

## 新型含有机硅二元多嵌段共聚物的研究\*

史林启 郑国栋 冯之榴\*\*

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

**摘 要** 报道了聚羟基醚(PHE)、聚羟基醚砜(PHES)、酚酞聚羟基醚(PPHE)和聚对羟基苯乙烯(PHS)与端胺基聚二甲基硅氧烷(PDMS)通过羟胺缩合生成 $[-AB_m]_n$ 。新型结构的可溶性含有机硅二元多嵌段共聚物,  $m$  值在1~6之间, 详细讨论了反应物浓度对共缩聚反应的影响, 并通过分子量测定、红外光谱分析和动态力学分析(DMA)技术初步确定了其反应机理、结构和动态力学性能。

**关键词**  $[-AB_m]_n$  型多嵌段共聚物, 结构, 动态力学性能

聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有良好的稳定性、生物相容性、憎水性、气体高透过性和易在表面富集的特性, 其链段的柔顺性良好, 并和其它大多数均聚物不相容。含 PDMS 的嵌段共聚物几乎都有微相分离的特征, 除保持 PDMS 的优越性能之外, 还显示出一些新的特性, 是一类重要的功能性高分子材料。合成含有机硅嵌段共聚物的方法主要有两大类: 顺序加料的阴离子聚合和端基缩聚。每种聚合方法都有 AB 型、ABA 型和  $[-AB]_n$  型含有机硅嵌段共聚物的大量报道<sup>[1]</sup>, 包括含 PDMS 的聚苯乙烯<sup>[2]</sup>、聚砜<sup>[3]</sup>、聚氨酯<sup>[4]</sup>和聚碳酸酯<sup>[5]</sup>等嵌段共聚物。近十几年来, 含有机硅嵌段共聚物的合成技术发展迟缓, 开发新的合成技术以及利用现有的合成手段研制新的含有机硅嵌段共聚物是本领域面临的两大课题。本研究通过羟胺缩合反应, 把侧链含有多个羟基的低聚物与 PDMS 共聚, 合成  $[-AB_m]_n$  新型结构的含有机硅多嵌段共聚物, 并以 FTIR, 分子量测定和 DMA 技术研究了反应的机理、共聚物结构和动态力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 溶剂和原料

八甲基环四硅氧烷( $D_4$ ), 吉林化工研究院产品, 减压分馏纯化, 纯度高于 99.5%。

二氯二甲基硅烷, 吉林化工研究院产品, 分馏纯化, 纯度大于 99%。

二甲胺, 上海试剂三厂产品, 化学纯, 33% 的水溶液。

$FeCl_3$  通过升华纯制, 然后贮存于干燥器中备用。

聚对羟基苯乙烯(PHS), Resin-M, 日本丸善石油株式会社产品,  $\overline{M}_n = 5200$ ,  $n = 43$ 。

聚羟基醚(PHE),  $\overline{M}_n = 3200$ ; 聚羟基醚砜(PHES),  $\overline{M}_n = 3500$ ; 酚酞聚羟基醚(PPHE),  $\overline{M}_n = 2440, 4040$ , 和 10000 三种; 双酚 A 聚砜(PSF),  $\overline{M}_n = 2880$ ; 酚酞聚砜(PESC),  $\overline{M}_n = 3520$ 。以上五种低聚物都由作者合成<sup>[6]</sup>。

\* 1996-02-13 收稿, 1997-04-16 修稿; \*\* 通讯联系人

其它试剂均为分析纯

## 1.2 聚合物的合成

1.2.1 端胺基聚二甲基硅氧烷的合成<sup>[7]</sup> 常温下,在 500mL 的三口瓶中加入计量的二氯二甲基硅烷和  $D_4$ , 并加入少量催化剂  $FeCl_3$  密封后,振荡 2h,然后在 50℃ 恒温 24h, 并加入计量的镁屑,在氮气保护下通入定量二甲胺气体,在 60℃、100℃ 和 140℃ 分别反应数小时,蒸出 160~180℃ 馏分,然后将剩余的反应液加压过滤,得到无色透明的液体产物,产品经元素分析及  $^{13}C$ -NMR 谱确定分子量。

1.2.2  $[-AB_m]_n$  型含有机硅二元多嵌段共聚物的合成 在 250mL 四口瓶中,加入端羟基或多羟基低聚物、氯苯和二氧六环(1:1(v/v))混合溶剂,升温至 90℃, 然后加入计量的端胺基 PDMS, 反应 0.5~10h, 停止反应, 贮存备用。或在甲醇中沉淀, 真空干燥, 产率大于 96%。

