

环氧烷烃加成反应催化剂及其应用

技术领域

5 本发明涉及一种环氧烷烃加成反应催化剂及其应用，具体涉及一种纳米复合离子交换树脂催化剂。

背景技术

10 碳酸亚烷酯如碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯是一种性能优良的溶剂和精细化工中间体，具有广泛用途。碳酸乙烯酯作为一种优良的高沸点溶剂和有机合成中间体，广泛用于纺织、印刷、高分子合成及电化学方面的溶剂，也可作为化妆品和药物的原料以及相应二元醇的中间体。近年来，碳酸乙烯酯应用于锂电池电解液、碳酸二甲酯的生产，脂肪族聚碳酸酯及其各种共聚物作为可降解生物材料的使用，使其工业化生产备受重视。

15 碳酸乙烯酯的传统生产方法为光气法。光气毒性高，污染严重，且该工艺存在流程长、收率低、成本高等缺点。而以二氧化碳和环氧乙烷为原料，在相应催化剂的作用下直接制备碳酸乙烯酯则是一种绿色环保新途径。该工艺可直接利用二氧化碳这种温室气体，缓解二氧化碳排放问题。

20 目前已知的可用于二氧化碳与环氧化合物加成反应的均相催化剂体系有季铵盐、季磷盐、过渡金属配合物、主族元素配合物和碱金属盐、离子液体、超临界二氧化碳等催化体系。

25 何良年等人 (Green Chem., 2003, 5, 92-94) 开发了一类磷盐催化剂，在超临界二氧化碳中以 Rf_3RPI ($Rf=R=C_4F_9C_2H_4$; $Rf=R=C_6F_{13}C_2H_4$; $Rf=C_6F_{13}C_2H_4$, $R=Me$; $Rf=C_8F_{17}C_2H_4$, $R=Me$; P 为磷, I 为碘) 为催化剂合成碳酸乙烯酯，催化剂含有较长的氟链，对二氧化碳具有较好的溶解度，而在产物中的溶解度较小，有利于产物分离。催化剂在超临界状态下实现了催化剂原位再生和循环使用，且可以循环使用，碳酸乙烯酯的产率达到 90% 以上，但是反应周期过长，需要 24 小时。

30 Kim 等人研究了卤化锌与 1-烷基-3-甲基-咪唑鎓卤化物和含磷配体等均相催化体系对于反应的影响 (Angew. Chem. Int. Ed. 39 (2000) 4096-4098, Chem. Eur. J. 9 (2003) 678-686, J. Catal. 232 (2005) 80-84)。反应过后，均相催化剂需要进行与产物的分离，而通过蒸馏使产物与

均相催化剂分离会使碳酸亚烷酯严重分解。

均相催化体系本身的特性决定了均相工艺存在产物分离困难，催化剂用量大且不易回收利用，环境污染等缺点。相对于均相催化剂，非均相催化剂有利于后续产物与催化剂的分离，催化剂易再生且可以多次重复利用。作为非均相催化体系的载体，常见的有分子筛、硅胶、离子交换树脂、聚乙二醇、聚(4-乙烯基吡啶)、壳聚糖等。

Xiao 等人在 Appl. Catal. A 279 (2005) 125-129 中报道了负载的卤化锌催化剂，载体是聚(4-乙烯基吡啶)或者壳聚糖。该体系中也必须使用均相 1-丁基-3-甲基咪唑鎓溴作为助催化剂，且经套用后催化活性下降明显。Van Kruchten 等人在 CN 101511810A 中报道了负载于固体载体上的卤化锌催化剂，载体是季磷型或季铵型离子交换树脂，该催化体系经套用后活性下降较快。

吕小兵等人研究了硅胶 MCM-41 负载的 Salen(Co)为催化剂的碳酸乙烯酯固定床连续工艺。在添加正丁基溴化铵为共催化剂的条件下，环氧乙烷转化率可达到 85.6%。

由此可见，非均相催化体系虽然有诸多优点，但在催化剂的耐磨性、耐溶胀性和活性方面仍有待进一步提高，研究开发一种高活性且易分离的催化体系显得十分重要。

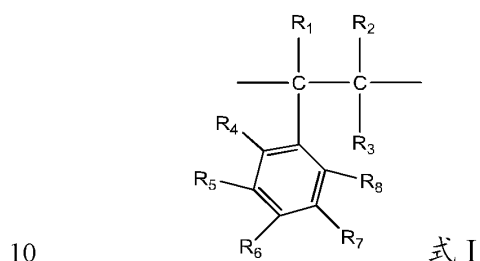
发明内容

为了解决现有技术中存在的问题，本发明第一方面提供了一种用于环氧烷烃加成反应的催化剂，所述催化剂包括结构式为 $P-Im^+-M^-$ 的纳米复合离子交换树脂，其中 P 为纳米复合树脂基体， Im^+ 为 5-6 元含至少 1 个氮原子的杂环阳离子如咪唑阳离子、吡唑阳离子、吡咯烷阳离子、哌啶阳离子、哌嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、哒嗪阳离子、三嗪阳离子（例如 5-6 元含至少 1 个氮原子的杂芳烃阳离子，如咪唑阳离子、吡唑阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、哒嗪阳离子、三嗪阳离子）， M^- 为阴离子，本发明的催化剂用于环氧烷烃与二氧化碳的加成反应中，催化剂的耐磨性高、耐溶胀性高且活性高，反应后产物易分离，催化剂可连续使用多次。

