



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101298494 B

(45) 授权公告日 2010.10.27

(21) 申请号 200810039578.2

(22) 申请日 2008.06.26

(73) 专利权人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 任艳蓉 姜学松 印杰

(74) 专利代理机构 上海交达专利事务所 31201

代理人 毛翠莹

(51) Int. Cl.

C08G 65/333 (2006.01)

C08G 73/06 (2006.01)

C08G 73/02 (2006.01)

审查员 姜小薇

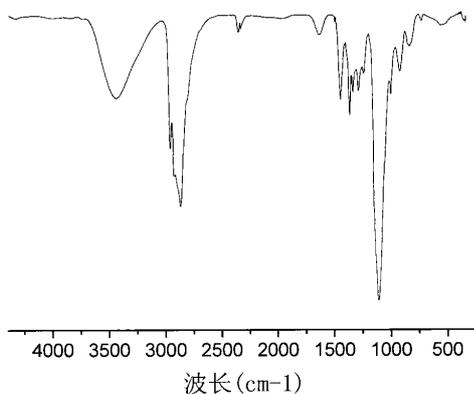
权利要求书 1 页 说明书 2 页 附图 1 页

(54) 发明名称

环境响应性梳型缩聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种环境响应性梳型缩聚物及其制备方法,采用简单的缩合聚合方法,将含双环氧官能团的聚氧乙烯或聚氧丙烯与哌嗪和长链伯胺共缩聚,制成梳型缩聚物,制备方法简单,原料易得。反应过程中可只使用毒性很小的溶剂作反应介质,同时反应过程中无小分子副产物生成,因此产物的后处理十分容易,产物纯度很高。所得产物不仅具有温度响应性,对 pH 值也具有灵敏的响应性,又可以通过调节缩聚物的组成控制聚合物的相转变温度。作为聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物的扩展,该缩聚物不仅可以用于聚氧乙烯聚氧丙烯共聚物原有的适用范围,还因为自身具有更丰富的环境响应条件,可以应用于更为广泛的研究与实际应用领域。



1. 一种环境响应性梳型缩聚物的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

在带有搅拌,回流冷凝管烧瓶中,加入含双环氧官能团的聚氧烯类大单体、哌嗪和长链伯胺,聚氧烯类大单体的摩尔量等于长链伯胺与哌嗪的摩尔量总和,长链伯胺与哌嗪的摩尔比例任意调节;然后加入溶剂使反应物溶解,溶剂中固含量为 30-70%;缩聚反应在通氮气的情况下进行,回流 4-20 小时;反应结束后,除去溶剂,即得到目标产物环境响应性梳型缩聚物。

2. 根据权利要求 1 的环境响应性梳型缩聚物的制备方法,其特征在于所述的溶剂为乙醇、甲醇、氯仿或 1,4- 二氧六环。

3. 根据权利要求 1 的环境响应性梳型缩聚物的制备方法,其特征在于所述的聚氧烯类大单体为聚氧乙烯或聚氧丙烯。

4. 根据权利要求 1 的环境响应性梳型缩聚物的制备方法,其特征在于所述长链伯胺为十八胺、L100、L300 或 B100;所述 L100、L300 或 B100 为 SURFONAMINE 胺系列产品。

## 环境响应性梳型缩聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种环境响应性梳型缩聚物及其制备方法,具体涉及一种同时具有对温度、pH 值响应性的梳型缩聚物及其制备方法。属于化学高分子材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 环境响应性聚合物是自身能够对外界环境的细微变化(刺激)做出响应,产生相应的物理结构和化学性质的变化甚至突变的一类高分子,外界刺激可以是温度、pH、离子强度(电解质)、电场、光等。环境响应性聚合物应用范围很广泛,如应用于传感器、执行元件、智能开关、驱动器、显示器、光通信、药物载体、生物催化、固定化酶、物料萃取、细胞培养、智能催化剂、智能织物、智能调光材料、智能黏合剂、人工肌肉、记忆材料等领域,引起世界各国众多研究者的兴趣。

