



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107722262 B

(45) 授权公告日 2020.11.24

(21) 申请号 201710842334.7

审查员 孟浩文

(22) 申请日 2017.09.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107722262 A

(43) 申请公布日 2018.02.23

(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 唐本忠 丁杰 秦安军 赵祖金

胡蓉蓉 王志明

(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有

限公司 44245

代理人 陈智英

(51) Int. Cl.

C08G 73/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书12页 附图5页

(54) 发明名称

一种聚碳二亚胺类聚合物及其制备方法与
应用

(57) 摘要

本发明属于高分子材料的技术领域,公开了一种聚碳二亚胺类聚合物及其制备方法与应用。方法为:(1)在惰性气体保护下,将二元异腈基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过催化剂的作用进行聚合反应;(2)反应完毕后,采用有机溶剂将产物溶解,再通过沉淀剂进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚碳二亚胺类聚合物。本发明直接利用异腈类单体和二元叠氮类单体进行交叉偶联反应,反应原料易得,聚合反应条件温和、工艺简单,聚合效率高,在聚合过程中无副产物生成,符合原子经济性;本发明的聚碳二亚胺类聚合物具有较好的热稳定性和优异的可加工性,且用于制备聚-(N-酰基脲)类聚合物。

1. 一种聚碳二亚胺类聚合物的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 在惰性气体保护下,将二元异腈基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过催化剂的作用进行聚合反应;

(2) 反应完毕后,采用有机溶剂将产物溶解,再通过沉淀剂进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚碳二亚胺类聚合物;

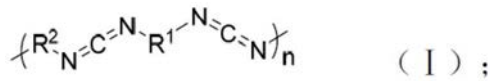
所述二元异腈基化合物的结构通式如式(II)所示:



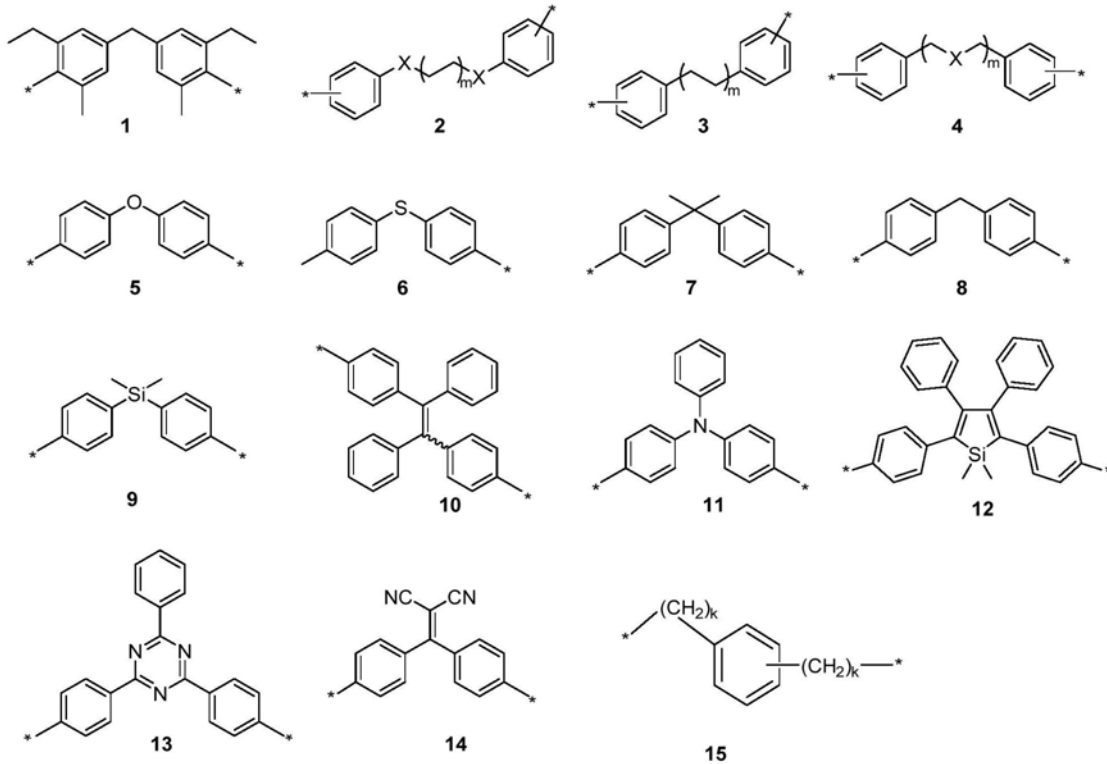
所述二元叠氮基化合物如式(III)所示:



制到的聚碳二亚胺类聚合物的结构如式(I)所示:



式(I)~(III)中,n为2~200的整数, R^1, R^2 为相同或不同的有机基团,其中 R^1 选自以下化学结构式1~15中的任意一种; R^2 选自以下化学结构式1~14中的任意一种;



其中,m,k为1~20的整数;X选自O或S元素;*表示取代位置;

步骤(1)中所述有机溶剂为二氯甲烷、1,4-二氧六环和二氯乙烷中的至少一种;步骤(2)中所述有机溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯中的至少一种;步骤(2)中所述沉淀剂为正己烷;

步骤(1)中所述聚合反应的温度为20~120℃;所述二元异腈基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为(0.9~1.1):1,所述二元异腈基化合物在有机溶剂中的浓度为0.05~5mol/L;所述催化剂用量为二元叠氮基化合物摩尔量的2.5~20%;所述聚合反应的时间为0.5~24小时;所述催化剂为三(二亚苄基丙酮)二钨。

2. 一种由权利要求1所述制备方法得到的聚碳二亚胺类聚合物。
3. 根据权利要求2所述的聚碳二亚胺类聚合物的应用,其特征在于:所述聚碳二亚胺类聚合物用于制备聚-(N-酰基脲)类聚合物。

一种聚碳二亚胺类聚合物及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料的技术领域,具体涉及一种聚碳二亚胺类聚合物及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 发展新的聚合反应对于高分子材料科学来说是非常重要的。异腈类化合物是易得或易合成的化学原料之一,利用异腈构建功能性高分子具有重要的学术意义和技术意义,已经吸引了科学家们的广泛关注。目前,基于异腈的小分子反应已经蓬勃发展,在生物、医药、材料等领域得到广泛应用。过去的几十年里,科学家们对它的反应机理,催化体系及应用等方面都已经做了大量的研究,如Passerini三组分反应与Ugi四组分反应(BoyarSKIY V.P.,Bokach N.A.,Luzyanin K.V.,et al.Chem.Rev.2015,115,2698-2779.;Domling A.,Wang W.,Wang K..Chem.Rev.2012,112,3083-3135.;Domling A..Chem.Rev.2006,106,17-89.;Sadjadi S.,Heravi M.M.,Nazari N..RSC Adv.,2016,6,53203-53272.)。

[0003] 然而,基于异腈化合物的聚合反应直到近几年才有人开始研究。2003年,Wright等首次将基于异腈的多组分反应应用在高分子化学中,他们利用Ugi-4CRs合成的单体进行了开环易位聚合反应,制备了具有多肽结构的长链聚合物(Robotham C.V.,Baker C.,Cuevas B.,et al.Mol.Diversity 2003,6,237-244.)。在之后的几年里几乎再也没有关于异腈的聚合反应研究了。2011年,Meier等利用Passerini-3CRs制备出他们需要的单体化合物,然后再进一步的进行非环烯炔易位聚合,用于制备聚-(酯-酰胺)聚合物(Kreye O.,Tóth T.,Meier M.A.R..J.Am.Chem.Soc.2011,133,1790-1792)。李子臣等人也利用Passerini-3CRs进行聚合反应,得到了一系列的聚-(酯-酰胺)(Deng X.X.,Li L.,Li Z.L.,et al.ACS Macro Lett.2012,1,1300-1303)。总的来说,基于异腈的聚合反应研究,目前相当之少,因此,可以预见,开发基于异腈的新型聚合反应具有重要的科学意义和应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种聚碳二亚胺类聚合物的制备方法,该制备方法基于异腈-叠氮基的反应,反应简单、高效、容易操作。

