

聚芳醚腈-聚硅氧烷嵌段共聚物的合成^{*}

董黎明 廖功雄 刘 程 王明晶 蹇锡高^{**}

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 大连 116012)

摘 要 采用 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚(Eugenol)为端基的聚二甲基硅氧烷与氟代苯端基含杂萘联苯结构聚芳醚腈,以碳酸钾为催化剂,二甲基亚砷与邻二氯苯为溶剂的条件下进行芳香亲核取代反应(S_NAr),合成了一种高分子量的聚芳醚腈-聚硅氧烷嵌段共聚物,并采用 FTIR 和 ^1H -NMR 对该产物的结构进行了表征. DSC 测试结果表明该类嵌段共聚物具有两个玻璃化转变温度(T_g),分别为 $-98 \sim -90^\circ C$ 和 $255 \sim 287^\circ C$,而且共聚物具有优良的耐热性,10%的热失重温度(T_d)在 $450^\circ C$ 以上. 采用原子力显微镜和透射电镜观测发现该共聚物存在明显的相分离特征.

关键词 芳香亲核取代,嵌段共聚物,相分离,聚芳醚腈,聚硅氧烷

聚二甲基硅氧烷(PDMS)因其具有优异的热稳定性、表面活性和突出的生物相容性及较高的气体透过性而被广泛应用^[1,2],然而其较低的分子间作用力致使材料机械性能较差.为此,国内外学者采用了多种方法进行改性,其中当前最受关注的是在聚硅氧烷主链中引入具有较高玻璃化转变温度的链段制备嵌段共聚物^[3,4].制备该共聚物的方法很多,主要有羟胺逐步缩合^[5,6]、硅氢加成^[7]、活性负离子聚合^[8]和开环聚合反应^[9]等.但到目前为止尚很少有由芳香亲核取代方法制备含聚硅氧烷嵌段共聚物的公开研究报道.本课题组研制开发了具有全芳环杂萘联苯结构的聚芳醚腈(PPEN),该类材料具有优异的耐热性能($T_g = 277 \sim 295^\circ C$)和力学强度而且在极性非质子溶剂中具有良好的溶解性能^[10].本文采用 PPEN 为高玻璃化转变温度的链段,由芳香亲核取代的方法合成了高分子量的 PPEN-*b*-PDMS 嵌段共聚物.所得共聚物具有优异的耐热性能,在先进复合材料、耐高温分离膜和高性能涂料等领域具有潜在的应用前景.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4-(4-羟基苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮(DHPZ)制备方法参见文献[11],用 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)重结晶得到白色粉状固体;2,6-二氟苯腈

(DFBN)和 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚(Eugenol)化学纯,直接使用;八甲基环四硅氧烷(D4, 98%)和 1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(TMDS, 97%)为市售工业品,蒸馏后使用; $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 为市售,配制成 0.1 mg/mL 的异丙醇溶液使用;二甲基亚砷(DMSO)和邻二氯苯经减压蒸馏后在 0.4 nm 分子筛中保存备用.其它原料均为试剂级,直接使用.

在 NICOLET-20DXB 型红外光谱仪上进行 FTIR 测试,用 KBr 压片法制样. ^1H -NMR 在 VARIAN TNOVA 400 核磁共振仪上进行测试,以 $CDCl_3$ 为溶剂,TMS 为内标.用 HP 1090 HPLC 型凝胶色谱进行 GPC 测试,聚苯乙烯为标定物.用 NETZSCH DSC 204 差热扫描量热仪,进行 DSC 测试, N_2 气氛,升温速度 10 K/min ,测量区间为 $-150 \sim 350^\circ C$.用 NETZSCH TGA 209 型热失重分析仪进行 TGA 测试, N_2 气氛,升温速度 20 K/min .采用 Nanoscope-III 型原子力显微镜与 Tecnai 20 型透射电镜观测共聚物的形貌特征.