本发明的第二方面提供了一种环氧烷烃与二氧化碳加成反应的方法。

根据本发明的第一方面，所述催化剂包括结构式为 $P-Im^+-M^-$ 的纳米复合离子交换树脂，其中 P 为纳米复合树脂基体， Im^+ 为 5-6 元含至少 1 个氮原子的杂环阳离子如咪唑阳离子、吡唑阳离子、吡咯烷阳离子、哌啶阳离子、哌嗪阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、哒嗪阳离子、三嗪阳离子（例如 5-6 元含至少 1 个氮原子的杂芳烃阳离子，如咪唑阳离子、吡唑阳离子、嘧啶阳离子、吡嗪阳离子、哒嗪阳离子、三嗪阳离子）， M^- 为阴离子。

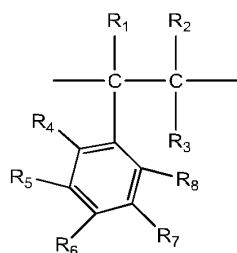
根据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体包括式 I 所示的结构片段和 $-CH(POSS)-CH_2-$ 结构片段，



式 I 中 R_1-R_8 相同或不同，各自独立选自氢和 C_1-C_6 烷基，优选选自氢、甲基、乙基、丙基和丁基；

POSS 为笼型倍半硅氧烷，所述笼型倍半硅氧烷通式为 $(-SiO_{1.5})_m$ ， m 为 6、8、10 或 12。

15 根据本发明的一些实施方式，所述催化剂包括如下结构：



其中 R_1-R_3 相同或不同，各自独立选自氢和 C_1-C_6 烷基；

20 R_4-R_8 选自氢、 C_1-C_6 烷基和 $CH_2Im^+-M^-$ ，并且 R_4-R_8 中至少其中之一为 $CH_2Im^+-M^-$ ，优选地， R_4-R_8 选自氢和 $CH_2Im^+-M^-$ ，并且 R_4-R_8 中至少其中之一为 $CH_2Im^+-M^-$ 。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂包括 $-CH(Ph-CH_2-Im^+-M^-)-CH_2-$ 结构片段。

根据本发明的一些实施方式，所述 M^- 选自卤离子和有机酸根离子

中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式，所述M选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、乙酸根、甲酸根和草酸氢根中的一种或多种。

5 根据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体P中POSS的质量含量为0.1-10%，例如0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.2%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.3%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、7.0%、8.0%、9.1%、9.5%、10%以及它们之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体P中POSS的质量含量为0.2-5%。

10 据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体P中POSS的质量含量为2-5%。

在本发明中，结构式 $P-Im^+-M^-$ 表示采用 Im^+ 和 M^- 修饰的纳米复合树脂基体P。

15 根据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体P的红外光谱中， 1111 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于倍半硅氧烷中Si-O-Si骨架的伸缩振动吸收峰。

根据本发明的一些实施方式，所述催化剂的制备包括以下步骤：

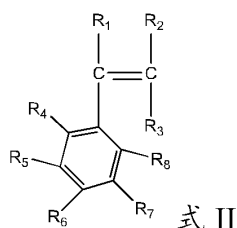
S1：将苯乙烯类单体、交联剂和笼型倍半硅氧烷在引发剂存在的条件下进行聚合得到纳米复合树脂基体P；

20 S2：将步骤S1所得纳米复合树脂基体P进行氯甲基化反应、咪唑化反应和离子交换反应。

根据本发明的一些实施方式，所述纳米复合树脂基体P为苯乙烯类单体、交联剂和纳米材料经原位共聚得到的纳米复合共聚物。

25 根据本发明的一些实施方式，所述纳米材料选自含乙烯基倍半硅氧烷、含氨基聚倍半硅氧烷、含烷氧基聚倍半硅氧烷和含环氧基聚倍半硅氧烷中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，所述苯乙烯类单体选自式II所示的苯乙烯类单体中的一种或多种；



式II中R₁-R₈相同或不同,各自独立选自氢和C₁-C₆烷基,优选选自氢、甲基、乙基、丙基和丁基。

根据本发明的一些实施方式,所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯或4-丁基苯乙烯中的至少一种,优选苯乙烯。

根据本发明的一些实施方式,所述笼型倍半硅氧烷选自含乙烯基倍半硅氧烷、含氨基聚倍半硅氧烷、含烷氧基聚倍半硅氧烷和含环氧基聚倍半硅氧烷中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式,所述含乙烯基倍半硅氧烷选自八乙烯基倍半硅氧烷,

根据本发明的一些实施方式,所述交联剂选自双甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯基苯、二乙烯基苯基甲烷或二乙烯基苯中的一种或多种。

根据本发明的一些实施方式,所述引发剂选自过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化月桂酰或异丙苯过氧化氢中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述苯乙烯单体的质量为85-95%。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述交联剂的质量为1-6%。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述笼型倍半硅氧烷的质量为0.1-10%,例如0.1%、0.2%、0.5%、1.0%、1.2%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.3%、4.5%、5.0%、5.5%、6.0%、7.0%、8.0%、9.1%、9.5%、10%以及它们之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述笼型倍半硅氧烷的质量为0.2-5%。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述笼型倍半硅氧烷的质量为2-5%。