[0005] 本发明的另一目的在于提供利用上述方法得到的聚碳二亚胺类聚合物。该聚碳二亚胺类化合物具有良好的加工性能,且可以通过与羧酸化合物反应进一步进行后功能化,从而为制备功能材料提供了一种便利的策略。

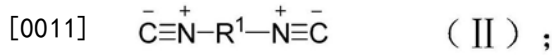
[0006] 本发明的目的通过下述技术方案实现:

[0007] 一种聚碳二亚胺类聚合物的制备方法,包括以下步骤:

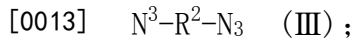
[0008] (1) 在惰性气体保护下,将二元异腈基化合物和二元叠氮基化合物在有机溶剂中通过催化剂的作用进行聚合反应;

[0009] (2) 反应完毕后,采用有机溶剂将产物溶解,再通过沉淀剂进行沉淀,收集沉淀物,干燥至恒重,得到聚碳二亚胺类聚合物;

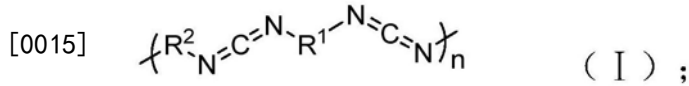
[0010] 所述二元异腈基化合物的结构通式如式(II)所示:



[0012] 所述二元叠氮基化合物如式(III)所示:

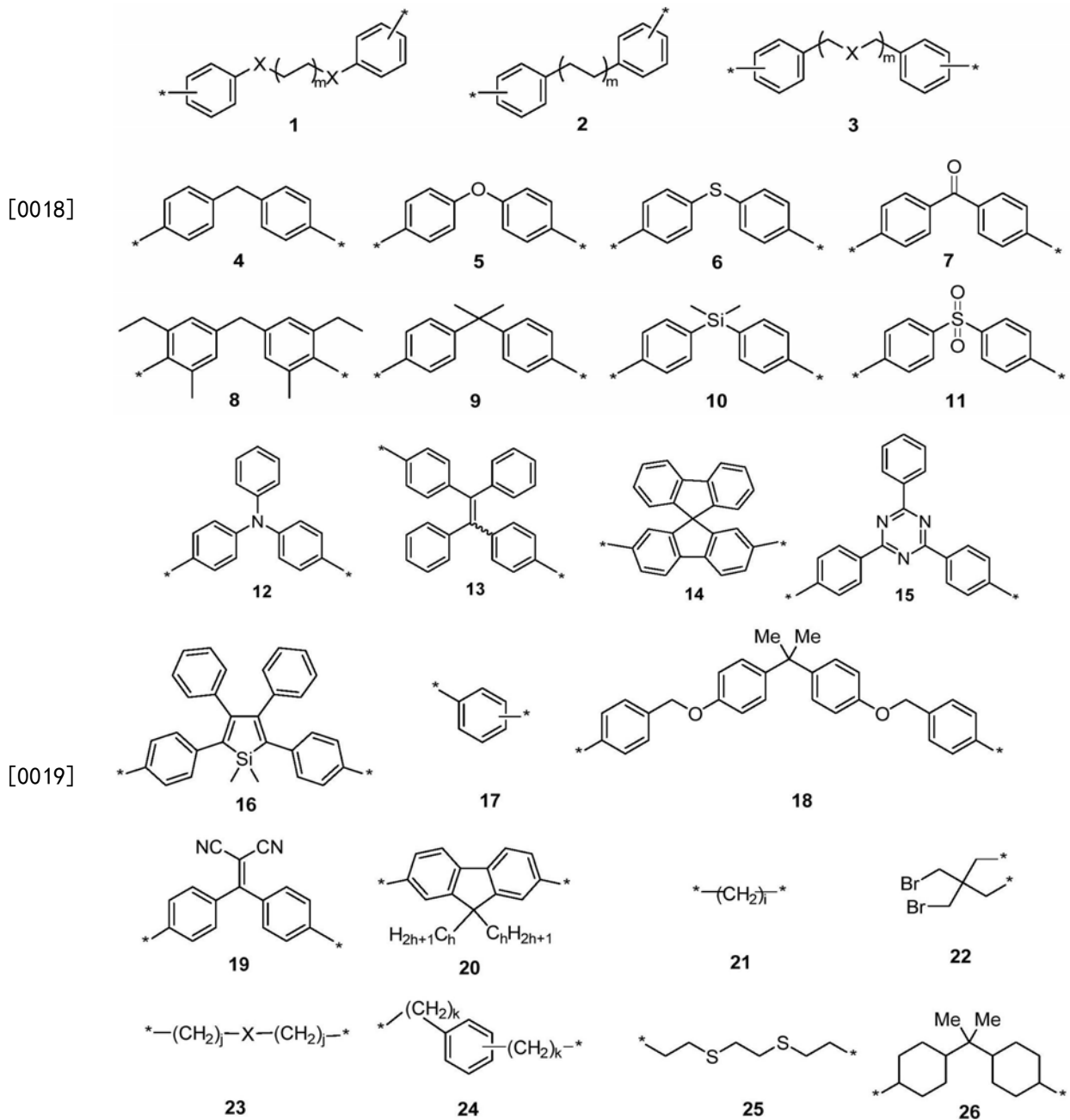


[0014] 制得的聚碳二亚胺类聚合物的结构如式(I)所示:



[0016] 式(I)~(III)中,n为2~200的整数, R^1, R^2 为相同或不同的有机基团。

[0017] 优选地,式(I)~(III)中, R^1 选自以下化学结构式1~26中的任意一种; R^2 选自结构式1~20中的任意一种;



- [0020] 其中,m、h、i、j、k为1~20的整数;X选自N、P、O、S或Si元素;*表示取代位置。
- [0021] 步骤(1)中所述有机溶剂为四氢呋喃、二氯甲烷、甲苯、1,4-二氧六环和二氯乙烷中的至少一种;进一步优选,所述有机溶剂为二氯甲烷,此时得到的聚碳二亚胺类聚合物分子量较高,溶解性较好,便于下一步应用。
- [0022] 步骤(2)中所述有机溶剂为二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯中的至少一种;进一步优选,所述有机溶剂为二氯甲烷。
- [0023] 步骤(2)中所述沉淀剂为正己烷。
- [0024] 步骤(1)中所述聚合反应的温度为20~120℃,优选为30℃。
- [0025] 步骤(1)中所述二元异腈基化合物与二元叠氮基化合物的摩尔比为(0.9~1.1):1,所述二元异腈基化合物在有机溶剂中的浓度为0.05~5mol/L。
- [0026] 步骤(1)中所述聚合反应的时间为0.5~24小时,优选为6小时。
- [0027] 步骤(1)中所述催化剂为零价钯催化剂。
- [0028] 所述零价钯催化剂为四三苯基膦钯、三(二亚苄基丙酮)二钯中的一种以上。
- [0029] 所述零价钯催化剂用量为二元叠氮基化合物摩尔量的2.5~20%,优选为5%。
- [0030] 所述聚碳二亚胺类聚合物由上述的制备方法得到。该聚碳二亚胺类聚合物具有较好的热稳定性和优异的可加工性,且可以通过与羧酸化合物反应进一步进行后功能化,从而为制备功能材料提供了一种便利的策略,具有很好的应用前景。
- [0031] 所述聚碳二亚胺类聚合物用于制备聚-(N-酰基脲)类聚合物。
- [0032] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:
- [0033] 1、本发明直接利用异腈类单体和二元叠氮类单体进行交叉偶联反应,该方法为一种新的制备方法,具有极其重要的意义;
- [0034] 2、本发明的制备方法反应原料易得,可直接购买或通过简单的反应制备;聚合反应条件温和、工艺简单,聚合效率高,反应只要6个小时就能得到较高分子量的聚合物;
- [0035] 3、本发明的制备方法在聚合过程中无副产物生成,符合原子经济性;
- [0036] 4、本发明制备的聚碳二亚胺类聚合物具有较好的热稳定性和优异的可加工性,且可以通过与羧酸化合物反应进一步进行后功能化,得到聚-(N-酰基脲)类聚合物,从而为制备功能材料提供了一种便利的策略,具有很好的应用前景。