1.2 Eugenol 端基 PDMS(III)的合成

于带有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中,依次加入 3 mL (0.0306 mol) TMDS, 45 mL (0.2116 mol) D4 和 0.5 mL 浓硫酸(98%,约为 D4 含量的 5%),搅拌升温至 $80^\circ C$,反应 10 h ,减压蒸除低沸物并水洗至中性,得到端基含氢的 PDMS 低聚物(I),产率为 90%.于带有尾气回收的反应装置中,加入 100 mL 吡啶和 33 mL (0.258 mol)

^{*} 2007-11-27 收稿,2008-01-22 修稿 国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2003AA33G030)资助项目;^{**} 通讯联系人,

E-mail: jian4616@dl.cn

三甲基氯硅烷(TMCS)搅拌升温至 70℃,由恒压滴液漏斗滴加 20 mL(0.129 mol) Eugenol,反应 4 h,过滤并减压蒸除过量的 TMCS 与吡啶得到酚端基保护的 Eugenol(Ⅱ),产物为透明棕红色液体.在另一反应装置中加入 100 mL 甲苯,14.18 g(0.06 mol,过量)三甲基氯硅烷(TMCS)保护的 Eugenol(Ⅱ)和 2 mL 配制好的铂催化剂,在 N₂ 的保护下升温至 70℃,并搅拌混合均匀.由恒压滴液漏斗滴加 130 mL(0.04 mol, 3500 g/mol) Ⅰ,升温至 100℃反应 24 h.除去体系中的甲苯,加入 200 mL 甲醇和 10 mL 去离子水,还原酚羟基.除去过量的 Eugenol 单体,得到灰褐色粘稠液体,密闭避光保存.

1.3 氟代苯端基 PPEN(Ⅳ)的合成

在配有机械搅拌、回流冷凝管、分水器和氮气进口的三口烧瓶中加入 4.765 g (0.020 mol) DHPZ、3.318 g(0.023 mol) K₂CO₃、15 mL DMSO 和 20 mL 甲苯.于 130~140℃共沸至完全脱水,蒸出甲苯.降温至 100℃,加入 3.2 g(0.023 mol)DFBN.反应逐步升温至 180℃反应 10 h.趁热将产物溶液倒入 1000 mL 含有少量乙酸的沸水中,得到乳白色片状物,由含酸沸水反复洗涤,除去未反应的 K₂CO₃ 和溶剂,过滤、烘干.产物用氯仿溶解,过滤除去杂质,乙醇沉降,反复 2~3 次,得到白色短絮状产物(或粉末),100℃真空干燥备用.

1.4 嵌段共聚物(Ⅴ)的合成

于装有机械搅拌器、冷凝管、分水器和氮气进出口的三口烧瓶中加入 12 g(0.002 mol, 0.6×10⁴ g/mol) Ⅳ与 20 mL DMSO,待搅拌溶解均匀后,将 20 mL 甲苯、20 mL 邻二氯苯和 9.5 mL(9.1 g, 0.002 mol, 0.46×10⁴ g/mol) Ⅲ以及 0.55 g(0.004 mol) K₂CO₃ 加入到反应体系中.于 130~140℃甲苯回流带水 3 h 后,升温至 180℃蒸出甲苯,当反应体系的粘度不出现明显的变化时,停止反应.将冷却后的产物沉降于 1000 mL 甲醇中得到淡黄色絮状产物.产物由甲苯索氏抽提 24 h 后进行测试.

