

聚苯乙烯-*b*-聚硅氧烷-*b*-聚苯乙烯三嵌段共聚物的合成及表征*

彭 慧¹ 程时远¹ 封麟先² 范志强²

(¹ 湖北大学化学与材料科学学院 武汉 430062) (² 浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

摘 要 采用乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)与溴化氢反应制得末端含有 C-Br 的双官能聚(二甲基硅氧烷),以此聚(二甲基硅氧烷)大分子为引发剂, CuCl 为催化剂, 4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶为配体,通过原子转移自由基聚合法,制得分子量和结构可控的聚苯乙烯-*b*-聚硅氧烷-*b*-聚苯乙烯(PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt)共聚物.

关键词 原子转移自由基聚合, 聚(二甲基硅氧烷), 大分子引发剂, 嵌段共聚物

聚有机硅氧烷是目前研究最广泛的元素有机高分子^[1],它具有优异的耐高低温性、高度的疏水性、良好的透气性等,应用于国民生产的各个行业.但聚硅氧烷的低玻璃化转变温度、机械性能差等限制了它的进一步应用.含有聚硅氧烷链段的嵌段、接枝及其它共聚物能有效地改善聚硅氧烷的这些性能.阴离子聚合方法是制备这类共聚物的较好方法,但需要苛刻的实验条件与烦琐的纯化过程.自由基聚合法也可制备嵌段和接枝共聚物,采用聚硅氧烷大单体和各种乙烯基单体聚合制备各种嵌段共聚物^[2],但同时也会碰到常规自由基聚合中一些常见的问题,如聚合物末端官能团的引入、引发效率低和有均聚物生成等^[3,4].

活性自由基聚合法有效地解决了这一问题^[5].原子转移自由基聚合(ATRP)法以烷基卤代烃(R-X)为引发剂,过渡金属络合物为卤原子载体,通过氧化还原反应,实现对聚合反应的控制.该技术可合成相对分子量高达 10^5 、分子量分布为 1.05~1.50 的聚合物.能够成功地进行 ATRP 的单体有苯乙烯^[6]、(甲基)丙烯酸酯及其衍生物^[7,8]、丙烯腈和二烯类^[9]等. ATRP 由烷基卤代烃引发,因此具有有效的烷基卤代烃末端的大分子均可进行 ATRP 制备嵌段共聚物.本文即通过乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)制备具有烷基溴末端的聚(二甲基硅氧烷),进而以此为大分子引发剂进行苯乙烯的 ATRP,制备聚苯乙烯-*b*-聚硅氧烷-*b*-聚苯乙烯三嵌段共聚物(PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt).

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯(St),化学纯,北京化工厂,二次减压蒸馏处理. 4,4'-二(5-壬基)-2,2'-联吡啶(dNbpy),Aldrich 化学公司产品,未处理. 氯化亚铜(CuCl),分析纯,参照文献[10]方法处理. 乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)($M_n = 6400$),中昊晨光化工研究院晨光二厂成都分厂产品.

1.2 聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂的制备

聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂的制备路线如图 1 所示. 在 500 mL 三颈烧瓶中,加入 66 g (0.01 mol) 乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)、200 mL 无水乙醚,在搅拌、冰浴条件下将干燥的溴化氢气体导入,1 h 后停止通入溴化氢气体,继续搅拌 24 h 之后,常温蒸馏除去无水乙醚,然后减压蒸馏除去其它副产物,所得液体 55℃ 真空干燥过夜得产物 56 g (84.8%).

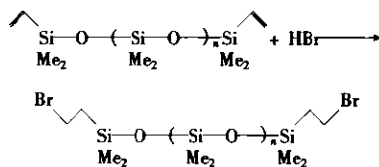


Fig. 1 Reaction scheme for the synthesis of PDMS macroinitiators

1.3 聚合反应

表 1 是 St 进行原子转移自由基聚合反应的典型配方. 氮气保护下,在 50 mL 圆底烧瓶中依次加入 CuCl、dNbpy、聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂、St 和溶剂二苯醚,经液氮冷却-抽真空-充氮-

解冻,重复 3 次后密封. 在 130℃ 的油浴中进行反应. 反应结束后,混合物通过中性 Al_2O_3 柱子过滤,然后以四氢呋喃为溶剂,甲醇为沉淀剂纯化聚合物,置于 60℃ 的干燥箱中真空干燥.