[0003] 目前,聚氧乙烯与聚氧丙烯共聚物是功能材料中研究较多一种,这种共聚物具有极低的临界胶束浓度、多样化的分子化学组成与结构以及由此导致的多样化的两亲性质、极低的毒性等,它们在生物、医药、化妆品、纺织等工业中有着较高的应用价值。但这种产品的工业生产过程比较复杂,需要在碱催化剂的作用下对聚氧乙烯进行氧丙基化,或对聚氧丙烯进行氧乙基化;同时这种共聚物在作为环境响应性材料使用时,仅对温度等有灵敏的响应性,诱导相转变的条件相对比较单一。针对以上缺点,研究开发新型的聚氧乙烯与聚氧丙烯聚合物具有十分重要的研究与经济价值。

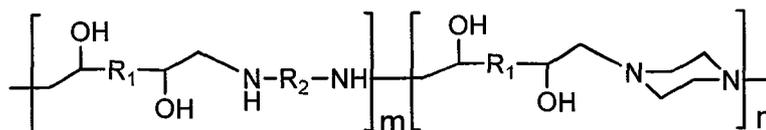
### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于针对现有技术的不足,提供一种环境响应性梳型缩聚物及其制备方法,这种梳型缩聚物的制备方法简单,原料易得,制得的该类共聚物同时具有对温度和 pH 值的响应特性,可作为智能型材料使用。

[0005] 为实现这一目的,本发明采用简单的缩合聚合方法,将含双环氧官能团的聚氧乙烯或聚氧丙烯与哌嗪和长链伯胺共缩聚,制成梳型缩聚物。反应过程中可以只使用毒性很小的溶剂做反应介质,同时反应过程中无小分子副产物生成,因此产物的后处理十分容易,产物纯度很高。

[0006] 本发明的环境响应性的梳型缩聚物的重复结构单元如下:

[0007]



[0008] 其中,  $R_1$  为聚氧乙烯或聚氧丙烯;  $R_2$  为十八胺、L100、L300、B100 等长链伯胺。

[0009] 本发明的环境响应性梳型缩聚物的制备方法如下:

[0010] 在带有搅拌,回流冷凝管烧瓶中,加入含双环氧官能团的聚氧烯类大单体、哌嗪和长链伯胺,聚氧烯类大单体的摩尔量等于长链伯胺与哌嗪的摩尔量总和,长链伯胺与哌嗪

的摩尔比例任意调节；然后加入溶剂使反应物溶解，溶剂中固含量为 30-70%；缩聚反应在通氮气的情况下进行，回流 4-20 小时；反应结束后，除去溶剂，即得到目标产物环境响应性梳型缩聚物。

[0011] 本发明所述的溶剂为乙醇、甲醇、氯仿、1,4-二氧六环等。

[0012] 本发明所述的聚氧烯类大单体为聚氧乙烯或聚氧丙烯。

[0013] 本发明所得的环境响应性梳型缩聚物不仅具有温度响应性，对 pH 值也具有灵敏的响应性。因为该缩聚物含有聚氧乙烯和聚氧丙烯嵌段，所以可用于聚氧乙烯与聚氧丙烯共聚物的应用领域。同时可以通过调节 pH 值或缩聚物的组成控制聚合物的相转变温度，因此比聚氧乙烯与聚氧丙烯共聚物具有更丰富的响应条件，具有广泛的应用价值。

#### [0014] 附图说明

[0015] 图 1 是实施例 1 环境响应性梳型缩聚物的红外光谱。

[0016] 图 2 是实施例 1 环境响应性梳型缩聚物的核磁氢谱。

#### [0017] 具体实施方式

[0018] 以下结合附图和实施例对本发明的技术方案作进一步描述。以下实施例是对本发明的进一步说明，而不是限制本发明的范围。

#### [0019] 实施例 1

[0020] 在带有搅拌，回流冷凝管烧瓶中，加入含双环氧官能团的聚氧丙烯（分子量  $640\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）5.12g、哌嗪 0.52g 和 L100（Huntsman 公司 SURFONAMINE 胺系列产品）2.10g，然后加入 15ml 乙醇溶解反应物。在通氮气的情况下，回流反应 10 小时。反应结束后，除去乙醇，即得到目标产物。