2 结果与讨论

2.1 低聚物的合成与表征

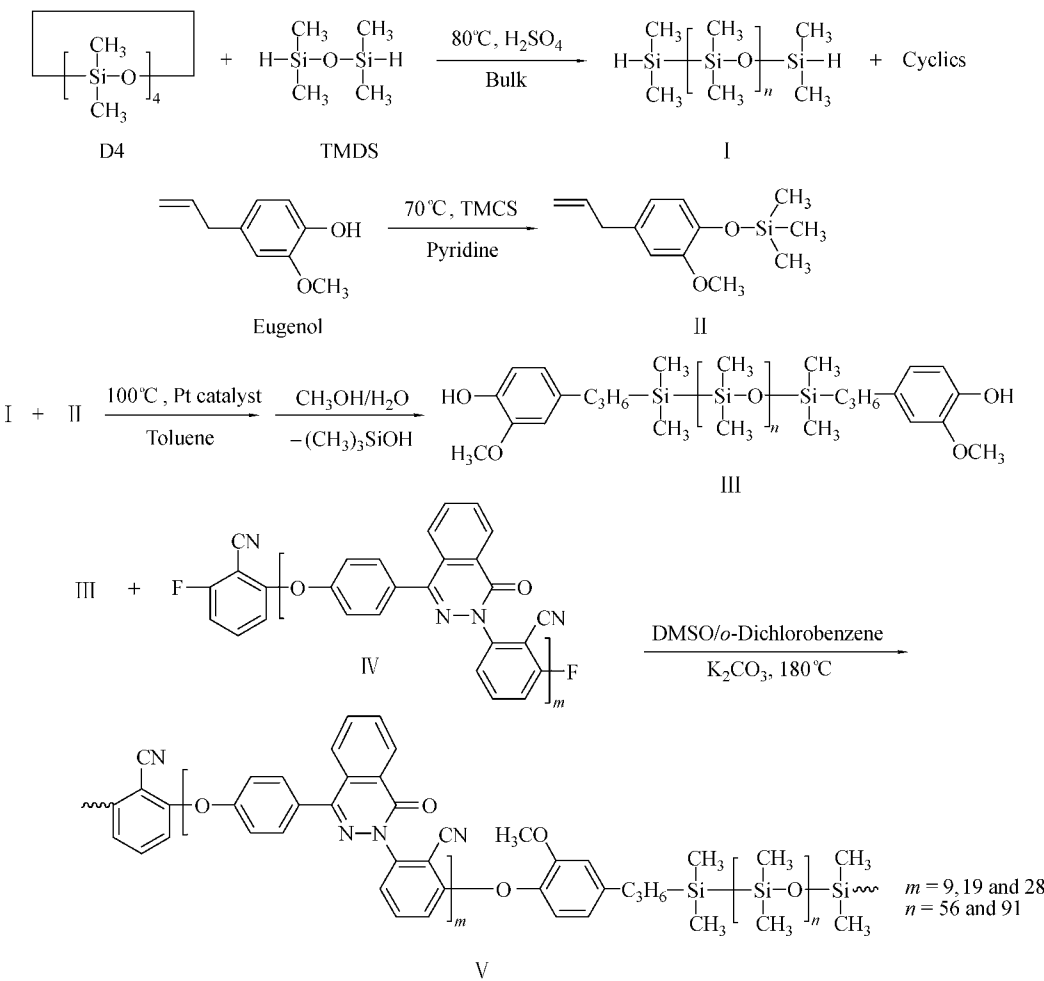
以 Eugenol 为端基的 PDMS(Ⅲ)低聚物由四步合成,反应式如示意图 1 所示.首先,在浓硫酸催化的条件下引发开环聚合反应制备 Ⅰ,通过调节 TMDS 和 D4 的投料配比获得不同聚合度的

PDMS.为避免 Eugenol 中羟基在硅氢加成中的副反应,采用三甲基氯硅烷(TMCS)作为保护试剂,制备了产物 Ⅱ.然后在铂催化的条件下,Ⅰ与 Ⅱ进行硅氢加成反应.反应结束后水解除去保护基团,从而制得低聚物 Ⅲ.