Table 1 Typical recipes for polymerization of St initiated by PDMS macroinitiator

Component	Amount(g)
St	2.5
CuCl	0.0216
dNbpy	0.178
PDMS macroinitiator	1.09
Phenyl ether	1.25

1.4 聚合物的结构表征

聚合反应的转化率通过重量法测定. 分子量和分子量分布用美国 Wyatt Technology Corp(WTC) (Santa Barbara CA.) 公司的多角度动态激光光散射分子量测定仪测定,测试温度为 25℃,流动相为 THF,流速 0.8 mL/min. $^1\text{H-NMR}$ 用美国 Varian Mercuru 500-MHz 型核磁共振仪于室温测定, CDCl_3 为溶剂. IR 用日本岛津 IR-440 型红外光谱仪测定, KBr 压片. DSC 用美国 Dettla Series DSC7 测定,氮气保护,升温速度为 20 K/min.

2 结果与讨论

2.1 分子量及其分布

聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂引发 St 的原子转移自由基聚合反应的体系是均相的,催化剂、大分子引发剂及所得三嵌段共聚物均可溶. 图 2 是大分子引发剂和共聚物的 GPC 流出曲线. 共聚物产品的 GPC 曲线为单峰,表明所合成的产品不是 PSt 均聚物和聚硅氧烷(PDMS)均聚物的混合物,而是 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 嵌段共聚物. 如果有均聚物生成, GPC 曲线应该出现多于一种峰的现象. 并且随单体转化率增加,共聚物的 GPC 曲线向高分子量移动. 大分子引发剂的分子量及其分布为: $M_n = 6400$, $M_w/M_n = 1.38$, 共聚物为: $M_n = 17890$, $M_w/M_n = 1.26$.

图 3 是聚合产物的分子量和分子量分布随转化率的变化. 由图可知,随转化率增加,聚合产物的分子量呈线性增长,并且产物的分子量分布逐渐减小,聚合反应具有典型的活性特征,说明聚合反应是可控的,并且 PSt 嵌段的分布很窄. 结合共聚物 GPC 流出曲线的单峰可以说明用聚(二甲基硅氧烷)作为大分子引发剂, CuCl 和 dNbpy 为催

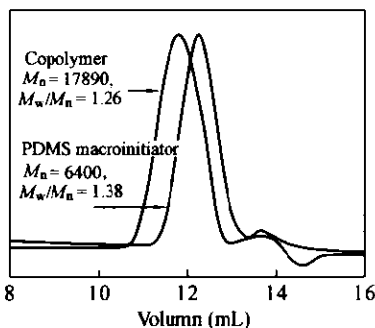


Fig. 2 GPC traces of the PDMS macroinitiator and the copolymer

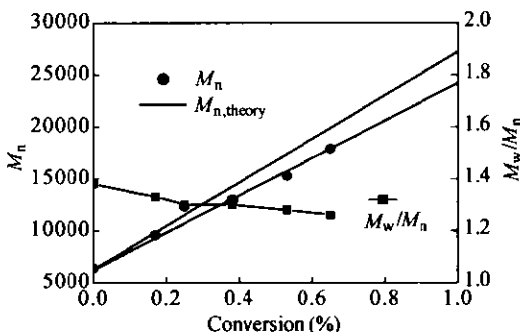


Fig. 3 M_n and M_w/M_n dependence on conversion for the ATRP of St from a PDMS macroinitiator in phenyl ether

化剂,可进行 ATRP 活性聚合反应.

2.2 大分子引发剂和 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物的结构表征

乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)、聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂以及产物 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物的 IR 谱图如图 4 所示. 图 4(a) 是乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)的 IR 谱图,其中 $1100 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 是 Si—O—Si 的强特征峰, 1261 cm^{-1} 是 CH_3 的特征峰, 800 cm^{-1} 是 C—Si—C 的特征峰, 1596 cm^{-1} 是 C=C 的弱特征峰;而图 4(b) 中 Si—O—Si、 CH_3 和 C—Si—C 的特征峰仍然存在,但 C=C 在 1596 cm^{-1} 处的特征峰消失. 由图 4(a)、(b) 可知乙烯基封端的聚(二甲基硅氧烷)与溴化氢发生了加成反应,生成了具有烷基溴末端的聚(二甲基硅氧烷). 图(c)表明该共聚物分别包括聚苯乙烯和聚硅氧烷嵌段:图谱上既包括聚硅氧烷的特征图谱,也存在聚苯乙烯的特征图谱,在 698 cm^{-1} 和 758 cm^{-1} 处出现单取代苯环的吸收峰,在 2925, 3000, 3026, 3059, 3081 cm^{-1} 处出现苯环特征吸收峰.

