



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116023644 A

(43) 申请公布日 2023.04.28

(21) 申请号 202310158406.1

(22) 申请日 2023.02.24

(71) 申请人 山东联欣环保科技有限公司

地址 255000 山东省淄博市临淄区齐鲁工  
业园东部化工区昌国东路219号院内  
北三楼

(72) 发明人 李洪国 魏怀建 李宜格

(74) 专利代理机构 淄博汇川知识产权代理有限  
公司 37295

专利代理师 董晓健

(51) Int. Cl.

C08G 64/18 (2006.01)

C08G 64/34 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

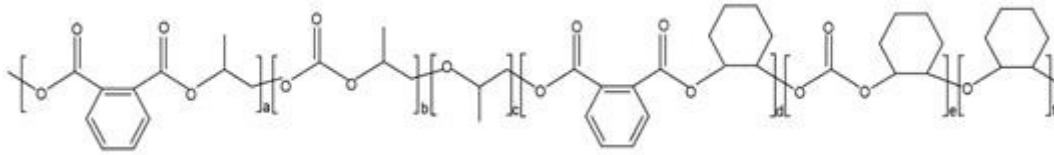
一种二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备  
方法

(57) 摘要

一种二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备  
方法,属于多元共聚物技术领域。其特征  
在于,具有三种耐高温二氧化碳基四元  
嵌段共聚物结构式,制备方法是在无水  
无氧条件下,将环氧丙烷、邻苯二甲酸  
酐、催化剂、溶剂投入高压反应釜中,  
在一定反应温度下反应,邻苯二甲酸酐  
完全反应后,补加催化剂,通入二氧化  
碳至一定压力继续反应直到环氧丙烷  
完全反应,投入环氧环己烷、邻苯二甲  
酸酐、催化剂,通着二氧化碳保持反应  
压力,环氧环己烷完全反应后终止反  
应,生成的胶液经反复洗涤、脱挥后得  
到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-  
二氧化碳四元共聚物的成品。本发明生  
成了新的共聚物嵌段结构,提高了共聚  
物的热分解温度,热稳定性更好。

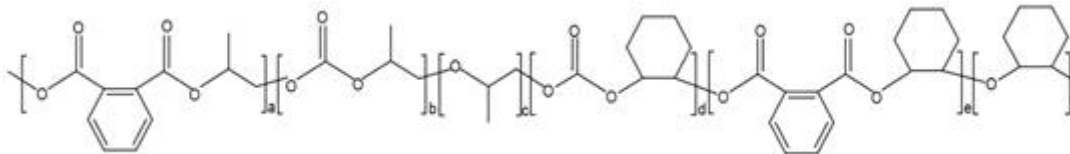
1. 一种二氧化碳基四元嵌段共聚物,其特征在于,其结构式至少包括以下三种中的一种:

式(1):



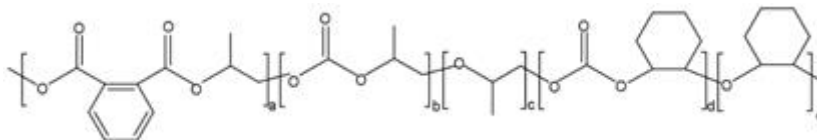
其中,  $1 \leq a \leq 2000$ ,  $1 \leq b \leq 2500$ ,  $1 \leq c \leq 300$ ,  $1 \leq d \leq 2000$ ,  $1 \leq e \leq 2000$ ,  $1 \leq f \leq 300$ , a、b、c、d、e、f都是整数;

式(2):



其中,  $1 \leq a \leq 2000$ ,  $1 \leq b \leq 2500$ ,  $1 \leq c \leq 300$ ,  $1 \leq d \leq 2500$ ,  $1 \leq e \leq 2000$ ,  $1 \leq f \leq 300$ , a、b、c、d、e、f都是整数;

式(3):



其中,  $1 \leq a \leq 2000$ ,  $1 \leq b \leq 2500$ ,  $1 \leq c \leq 300$ ,  $1 \leq d \leq 2500$ ,  $1 \leq e \leq 300$ , a、b、c、d、e都是整数。

2. 一种权利要求1所述的二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:

1) 将过量环氧丙烷和邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂一起投入高压反应釜中,在 $40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下反应4h~48h;

2) 邻苯二甲酸酐完全反应后,补加催化剂二,通入二氧化碳至0.1MPa~4.0MPa的反应压力继续反应直到环氧丙烷完全反应;