对 Ⅰ和 Ⅲ的结构进行 FTIR 和 ¹H-NMR 表征,结果如表 1 所示.由 FTIR 数据可知,Ⅰ在 2130 cm⁻¹ 处出现较强的 Si—H 特征吸收峰,而 Ⅲ的 FTIR 谱图中无该吸收峰,这表明 Ⅰ硅氢加成反应完全.同时 Ⅲ在 3560 cm⁻¹ 处出现了酚羟基的特征吸收峰.由 ¹H-NMR 数据可知,硅氢加成反应后 Si—H 的特征化学位移(δ=4.8)消失,而增加了 Eugenol 的特征化学位移.其中化学位移 0.6 为 CH₃ 的特征峰,1.6 与 2.5 为 CH 和 CH₂ 的特征峰,说明硅氢加成产物主要是 β-加成产物.3.9 的特征峰是 OCH₃ 中甲基的特征氢;7.2、6.8 和 6.6 的特征峰为 Eugenol 苯环上的特征化学位移.红外和核磁数据均表明所合成 Ⅰ和 Ⅲ的结构与设计相符,并且与文献[12]一致.按照该方法制备了两种不同分子量的 Ⅲ,其 M_n 可由 ¹H-NMR 谱图中 OCH₃ 氢与 Si—CH₃ 氢的积分面积计算获得(表 2),分别为 0.46×10⁴ 和 0.72×10⁴.

Table 1 Characterization data of Ⅰ and Ⅲ		
Polymer	FTIR (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (δ, 400 MHz)
Ⅰ	2960 (C—H), 2130 (Si—H)	0.1~0.3 (s, 6H, Si—CH ₃)
	1100~1000 (Si—O—Si)	4.8 (s, 2H, Si—H)
	1261 (Si—CH ₃), 800 (Si—C)	
Ⅲ	3560 (—OH), 3010 (C—H of Ar)	0.1~0.3 (s, 6H, Si—CH ₃)
	2960 (C—H),	0.6, 1.6, 2.5 (m, 5H, —CH ₂ CH(CH ₃)—)
	1100~1000 (Si—O—Si)	3.9 (s, 3H, OCH ₃)
	1261 (Si—CH ₃), 800 (Si—C)	6.6, 6.8, 7.2 (m, 3H, C—H of Ar)

氟代苯端基 PPEN(Ⅳ)是由双酚单体 DHPZ 与双卤单体 DFBN 以 K₂CO₃ 为催化剂采用芳香亲核取代的方法制备^[10].由 Carothers 方程^[13]可知,改变 DFBN 与 DHPZ 的配比可实现控制聚合物的分子量和端基组成.按照该方法制备了 3 种不同分子量的 Ⅳ,并且设计的 M_n 分子量和 GPC 测试结果相符合(表 2).



Scheme 1 The synthetic route of PPEN-*b*-PDMS block copolymer

Table 2 Characteristics of PPEN-*b*-PDMS copolymers

Sample code	PDMS	PPEN				Block polymer			PDMS (%) ^d
	M_n^a ($\times 10^4$)	M_n^b ($\times 10^4$)	M_n^c ($\times 10^4$)	M_w^c ($\times 10^4$)	PDI	M_n^c ($\times 10^4$)	M_w^c ($\times 10^4$)	PDI	
4a	0.46	0.32	0.31	0.39	1.28	1.94	5.14	2.65	26.44
4b	0.46	0.66	0.60	1.18	1.97	2.24	5.19	2.32	18.03
4c	0.46	0.96	1.05	2.79	2.65	2.51	5.84	2.33	15.23
7a	0.72	0.32	0.31	0.39	1.28	2.01	4.68	2.32	49.19
7b	0.72	0.66	0.60	1.18	1.97	2.28	5.49	2.41	27.03
7c	0.72	0.96	1.05	2.79	2.65	2.12	4.94	2.33	23.76

^a M_n (PDMS), based on eugenol end-group analysis from ¹H-NMR spectra ; ^b M_n (PPEN), from theory calculation by Carothers equation ; ^c Obtained by GPC versus polystyrene standards ; ^d PDMS content, determined from ¹H-NMR spectra.