附图说明

- [0037] 图1为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及其相应单体在CDCl₃中核磁共振氢谱对比图;A为异腈类单体M1的氢谱图,B为叠氮单体M2的氢谱图;C为聚碳二亚胺类聚合物P1的氢谱图;
- [0038] 图2为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及其相应单体在CDCl₃中核磁共振碳谱对比图;A为异腈类单体M1的碳谱图,B为叠氮单体M2的碳谱图;C为聚碳二亚胺类聚合物P1的碳谱图;
- [0039] 图3为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及实施例10制备的聚-(N-酰基脲)类聚合物在CDCl₃中核磁共振氢谱对比图;A为聚碳二亚胺类聚合物P1的氢谱图;B为聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU的氢谱图;
- [0040] 图4为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及实施例10制备的聚-(N-酰基脲)类聚

合物在 CDCl_3 中核磁共振碳谱对比图；A为聚碳二亚胺类聚合物P1的碳谱图；B为聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU的碳谱图；

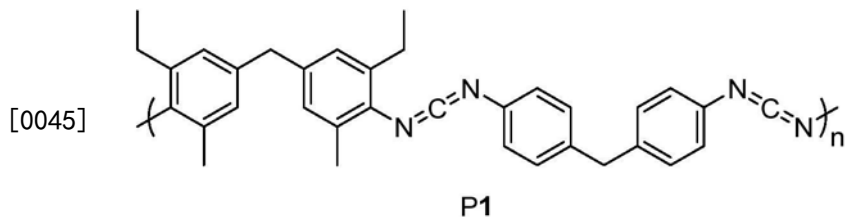
[0041] 图5为实施例4制备的聚碳二亚胺类化合物的热失重曲线图。

具体实施方式

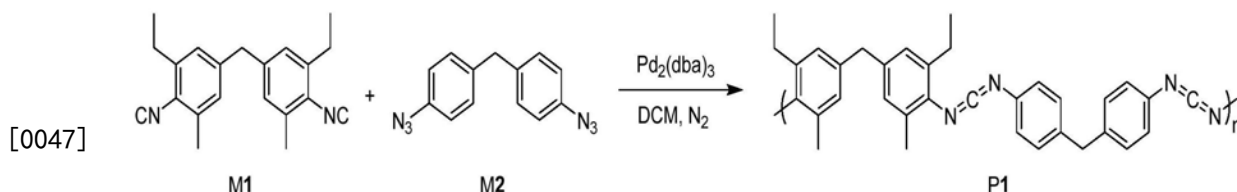
[0042] 下面结合实施例及附图对本发明作进一步详细的描述，但本发明的实施方式不限于此。

[0043] 实施例1

[0044] 一种聚碳二亚胺类聚合物，其结构式如P1所示：



[0046] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备，反应方程式如式(一)：



[0048] 其中，单体M1的合成方法可按照在已公开文献中(Zakrzewski J., Krawczyk M., Phosphorus, Sulfur, and Silicon, 2009, 184(7):1880-1903.)的合成方法合成；M2的合成方法可按照在已公开文献中(Barral K., Moorhouse A.D., Moses J.E., Org. Lett., 2007, 9(9):1809-1811.)的合成方法合成。

[0049] 所述的聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下：

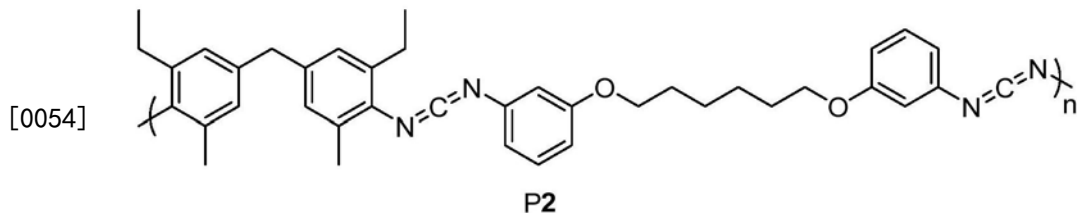
[0050] 在10mL的聚合管中加入60.5mg (0.2mmol) 单体M1, 50.0mg (0.2mmol) 单体M2, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 抽真空换氮气3次, 用注射器注入1mL二氯甲烷, 在30℃下反应6h, 转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解, 将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中, 然后静置10min, 过滤, 通风厨内自然干燥12h, 得到聚碳二亚胺类化合物P1。

[0051] 经测定分析, 最终产物聚碳二亚胺类聚合物P1的产率为93%, 重均分子量为22000, 分子量分布为1.93。该聚碳二亚胺类聚合物与其相应单体的核磁共振谱对比图(*代表溶剂峰)见图1、图2。图1为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及其相应单体在 CDCl_3 中核磁共振氢谱对比图；图2为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及其相应单体在 CDCl_3 中核磁共振碳谱对比图。从图中可以确定该聚合物为聚碳化二亚胺类聚合物, 在化学位移3.93, 3.86, 2.74, 2.38和1.24ppm处对应聚碳二亚胺类化合物苯环上氢原子的特征峰, 化学位移在167.66ppm的异腈基碳原子的消失, 以及化学位移在133.17ppm碳二亚胺碳原子的生

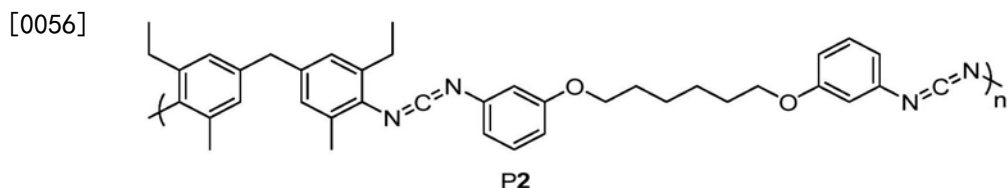
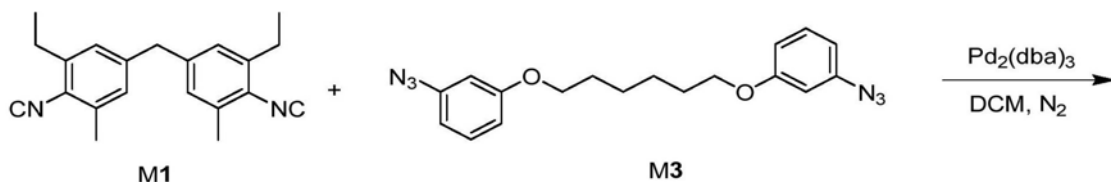
成,说明该聚合方法确实制备出了聚碳二亚胺类聚合物。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性,且可以通过与羧酸化合物反应进一步进行后功能化,得到聚-(N-酰基脲)类聚合物。

