

研究简报

线型聚砒-聚硅氧醚氨酯嵌段聚合物的 合成和结构性能的探索*

郑国栋 王漓江** 冯之榴

许观藩 刘南安

(中国科学院长春应用化学研究所)

最近,聚硅氧醚与聚氨酯、聚碳酸酯或聚砒等的嵌段聚合物作为高分子结构材料和功能材料发展较快^[1-3]. 本文将带有反应基的齐聚物与予聚物,通过对—NCO基的氢加成反应制得了线型聚砒-聚硅氧醚氨酯嵌段聚合物,考察合成反应特点的同时,初步研究了嵌段聚合物的结构和性能.

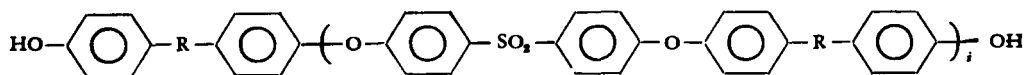
实 验 部 分

单体与试剂

OCN——O——NCO(ODI) 为本室合成,其余均系 AR 或 LR 商品,用前经精制,水份<0.1%.

齐聚物与予聚物

双羟端基聚砒齐聚物按文献[6]方法合成,分子通式为:



当式中 R 为 $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$ 、 $i=1$ 或 4 时,分别简称为 $\text{H}_{1(i)}$ ($\text{H}_{1(1)}$ 或 $\text{H}_{1(4)}$).

聚环氧丙烷二醇 $\text{HO}-\left(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O}\right)_m-\text{H}$ 简称为 PPO, $\bar{M}_n=2000$, 水份<300ppm.

聚二甲基硅氧醚二醇 $\text{HO}-\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n-\text{H}$ 简称为 PSIO, 参照文献[7]按修改后的

* 1982年11月8日收到.

** 大连工学院八届毕业生.

方法从八甲基环四硅氧烷制得, 试验中所用的 $n = 60-105$ 。

端二异氰酸酯基予聚物参考文献[6]的方法在相应的条件下本体聚合, DI 与 PSIO 或 (PSIO + PPO) 的克分子比为 2.02, 按不同 DI 的化学活性, 分别得到端二异氰酸酯基硅氧醚氨酯予聚物 (I) 和主链上含 PPO 的端二异氰酸酯基的硅氧醚氨酯予聚物 (II)。当所用的 DI 为 TDI_{2,4}, MDI 或 ODI 时, 其对应的 (I) 和 (II) 分别称为 PSIOU₁, PSIOU₂ 或 PSIOU₃ 和 PSIOEU₁, PSIOEU₂ 或 PSIOEU₃。(II) 中 PSIO/PPO 的重量比为 0.11—1.0。

嵌段聚加成反应的配料克分子比是 (I) 或 (II): $H_{1(i)}$ = 1.01。反应在管式反应器中进行。

结果与讨论

1. 溶液聚加成反应主要参数的考察

PSIOU- $H_{1(i)}$ 体系的浓溶液(50%)反应除了受酚羟基的活性影响之外, 还存在以下三个因素的限制: (1) PSIO 与 $H_{1(i)}$ 的溶度参数 δ , 相差悬殊(7.5 与 11.0); (2) 嵌段聚加成反应开始后, 因氨酯键形成而分子链间的氢键作用加强, 不利溶解; (3) 含活泼氢的溶剂不适用。所以, 在单一溶剂里很快出现沉淀, 仅得到低聚物, 使用多元混合溶剂有助于反应进行, 产物粘度提高, 但仍受端异氰酸酯基种类的不同影响很大。PSIOEU- $H_{1(i)}$ 体系由于引入溶度参数 δ 约为 9.1 的 PPO, 起到增容作用的同时, 使聚合物在溶剂中的溶解性进一步改善, 于是聚加成反应能顺利进行, 得到粘度较高、成膜性良好的产物。试验中观察到: 随 PPO 增高, PSIO 及 $H_{1(i)}$ 的 i 减少, 嵌段聚加成物的溶解度增加, 产物的粘度上升; 当端异氰酸酯由 TDI_{2,4} → MDI → ODI 时, 溶解度下降, 难于制得高分子量的产物。