2.2 嵌段共聚物的合成

芳香亲核取代法 (SNAr) 是芳醚类聚合物合成的通用方法,采用 Eugenol 为端基的 PDMS (III) 作为双酚反应物参与共聚是最简便的制备芳醚类含 PDMS 嵌段共聚物的方法,该方法缩短了反应路线和降低了合成成本.本文由氟代苯端基 PPEN (IV) 出发,采用该方法合成了 PPEN-*b*-PDMS 嵌段共聚物,合成路线如示意图 1 所示.由于硅氧链段

具有极低的溶解度参数,因此通过制备具有酚端基低聚物 III,改善其在极性反应溶剂中的溶解能力,同时采用 DMSO 与邻二氯苯为混合溶剂(体积比 1:1)的反应体系,其中邻二氯苯也起到了增溶的效果.

为了证实亲核取代缩合反应的高效性,用 GPC 对 PPEN 低聚物以及所合成的嵌段共聚物的分子量及其分布进行了测定,图 1 是二者的 GPC

流出曲线. 共聚物产品的 GPC 曲线为单峰, 表明所合成的产物不是 PPEN 和 PDMS 低聚物的混合物, 而是 PPEN-PDMS 嵌段共聚物. 并且随反应程度进行, 共聚物的 GPC 曲线向高分子量移动. 如表 2 所示, 由不同链段长度的低聚物均得到了不同硅氧烷含量的高分子量嵌段共聚物, 表明采用芳香亲核取代方法制备芳醚类含 PDMS 嵌段共聚物是高效可行的.

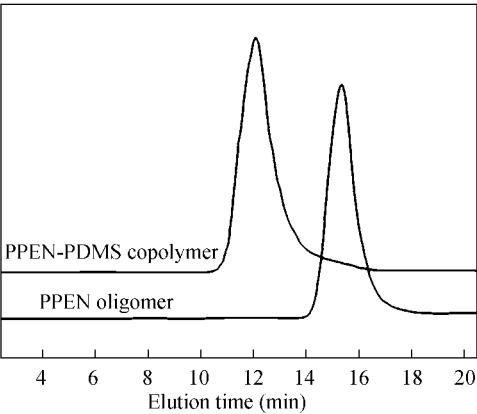


Fig. 1 GPC traces of PPEN oligomer and the copolymer

2.3 聚合物的波谱性质

以 FTIR 和 ¹H-NMR 对所合成的嵌段共聚物进行波谱表征. 图 2 为共聚物的 FTIR 谱图, 其中既包含 PPEN 的特征吸收峰, 3069 cm⁻¹ (芳环, C—H), 2231 cm⁻¹ (C≡N), 1677 cm⁻¹ (二氮杂萘酮, C=O), 1600 cm⁻¹ 和 1508 cm⁻¹ (二氮杂萘酮, C=N, C=C) 也包含了 PDMS 的特征吸收峰, 2963 cm⁻¹ (CH₃, C—H) 1100 ~ 1000 cm⁻¹ (Si—O—Si), 800 cm⁻¹ (Si—C). 酚羟基的特征吸收 3560 cm⁻¹ 在聚合物中完全消失, 表明 Eu-PDMS 已经完全发生聚合反应. 图 3 为共聚物的 ¹H-NMR 谱图, PPEN 的

特征吸收位于低场, H4 (δ = 8.63) 是二氮杂萘酮结构的特征化学位移; PDMS 位于高场, H1 (δ = 0.03) 是硅甲基氢的特征化学位移. 同时可根据 ¹H-NMR 谱图中 H1 与 H4 的积分面积的比值就可得到共聚物中 PDMS 的含量 (见表 2).

