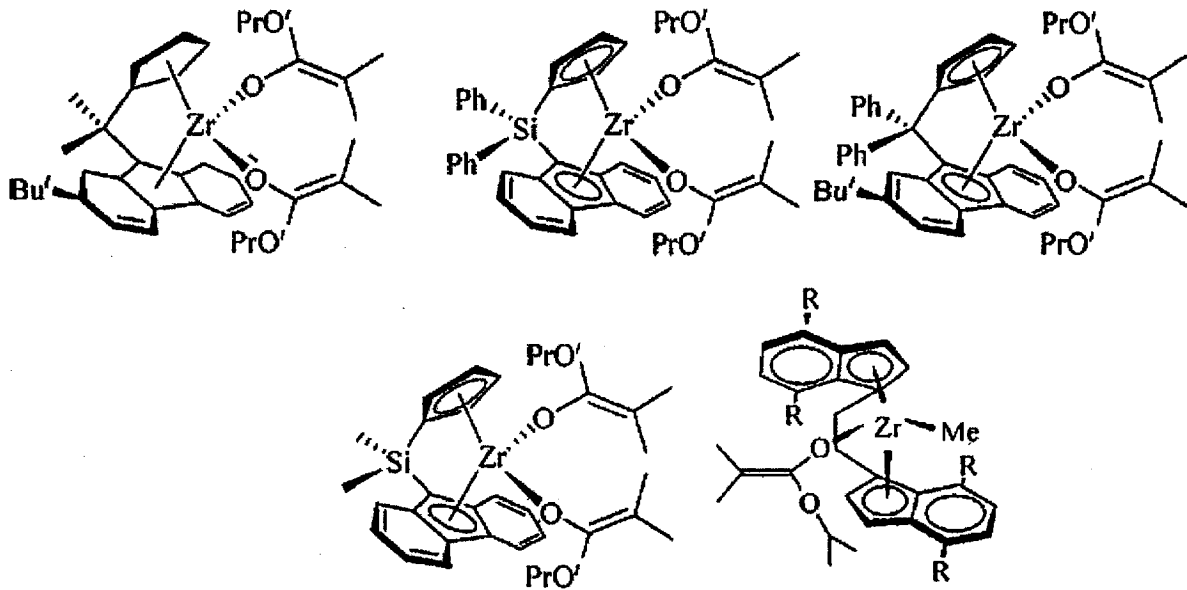


其中 R_1 是独立选自 $C_1 \sim C_6$ 中除甲基以外的烷基、取代烷基、芳基或取代芳基。

3. 根据权利要求 1 的方法制得的产品, 共聚物是 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯与 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯, 二者的比例是 :1 ~ 9 : 9 ~ 1, 共聚物结构如下 :



4. 根据权利要求 1 所述的茂金属配合物的结构是指 :