当 PSIOU、PSIOEU 与 $H_{1(i)}$ 的反应温度低于 60℃ 时, 速度偏小, 高于 100℃ 易发生副反应, 以 80℃ 为宜, 这时反应产物的粘度与反应时间的关系如图 1 所示。扩链反应的温度要相应降低。由图 2 看出: 乙二胺和 1, 4-丁二醇对本体系亦具有扩链效果。

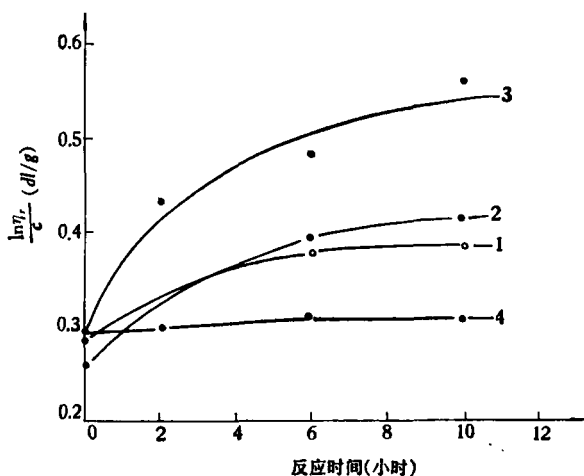


图 1 不同反应体系产物的粘度与反应时间的关系

反应温度 80℃; 曲线 1: PSIOEU₃- $H_{1(i)}$; 曲线 2: PSIOEU₂- $H_{1(i)}$;
曲线 3: PSIOEU₁- $H_{1(i)}$; 曲线 4: PSIOU₃- $H_{1(i)}$

上述试验合成的多嵌段聚合物见表 1, 其中 4—7 是文献未报道的。

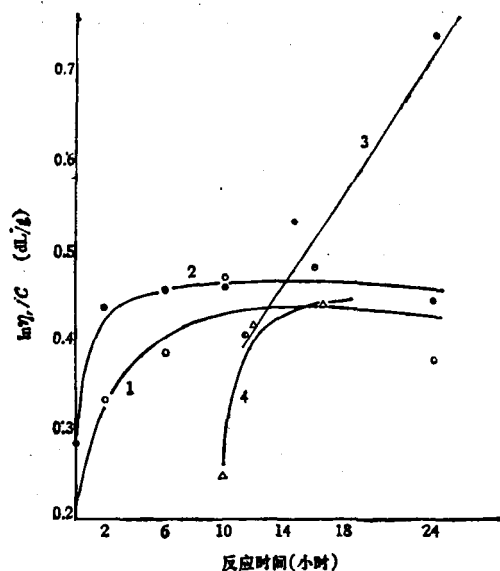


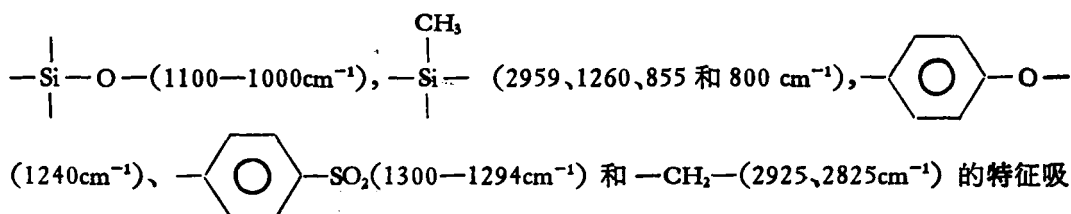
图 2 乙二胺 (E) 和 1,4-丁二醇 (B) 的扩链作用

曲线 1: PSIOEU₁-H_{1(II)} 空白试验; 曲线 2: PSIOEU₁-H_{1(II)} + B 同时加料, H_{1(II)}:B = 9:1 (克分子比); 曲线 3: PSIOEU₁-H_{1(II)} + E, 80°C, 100 小时后加 E, H_{1(II)}:E = 9:1 (克分子比); 曲线 4: PSIOEU₁-H_{1(II)} + B, 80°C, 10 小时后加 B, H_{1(II)}:B = 9:1 (克分子比)