根据本发明的一些实施方式,在步骤S1中,以原料总重计,所述

引发剂的质量为0.1-5%。

根据本发明的一些实施方式，以重量份数计，苯乙烯单体的用量为85-95份，交联剂的用量为2-5份，纳米材料的用量为0.1-10份，引发剂的用量为0.1-5份。

5 在本发明的一些优选实施方式中，所述催化剂的制备方法包括以下步骤：

 a)将助剂配成重量百分比浓度为0.5~3%的水溶液A，将苯乙烯类单体、交联剂、纳米材料、引发剂配成溶液B；其中，所述助剂选自聚乙烯醇、明胶、淀粉、甲基纤维素、膨润土或碳酸钙中的至少一种；
10 所述苯乙烯类单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或4-丁基苯乙烯中的至少一种；所述交联剂选自双甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯基苯、二乙烯基苯基甲烷或二乙烯基苯中的至少一种；所述纳米材料选自含乙烯基倍半硅氧烷、含氢基聚倍半硅氧烷、含烷氧基聚倍半硅氧烷和含环氧基聚倍半硅氧烷中的至少一种；所述引发剂选自过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化月桂酰或异丙苯过氧化氢中的至少一种；以重量份数计，苯乙烯单体的用量为85~95份，交联剂的用量为2~5份，纳米材料的用量为0.1~10份，引发剂的用量为0.1~5份；助剂的用量为单体用量的150~400%；

 b)将溶液B与溶液A混合，常温下搅拌1-3小时，混合均匀。然后在60~75℃聚合反应0.5~5小时，逐渐升温至70~90℃反应5~15小时，再升温至90~100℃反应5~15小时；反应结束后，经抽提、洗涤、过滤、干燥、过筛，得到粒径范围0.35~0.60毫米的复合微球；

 c)在复合微球中加入相当于复合微球重量200~500%的氯甲基化试剂，以及相当于复合微球重量20~70%的氯化锌催化剂，在30~60℃
25 下反应8~30小时，经过滤、洗涤得到复合氯球；所述氯甲基化试剂选自氯甲醚，氯甲基乙醚或1,4-二氯甲氧基丁烷中的至少一种；

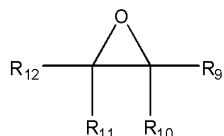
 d)将所述复合氯球、N-甲基咪唑的混合物，在60~90℃下反应10~48小时，反应结束后经过滤、洗涤得到复合咪唑微球；所述混合物中，复合氯球、N-烷基咪唑和N,N-二甲基甲酰胺的摩尔比为1:(1~5):(10~50)；
30

 f)所述复合咪唑微球用盐溶液洗涤，其中复合咪唑微球与盐溶液的摩尔比为(1:1)~(1:10)；盐溶液的浓度为0.1~1mol/L；洗涤完毕后

用去离子水洗涤至 pH=7, 得到所述离子交换树脂。所述盐溶液选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、乙酸根、甲酸根、草酸氢根盐溶液中的至少一种。

5 根据本发明的第二方面, 所述环氧烷烃与二氧化碳加成反应的方法包括在上述催化剂存在的条件下, 使环氧烷烃和二氧化碳进行反应。

根据本发明的一些实施方式, 所述环氧烷烃具有如下通式:



其中, R₉-R₁₂相同或不同, 各自独立选自氢和C₁-C₆烷基和C₆-C₁₀芳基, 优选选自氢、甲基、乙基、丙基、丁基和苯基。

10 根据本发明的一些实施方式, 所述环氧烷烃选自环氧乙烷、环氧丙烷或氧化苯乙烯。

根据本发明的一些实施方式, 所述催化剂与所述环氧烷烃的质量比为(0.001-1):1, 优选为(0.1-0.3): 1。

15 根据本发明的一些实施方式, 所述反应的温度为 60-180℃, 例如 60℃、70℃、80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、1800℃以及它们之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式, 所述反应的温度为 100-160℃。

20 根据本发明的一些实施方式, 所述反应的压力为 0.1-10.0MPa, 例如 0.1MPa、0.5MPa、1MPa、2MPa、3MPa、4MPa、5MPa、6MPa、7MPa、8MPa、9MPa、10MPa 以及它们之间的任意值。

根据本发明的一些实施方式, 所述反应的压力为 2-5MPa。

根据本发明的一些实施方式, 所述反应的时间为 1-8 小时, 优选为 3-6 小时。

25 本发明的纳米复合离子交换树脂催化剂用于环氧烷烃与二氧化碳的加成反应中, 催化剂的耐磨性高、耐溶胀性高且活性高, 反应后产物易分离, 催化剂可连续使用多次。

附图说明

图 1: 实施例 1 中离子交换树脂的红外光谱图。

具体实施方式

30 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述, 但是需要指出的是,

本发明的保护范围并不受这此限制，而是由附录的权利要求书来确定。

需要特别说明的是，在本说明书的上下文中公开的两个或多个方面(或实施方式)可以彼此任意组合，由此而形成的技术方案属于本说明书原始公开内容的一部分，同时也落入本发明的保护范围之内。