其中 R 为氢或甲基。

有规立构聚(β -羟基- α -亚甲基- γ -丁内酯)及其共聚物

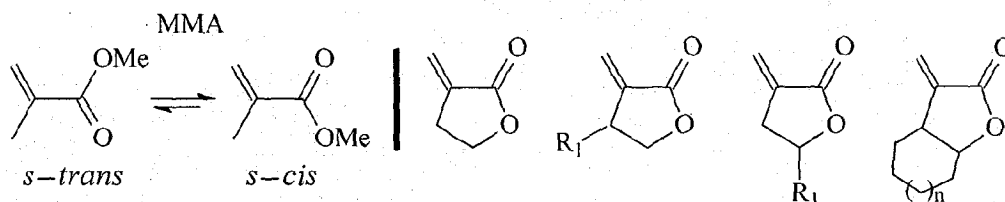
技术领域：

[0001] 本发明涉及以使用茂金属及半茂稀土化合物催化剂催化 β -羟基- α -亚甲基- γ -丁内酯聚合得到均聚物以及与结构类似物单体的共聚物和制备方法。

背景技术：

[0002] 来源于石油产品的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种重要的热塑性塑料, 具有良好的透明性、化学稳定性、耐候性、易加工染色而得到广泛应用。但也存在一些明显的缺陷, 如表面硬度低, 不耐刮擦, 表面起雾, 韧性差, 冲击强度低, 耐热温度低等。为此, 杜邦公司的科研人员研究甲基丙烯酸甲酯的结构类似物 α -亚甲基- γ -丁内酯 (MBL) 的聚合, 以期能得到性能更好的材料。 α -亚甲基- γ -丁内酯又称郁金香内酯或山慈菇内酯, 来源于百合科植物郁金香, 很多其它天然产物分子中都含有这种环状结构单元。它的甲基取代衍生物 (γ -MMBL) 也可以从生物质产品乙酰丙酸经两步化学反应制得。这类单体很多来自植物中, 是可再生性资源。目前为止, 由于成本较高, α -亚甲基- γ -丁内酯类聚合物的应用受到一定的限制, 近年来, 许多公司对 α -亚甲基- γ -丁内酯类单体制备的聚合物表现出很大的兴趣, 开发了具有工业吸引力的合成路线, 为进一步应用打下了基础。这类化合物结构可对比如下：

[0003]



[0004] MBL、 γ -MMBL 等单体可进行自由基聚合, 这在 M. K. Akkapeddi, Polymer, vol. 20, 1979, pp. 1215-1216, 美国专利 99/28234、日本专利 901246 中有公开。出乎意料地发现这些单体和丙烯酸或甲基丙烯酸酯, 以及它的结构类似物表现不同, MBL、 γ -MMBL 的均聚物的玻璃化温度比聚甲基丙烯酸甲酯高近 100°C , 在某些应用领域中可以替代 PMMA。这两种单体也可以进行配位聚合, Eugene Y. X. Chen (Macromolecules, 2010, 43(11), pp 4902-4908; Macromolecules, 2010, 43(22), pp 9328-9336) 采用茂金属催化剂实现了 MBL、 γ -MMBL 的聚合, 所得聚合物的玻璃化转变温度分别高出 PMMA 达 90°C 和 130°C 以上。

[0005] 以茂金属催化剂或稀土半茂催化剂催化 β -MMBL 进行配位聚合及与 γ -MMBL 的共聚, 还未见有专利公开及文献报道。

发明内容：

[0006] 本发明涉及由 β -羟基- α -亚甲基- γ -丁内酯经配合聚合得到的均聚物及

与 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯 (MMBL) 共聚物所得到的共聚物,特别是由 β -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯聚合得到的聚合物及与 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯共聚得到的共聚物。

[0007] 本发明进一步涉及生产所说的聚合物的方法,其中该方法包括:

[0008] 使 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯或与任选的 α -亚甲基- γ -丁内酯衍生物共聚单体存在下,和茂金属及助催化剂或单茂稀土金属有机化合物接触,该 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯:

[0009]



[0010] 其中 R_1R_2 是各自独立选自 $C_1 \sim C_6$ 的烷基、芳基或取代芳基(或 $R_2 = H$),其中 R_1, R_2 还可以是任选形成环状结构。

[0011] 用于本发明方法的单体包括但不限于 β -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯和 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯。单体一般在加氢化钠搅拌 24 小时,然后在氮气保护下减压蒸馏,在氮气气氛中于低温保存。

[0012] 任选在溶剂存在下,该方法在温度从 0°C 到 50°C 下进行。

[0013] 本发明进一步涉及 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯与选自下的共聚单体共聚,该共聚单体选自 γ -甲基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -乙基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -丙基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -丁基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -戊基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -环己基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -苯基- α -亚甲基- γ -丁内酯、 γ -胆甾基- α -亚甲基- γ -丁内酯。

[0014] 在 β 和 γ 位有取代基的 α -亚甲基- γ -丁内酯在含三甲硅基甲基稀土茂金属或第四副族茂金属化合物/三五氟苯基硼催化下可很容易的转化为聚合物。由于单体取代基的位置不同,在 β 位有取代基的 α -亚甲基- γ -丁内酯可得高立规度的聚合物,玻璃化温度可高达 290°C ,而在 γ 位取代单体得到无规结构占 50% 以上的聚合物。

[0015] 可以由 β 与 γ 位取代的 α -亚甲基- γ -丁内酯单体共聚得到共聚物,通过改变二者的比例,可以得到玻璃化温度由高到低的一系列共聚物,适应不同的使用环境。对所得到的聚合物的分子量没有特殊要求,但优选的分子量范围是在 $2 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$ 道尔顿之间,分子量小于这个范围可能影响聚合物的性能,例如分子量太低材料的脆性较大等;分子量过高会导致加工困难。