2. 多嵌段聚合物的结构与性能

红外光谱: 在 KBr 盐板上涂制热处理成膜, 厚约 5 μ。用 PERKIN-ELMER 599B 型红外光谱仪测定。结果表明, 2270—2240 cm⁻¹ 的—NCO 吸收峰与 3440—3420 cm⁻¹ 的

酚—OH 吸收峰消失, 1730、1540 cm⁻¹ 的 $\begin{matrix} \text{H} \\ | \\ \text{N} - \text{C} = \text{O} \end{matrix}$ 吸收峰出现, 此外, 还存在



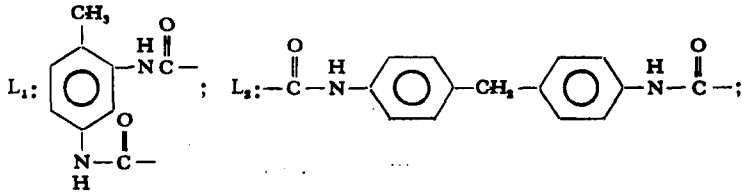
的特征吸收峰, 与预期的结构相符。PSIOU-H₁ 系列的红外光谱与 PSIOEU-H₁ 的相似, 只是 855、800 cm⁻¹ 处的吸收峰加强, 而 2925、2825 和 1730、1540 cm⁻¹ 的吸收峰减弱, 显然是因为 PSIOU-H₁ 体系中没有脂肪聚醚氨酯链的缘故。

X-射线衍射: 采用理学公司 2080 型仪器。分析表明: 经 120°C/2 小时成膜处理的嵌段聚合物在室温为低晶物, 它的结晶峰 (12°) 随 PSIO 含量的增加而加强。可见, 结晶部分与 PSIO 密切相关。

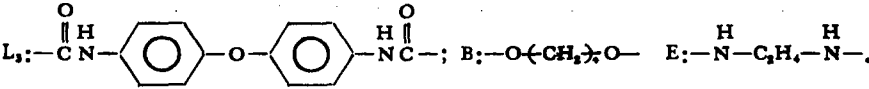
由日立 H-500 型电子显微镜看出表 1 所列产物均是多相聚合物, 以 PSIOEU-H₁ 系列为例, 聚砜氨酯链段聚集成球形微区分散在由软段 PPO 和 PSIO 构成的连续相中, 微

表 1 几种不同链段结构的多嵌段聚合物

种类	链段结构组成*	$\frac{\ln \eta_r}{c}$ **	外 观	成膜性
1	$\langle L_1-PSIO-L_1-H_{1(1)} \rangle_n$	0.28	乳白色	差
2	$\langle L_2-PSIO-L_2-B \rangle_n$	0.24	肉色	良好
3	$\langle L_2-PSIO-L_2-PPO-L_2-B \rangle_n$	0.32	浅黄色透明	良好
4	$\langle L_2-PSIO-L_2-PPO-L_2-H_{1(1)} \rangle_n$	0.46	肉色	良好
5	$\langle L_2-PSIO-L_2-PPO-L_2-H_{1(1)} \rangle_n$	0.29	桔黄色	良好
6	$\langle L_2-PSIO-L_2-PPO-L_2-H_{1(1)}-L_2-E \rangle_n$	0.74	肉色	良好
7	$\langle L_2-PSIO-L_2-PPO-L_2-H_{1(1)}-B \rangle_n$	0.44	桔黄色	良好



* 符号说明:



** 粘度单位: dL/g.

区的最大直径约为 1600 Å,多数是 500—800 Å (见图 3)。还发现随产物里的 PSIO 链或 H_1 链的加长,不同链段间的相容性下降,相分离加深;乙二醇、1, 4-丁二醇等扩链剂的加入改善了不同链间的相容性,使分散相均匀化,微区尺寸变小,并提高了大分子链排列的规整性,深入的工作尚在进行。