5

原料：

苯乙烯：分析纯，国药购买，除去阻聚剂后使用；

二乙烯基苯：分析纯，国药购买，除去阻聚剂用使用；

八乙烯基倍半硅氧烷：分析纯，国药购买，直接使用；

过氧化苯甲酰：分析纯，国药购买，重结晶后使用；

10

聚乙烯醇\明胶：分析纯，国药购买，直接使用；

氯甲醚\氯甲基乙醚\1,4-二氯甲氧基丁烷：分析纯，国药购买，直接使用；

1-甲基咪唑\1-丁基咪唑\咪唑：分析纯，国药购买，直接使用；

乙腈：分析纯，国药购买，直接使用；

15

实施例中使用其他未提及的试剂，均为市售可得，纯度为分析纯，国药购买，直接使用。

【实施例1】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯，1.0 克二乙烯基苯，3.0 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰，开动搅拌器搅拌 0.5 小时；加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75℃，反应 5 小时，再升温到 90℃，反应 10 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒入上层液体，用 85℃热水洗涤，再用冷水洗涤，然后过滤，放入烘箱内 80℃ 烘干，过筛，收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 A1。

25

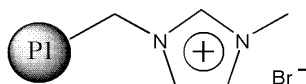
复合微球氯甲基化：在 500ml 的三口烧瓶内，加入 40 克复合微球 A1 和 250ml 氯甲醚，室温静置 3 小时，开始搅拌，加入 10 克氯化锌为催化剂，升温至 60℃反应 10 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃下烘干 8 小时，得到复合氯球 A1。

30

咪唑化：在 500ml 三口瓶中加入 30 克复合氯球 A1(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈，在 60℃下反应 24 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去

离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃烘 12 小时得到复合咪唑微球 A1。

离子交换：在 1000ml 三口烧瓶中，加入 30 克复合咪唑微球 A1，500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-A1，结构式如下：



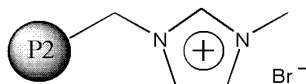
【实施例 2】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入含有引发剂的单体混合物溶液(60.0 克苯乙烯，1.0 克二乙烯基苯，1.6 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰，该溶液先于 70℃搅拌反应 0.5 小时)，开动搅拌器，加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，升温至 85℃，反应 3 小时，再升温到 90℃，反应 9 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒入上层液体，用 85℃热水洗涤，再用冷水洗涤，然后过滤，放入烘箱内 80℃烘干，过筛，收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 B1。

复合微球的氯甲基化：在 500 毫升的三口烧瓶内，加入 50 克复合微球 B1 和 200 毫升氯甲基乙醚，室温静置 6 小时，加入 30 克氯化锌为催化剂，开始搅拌，升温至 50℃反应 30 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃下烘干 8 小时，得到复合氯球 B1。

咪唑化：在 500ml 三口瓶中加入 50 克复合氯球 B1(氯含量为 4.6mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(230.0mmol)与 300ml 乙腈，在 80℃下反应 16 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃烘 12 小时得到复合咪唑微球 B1。

离子交换：在 1000ml 三口烧瓶中，加入 40 克复合咪唑微球 B1，400ml 浓度为 1.0mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 12 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-B1，结构式如下：



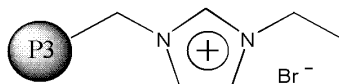
【实施例 3】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入含有引发剂的单体混合物溶液(42.5 克苯乙烯, 2.5 克二乙烯基苯, 0.1 克八乙烯基倍半硅氧烷和 2.0 克过氧化苯甲酰, 该溶液先于 70℃ 搅拌反应 1.5 小时), 加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液, 升温至 85℃, 反应 3 小时, 再升温到 90℃, 反应 9 小时, 最后升温至 100℃, 反应 10 小时。反应结束后, 倾倒入上层液体, 用 85℃ 热水洗涤, 再用冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80℃ 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 C1。

复合微球的氯甲基化: 在 250 毫升的三口烧瓶内, 加入 20 克复合微球 C1 和 100 毫升 1,4-二氯甲氧基丁烷, 室温静置 6 小时, 加入 8 克氯化锌为催化剂, 开始搅拌, 升温至 30℃ 反应 12 小时, 氯甲基化结束后冷却至室温, 滤出氯化母液, 用甲醇反复洗涤, 在 100℃ 下烘干 8 小时, 得到复合氯球 C1。

咪唑化: 在 250ml 三口瓶中加入 20 克复合氯球 C1(氯含量为 1.5mmol Cl/g)、1-乙基咪唑(30.0mmol)与 150ml 乙腈, 在 90℃ 下反应 16 小时, 冷却至室温, 过滤, 依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤, 然后真空 60℃ 烘 12 小时得到复合咪唑微球 C1。

离子交换: 在 500ml 三口烧瓶中, 加入 20 克复合咪唑微球 C1, 300ml 浓度为 0.5mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 12 小时; 随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7, 真空干燥后得到离子交换树脂催化剂, 记为 Cat-C1, 结构式如下:



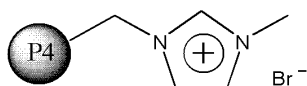
【实施例 4】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入 47.0 克苯乙烯, 2.3 克二乙烯基苯和 1.6 克过氧化苯甲酰引发剂, 于 60℃ 下搅拌反应 2.0 小时; 然后加入 0.6 克八乙烯基倍半硅氧烷, 继续搅拌 1 小时进行预聚合。加入已溶解有 2.0 克明胶的 260 毫升去离子水溶液。调节搅拌速度, 同时逐步升温至 80℃, 反应 5 小时; 再升温到 90℃, 反应 5 小时, 最后升温至 98℃, 反应 6 小时。反应结束后, 倾倒入上层液体, 用 85℃ 热水洗涤, 再用冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80℃ 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60mm 范围内的复合微球 A2。