[0016] 在含有 β -MMBL 和 γ -MMBL 的共聚物中,两种单体的物质的量的比可以是 9 : 1 至 1 : 9,但优选的比例是 3 : 7、5 : 5、7 : 3。

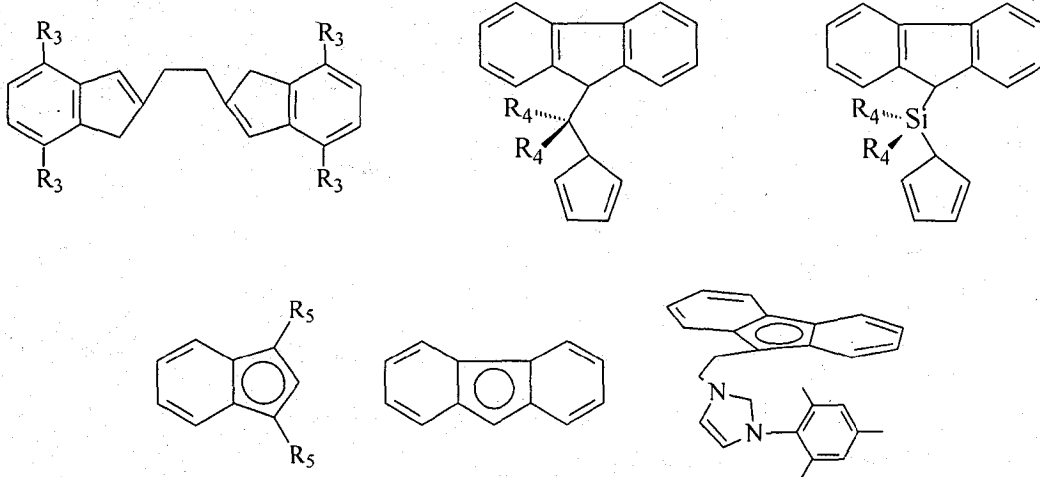
[0017] 在本发明的方法中,含 β 与 γ 位取代的 α -亚甲基- γ -丁内酯的共聚物的玻璃化温度可以通过改变共聚物中的两者比例来控制。例如增加 β -MMBL 的含量,玻璃化温度可提高,但当需要共聚物有较好的柔性时,可以使用 γ 位上烷基较长的取代基,并适当减少 β 烷基取代单体的比例。

[0018] 本发明的聚合物制备方法中优选的茂金属催化剂是锆、钛、钪的配合物。

[0019] 本发明中所使用的催化剂是第四副族的茂金属化合物和含烷基配体的稀土半茂化合物, 优选的是二茂锆氯化物及其含硼的助催化剂, 配体是桥联茂或柄型茂, 或单茂稀土金属茂金属催化剂是钪、钇、镧、铈等, 配体是茚、芴的衍生物。稀土半茂化合物中烷基配位基优选的是三甲硅基甲基。单体与催化剂用量比(物质的量比)为 400 : 1 至 2000 : 1。

[0020] 茂金属化合物和含烷基配体的稀土半茂化合物中的配体主要为以下结构:

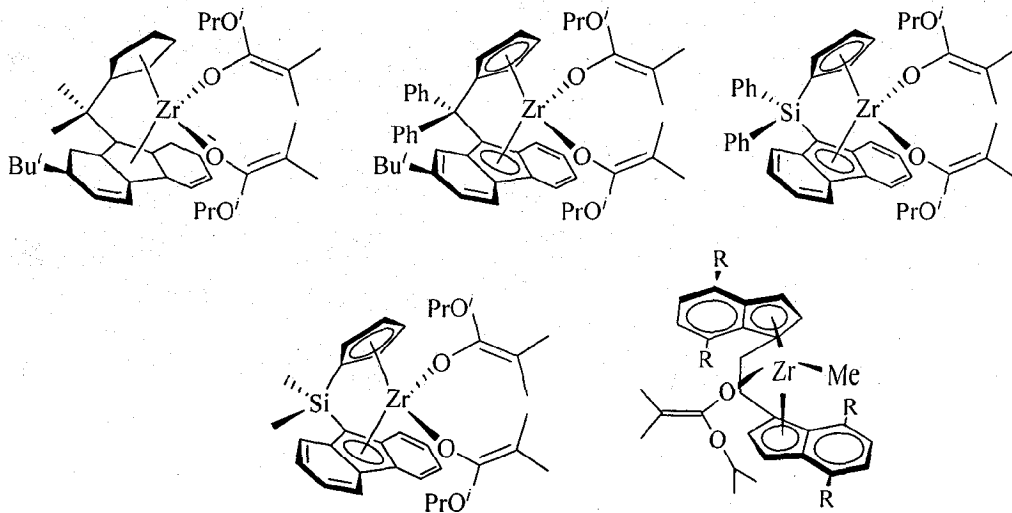
[0021]