[0021] 图 1 为环境响应性梳型缩聚物的红外谱图，采用 KBr 盐片法测得。图中  $3448\text{cm}^{-1}$  处为羟基的吸收峰， $2872\text{cm}^{-1}$  处为 C-H 振动吸收峰， $1374\text{cm}^{-1}$  处为甲基对称变形振动吸收峰， $1110\text{cm}^{-1}$  处为 C-O-C 不对称伸缩振动吸收峰， $840\text{cm}^{-1}$  处为 CH<sub>2</sub>- 变形振动吸收峰。

[0022] 图 2 为多重环境响应性梳型缩聚物的 <sup>1</sup>H 核磁谱图（溶剂为 DMSO，振动频率为 400MHz）： $\delta = 4.00-3.20$  为聚氧乙烯及聚氧丙烯上 -CH<sub>2</sub>、-CH 氢的化学位移， $\delta = 2.70-2.25$  为哌嗪环上 -CH<sub>2</sub> 氢的化学位移， $\delta = 1.08$  为聚氧丙烯上 -CH<sub>3</sub> 氢的化学位移。

#### [0023] 实施例 2

[0024] 在带有搅拌，回流冷凝管烧瓶中，加入含双环氧官能团的聚氧丙烯（分子量  $640\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）6.40g、哌嗪 0.75g 和 L300（Huntsman 公司 SURFONAMINE 胺系列产品）3.96g，然后加入 17ml 三氯甲烷溶解反应物。在通氮气的情况下，回流反应 11 小时。反应结束后，除去三氯甲烷，即得到目标产物。

#### [0025] 实施例 3

[0026] 在带有搅拌，回流冷凝管烧瓶中，加入含双环氧官能团的聚氧丙烯（分子量  $380\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）1.90g、哌嗪 0.21g 和 B100（Huntsman 公司 SURFONAMINE 胺系列产品）2.63g，然后加入 12ml 甲醇溶解反应物。在通氮气的情况下，回流反应 12 小时。反应结束后，除去甲醇，即得到目标产物。

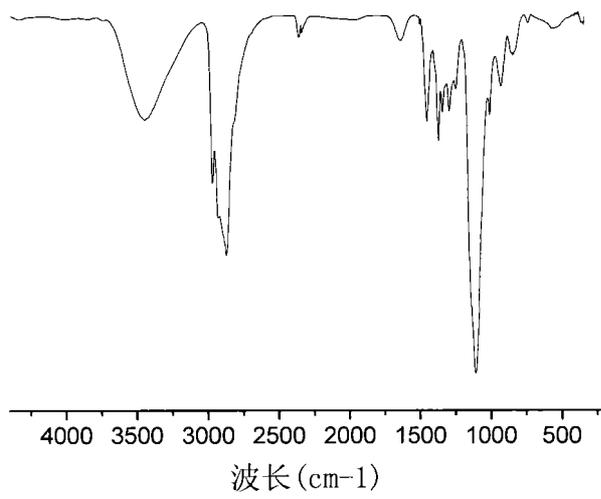


图 1

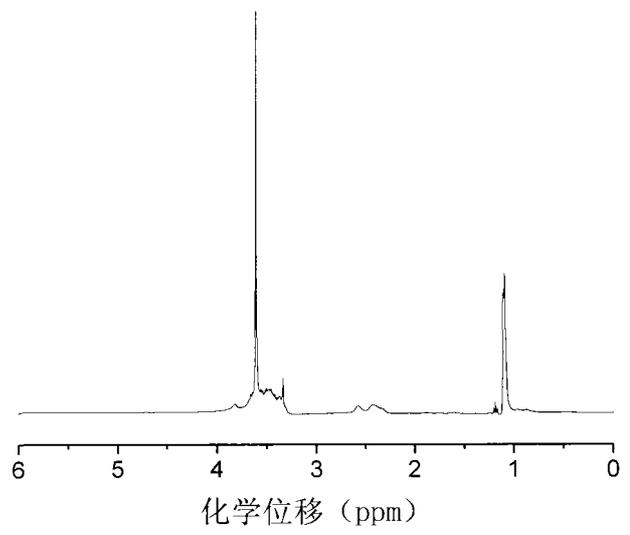


图 2