[0052] 实施例2

[0053] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P2所示:



[0055] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(二):



式(二)

[0057] 其中,单体M1的合成方法同实施例1;M3的合成方法可按照在已公开文献中(Liu Y., Wang J., Huang D., et al. Polym. Chem., 2015, 6, 5545-55 49.)的合成方法合成。

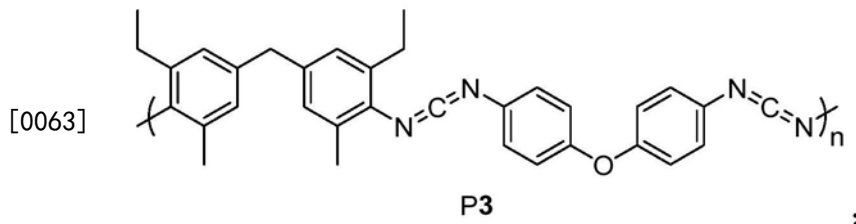
[0058] 所述聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

[0059] 在10mL的聚合管中加入60.5mg (0.2mmol) 单体M1, 70.5mg (0.2mmol) 单体M3, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳二亚胺类聚合物P2。

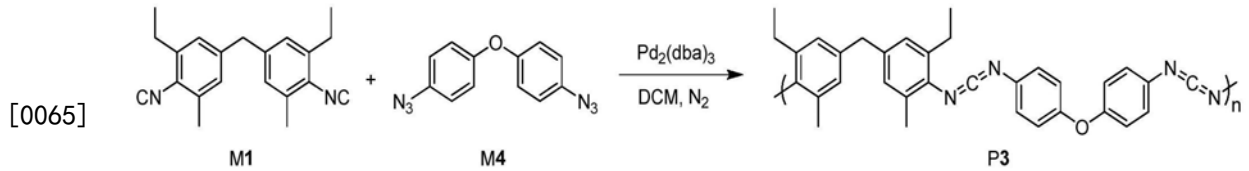
[0060] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P2的产率为83%,重均分子量为22600,分子量分布为1.88。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0061] 实施例3

[0062] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P3所示:



[0064] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(三):



[0066] 其中,单体M1的合成方法同实施例1;M4的合成方法可按照实施例1的合成方法合成。

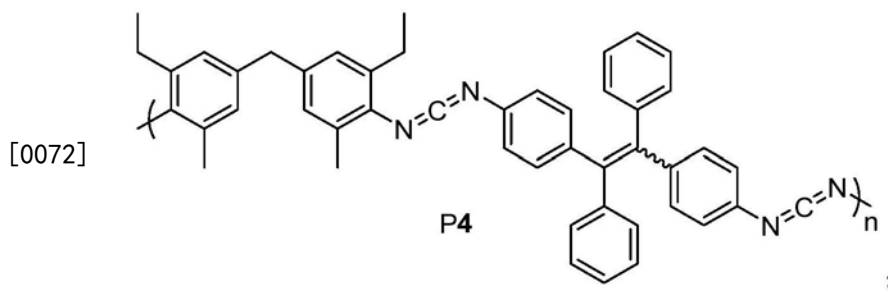
[0067] 所述聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

[0068] 在10mL的聚合管中加入60.5mg (0.2mmol) 单体M1, 50.5mg (0.2mmol) 单体M4, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳二亚胺类聚合物P3。

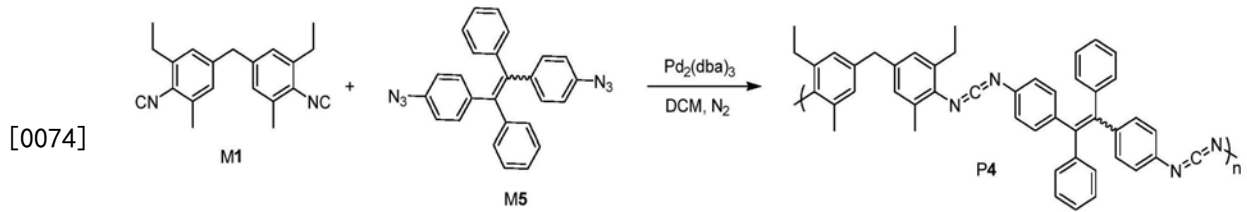
[0069] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P3的产率为89%,重均分子量为22500,分子量分布为1.93。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0070] 实施例4

[0071] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P4所示:



[0073] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(四):



[0075] 其中,单体M1的合成方法同实施例1;M5的合成方法可按照申请人在已公开文献中(Macromolecules 2012,45,7692-7703.)的合成方法合成。

[0076] 所述的聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

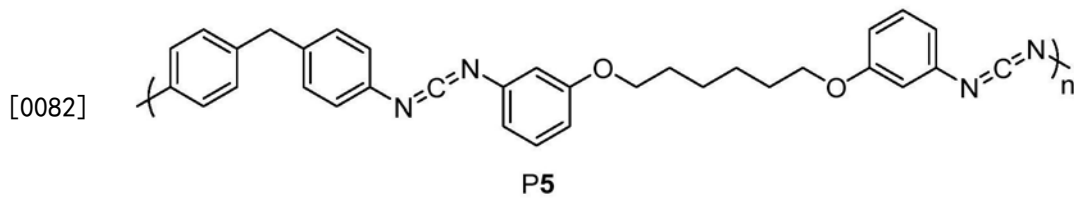
[0077] 在10mL的聚合管中加入60.5mg (0.2mmol) 单体M1,82.6mg (0.2mmol) 单体M4,和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳化二亚胺类聚合物P3。

[0078] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P4的产率为85.5%,重均分子量为75000,分子量分布为2.31。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

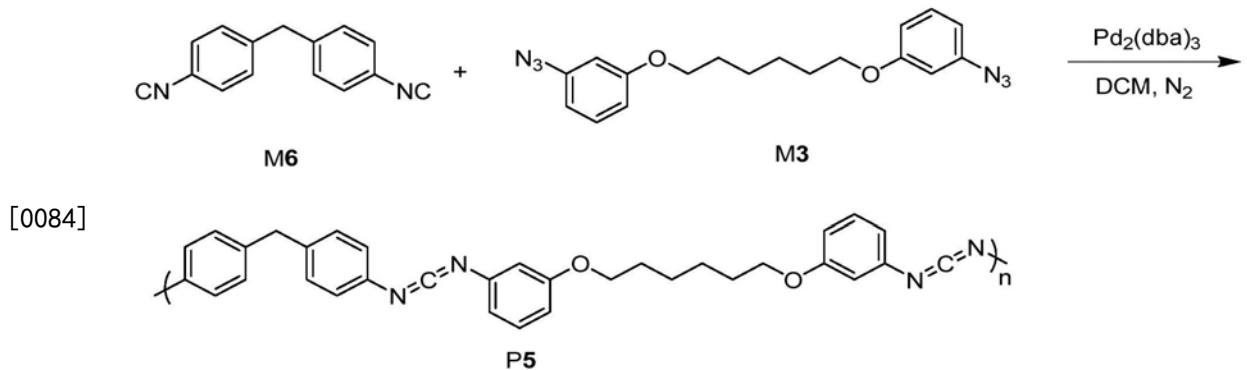
[0079] 本实施例制备的聚碳化二亚胺类聚合物的热失重曲线图如图5所示。从图5(测试条件:氮气气氛下,升温速率为10℃/min)可以看出,该聚烯醚类化合物5%的热失重温度为410℃,表明具有较好热稳定性。