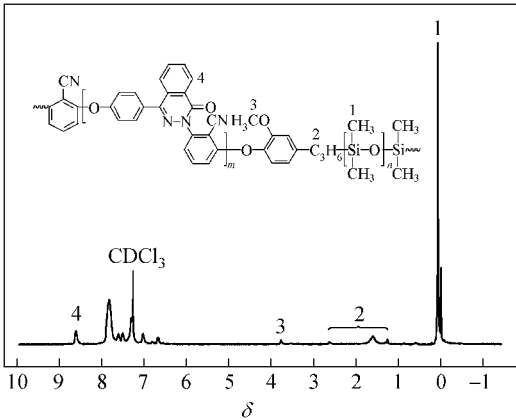


Fig. 3 The ¹H-NMR spectrum of PPEN-*b*-PDMS block copolymer (4c) in CDCl₃

2.4 聚合物的热性能

以示差扫描量热仪 (DSC) 和热失重分析仪 (TGA) 对嵌段共聚物的热性能进行研究, 结果如表 3 所示.

Table 3 Thermal properties of PPEN-*b*-PDMS copolymers

Sample code	PDMS block		PPEN block	<i>T_d</i> (°C) ^b
	<i>T_g</i> (°C) ^a	<i>T_m</i> (°C) ^a	<i>T_g</i> (°C) ^a	
4a	-90	-41	272	466
4b	—	-35.4	276	479
4c	—	—	287	485
7a	-98	-46	255	450
7b	-92	-41	263	466
7c	—	-40	276	471

^a Baseline shifts in the second heating DSC traces with a heating rate of 10 K/min in nitrogen; ^b Decomposition temperatures at which a 10% weight loss was recorded by TGA at a heating rate of 20 K/min in nitrogen.

由表 3 所示, 共聚物存在两个比较明显的玻璃化转变温度, 分别在 -98 ~ -90 °C 和 255 ~ 287 °C, 分别对应于 PDMS 和 PPEN 组分的玻璃化转变, 表明共聚物具有 PDMS 和 PPEN 两相结构, 说明所合成的共聚物为 PDMS-*b*-PPEN 嵌段共聚物. 由于 PDMS 和 PPEN 链段之间较大的极性差异, 其构成的嵌段共聚物具有强烈的微相分离形态. 值得注意的是, 共聚物中 PDMS 链段的玻璃化转变温度随着 PDMS 含量的减小而略有增加; 而共聚物中 PPEN 链段的玻璃化转变温度随着 PPEN 含量的减小而逐渐降低, 这也正好符合多组

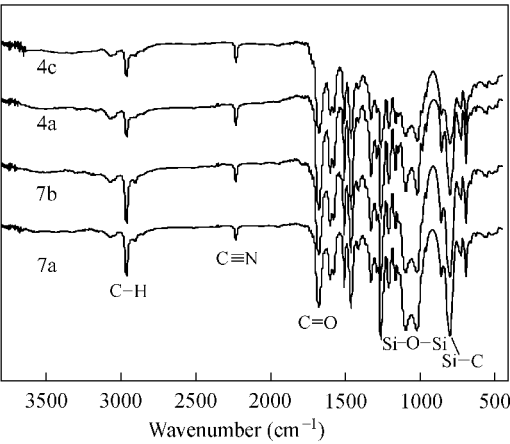


Fig. 2 The FTIR spectra of PPEN-*b*-PDMS block copolymers

分聚合物 T_g 的变化规律,即随着某一组分含量的降低,其玻璃化转变温度逐渐向另一组分的玻璃化转变温度靠近.在 -40°C 附近会出现熔融吸热峰,也可以作为具有 PDMS 链段的依据.聚合物 10% 的热失重温度在 450°C 以上,表明该嵌段共聚物具有良好的耐热稳定性.