复合微球氯甲基化：在 500ml 的三口烧瓶内，加入 40 克复合微球 A2 和 250ml 氯甲醚，室温静置 3 小时，开始搅拌，加入 10 克氯化锌为催化剂，升温至 60℃ 反应 10 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃ 下烘干 8 小时，得到复合氯球 A2。

咪唑化：在 500ml 三口瓶中加入 30 克复合氯球 A2(氯含量为 3.6mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(108.0mmol)与 200ml 乙腈，在 60℃ 下反应 24 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃ 烘 12 小时得到复合咪唑微球 A2。

离子交换：在 1000ml 三口烧瓶中，加入 30 克复合咪唑微球 A2，500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-A2，结构式如下：



【实施例 5】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入含有引发剂的单体混合物溶液(60.0 克苯乙烯，1.0 克二乙烯基苯，1.6 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰，该溶液先于 70℃ 搅拌反应 0.5 小时)，开动搅拌器，加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，升温至 85℃，反应 3 小时，再升温到 90℃，反应 9 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒出上层液体，用 85℃ 热水洗涤，再用冷水洗涤，然后过滤，放入烘箱内 80℃ 烘干，过筛，收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 B2。

复合微球的氯甲基化：在 500 毫升的三口烧瓶内，加入 50 克复合微球 B2 和 200 毫升氯甲基乙醚，室温静置 6 小时，加入 30 克氯化锌为催化剂，开始搅拌，升温至 50℃ 反应 30 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃ 下烘干 8 小时，得到复合氯球 B2。

咪唑化：在 500ml 三口瓶中加入 50 克复合氯球 B2(氯含量为 4.7mmol Cl/g)、1-丁基咪唑(235.0mmol)与 300ml 乙腈，在 80℃ 下反应 16 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去

离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃烘 12 小时得到复合咪唑微球 B2。

离子交换：在 1000ml 三口烧瓶中，加入 40 克复合咪唑微球 B2，400ml 浓度为 1.0mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 12 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-B2，结构式如下：



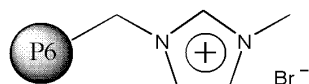
【实施例 6】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入含有引发剂的单体混合物溶液(42.5 克苯乙烯，2.5 克二乙烯基苯，0.1 克八乙烯基倍半硅氧烷和 2.0 克过氧化苯甲酰，该溶液先于 70℃搅拌反应 1.5 小时)，加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，升温至 85℃，反应 3 小时，再升温到 90℃，反应 9 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒入上层液体，用 85℃热水洗涤，再用冷水洗涤，然后过滤，放入烘箱内 80℃烘干，过筛，收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 C2。

复合微球的氯甲基化：在 250 毫升的三口烧瓶内，加入 20 克复合微球 C2 和 100 毫升 1,4-二氯甲氧基丁烷，室温静置 6 小时，加入 8 克氯化锌为催化剂，开始搅拌，升温至 30℃反应 12 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃下烘干 8 小时，得到复合氯球 C2。

咪唑化：在 250ml 三口瓶中加入 20 克复合氯球 C2(氯含量为 1.6mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(32.0mmol)与 150ml 乙腈，在 90℃下反应 16 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃烘 12 小时得到复合咪唑微球 C2。

离子交换：在 500ml 三口烧瓶中，加入 20 克复合咪唑/POSS 微球 C2，300ml 浓度为 0.5mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 12 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-C2，结构式如下：



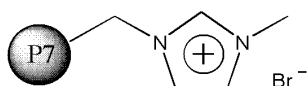
【实施例 7】离子交换树脂制备

在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯, 1.0 克二乙烯基苯, 0.07 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰, 开动搅拌器搅拌 0.5 小时; 加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液, 搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75℃, 反应 5 小时, 再升温到 90℃, 反应 10 小时, 最后升温至 100℃, 反应 10 小时。反应结束后, 倾倒入上层液体, 用 85℃热水洗涤, 再用冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80℃ 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 A3。

复合微球氯甲基化: 在 500ml 的三口烧瓶内, 加入 40 克复合微球 A3 和 250ml 氯甲醚, 室温静置 3 小时, 开始搅拌, 加入 10 克氯化锌为催化剂, 升温至 60℃ 反应 10 小时, 氯甲基化结束后冷却至室温, 滤出氯化母液, 用甲醇反复洗涤, 在 100℃ 下烘干 8 小时, 得到复合氯球 A3。

咪唑化: 在 500ml 三口瓶中加入 30 克复合氯球 A3(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈, 在 60℃ 下反应 24 小时, 冷却至室温, 过滤, 依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤, 然后真空 60℃ 烘 12 小时得到复合咪唑微球 A3。

离子交换: 在 1000ml 三口烧瓶中, 加入 30 克复合咪唑微球 A3, 500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时; 随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7, 真空干燥后得到离子交换树脂催化剂, 记为 Cat-A3, 结构式如下:



【实施例 8】离子交换树脂制备

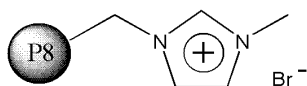
在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯, 1.0 克二乙烯基苯, 7.5 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰, 开动搅拌器搅拌 0.5 小时; 加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液, 搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75℃, 反应 5 小时, 再升温到 90℃, 反应 10 小时, 最后升温至 100℃, 反应 10 小时。反应结束后, 倾倒入上层液体, 用 85℃热水洗涤, 再用冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80℃ 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 A5。