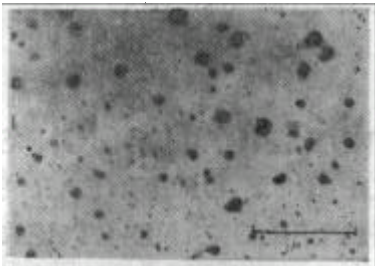


图 3 PSIOEU₂-H₁₍₁₎ 的透射电镜照片 (19,000 倍)

以 SJH-75 型扭辨仪初步测得的部分动态力学谱示于图 4。当主链中没有脂肪聚醚链时,嵌段聚合物在 -100℃ 和 -35℃ 出现相当于 PSIO 的玻璃化转变 (-115℃) 和结晶融化 (-35℃), 还在 0℃ 和 155℃ 产生转变,后者对应于聚砜链段的玻璃化转变,它的化学转变发生在 320℃ 以上。但是随着 PPO 的引入和聚砜链的缩短,嵌段聚合物于 -100℃ 处的转变减弱,主转变出现在 -20℃,在 20—30℃ 还发生转变,而其化学转变温度却降至 265℃。嵌段聚合物的阻尼随结构组成变化的特点是 PSIO 链增加,阻尼下降; H_1 链加长,高温区阻尼增大;加适当扩链剂有利阻尼提高。

嵌段聚合物涂层在 16.5℃ 对于蒸馏水的润湿角为 75—80°。

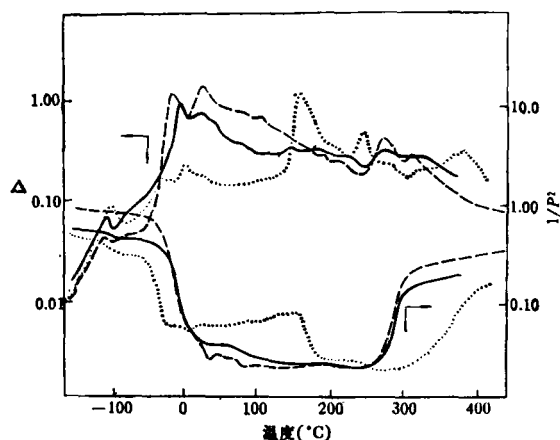


图 4 几种嵌段聚合物的 TBA 图谱

— PSIOEU₂-H₁₍₁₎-B; — PSIOEU₂-H₁₍₁₎;
PSIOU₁-H₁₍₄₎

致谢 本文红外光谱、X-射线、电镜、相差和扭辨分析分别承傅国珍、X-射线组、王金文、孙桂芬和周华荣等协助测定，一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Милешкебин, В. П., и др., *Высокомолекулярное Соединение*, 1972, В. 14 (9), 682-4.
- [2] Андрианов, К. А. и др., *Высокомолекулярное Соединение*, 1973 В. 20(b), 471-4.
- [3] Riffle, J. S., et al., *Macromol. Sci. Chem.*, 1981, A15(5), 967-998.
- [4] Noshay, A., et al., *IEC. Prod. Res. Develop.*, 1973, 12(4), 268-277.
- [5] Halpern, B. D., *Preprints Symposium on Functional polymers, R-4, Kuming China. Sep. 1981.*
- [6] 郑国林, 许观藩, 冯之檀, 刘振海, 刘南安, 赵玮, 张所信, *高分子通讯*, 1983, (2), 147.
- [7] Patnode, W., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, (68), 362.

PRELIMINARY INVESTIGATION ON SYNTHESIS AND STRUCTURE-PROPERTY OF LINEAR POLYSULPHONE- POLYDIMETHYLSILOXANE-ETHER URETHANE SEGMENTED COPOLYMERS

Zheng Guodong, Wang Lijiang, Feng Zhiliu,
 Xu Guanfan and Liu Nanan

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Some new linear polysulphone-polydimethylsiloxane-ether urethane segmented copolymers were synthesized. The solution polyaddition reaction as well as the morphology and dynamic mechanical properties of the segmented copolymers were studied preliminarily.