3) 投入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,二氧化碳保持0.1MPa~4.0MPa的反应压力,环氧环己烷完全反应后终止反应得到胶液;

4) 经洗涤、脱挥后得到二氧化碳基四元共聚物。

3. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的溶剂为2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚。

4. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1~3:1,步骤3)中所述的环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1~3:1。

5. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:所述的催化剂一、催化剂二和催化剂三均为四正丁基卤化铵与三乙基硼的组合物。

6. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的催化剂一为四正丁基卤化铵和三乙基硼按摩尔比1:0.5~5复配的催化剂,催

化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:100~3000。

7. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤2)中所述的催化剂二为三乙基硼,步骤2)中补加催化剂二与步骤1)中所述的环氧丙烷的摩尔比为1:100~3000。

8. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤3)中所述的催化剂三为四正丁基卤化铵和三乙基硼按摩尔比1:1~3复配的催化剂,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:100~3000。

9. 根据权利要求2所述的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,其特征在于:步骤1)中所述的反应温度为50℃~80℃,步骤2)、3)中所述的反应压力为1MPa~2MPa。

## 一种二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 一种二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备方法,属于多元共聚物技术领域。

### 背景技术

[0002] 环氧丙烷与二氧化碳共聚生成的聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)是一种透明的、完全可降解的环保型塑料,其断裂拉伸应变变为600%~1200%,但是其玻璃化温度较低( $T_g=30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$ )。

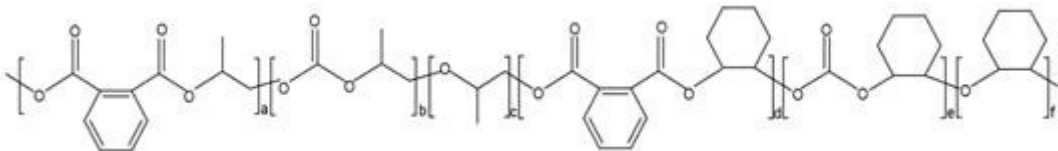
[0003] 相关研究表明在PPC的基础上引入邻苯二甲酸酐、环氧环己烷等刚性单体合成多元共聚物,显著提高了聚合物的玻璃化温度。但是用一锅一步合成法合成的这一系列共聚物的无规结构中,环氧丙烷与二氧化碳共聚合成的聚碳酸亚丙酯(PPC)链段处于链端,容易发生端羟基“回咬”的“解拉链”式热分解,分解温度大约为 $200^{\circ}\text{C}$ ;该PPC段处于环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的链端会降低整个共聚物的热解温度,热稳定性差,限制了其使用。

### 发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是:克服现有技术的不足,提供一种热稳定性好、耐高温的二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备方法。

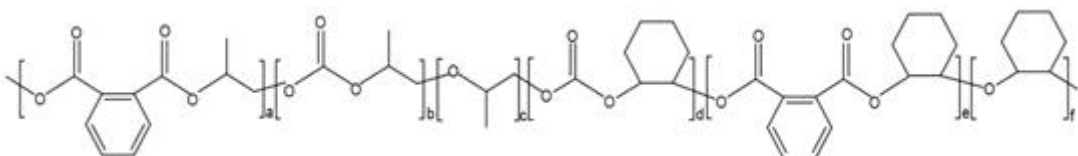
[0005] 本发明解决其技术问题所采用的技术方案是:该二氧化碳基四元嵌段共聚物,其特征在于,结构式至少包括以下三种中的一种:

式(1):



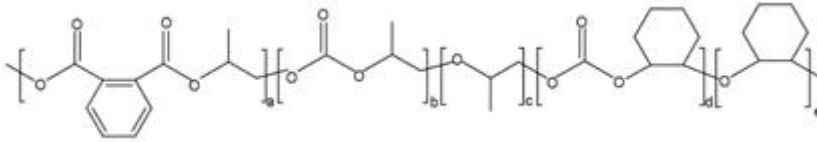
其中, $1\leq a\leq 2000$ , $1\leq b\leq 2500$ , $1\leq c\leq 300$ , $1\leq d\leq 2000$ , $1\leq e\leq 2000$ , $1\leq f\leq 300$ ,  
a、b、c、d、e、f都是整数;

式(2):