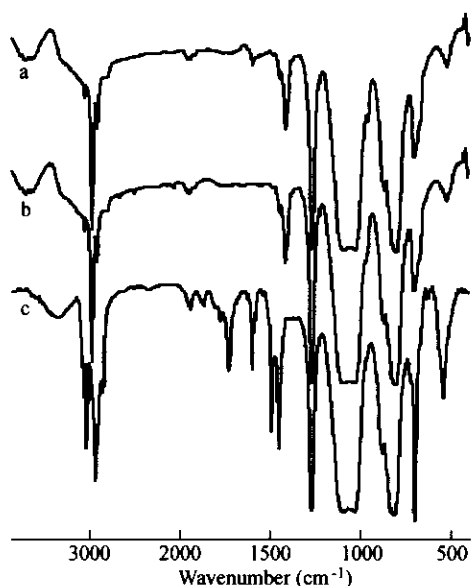


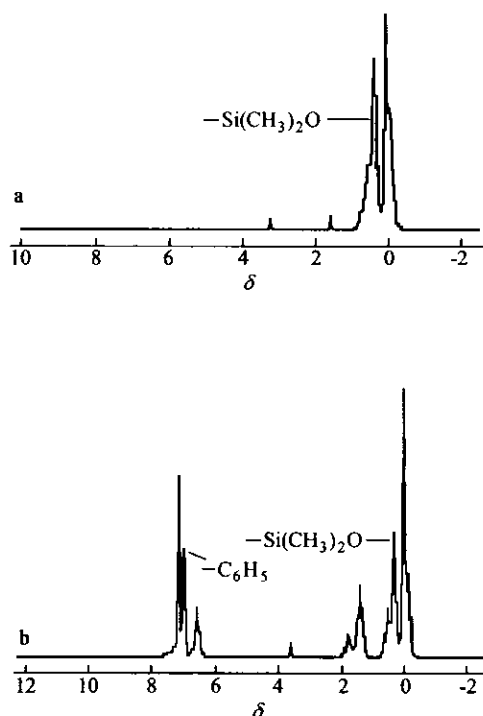
Fig. 4 IR spectrum

a) Vinylsilyl-terminal poly(methylsiloxane); b) Poly(methylsiloxane) macroinitiators; c) Poly(styrene-block-dimethylsiloxane-block-styrene) copolymer

聚(二甲基硅氧烷)大分子引发剂以及产物 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 5 所示. 图 5(a) 中, $\delta(0.2 \sim 0.8)$ 是 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 中氢的化学位移, $\delta(3.2 \sim 3.3)$ 为与溴相连的次甲基氢的化学位移, 而 $\delta(1.5 \sim 1.7)$ 是末端甲基氢的化学位移. 结合 IR 图谱, 我们可以确认乙烯基封端的 PDMS 与溴化氢加成, 制得了末端含有烷基溴的 PDMS 大分子引发剂.

由图 5(b) 可知, 相对于大分子引发剂, 嵌段共聚物除具有一 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 氢 $\delta(0.2 \sim 0.8)$ 、与溴相连的次甲基氢 $\delta(3.6)$ 外, 在 $\delta(6.5, 7.16)$ 处出现了苯环氢的特征化学位移, $\delta(1.2 \sim 2)$ 出现乙烯基氢 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 的化学位移, 确证了共聚物结构中存在有聚苯乙烯和聚硅氧烷两相结构. 根据苯环氢与硅甲基氢的吸收峰的峰面积之比, 可得 PSt 与 PDMS 嵌段的摩尔比为 $X = (A_{\text{苯}}/5)/(A_{\text{硅}}/6) = 1.34$ (其中 $A_{\text{苯}}$ 和 $A_{\text{硅}}$ 分别为苯环氢与硅甲基氢的吸收峰的峰面积), 而根据 GPC 所测分子量算得 PSt 与 PDMS 嵌段的摩尔比为 1.27, 与由 $^1\text{H-NMR}$ 计算得到的嵌段的摩尔比很接近. 图 6 为 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物的 DSC 曲线, 在 100°C 和 -120°C 处出现的转折分别对应着聚苯乙烯和聚硅氧烷相区的玻璃化转变, 进一步表明共聚物具有聚苯乙烯和聚硅氧烷两相结构, 说明制

得的共聚物确为 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物.