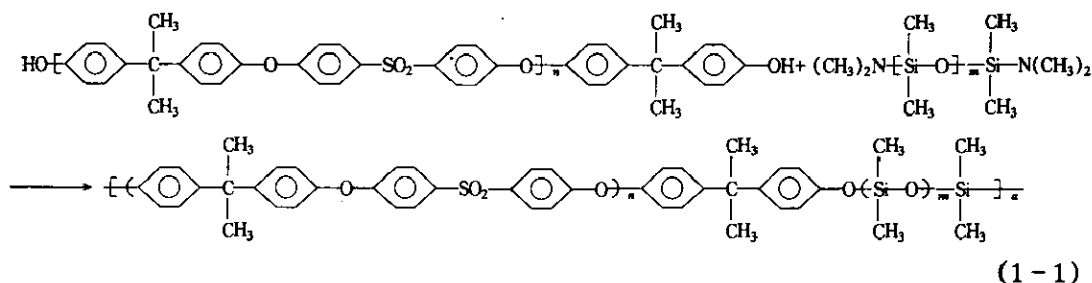
## 1.3 测试

红外光谱分析用 BRUKER 公司的 FTS-113V 型红外光谱仪, 用 2% (w/v) 溶液在盐板上涂膜制样, 波数 4000~400 $cm^{-1}$ , 分辨率 2 $cm^{-2}$ 。动态力学分析(DMA)用日本 DDV-II 型粘弹谱仪, 升温速率 3℃/min, 频率 3.5Hz, 试样尺寸 40.0×4.0×0.2mm。

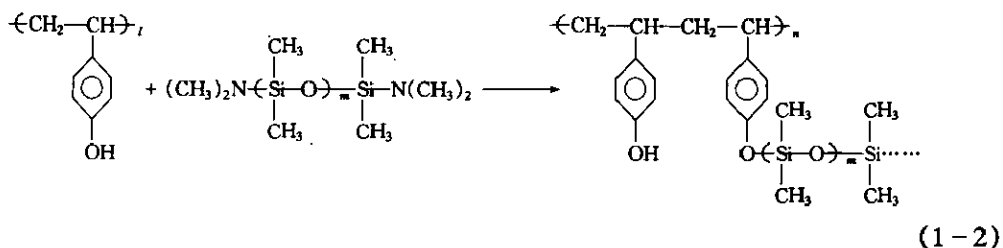
# 2 结果与讨论

## 2.1 $[-AB_m]_n$ 型含有机硅二元多嵌段共聚物的合成

合成  $[-AB_m]_n$  型含有机硅二元多嵌段共聚物的反应分为两类: 一为端胺基的 PDMS 与端羟基硬段(聚砜、酚酞)反应, 如下式所示:



二为端胺基的 PDMS 与带有侧羟基的硬段(PHS、PHE 等)反应如下:



式(1-1)反应生成结构明确的  $[-A-B]_n$  型多嵌段共聚物。但是式(1-2)反应比较复杂, 由于这类反应中硬段侧链带有多个可反应的羟基, 根据 Flory 统计理论, 该类反应的最终产物为不溶不熔的网状聚合物, 故利用这类反应合成有机硅嵌段共聚物并未引起人们的重视。我们注意到, 在发生第一步缩合后, 剩余的硅胺基即可与另一硬段中的羟基

反应,即分子链间反应,也可与同一分子链中的羟基反应,即分子链内的反应.如果控制好链间和链内反应的比例,是可以得到可溶的该类含有机硅嵌段共聚物的.具体发生哪类反应与反应物浓度、反应溶剂及温度等有关.