复合微球氯甲基化: 在 500ml 的三口烧瓶内, 加入 40 克复合微球 A4 和 250ml 氯甲醚, 室温静置 3 小时, 开始搅拌, 加入 10 克氯化

锌为催化剂,升温至 60°C 反应 10 小时,氯甲基化结束后冷却至室温,滤出氯化母液,用甲醇反复洗涤,在 100°C 下烘干 8 小时,得到复合氯球 A4。

咪唑化: 在 500ml 三口瓶中加入 30 克复合氯球 A4(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈,在 60°C 下反应 24 小时,冷却至室温,过滤,依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤,然后真空 60°C 烘 12 小时得到复合咪唑微球 A4。

离子交换: 在 1000ml 三口烧瓶中,加入 30 克复合咪唑微球 A4,500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时;随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7,真空干燥后得到离子交换树脂催化剂,记为 Cat-A4,结构式如下:



【实施例 9】离子交换树脂制备

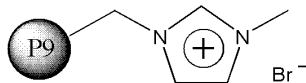
在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯, 1.0 克二乙烯基苯, 11.8 克八乙烯基倍半硅氧烷和 1.0 克过氧化苯甲酰, 开动搅拌器搅拌 0.5 小时;加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液, 搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75°C, 反应 5 小时, 再升温到 90°C, 反应 10 小时, 最后升温至 100°C, 反应 10 小时。反应结束后, 倾倒入上层液体, 用 85°C 热水洗涤, 再用冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80°C 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的复合微球 A5。

复合微球氯甲基化: 在 500ml 的三口烧瓶内, 加入 40 克复合微球 A5 和 250ml 氯甲醚, 室温静置 3 小时, 开始搅拌, 加入 10 克氯化锌为催化剂, 升温至 60°C 反应 10 小时, 氯甲基化结束后冷却至室温, 滤出氯化母液, 用甲醇反复洗涤, 在 100°C 下烘干 8 小时, 得到复合氯球 A5。

咪唑化: 在 500ml 三口瓶中加入 30 克复合氯球 A5(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈, 在 60°C 下反应 24 小时, 冷却至室温, 过滤, 依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤, 然后真空 60°C 烘 12 小时得到复合咪唑微球 A5。

离子交换: 在 1000ml 三口烧瓶中, 加入 30 克复合咪唑微球 A5, 500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离

子交换反应 24 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-A5，结构式如下：



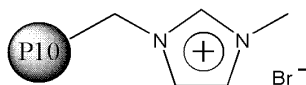
【对比实施例 10】离子交换树脂制备

- 5 在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯，1.0 克二乙烯基苯和 1.0 克过氧化苯甲酰，开动搅拌器搅拌 0.5 小时；加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75℃，反应 5 小时，再升温到 90℃，反应 10 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒入上层液体，用 85℃ 热水洗涤，再用冷水洗涤，然后过滤，放入烘箱内 80℃ 烘干，过筛，收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的微球 A6。

- 15 微球氯甲基化：在 500ml 的三口烧瓶内，加入 40 克微球 A6 和 250ml 氯甲醚，室温静置 3 小时，开始搅拌，加入 10 克氯化锌为催化剂，升温至 60℃ 反应 10 小时，氯甲基化结束后冷却至室温，滤出氯化母液，用甲醇反复洗涤，在 100℃ 下烘干 8 小时，得到氯球 A6。

咪唑化：在 500ml 三口瓶中加入 30 克氯球 A6(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、1-甲基咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈，在 60℃ 下反应 24 小时，冷却至室温，过滤，依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇洗涤，然后真空 60℃ 烘 12 小时得到咪唑微球 A6。

- 20 离子交换：在 1000ml 三口烧瓶中，加入 30 克咪唑微球 A6，500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时；随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7，真空干燥后得到离子交换树脂催化剂，记为 Cat-A6，结构式如下：



- 25 【对比实施例 11】离子交换树脂制备

- 30 在 500 毫升三口烧瓶内加入 65.0 克苯乙烯，1.0 克二乙烯基苯和 1.0 克过氧化苯甲酰，开动搅拌器搅拌 0.5 小时；加入 200 毫升去离子水和 4 克聚乙烯醇的混合溶液，搅拌 2 小时。随后逐渐升温至 75℃，反应 5 小时，再升温到 90℃，反应 10 小时，最后升温至 100℃，反应 10 小时。反应结束后，倾倒入上层液体，用 85℃ 热水洗涤，再用

冷水洗涤, 然后过滤, 放入烘箱内 80℃ 烘干, 过筛, 收集粒径在 0.35~0.60 毫米范围内的微球 A7。

微球氯甲基化: 在 500ml 的三口烧瓶内, 加入 40 克微球 A1 和 250ml 氯甲醚, 室温静置 3 小时, 开始搅拌, 加入 10 克氯化锌为催化
5 剂, 升温至 60℃ 反应 10 小时, 氯甲基化结束后冷却至室温, 滤出氯化母液, 用甲醇反复洗涤, 在 100℃ 下烘干 8 小时, 得到氯球 A7。