其中, $1\leq a\leq 2000$ , $1\leq b\leq 2500$ , $1\leq c\leq 300$ , $1\leq d\leq 2500$ , $1\leq e\leq 2000$ , $1\leq f\leq 300$ ,  
a、b、c、d、e、f都是整数;

式(3):



其中,  $1 \leq a \leq 2000$ ,  $1 \leq b \leq 2500$ ,  $1 \leq c \leq 300$ ,  $1 \leq d \leq 2500$ ,  $1 \leq e \leq 300$ ,  $a, b, c, d, e$  都是整数。

[0006] 在本发明的环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳的四元共聚物的结构中, 酸酐类的单体能够起到封端的作用, 环氧丙烷与邻苯二甲酸酐、环氧环己烷与邻苯二甲酸酐共聚合成的聚酯段不会发生“解拉链”式的热分解, 热解温度较高。环氧环己烷与二氧化碳共聚合成的聚环己烯碳酸酯(PCHC)因为位阻较大, 发生“解拉链”式的热分解较为困难, PCHC处于链端的热分解温度大约为 $300^{\circ}\text{C}$ 。

[0007] 本发明的耐高温环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物(PPCCP)具有透明度高、阻隔性(阻水、阻氧)高、拉伸强度高、玻璃化温度高、热解温度高、可生物降解等特性, 应用领域广泛。本发明的耐高温环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物(PPCCP)透光率能达到90%以上; 水蒸气透过系数( $23^{\circ}\text{C}$ )能够达到 $0.1\text{g}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h})$ 以下, 氧气透过系数( $23^{\circ}\text{C}$ )能够达到 $0.1\text{cm}^3\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot 24\text{h}\cdot 0.1\text{MPa})$ 以下; 拉伸强度能达到50MPa以上; 玻璃化温度为 $70^{\circ}\text{C}\sim 90^{\circ}\text{C}$ ; 热解温度( $T_{5\%}$ )能达到 $300^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0008] 包含具备上述结构式成分的二氧化碳基四元嵌段共聚物能够提高产品的热稳定性, 其具体合成方法可能会有多种, 在此申请人提供一种能够保证产品中上述结构式的成分所占的质量百分比含量达到80%以上的制备方法。

[0009] 本发明通过以下制备工艺和催化剂调整等手段, 控制分子结构, 得到耐高温二氧化碳基四元嵌段共聚物。

[0010] 本发明用一锅多步法合成耐高温嵌段结构的制备方法, 一种上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法, 其特征在于:

1) 将过量环氧丙烷和邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂一起投入高压反应釜中, 在 $40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的反应温度下反应8h~48h;

2) 邻苯二甲酸酐完全反应后, 补加催化剂二, 通入二氧化碳至 $0.1\text{MPa}\sim 4.0\text{MPa}$ 的反应压力继续反应直到环氧丙烷完全反应;

3) 投入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三, 二氧化碳保持 $0.1\text{MPa}\sim 4.0\text{MPa}$ 的反应压力, 环氧环己烷完全反应后终止反应得到胶液;

4) 经洗涤、脱挥后得到耐高温二氧化碳基四元共聚物。

[0011] 本发明通过调整催化剂比例、分步投料等途径生成一定数量的自聚段, 得到了上述新的共聚物结构, 改善了四元共聚物的热稳定性。本发明的上述制备方法能够保证产品中上述结构式的成分所占的质量百分比含量达到80%以上, 能够充分提高二氧化碳基四元嵌段共聚物的热稳定性。

[0012] 环氧环己烷与二氧化碳共聚生成的聚环己烯碳酸酯(PCHC)比环氧丙烷与二氧化碳共聚生成的聚碳酸亚丙酯(PPC)具有更大的位阻, 相对难以发生“解拉链”热分解, 从而提高了共聚物的热解温度。

[0013] 本发明用一锅多步法合成环氧丙烷/邻苯二甲酸酐/环氧环己烷/二氧化碳四元嵌段共聚物, 主要成分的构成分子链中最容易发生“解拉链”分解的聚碳酸亚丙酯(PPC)不在

链端,形成了新的共聚物结构,实现共聚物更高的热解温度。本发明的一锅多步合成法,生成了新的共聚物嵌段结构,显著地提高了共聚物的热分解温度,热稳定性更好,应用更广泛。

[0014] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,步骤1)中所述的溶剂为2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚。溶剂的使用能够提供合适的聚合环境,优选的溶剂中利于物料的分散,反应后目标产物的得率更高。

