

聚酚酞醚砜-聚硅氧烷-聚醚氨酯多嵌段聚合物*

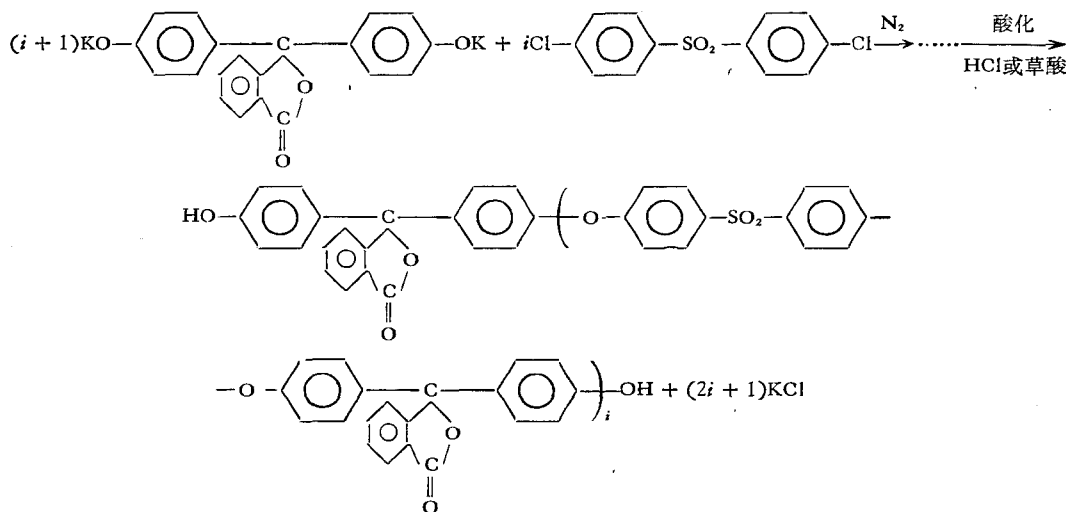
郑国栋 韩靖** 刘南安 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所)

合成了端异氰酸酯基聚硅氧烷-聚醚氨酯嵌段预聚物和端羟基酚酞醚砜齐聚物,探索了上述预聚物与齐聚物间的活泼氢转移加成反应,对所得的多嵌段聚合物做了初步的结构形态表征。

试验用单体: 酚酞、4,4'-二氯二苯砜、TDI_{2,4}、MDI、低分子量聚氧化丙烯二醇 N-210 和 N-220 等均经纯化处理。由乙酰法测得 N-210 和 N-220 的 $\bar{M}_n$ 分别为 1040 和 2040; 端羟基聚二甲基硅氧烷 (THSi) 按文献 [1,2] 制备, 以 VPO 法测出 $\bar{M}_n$ 分别为 1940、2420 和 5490 三种。催化剂叔丁醇钾按文献 [3] 制取。其余试验用试剂均为分析纯, 经干燥处理, 水份 < 500ppm。

端羟基酚酞醚砜齐聚物 $H_{4(i)}$ 由亲核取代脱盐缩聚合成, 其反应为:



根据设计的 $H_{4(i)}$ 分子量大小, 加不同配比的单体, 按文献 [4] 稍加改进的方法制得齐聚物粘稠液, 趁热过滤, 经酸化沉析, 将浅驼色沉淀物用蒸馏水煮 4 次以上, 经 50℃ 烘干。用甲苯, 甲苯-乙醇 (3:1V) 各回流一次, 再以 THF 复沉淀 1 次, 热蒸馏水洗 3 次, 80℃ 真空干燥, 收率 70—85%, 产物为白色粉末。其物性及测试结果见表 1。从表 1 可见, $H_{4(i)}$ 的结构是部分规整的。随 i 的增加, 规整度下降, 其熔区和热氧分解温度次序分别为: $H_{4(0)} > H_{4(3)} > H_{4(4)} > H_{4(1)}$ 和 $H_{4(3)} > H_{4(4)} > H_{4(1)} > H_{4(0)}$ 。