2.5 聚合物的表面和界面

图 4 是用原子力显微镜观测到的共聚物 (7a) 膜表面和三维 (3D) 的相位图.由图可见,其中明暗区域区分明显,表明表面存在明显的相分离特征.在 Tapping 模式下显微镜的探针会随着材料表面软硬的不同而产生相位滞后效应,在获取的图象上则表现为明暗的不同,滞后越小图象越暗.图 4 相位图中暗区为硬的 PPEN 链段,亮区为软的 PDMS 链段.样品中的 PDMS 含量较高,表面 PDMS

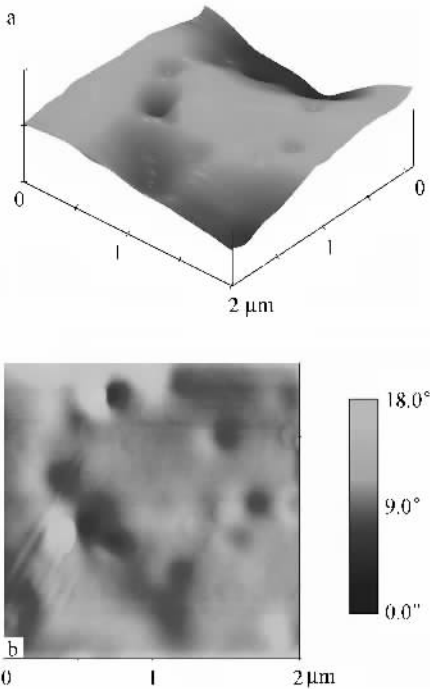


Fig. 4 The AFM images of PPEN-*b*-PDMS copolymer (7a) 3D-graphic a and phase b

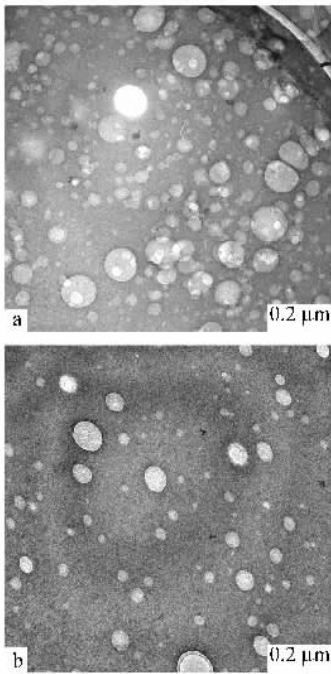


Fig. 5 The TEM images of PPEN-*b*-PDMS copolymer (7a)

成为连续相的明亮区域,而 PPEN 相则形成孔洞状不规则分布于表面上.图 5 是相同样品不同位置的透射电镜图,由于链段之间具有较大的相容性差异,体现为对光的折射率的不同,因而可以直观的观察到的共聚物明显的相分离特征.与 AFM 相图相反,图中暗的区域为 PDMS 相,亮球状的区域为 PPEN 相.球状粒径分布很均匀,且粒径为 $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 且大小与 AFM 图一致.

3 结论

采用 Eugenol 为端基的聚二甲基硅氧烷与氟苯端基的聚芳醚腈为反应物,由芳香亲核取代的方法合成了 PPEN-*b*-PDMS 嵌段共聚物.该合成方法反应路线短,合成成本低,可获得高分子量的嵌段产物.所得共聚物具有微相分离的特征并具有优异的热稳定性,10% 的热失重温度 (T_d) 在 450°C 以上.

REFERENCES

- 1 Walter N. Chemistry and Technology of Silicones. London :Academic,1968. 1 ~ 27
- 2 Jones R G,Ando W. Silicon-Containing Polymers :The Science and Technology of Their Synthesis and Applications. Netherlands :Kluwer,2000. 233 ~ 243
- 3 Noshay A,McGrath J E. Block Copolymers :Overview and Critical Survey. New York :Academic Press,1977. 156 ~ 162
- 4 Yilgor I,McGrath J E. Adv Polym Sci,1988,86 :1 ~ 86
- 5 Noshay A,Matzner M,Merriam C N. J Polym Sci,Part A,1971,9 :3147 ~ 3159