[0080] 实施例5

[0081] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P5所示:



[0083] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(五):



[0085] 其中,单体M6的合成方法可按照实施例1的合成方法合成;M3的合成方法同实施例

2。

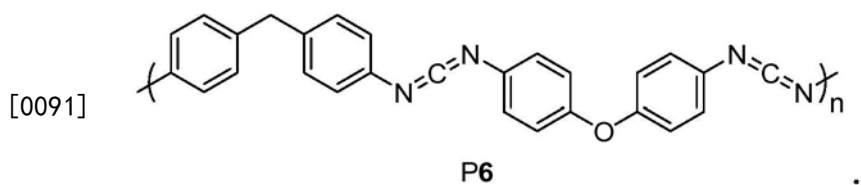
[0086] 所述的聚碳化二亚胺类聚合物的制备步骤如下：

[0087] 在10mL的聚合管中加入43.7mg (0.2mmol) 单体M6, 70.5mg (0.2mmol) 单体M3, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次, 用注射器注入1mL二氯甲烷, 在30℃下反应6h, 转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解, 将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中, 然后静置10min, 过滤, 通风厨内自然干燥12h, 得到聚碳二亚胺类聚合物P5。

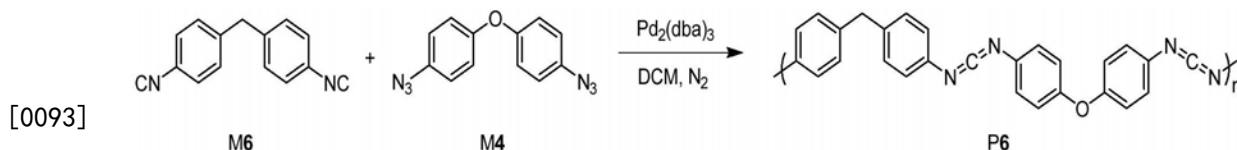
[0088] 经测定分析, 最终产物聚碳二亚胺类聚合物56的产率为70%, 重均分子量为11800, 分子量分布为1.72。此外, 该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂, 表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0089] 实施例6

[0090] 一种聚碳二亚胺类聚合物, 其结构式如P6所示：



[0092] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备, 反应方程式如式(六)：



[0094] 其中, 单体M6的合成方法同实施例5; M4的合成方法同实施例3。

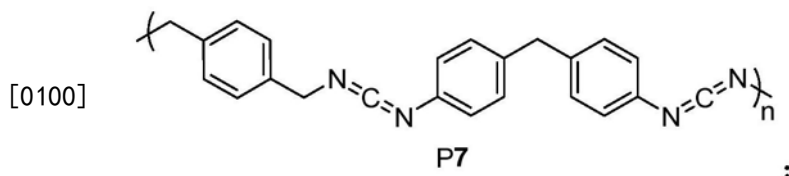
[0095] 所述聚碳化二亚胺类聚合物的制备步骤如下：

[0096] 在10mL的聚合管中加入43.7mg (0.2mmol) 单体M6, 50.5mg (0.2mmol) 单体M4, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次, 用注射器注入1mL二氯甲烷, 在30℃下反应6h, 转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解, 将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中, 然后静置10min, 过滤, 通风厨内自然干燥12h, 得到聚碳二亚胺类聚合物P6。

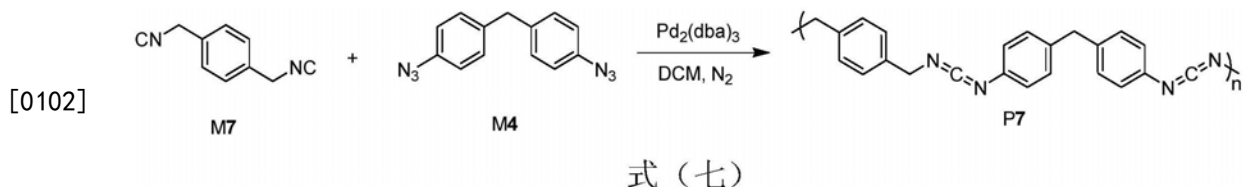
[0097] 经测定分析, 最终产物聚碳二亚胺类聚合物P6的产率为83%, 重均分子量为11900, 分子量分布为1.69。此外, 该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂, 表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0098] 实施例7

[0099] 一种聚碳二亚胺类聚合物, 其结构式如P7所示：



[0101] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(七):



[0103] 其中,单体M7的合成方法可按照实施例1的合成方法合成;M2的合成方法同实施例1。

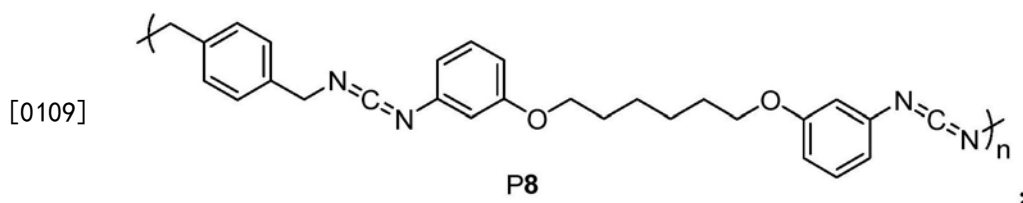
[0104] 所述的聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

[0105] 在10mL的聚合管中加入31.3mg (0.2mmol) 单体M7, 50.0mg (0.2mmol) 单体M2, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳二亚胺类聚合物P7。

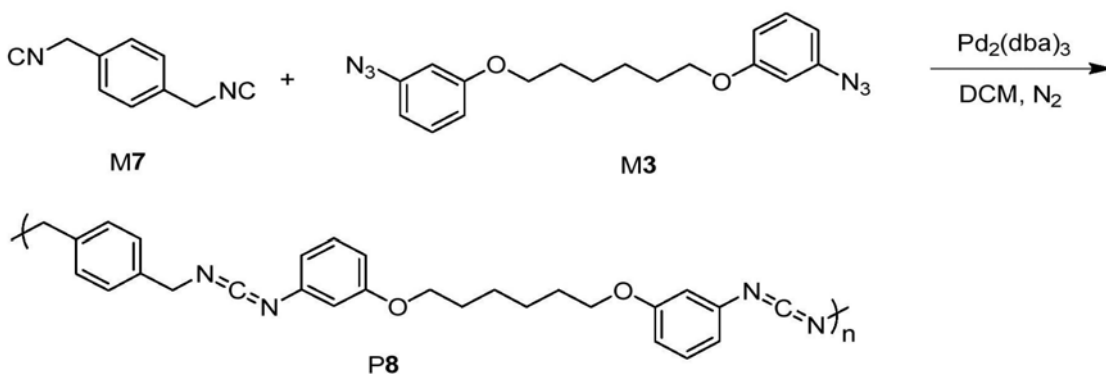
[0106] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P7的产率为83%,重均分子量为12000,分子量分布为1.73。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0107] 实施例8

[0108] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P8所示:



[0110] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(八):



[0112] 其中,单体M7的合成方法同实施例7;M3的合成方法同实施例2。

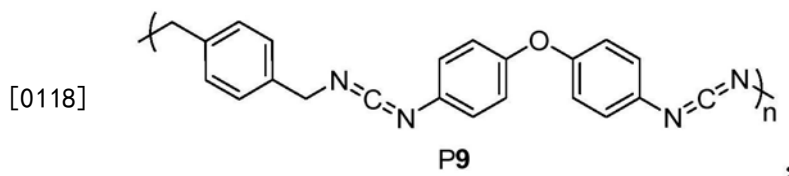
[0113] 所述的聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