[0015] 更优选的,步骤1)中所述的溶剂为四氢呋喃。

[0016] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,步骤1)中所述的环氧丙物和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1~3:1,步骤3)中所述的环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1~3:1。通过环氧丙物和邻苯二甲酸酐以及环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的物料比,可以控制各段分子链段的长度和比例,优选的上述物料比所得的产品表现出最佳的玻璃化温度和热稳定性。

[0017] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,所述的催化剂一、催化剂二和催化剂三均为四正丁基卤化铵与三乙基硼的组合物。当各催化剂均选用四正丁基卤化铵与三乙基硼的组合物时,即能满足本发明工艺的基本要求,制得上述目标结构式含量较高的四元共聚物,从而使四元共聚物表现出更好的热稳定性。

[0018] 利用四正丁基卤化铵与三乙基硼的组合物来催化二氧化碳基共聚物的聚合反应可以制得上述目标结构式含量较高的四元共聚物。进一步的,各反应阶段因为原料不同、配比不同,本发明为了控制分子结构,对各催化剂的使用条件和用量配比进行的更好的调配,从而使产品中上述目标结构式的含量更高。

[0019] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,步骤1)中所述的催化剂一为四正丁基卤化铵和三乙基硼按摩尔比1:0.5~5复配的催化剂,催化剂一与环氧丙物的摩尔比为1:100~3000。更优选的,所述的四正丁基卤化铵为四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵。催化剂一的优选配比,催化选择针对性更好,能够较好的减少自聚,得到更多的目标封端链段,最终保证上述目标结构式的成分的含量。

[0020] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,步骤2)中所述的催化剂二为三乙基硼,步骤2)中补加催化剂二与步骤1)中所述的环氧丙物的摩尔比为1:100~3000。补入催化剂二后的催化体系的催化选择性能更好控制补入二氧化碳后的链延长方向,同样能更好的保证上述目标结构式的成分的含量。

[0021] 优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法,步骤3)中所述的催化剂三为四正丁基卤化铵和三乙基硼按摩尔比1:1~3复配的催化剂,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:100~3000。更优选的,所述的四正丁基卤化铵为四正丁基氯化铵、四正丁基溴化铵。添加催化剂三的后的催化体系的催化选择性是多次催化剂添加后的综合催化效果,此时的催化体系能够优先对中部的功能段的进行端链段的结合,能够更好控制结构式中部的分子链段的聚合产生和封端链段的结合,同样能更好的保证上述目标结构式的成分的含量。

[0022] 上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法中,步骤1)中所述的反应温度为50℃~80℃,步骤2)、3)中所述的反应压力为1MPa~2MPa。该反应条件能够保证上述制备方法的顺利进行。优选的上述二氧化碳基四元嵌段共聚物的制备方法中,所述的反应温度为60℃~70℃,反应压力为1.1MPa~1.5MPa。优选的反应条件下,反应更加稳定,产品的质量稳定性更

好。

[0023] 与现有技术相比,本发明的一种二氧化碳基四元嵌段共聚物及其制备方法所具有的有益效果是:本发明的环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳的四元共聚物的结构中,酸酐类的单体能够起到封端的作用,环氧丙烷与邻苯二甲酸酐、环氧环己烷与邻苯二甲酸酐共聚合成的聚酯段不会发生“解拉链”式的热分解,热解温度较高。本发明用一锅多步法合成环氧丙烷/邻苯二甲酸酐/环氧环己烷/二氧化碳四元嵌段共聚物,形成了新的共聚物结构,实现共聚物更高的热解温度。本发明的共聚物显著的提高了共聚物的热分解温度,热稳定性更好,应用更广泛。

### 具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,其中实施例1为最佳实施。

#### [0025] 实施例1

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂四氢呋喃投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在70℃下反应6h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比1:1500加入;通入二氧化碳至1.5MPa,70℃反应5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:2复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持1.5MPa的反应压力,70℃反应12h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=6.99 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.61,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为92.2%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=316℃。

#### [0026] 实施例2

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂四氢呋喃投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:0.5复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在70℃下反应6h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比1:1500加入;通入二氧化碳至1.5MPa,70℃反应5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持1.5MPa的反应压力,70℃反应12h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、

干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=6.67 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.58,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为90.4%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=314℃。