* 1983 年 10 月 19 日收到。

** 现在辽阳化工工厂。

表 1 $H_{4(i)}$ 的物理基本性能

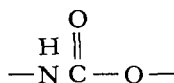
$H_{4(i)}$	$\bar{M}_n$ (克/摩尔)		熔区 ^{*2} (°C)	空气中热氧分 解点 ^{*3} (°C)	聚集态 ^{*4}	$\ln \eta_r/c^{*5}$ (dl/g)
	设计值	实验值 ^{*1}				
$H_{4(0)}$	318.3	—	257—264	320	结晶	—
$H_{4(1)}$	850.8	860	150—170	340	部分规整	0.058
$H_{4(4)}$	2448.5	3300(2700)	198—217	423	规整度低	0.081
$H_{4(8)}$	4579.1	4410(4500)	215—227	450	规整度更低	0.092

^{*1} 电位滴定法测定, 括号内数字由 VPO 仪测定; ^{*2} DSC 仪测定, $\Delta T 5^\circ/\text{分}$; ^{*3} TGA 仪测定, $\Delta T 5^\circ/\text{分}$, 空气; ^{*4} X 射线衍射和 DSC 对比检测; ^{*5} 溶剂: 氯苯/甲乙酮 (1:4V), $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 0.5g/dl.

端异氰酸酯基聚硅氧烷-聚醚氨酯嵌段预聚物的合成试验结果列于表 2.

以 N-210 和 MDI 反应生成 I-HE-I (N_2 , 80°C , 2h) 的表观反应程度 P 可达 0.99, 而在相同条件下, THSi 与 MDI 生成 I-HS-I 和 THSi 与 I-HE-I 生成 I-ESE-I 的 P 却分别只有 0.33 和 0.38, 表明这种活泼氢转移反应, THSi 的羟基活性低于 N-210 的羟基, 制取端异氰酸酯基聚硅氧烷嵌段预聚物需要较强的反应条件. Астахий^[5] 在低分子有机硅与 TDI_{2,4} 的反应中得到类似的结果. 以上反应的活性差异, 可归结于空间位阻、Si 与 C 原子的正电性及反应物间的相溶性不同. 表 2 还表明, 升高反应温度及延长反应时间对提高 P 的效果有限; 溶液聚合有利, 反应受催化剂影响较大, 当加入 0.2% 二月桂酸二丁基锡后, I-ESE-I 的合成反应速率几乎提高一个数量级.