[0114] 在10mL的聚合管中加入31.3mg (0.2mmol) 单体M7, 70.5mg (0.2mmol) 单体M3, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳二亚胺类聚合物P8。

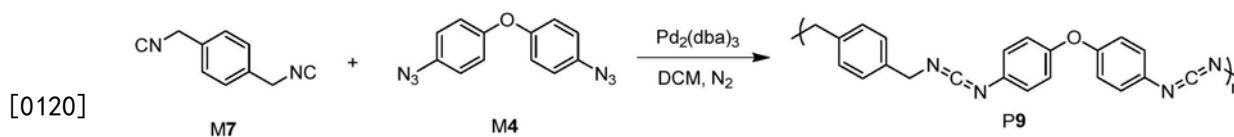
[0115] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P8的产率为75%,重均分子量为17000,分子量分布为1.80。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0116] 实施例9

[0117] 一种聚碳二亚胺类聚合物,其结构式如P9所示:



[0119] 所述聚碳二亚胺类聚合物通过异腈类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合反应进行制备,反应方程式如式(九):



[0121] 其中,单体M7的合成方法同实施例7;M4的合成方法同实施例3。

[0122] 所述的聚碳二亚胺类聚合物的制备步骤如下:

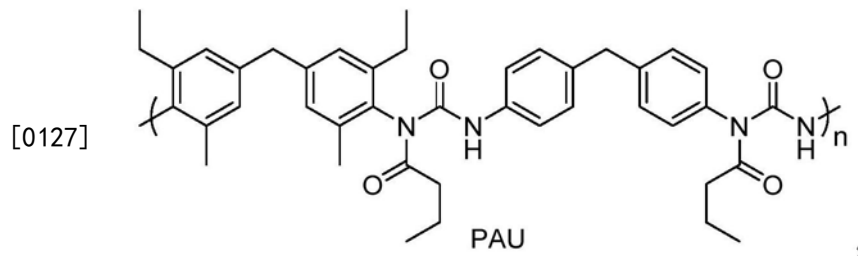
[0123] 在10mL的聚合管中加入31.3mg (0.2mmol) 单体M7, 50.5mg (0.2mmol) 单体M4, 和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应6h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚碳二

亚胺类聚合物P9。

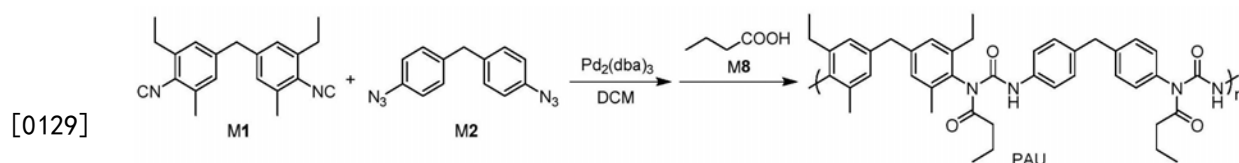
[0124] 经测定分析,最终产物聚碳二亚胺类聚合物P9的产率为77%,重均分子量为13000,分子量分布为1.80。此外,该聚碳二亚胺类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0125] 实施例10

[0126] 一种聚-(N-酰基脲)类聚合物,其结构式如PAU所示:



[0128] 所述聚-(N-酰基脲)类聚合物通过异脲类单体与叠氮单体经交叉偶联聚合,后加入正丁酸反应进行制备,反应方程式如式(十):



式(十)

[0130] 其中,单体M1的合成方法同实施例1;M2的合成方法同实施例1;M8为正丁酸,可由市场购得,本实例中购自Aladdin公司。

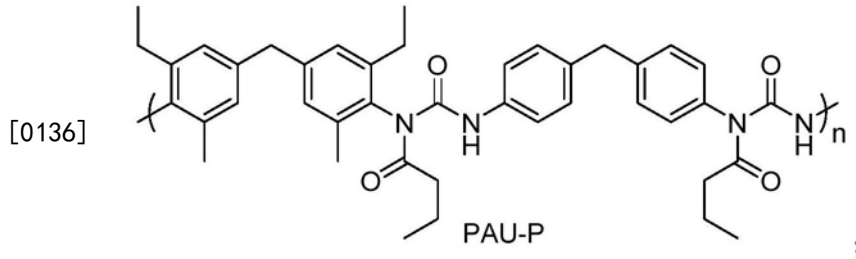
[0131] 所述的聚-(N-酰基脲)类聚合物的制备步骤如下:

[0132] 在10mL的聚合管中加入60.5mg (0.2mmol) 单体M1,50.0mg (0.2mmol) 单体M2,和9.2mg (0.01mmol) 催化剂Pd₂(dba)₃抽真空换氮气3次,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30℃下反应4h,转速为500转/分钟。然后用注射器向聚合管中注入52.9mg正丁酸(0.6mmol)的二氯甲烷溶液2mL,继续反应24h。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU。

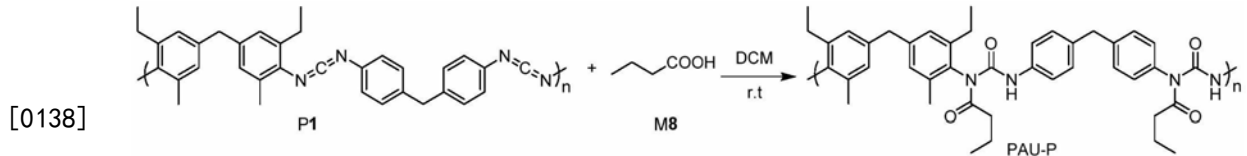
[0133] 经测定分析,最终产物聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU的转化率为89.5%,重均分子量为20900,分子量分布为1.91。该聚-(N-酰基脲)类聚合物与其相应聚合物P1的核磁共振谱对比图(*代表溶剂峰)见图3、图4。图3为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及本实施例制备的聚-(N-酰基脲)类聚合物在CDCl₃中核磁共振氢谱对比图;图4为实施例1制备的聚碳二亚胺类聚合物及本实施例制备的聚-(N-酰基脲)类聚合物在CDCl₃中核磁共振碳谱对比图。从图中可以确定该聚合物为聚-(N-酰基脲)类聚合物,在化学位移11.57,10.56ppm处对应聚-(N-酰基脲)类聚合物两个酰胺氢原子的特征峰,化学位移在177.50ppm的羰基碳原子的生成,说明该后修饰方法确实制备出了聚-(N-酰基脲)类聚合物。此外,该聚-(N-酰基脲)类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0134] 实施例11

[0135] 一种聚-(N-酰基脲)类聚合物,其结构式如PAU-P所示:



[0137] 所述聚-(N-酰基脲)类聚合物通过聚碳二亚胺类聚合物P1与正丁酸反应进行制备,反应方程式如式(十一):



式(十一)

[0139] 其中,聚合物P1的合成方法同实施例1;M8为正丁酸,可由市场购得,本实例中购自Aladdin公司。

[0140] 所述的聚-(N-酰基脲)类聚合物的制备步骤如下:

[0141] 在10mL的聚合管中加入聚碳二亚胺P1 (160mg, 0.65mmol, 以聚合物重复单元-N=C=N-的物质的量来计算,重均分子量为19500,分子量分布为1.74)的二氯甲烷溶液(4mL), 85.3mg (0.97mmol) 单体M8,用注射器注入1mL二氯甲烷,在30°C下反应24h,转速为500转/分钟。反应结束后加入5ml二氯甲烷溶解,将得到的聚合物溶液滴加到600转/分钟搅拌的正己烷中,然后静置10min,过滤,通风厨内自然干燥12h,得到聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU-P。