咪唑化: 在 500ml 三口瓶中加入 30 克氯球 A7(氯含量为 3.4mmol Cl/g)、咪唑(102.0mmol)与 200ml 乙腈, 在 80℃ 下反应 24 小时, 冷却至室温, 过滤, 依次用乙酸乙酯、0.1mol/L 的 HCl、去离子水、甲醇
10 洗涤, 然后真空 60℃ 烘 12 小时得到咪唑微球 A7。

POSS 化: 在 500ml 三口烧瓶中, 加入 30 克咪唑微球 A7(咪唑基团含量为 3.1mmol/g), 9.3 克八氯甲基倍半硅氧烷以及 300ml 四氢呋喃, 于 100℃ 下 24 小时, 反应结束后过滤, 用四氢呋喃、去离子水依次洗涤, 得到咪唑/POSS 微球 A7。

离子交换: 在 1000ml 三口烧瓶中, 加入 30 克咪唑/POSS 微球 A7, 500ml 浓度为 0.1mol/L 的 NaBr 的去离子水溶液在室温下搅拌进行离子交换反应 24 小时; 随后用去离子水洗涤直至洗液 pH=7, 真空干燥后得到离子交换树脂催化剂, 记为 Cat-A7, 结构式如下:



20 【实施例 12】

将【实施例 1】制备的离子交换树脂用于环氧烷烃和二氧化碳的加成反应, 实验条件如下: 在高纯氮气保护下, 将 50.0 克环氧乙烷、7.5 克树脂催化剂 Cat-A1 加入 300 毫升高压釜中, 充入 1.0MPa CO₂, 升温至 120℃, 再充入 CO₂ 维持反应压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后过
25 滤除去催化剂, 测得环氧乙烷转化率 C_{EO} 为 96.7%, 碳酸乙烯酯选择性 S_{EC} 为 99.3%。

【实施例 13~27】

改变树脂催化剂种类及反应温度与压力, 其它反应条件与【实施
例 12】相同, 进行环氧乙烷和二氧化碳的催化反应, 反应后分析结果
30 见表 1。

表 1

实施例	催化剂	催化剂用量/克	温度/°C	时间/h	反应压力/MPa	C _{EO} , %	S _{EC} , %
12	Cat-A2	7.5	120	4	2.0	96.9	99.2
13	Cat-B1	7.5	120	4	2.0	95.5	98.9
14	Cat-B2	7.5	120	4	2.0	95.7	99.1
15	Cat-C1	7.5	120	4	2.0	95.3	99.3
16	Cat-C2	7.5	120	4	2.0	95.6	98.9
17	Cat-A3	7.5	120	4	2.0	92.9	98.9
18	Cat-A4	7.5	120	4	2.0	94.6	98.7
19	Cat-A5	7.5	120	4	2.0	92.8	98.5
20	Cat-A6	7.5	120	4	2.0	89.5	98.6
21	Cat-A7	7.5	120	4	2.0	80.3	95.1
22	Cat-A1	7.5	160	4	2.0	99.4	99.3
23	Cat-A1	7.5	100	4	2.0	94.5	99.2
24	Cat-A1	7.5	180	4	2.0	99.4	99.3
25	Cat-A1	7.5	120	4	0.1	20.2	98.6
26	Cat-A1	7.5	120	4	5	96.8	99.2
27	Cat-A1	7.5	120	4	10.0	95.5	99.1

【实施例 28】

将【实施例 12】中所使用的催化剂 Cat-A1 过滤，洗涤，干燥，
 5 然后再次按照【实施例 12】中的反应步骤与条件，催化环氧乙烷和二氧化碳的反应，得到催化剂循环使用 2 次的结果，见表 2。依此类推，
 分别进行循环次数为 3~5 次的催化反应，结果见表 2。

表 2

循环次数	C _{EO} %	S _{EC} %
2	95.6	99.0
3	95.9	99.1
4	95.5	99.2
5	95.3	98.9

【实施例 29-32】

10 将【实施例 1】中制备的催化剂用于其他环氧烷烃与二氧化碳的加成反应，条件如下：在高纯氮气保护下，将 50.0 克环氧烷烃、7.5

克树脂催化剂加入 300 毫升高压釜中, 充入 1.0MPa CO₂, 升温至 120℃, 再充入 CO₂ 维持反应压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后过滤除去催化剂, 测定环氧烷烃的转化率, 以及所得碳酸酯的选择性。结果见表 3。

表 3

实 施 例	环氧烷烃	催 化 剂	催化剂用量/ 克	温 度 /℃	时 间 /h	反 应 压 力 /MPa	C _{on} , %	S _{ec} , %
29	环氧丙烷	Cat-A1	7.5	120	4	2.0	93.5	98.5
30	氧化苯乙 烯	Cat-A1	7.5	120	4	2.0	60.3	98.5
31	环氧丙烷	Cat-B1	7.5	120	4	2.0	90.2	99.0
32	氧化苯乙 烯	Cat-B1	7.5	120	4	2.0	56.5	99.1

5

【对照例 1】

按照文献 Catal. Sci. Technol., 2014, 4, 1598–1607 的制备方法, 制备催化剂 SiO₂–ethane–Br, 将其用于氧化苯乙烯与与二氧化碳的加成反应, 条件如下: 在高纯氮气保护下, 将 50.0 克氧化苯乙烯、7.5 克催化剂加入 300 毫升高压釜中, 充入 1.0MPa CO₂, 升温至 120℃, 再充入 CO₂ 维持反应压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后过滤除去催化剂, 测定氧化苯乙烯的转化率, 以及所得苯乙烯环状碳酸酯的选择性。结果见表 4。