在 I-ESE-I 的红外谱图中, $-\text{Si}-\text{OH}$ 在 3700cm^{-1} 处的吸收峰消失, 出现明显的

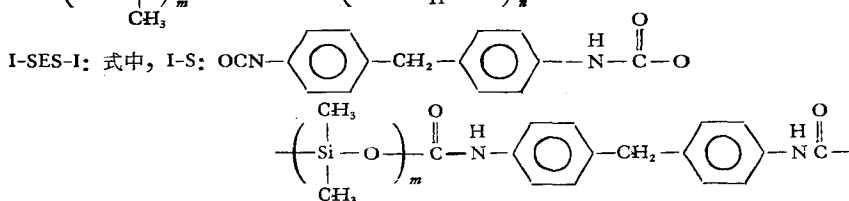
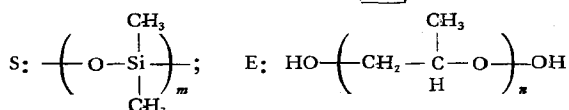
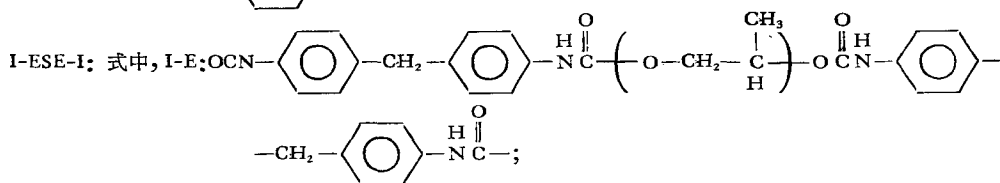
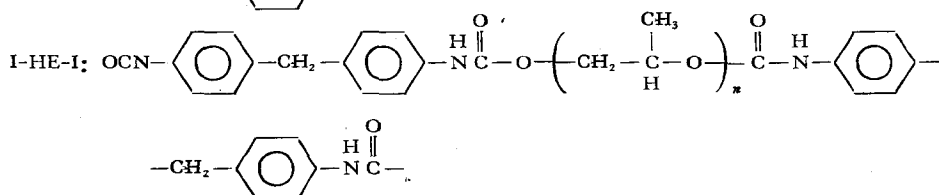
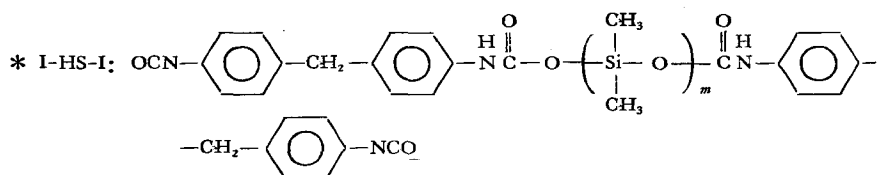


(1720 和 1540cm^{-1}) 和 $-\text{NCO}$ (2240cm^{-1}) 的特征吸收, 其它基团的特征吸收峰亦和预期的结果相符, 用相差显微镜和偏光显微镜观察, 这种嵌段预聚物具有多相形态结构.

在 $H_{4(i)}$ 与 I-ESE-I 的嵌段聚合反应体系中, 由于反应物的相溶性很低, $H_{4(i)}$ 的熔区较高, 使其本体聚合反应难于实施, 所以, 本工作着重进行了溶液聚合反应. 部分结果示于图 1. 从图 1 看出, 无催化剂时, $H_{4(1)}$ 、 $H_{4(4)}$ 和 $H_{4(8)}$ 分别与 I-ESE-I 的聚加成反应的粘度增长速率颇为近似, 而加催化剂 0.2% 叔丁醇钾之后, $H_{4(1)}$ 与 I-ESE-I 反应的粘度增长速率远高于 $H_{4(8)}$ 的速率, 这个结果可解释为叔丁醇钾活化了端基, 显著加快了氨酯键的生成速率, 使反应部分进入扩散控制阶段. 此时, $H_{4(1)}$ 与 $H_{4(8)}$ 的扩散速度对链增长反应产生重大影响. 其次, 与 $H_{4(1)}$ 相比, $H_{4(8)}$ 含有更多的内酯基, 它与钾盐的亲合作用较强, 从而减弱了钾盐对端羟基的络合催化效果. 为了避免副反应明显产生, 钾盐的添加量和反应条件要严格控制. 比较图 1 中曲线 1 与 5 可知, 从有序端异氰酸酯基嵌段预聚物出发, 不仅能得到有序多嵌段聚合物, 而且有利增长速率加快, 产物的分子量提高. 试验还可观察到, 当反应物是等克分子比时, 其产物的粘度最高, 它比 I-ESE-I 欠量 5% 克分子分数的粘度高近一倍. 一些低分子, 如伯二胺和伯二醇对反应具有一定的扩链作用. 例如在 $(n+1)\text{I-ESE-I}$ 和 $n H_{4(6)}$ 反应体系中, 经 80°C , 反应 14 小时后, 加入乙二