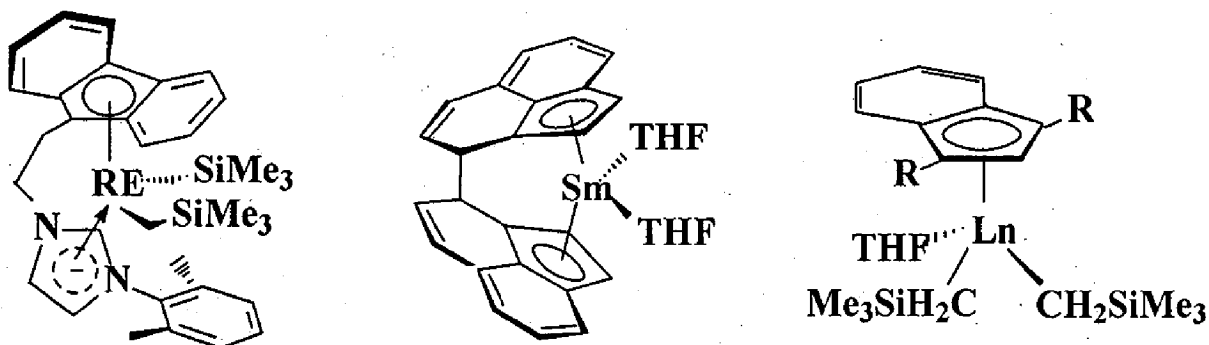
[0022] 其中, $R_3 = R_4 = CH_3, CH_3CH_2$ 或 Me_3Si $R_5 = Me_3SiCH_2$ 。

[0023] 相对应的主要配合物结构如下:

[0024]



[0025]



[0026] 上述催化剂根据文献 [J. Chem. ---Eur. J. 2009, 15, 846-850 ;J. Organometallics, 2010, 29, 549-553 ;B. Wang, D. Cui, K. Lv, Macromolecules 2008, 41, 1983-1988.] 方法进行制备

[0027] 在溶剂存在下,该方法在温度从 0℃ 到 50℃ 下进行。

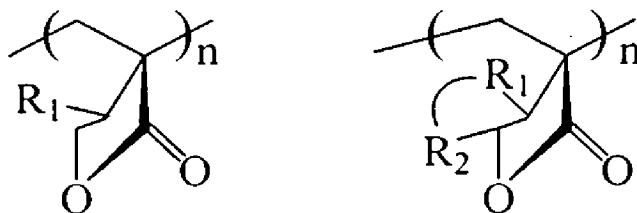
[0028] 为了制备本发明的聚合物,首先需要对单体、溶剂进行无水无氧处理,纯化后,所有的聚合都在无水无氧条件下进行。Schlenk 瓶在 120℃ 下干燥 2 小时,氩气置换三次,加入经干燥的溶剂然后将一定量的溶剂,再加入催化剂,充分溶解十分钟后得均相溶液,反应在室温至 50℃ 之间,加入聚合单体,反应 0.5-1 小时,或根据聚合情况当单体的转化率达到 90% 后,可以停止反应,用含 5% HCl 溶液终止聚合,凝胶倒入大量的甲醇中,过滤,用甲醇洗涤,得到的聚合物于 50℃ 下真空干燥 12 小时,得固体聚合物。