Fig. 5 $^1\text{H-NMR}$ spectrum

a) Poly(dimethylsiloxane) macroinitiator; b) Poly(styrene-block-dimethylsiloxane-block-styrene) copolymer

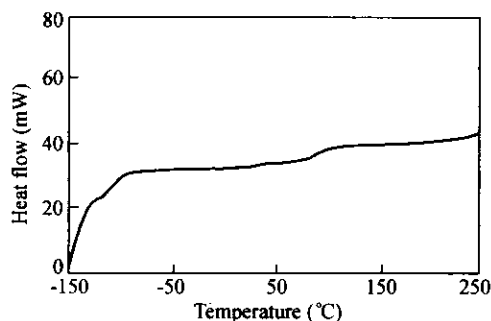


Fig. 6 A DSC analysis of poly(styrene-block-dimethylsiloxane-block-styrene) copolymer

综上所述, 采用乙烯基封端的聚硅氧烷进行末端官能化, 制得末端含有烷基溴的聚硅氧烷, 以此为大分子引发剂, CuCl/dNbpy 为催化体系, 可控合成了结构明确的 PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt 三嵌段共聚物, 表征测试证明了该聚合反应具有可控/活性特征. 该方法同样适用于其它具有乙烯基官能团的聚合物通过 ATRP 合成嵌段或接枝共聚物.

REFERENCES

- 1 Saam J C, Gordon D J, Lindsey S. *Macromolecules*, 1970, 3: 1 ~ 10
- 2 Crivello J V, Conlon D A, Lee J L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1986, 24: 1197 ~ 1215
- 3 Nair C P R, Clouet G. *Macromolecules*, 1990, 23: 1361 ~ 1369
- 4 Harabagiu V, Hamciuc V, Giurgiu D, Simionescu B, Simionescu C. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1990, 11: 433 ~ 438
- 5 Matyjaszewski K. *Controlled Radical Polymerization*. ACS Symposium Series Vol 685. Washington, DC: American Chemical Society, 1998. 1 ~ 5
- 6 Qiu J, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1995, 28: 7970 ~ 7972
- 7 Grimaud T, Matyjaszewski K. *Macromolecules*, 1997, 30: 5673 ~ 5682
- 8 Qiu J, Pintauer T, Gaynor S G, Matyjaszewski K, Charleux B, Varion J P. *Macromolecules*, 2000, 33: 7310 ~ 7320
- 9 Matyjaszewski K, Jo S M, Paik H J, Gaynor S G. *Macromolecules*, 1997, 30: 6398 ~ 6400
- 10 Keller R N, Wycoff H O. *Inorg Synth*, 1946, 2: 1

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt TRIBLOCK COPOLYMERSPENG Hui¹, CHENG Shiyuan¹, FENG Linxian², FAN Zhiqiang²⁽¹⁾ School of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062⁽²⁾ Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027

Abstract The atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) macroinitiators was described. Commercially available difunctional PDMS containing vinylsilyl terminal species was reacted with hydrogen bromide resulting in the PDMS macroinitiators containing alkyl bromide end-groups. The ATRP of styrene was then conducted at 130°C using the PDMS containing alkyl bromide end-groups as initiators, cuprous chloride (CuCl) as catalyst and 4,4'-di(5-nonyl)-2,2'-bipyridine (dNbpy) as ligand to produce block copolymers. Using this technique, copolymers consisting of a PDMS center block and polystyrene terminal blocks were synthesized. Analysis of the copolymers by gel permeation chromatography (GPC) showed that the molecular weight increased linearly with the conversion of monomer, and the polydispersity decreased with the progress of polymerization. The molecular weight increased from 6400 to 17890 and the polydispersity ranged from 1.38 ~ 1.26, demonstrating that the reaction was controlled and the polystyrene blocks had low polydispersities typical of radical polymerization by an atom transfer process. IR and ¹H-NMR analyses of the PDMS macroinitiators and the copolymers showed that the PDMS macroinitiators containing alkyl bromide end-groups were formed, and the copolymers consisted of polystyrene and PDMS. A DSC analysis confirmed the results. *T_g* in 100°C and -120°C were attributed to polystyrene blocks and PDMS blocks respectively, indicating the copolymer consisted of polystyrene and PDMS, the triblock copolymers polystyrene-*b*-polysiloxane-*b*-polystyrene (PSt-*b*-PDMS-*b*-PSt) were formed. All these results also demonstrated the effectiveness of ATRP to synthesize a variety of inorganic/organic polymer hybrids.

Key words Atom transfer radical polymerization, Poly(dimethylsiloxane), Macroinitiators, Block copolymers