表 2 反应程度对预聚物合成的影响

预聚物*	反 应 条 件* ¹			产物端 NCO 含量(%)		表观反应程度 P* ³
	温度 (°C)	时间 (h)	催化剂 (%)	实验值	反应完成时 计算值	
	THSi + 2MDI→I-HS-I ₍₁₎					
I-HS-I-01	100	2.0	0.0	5.61	3.69	0.48
I-HS-I-02	80	2.0	0.0	6.15	3.69	0.33
	80	6.5		5.79		0.43
I-HS-I-03	80	1.0	0.2* ²	3.84	3.09	0.96
	THSi + 2I-HE-I→I-ESE-I ₍₂₎					
I-ESE-I-01	80	2.0	0.0	2.56	1.58	0.38
	80	4.0		2.45		0.45
	100	1.0		2.07		0.70
	100	2.0		1.89		0.80
	100	4.0		1.59		1.00
I-ESE-I-02	50	0.5	0.2* ²	1.99	1.58	0.74
	50	0.7		1.66		0.95
	2 I-HS-I + E→I-SES-I ₍₃₎					
I-SES-I-01	80	2.0	0.0	2.08	1.28	0.37
	80	4.0		1.87		0.54
I-SES-I-02	80	2.0		1.41		0.90
	80	2.5		1.28	1.28	1.00



*¹ 本体聚合, 催化剂: 二月桂酸二丁基锡, N₂; *² 溶液聚合, 溶剂: 氯苯/甲乙酮 (4:1V) 含固量 49.5%;

*³ 以反应产物的端-NCO 消耗程度表示

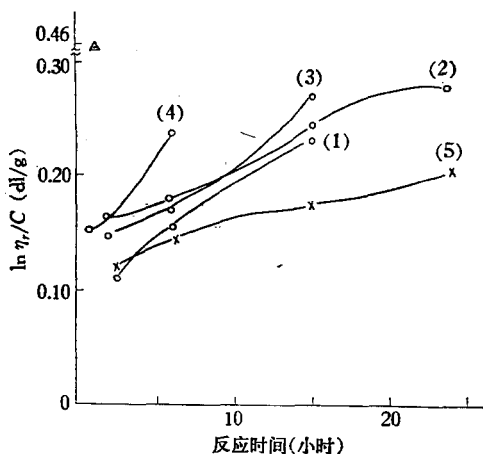


图1 不同条件下I-ESE-I与 $H_{4(i)}$ 溶液聚合反应产物粘度与时间的关系

1. $H_{4(1)}$; 2. $H_{4(2)}$; 3. $H_{4(3)}$; 4. $H_{4(8)}$ + 0.2% 叔丁醇钾;
5. 无序预聚物 + $H_{4(i)}$; Δ $H_{4(1)}$ + 0.2% 叔丁醇钾

胺,继续反应1小时,可使嵌段聚合产物的 $\ln \eta_r/c$ 由 0.20 增加到 0.30 以上。

所得多嵌段聚合物的红外谱图与预期结果相符,并得到核磁共振波谱的初步证明。应用 DSC、相差显微镜、偏光显微镜和 X 射线衍射表明,这类新型的嵌段聚合物具有微相分离的形态。有关的深入工作正在进行中。

致谢 测试工作得到刘振海、陈仲庆、傅国珍、姜声紫、董丽松和 X 射线组的帮助,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Patnode, W. and Wilcok, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 358.
[2] 郑国栋、王漓江、冯之榴、许观藩、刘南安,高分子通讯, **1983**, (4), 314.
[3] Baumgarten, H. E. Ed, "Organic Syntheses", Wiley, New York, **1973**, coll. 5, p. 361.
[4] 刘克静、陈捷、穆毕露等,塑料工业, **1980**, (4), 1.
[5] Астахин, В. В. и др., ДАН СССР, **1957**, 113, 581.

POLYARYLCARDOSULFONE-POLYDIMETHYLSILOXANE-POLYETHER URETHANE SEGMENTED COPOLYMERS

ZHENG Guodong, HAN Jing, LIU Nanan and FENG Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Segmented copolymers have been prepared from dihydroxyl terminated polyarylcardsulfone oligomer and diisocyanate terminated polydimethylsiloxane-polyether urethane block prepolymer through hydrogen transfer reaction. The main aspects of the reaction were investigated. The segmented copolymers obtained are of low crystallinity, and with twomicrophase morphology.