[0142] 经测定分析,最终产物聚-(N-酰基脲)类聚合物PAU-P的转化率为87.5%,重均分子量为30900,分子量分布为1.98。此外,该聚-(N-酰基脲)类聚合物在室温下易溶于二氯甲烷、氯仿、四氢呋喃、甲苯、氯苯等常见有机溶剂,表明具有优异的溶解性和可加工性。

[0143] 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。

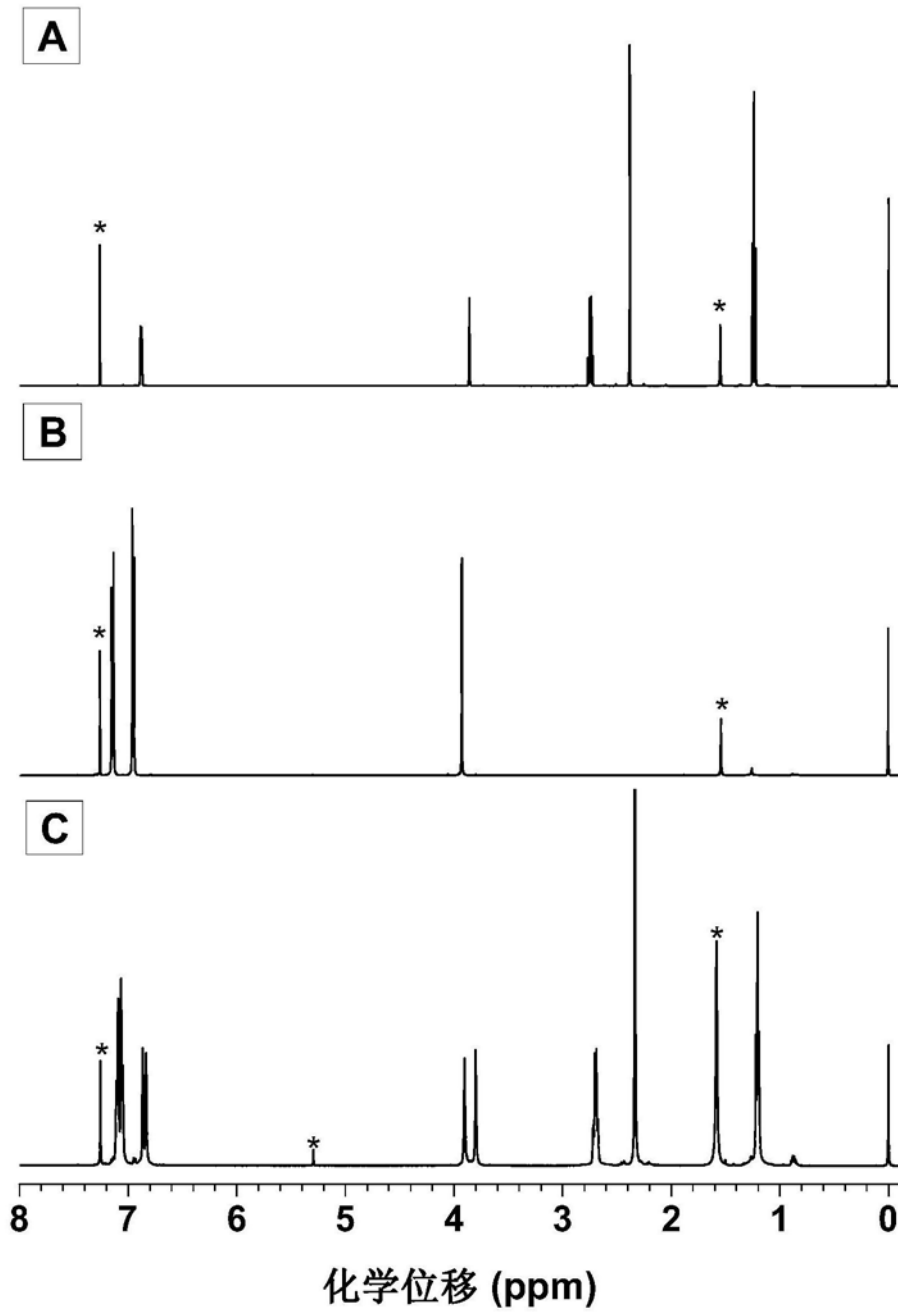


图1

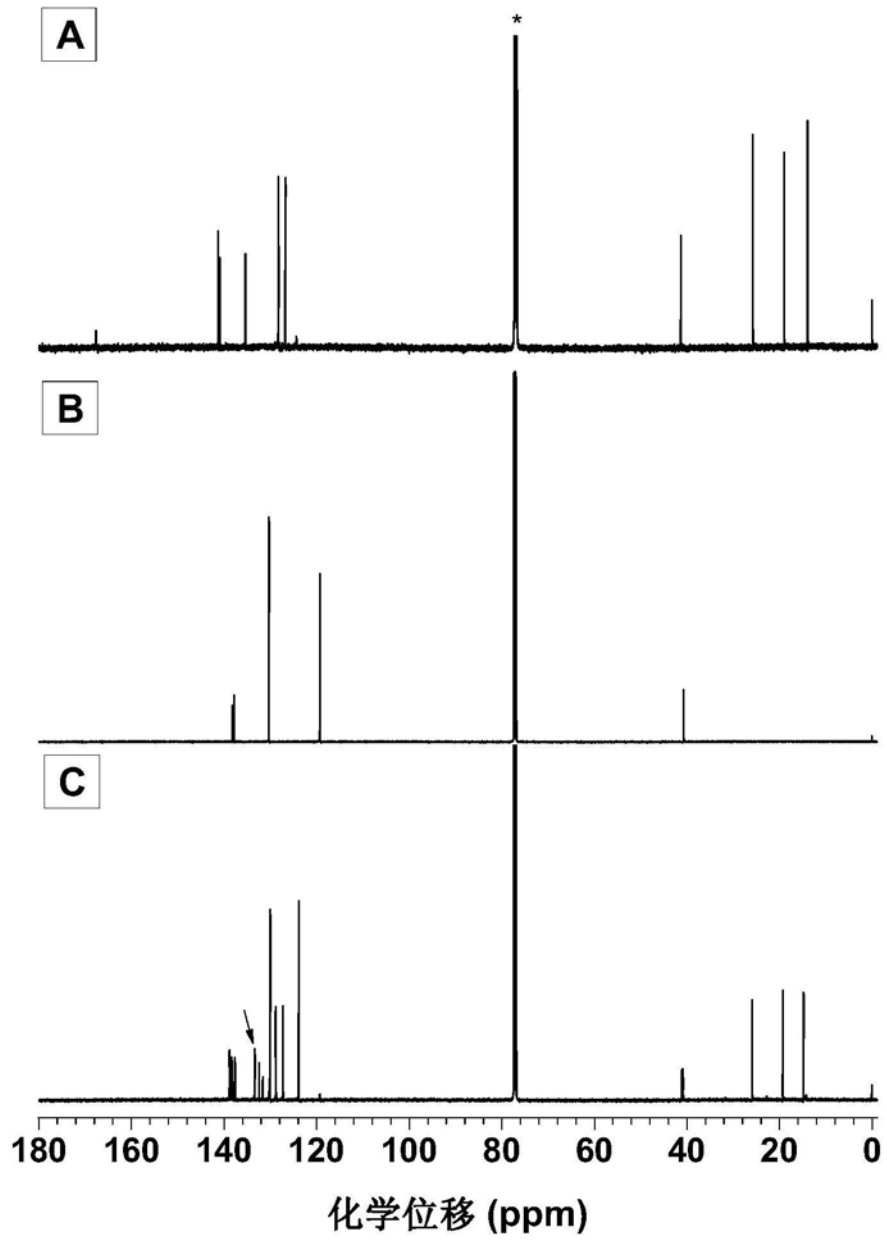


图2

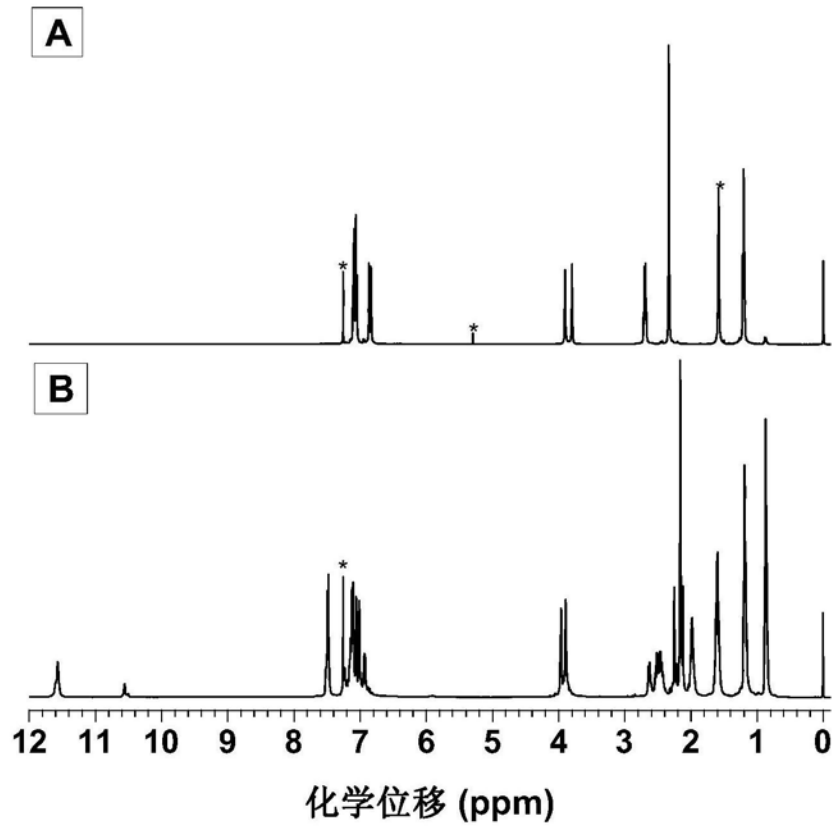


图3

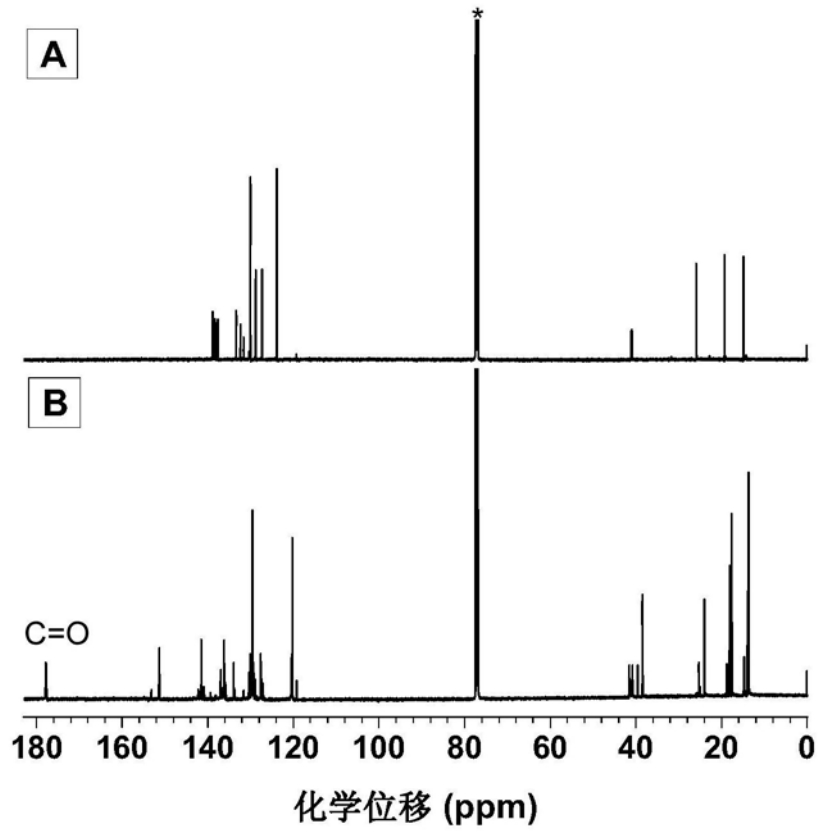


图4

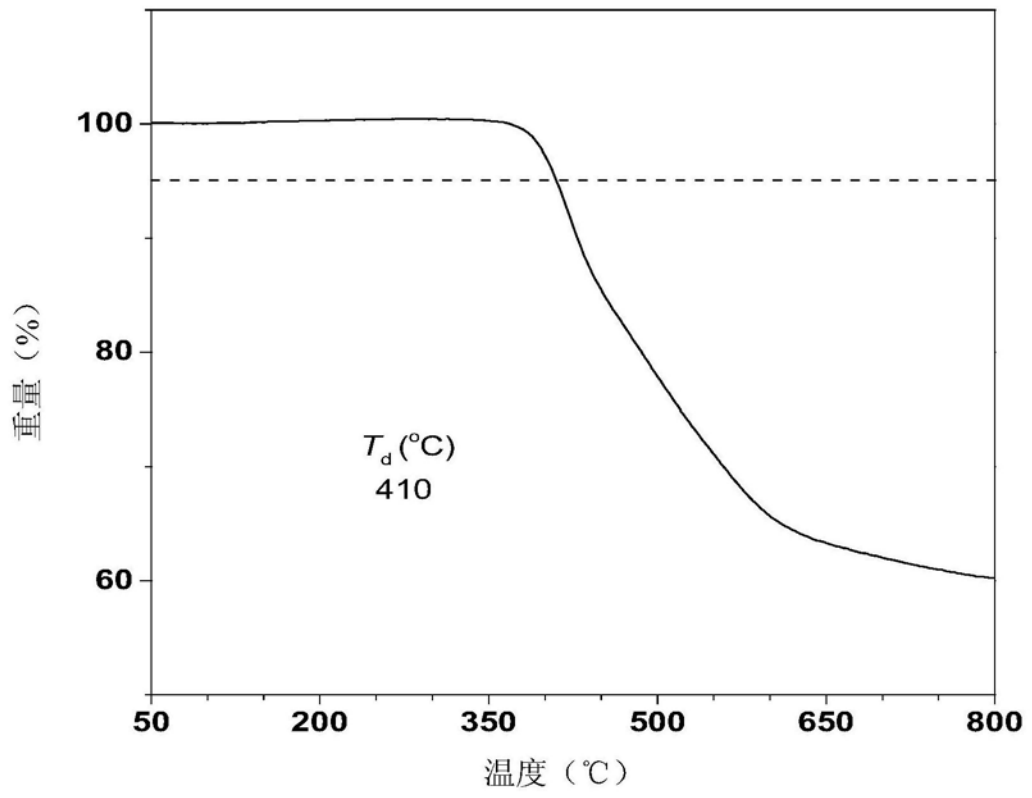


图5