[0029] 如上所述的共聚合,在同均聚同样的条件下进行,先将确定好比例的 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯和 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯混和,再加入含催化剂的溶剂中。聚合一定时间后,加入含 5% HCl 的甲醇溶液中止聚合。所得固体聚合物用甲醇充分洗涤,然后在 50℃ 下真空干燥 12 小时,最后得共聚产物。

[0030] 如上所述,聚合可以在有任何和合于配位聚合的介质或溶剂存在下进行,该介质或溶剂包括但不限于二氯甲烷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃及醚类。DMF、THF,使用前干燥、脱水脱氧处理。

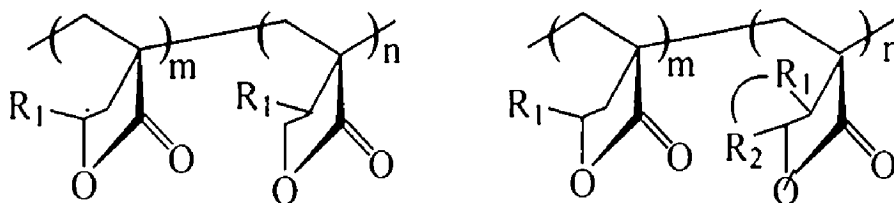
[0031] 上述所述 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯的均聚物结构如下:

[0032]



[0033] 或与任选的 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯衍生物的共聚物结构为:

[0034]



[0035] 如上所述的聚合物,一般具有高的玻璃化温度、高立体规整度的均聚物中;共聚物

的玻璃化温度随共聚单体比例的不同而不同,可通过改变比例来调整,一般可在 230℃到 295℃的范围可调。

[0036] 对于 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯单体的均聚物,等规度从 80%到 95%,随所用催化剂的不同而不同,可溶解的溶剂是三氟乙酸、浓硫酸等。对于 Gama- 单体的均聚物,等规度从 55%到 70%,可溶解的溶剂有 DMF、DMSO 等极性溶剂。

[0037] 上述所得的均聚物具有比聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃化温度高 100℃以上,在很多应用领域可以代替 PMMA,并且可以在较高温度下长期使用。

具体实施方式

[0038] 实施例一

[0039] 在 120℃下真空干燥 2 小时,氩气置换三次的 Schlenk 瓶中,加入 6ml 干燥的二氯甲烷,加入 23.4 μ mol 茂金属催化剂和 23.4 μ mol 助催化剂三苯碳鎓四(五氟苯基)硼酸盐,搅拌 5 分钟后加入 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯 1.0mL(9.37mmol),几分钟后反应溶液成为凝胶,10 分钟后加入含 5% HCl 的甲醇溶液终止反应,将凝胶状反应物倒入大量的甲醇中,过滤,用甲醇洗涤,得到的聚合物于 50℃下真空干燥 12 小时,得固体聚合物。所得聚合物的玻璃化转变温度为 270℃~ 295℃,等规度 88 ~ 94%。

[0040] 实施例二

[0041] 在实施例一中,将聚合溶剂改为干燥的 N,N-二甲基甲酰胺,其它操作和条件同实施例一。在上述条件下, β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯聚合得到均聚产物。所得聚合物的玻璃化转变温度为 270℃~ 292℃,等规度在 88 ~ 94%之间。

[0042] 实施例三

[0043] 在实施例一中,将催化剂改为稀土单茂配合物,并不需加助催化剂硼化合物,其它操作和条件同实施例一。在上述条件下, β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯聚合得到均聚产物。所得聚合物的玻璃化转变温度为 270℃~ 292℃,等规度在 88 ~ 94%之间。

[0044] 实施例四

[0045] 在实施例一中,将聚合单体改为 1 : 1 的 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯和 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯的混和单体,其它操作和条件同实施例一。在上述条件下,混和单体聚合得到共聚产物。

[0046] 所得共聚物的玻璃化转变温度为 250℃~ 270℃。

[0047] 实施例五

[0048] 在实施例一中,将聚合单体改为 1 : 7 的 β -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯和 γ -烷基- α -亚甲基- γ -丁内酯的混和单体,其它操作和条件同实施例一。在上述条件下,混和单体聚合得到共聚产物。

[0049] 所得共聚物的玻璃化转变温度为 230℃~ 250℃。