#### [0027] 实施例3

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂四氢呋喃投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:5复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在70℃下反应6h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比1:1500加入;通入二氧化碳至1.5MPa,70℃反应5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:1复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持1.5MPa的反应压力,70℃反应12h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=6.75 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.60,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为91.1%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=315℃。

#### [0028] 实施例4

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂四氢呋喃投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比3:1复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在70℃下反应6h;

2) 补加四正丁基氯化铵作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比1:1500加入;通入二氧化碳至1.5MPa,70℃反应5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:5复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持1.5MPa的反应压力,70℃反应12h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=4.92 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.36,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为80.1%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=299℃。

#### [0029] 实施例5

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂(2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚)投入高压反应釜中;其



中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:100;在60℃下反应10h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比为1:100加入;通入二氧化碳至2MPa,60℃反应8h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:2复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为3:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:3000;通着二氧化碳保持2MPa的反应压力,60℃反应15h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=5.3 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.41,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为84.4%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=304℃。

#### [0030] 实施例6

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂(2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚)投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为3:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:3000;在80℃下反应5h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比为1:3000加入;通入二氧化碳至1MPa,80℃反应5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:2复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为1~3:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:100;通着二氧化碳保持1MPa的反应压力,80℃反应10h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=5.1 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.39,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为82.3%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=302℃。

#### [0031] 实施例7

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂(2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚)投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在40℃下反应48h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比为1:1500加入;通入二氧化碳至0.1MPa,40℃反应15h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基溴化铵和三乙基硼按摩尔比1:2复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持0.1MPa的反应压力,40℃反应55h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、

干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=6.8 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.67,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为89.1%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=309°C。

#### [0032] 实施例8

1) 在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,将环氧丙烷、邻苯二甲酸酐、催化剂一、溶剂(2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃或正丁醚)投入高压反应釜中;其中催化剂一为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:3复配的催化剂,环氧丙烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂一与环氧丙烷的摩尔比为1:1500;在100°C下反应4h;

2) 补加三乙基硼作为催化剂二,催化剂二的补入量按其与步骤1)中环氧丙烷的摩尔比为1:1500加入;通入二氧化碳至4.0MPa,100°C反应3.5h;

3) 再加入环氧环己烷、邻苯二甲酸酐、催化剂三,其中催化剂三为四正丁基氯化铵和三乙基硼按摩尔比1:2复配的催化剂,环氧环己烷和邻苯二甲酸酐的摩尔比为2:1,催化剂三与环氧环己烷的摩尔比为1:1500;通着二氧化碳保持4.0MPa的反应压力,100°C反应6h;

降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=4.8 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.32,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为86.4%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=306°C。

#### [0033] 对比例1

在干燥的釜内,采用高纯二氧化碳置换出釜内空气后开始投料,按实施例1的物料比将邻苯二甲酸酐、环氧丙烷、环氧环己烷和实施例1中步骤1)~3)的等量催化剂,一次性加入到高压反应釜中,充入1.2MPa二氧化碳,在75°C下反应8h,降温、泄压、终止反应,生成的胶液用二氯乙烷溶解,用乙醇沉淀析出,脱挥、造粒、干燥,得到环氧丙烷-环氧环己烷-邻苯二甲酸酐-二氧化碳四元共聚物的成品。用凝胶渗透色谱仪(GPC)分析分子量、热重分析仪(TG)分析热分解温度,得到 $M_n=4.9 \times 10^4 \text{g/mol}$ ,PDI=1.43,通过分子结构分析检测本例样品中结构式为式(1)、式(2)和式(3)的成分所占的质量百分比为1.2%,热分解温度( $T_{5\%}$ )=288°C。

#### [0034] 性能测试:

按照国标GB/T 33047.1的方法分析测试热分解温度( $T_{5\%}$ )。

[0035] 本发明实施例1至3所制备的共聚物与对比例的性能对比如表1:

表1 样品的热学性能表

实施例	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$
实施例 1	316
实施例 2	314
实施例 3	315
实施例 4	299
实施例 5	304
实施例 6	302
实施例 7	309
实施例 8	306
对比例 1	288

[0036] 由此可见,本发明制备的四元嵌段共聚物比无规结构的具有更高的热分解温度。本发明可应用于PPC材料的改性,并使其的应用更加广泛。

[0037] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明作其它形式的限制,任何熟悉本专业的技术人员可能利用上述揭示的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。