- 6 Shi Linqi(史林启), Zheng Guodong(郑国栋), Feng Zhiliu(冯之榴). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (6) 641 ~ 646
- 7 Auman B C, Percec V H, Schneider A. *Polymer*, 1987, 28 1407 ~ 1417
- 8 Morton M, Rembaum A, Bostick E E. *J Appl Polym Sci*, 1964, 8 2707 ~ 2716
- 9 Kania C M, Nabizadeh H, McPhillimy D G, Patsiga R A. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27 139 ~ 148
- 10 Wang Mingjing(王明晶), Liu Cheng(刘程), Dong Liming(董黎明), Jian Xigao(蹇锡高). *Chin Chem Lett*(化学快报), 2007, 18(5) 595 ~ 597
- 11 Jian Xigao(蹇锡高), Meng Yuezhong(孟跃中). *CN Patent*, 93, 109, 179. 9. 1993-06-26
- 12 Waghmare P B, Idage S B. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100 3222 ~ 3228
- 13 Odian G. *Principles of Polymerization*. New York: Wiley, 2004. 50 ~ 76

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(PHTHALAZINONE ETHER NITRILE)-POLYDIMETHYLSILOXANE BLOCK COPOLYMERS

DONG Liming^{1,2}, LIAO Gongxiong¹, LIU Cheng¹, WANG Mingjing¹, JIAN Xigao¹

⁽¹⁾ Department of Polymer Science and Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116012

⁽²⁾ Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065

Abstract High molecular weight block copolymers with different backbone compositions were synthesized from eugenol end-capped polydimethylsiloxane (PDMS) and fluorophenyl-terminated poly(phthalazinone ether nitrile) (PPEN) oligomers. These oligomers of PPEN were prepared *via* S_NAr step-growth polymerization from 4-(4-hydroxyphenyl) (2H)-phthalazin-1-one (DHPZ) and 2,6-difluoro-benzonitrile (DFBN) using DMSO as solvent at 180°C. The oligomers with well-defined fluoro-terminated and various quantitative molecular weights were obtained by using an excess of DFBN. The number-average molecular weight (M_n) values of PPEN oligomers ranged from 3100 to 10500. The eugenol terminated PDMS oligomers were prepared by reacting silane terminated PDMS with eugenol in toluene *via* the well-known Pt-catalysed hydrosilation reaction. The phenol-group of eugenol was protected by trimethylchlorosilane in the hydrosilation to avoid side reactions and loss of functional group, and the aryl-trimethylsilyl ethers can be cleaved by refluxing in aqueous methanol. The M_n values of PDMS oligomers were 4550 and 7220, respectively. The block polycondensation was carried out in the presence of dimethyl sulfoxide/*o*-dichlorobenzene and K₂CO₃ as solvents and catalyst at 180°C by the S_NAr reaction. The M_n values of block copolymers ranged from 19400 to 25100. The results of GPC indicated that reaction of two oligomers occurred and then the higher molecular weight copolymers were obtained. It further suggested that the new synthesis method is an effective and convenient approach to prepare similar PDMS based block copolymers. The structure of copolymers obtained was characterized by FTIR and ¹H-NMR. Differential scanning calorimetry analysis indicated that the block copolymers showed two glass-transition temperatures (T_g) at -98 ~ -90°C and 255 ~ 287°C, respectively. The distinct two T_g 's in the block copolymers suggested that microphase separation occurred in the block copolymer. The copolymer also showed a high thermal stability with 10% weight-loss temperatures in excess of 450°C in nitrogen according to thermogravimetric analysis. The migration of PDMS segments to the copolymer surface was observed directly by atomic force microscope (AFM) and transmission electron microscope (TEM). PDMS expanded to the continuous phase on the surface, suggesting that PDMS segments were rich on the surface. The PPEN phase as the particle cavities was dispersed in copolymer surfaces with diameters of 0.1 ~ 0.3 nm.

Keywords Aromatic nucleophilic substitution polymerization, Block copolymer, Phase separation, Poly(phthalazinone ether nitrile), Polysiloxane