10

【对照例 2】

按照文献 Catalysis Today 2013, 200, 117–124 的制备方法, 制备催化剂 SBA-15-IL3Br, 将其用于环氧丙烷与与二氧化碳的加成反应, 条件如下: 在高纯氮气保护下, 将 50.0 克环氧丙烷、7.5 克催化剂加入 300 毫升高压釜中, 充入 1.0MPa CO₂, 升温至 120℃, 再充入 CO₂ 维持反应压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后过滤除去催化剂, 测定环氧丙烷的转化率, 以及所得碳酸丙烯酯的选择性。结果见表 4。

20

【对照例 3】

按照文献 Green Chem., 2013, 15, 1584–1589 的制备方法, 制备催化剂 Poly[bvbim]Cl, 将其用于氧化苯乙烯与与二氧化碳的加成反应, 条件如下: 在高纯氮气保护下, 将 50.0 克氧化苯乙烯、7.5 克催化剂加入 300 毫升高压釜中, 充入 1.0MPa CO₂, 升温至 120℃, 再充入 CO₂ 维持反应压力在 2.0MPa, 反应 4 小时后过滤除去催化剂, 测定氧

25

化苯乙烯的转化率，以及所得苯乙烯环状碳酸酯的选择性。结果见表4。

表 4

对 照 例	环氧烷烃	催化剂	催 化 剂 用 量/克	温 度 /℃	时 间 /h	反 应 压 力 /MPa	C_{ons} %	S_{ec} , %
1	氧化苯乙 烯	SiO ₂ -ethane- Br	7.5	120	4	2.0	42.1	98.6
2	环氧丙烷	SBA-15-IL3 Br	7.5	120	4	2.0	73.5	97.0
3	氧化苯乙 烯	Poly[bvbim] Cl	7.5	120	4	2.0	24.9	98.5

- 5
- 【实施例 33：渗磨圆球率测定】
1. 称取 16 mL 样品转移至有机玻璃交换柱中,加入 25 mL 纯水;
迅速倒入 25 mL 氢氧化钠的去离子水溶液 (1mol/L), 在 10~15 s 内
排完, 重复操作 5 次; 然后再倒入 20 mL 氢氧化钠的去离子水溶液
(1mol/L), 树脂层无气泡, 加入 250 mL 纯水, 使去离子水在 5 min
10 内均匀流完;
2. 按照 (1) 的方法, 用 1mol/L 的 HCl 去离子水溶液处理样品;
3. 取 15ml 上述处理过的样品, 加入一定量去离子水, 总体积为
50ml, 转移至滚筒中, 加入 10 个瓷球, 旋紧筒盖;
4. 滚筒置于球磨机上, 以 125r/min 的转速旋转树脂 20 min;
- 15 5. 用纯水将处理后的树脂转移筛网布上, 60℃烘干 2~3 h 至颗
粒能自由滚动;
6. 烘干样品置于搪瓷盘中, 略微倾斜使得圆球颗粒滚下, 破碎颗
粒刷至右上角, 两部分样品中, 另外一种样品残留量均小于 50 粒即
分离完全;
- 20 7. 分别称量圆球、破碎颗粒的质量, 记为 m1、m2;
8. 渗磨圆球率 $S=m1/(m1+m2) \times 100$ 。

【实施例 34：磨后圆球率测定】

1. 称取 50 mL 原样，树脂层上有 5 mL 纯水；
2. 145 mL 纯水将树脂转移至滚筒内，加 10 个瓷球旋紧筒盖；
3. 滚筒置于球磨机上，以 125r/min 的转速旋转树脂 30 min；
4. 用纯水将处理后的树脂转移筛网布上，60℃烘干 2~3 h 至颗粒能自由滚动；
5. 烘干样品置于搪瓷盘中，略微倾斜使得圆球颗粒滚下，破碎颗粒刷至右上角，两部分样品中，另外一种样品残留量均小于 50 粒即分离完全；
6. 分别称量圆球、破碎颗粒的质量，记为 m3、m4；
7. 磨后圆球率 $A = m3 / (m3 + m4) \times 100$ 。
- 本发明催化剂 Cat A1 的磨后圆球率为 65.3%，渗磨圆球率为 37.6%。而 CNT-基催化剂（参考 CN109569717A）的磨后圆球率为 54.2%，渗磨圆球率为 25.5%。
- 上述实验数据表明本发明纳米复合树脂催化剂具有更高的强度。

【实施例 35：溶胀率测定】

溶胀率的测定：

1. 将一定体积的催化剂转移至有机玻璃交换柱中，催化剂的体积记为 V1；
2. 将一定量的去离子水倒入有机玻璃交换柱内，树脂层上有 5 mL 纯水；
3. 室温下静置 24 小时后，记录催化剂溶胀后的体积，记为 V2；
4. 计算催化剂的溶胀率 $S = (V_2 - V_1) / V_1 \times 100\%$ 。

催化剂	溶胀率 (%)
Cat-A6（对比例）	25.4
Cat-A1	33.2
CNT-基催化剂	27.6

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不对本发明构成任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性的词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及

在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可以扩展至其它所有具有相同功能的方法和应用。