## 2.2 反应物浓度对 $[-AB_n-]$ 型多嵌段共聚物合成的影响

改变反应物的浓度将影响式(1-1)的反应速率,而对最终产物的分子量几乎没有影响.但是,由于式(1-2)的反应同时存在分子链间和链内反应,使得反应物的浓度对缩聚反应影响很大;其中,链间反应分子量增高,链内反应分子量基本不变.图1和图2分别为PHS浓度和PDMS加入速率对缩聚反应的影响.图1中的曲线表明,随PHS的浓度增加,反应体系的 $[\eta]$ 增长加快,数值提高;当PHS浓度为8%(w/v)时,最终得到不溶不熔的交联产物,可见此时以分子链间反应为主;PHS的浓度为3%(w/v)时,反应体系的 $[\eta]$ 增加较慢,达到一定值后趋于不变,此时,以分子链内反应为主,故得到的产物分子量不高;PHS浓度为5%时,分子链内反应和分子链间反应相互竞争,反应初期分子链间反应占主导,体系的 $[\eta]$ 上升快,反应后期因反应基团的浓度下降,变成以分子链内反应为主,表现为体系的 $[\eta]$ 增长缓慢,到一定值后不再增加.从图2可见,缩聚反应产物的 $[\eta]$ 随端胺基PDMS加入的速率不同而变,变化的规律与图1相似,当端胺基PDMS一次加入反应体系中(7.0mL/min)时,体系的 $[\eta]$ 迅速升高,生成不溶不熔的交联共聚物,当端胺基PDMS分批缓慢加入时,分子链间反应和分子链内反应相互竞争,反应产物 $[\eta]$ 的改变先快后慢,亦与加料速率有关,如图2曲线1、2所示.有关反应温度的影响已在前文报道<sup>[6]</sup>,高温有利于分子链间反应.

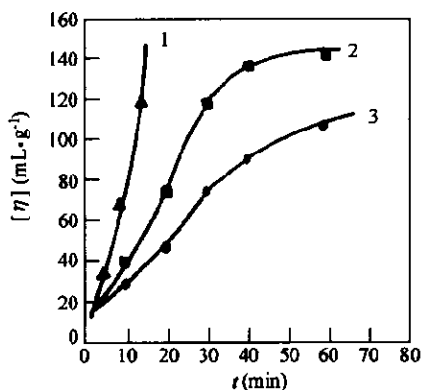


Fig. 1 Effect of PHS concentration on co-condensation of PHS and PDMS  
1.8.0%, 2.5.0%, 3.3.0%

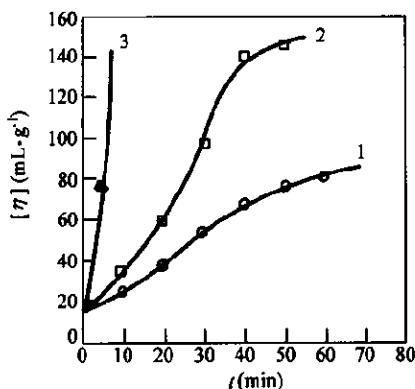
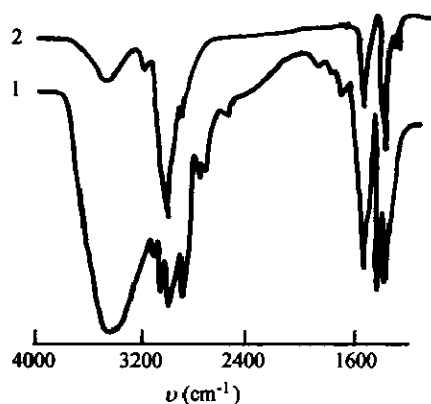
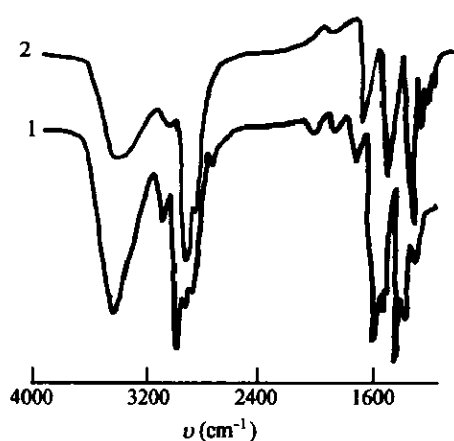


Fig. 2 Effect of PDMS concentration on co-condensation of PHS and PDMS  
1. 0.5mL/min, 2. 2.0mL/min, 3. 7.0mL/min

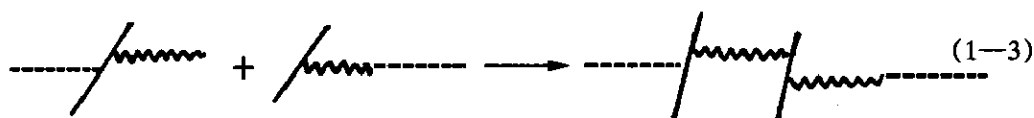
图3为PHS及PHS与PDMS反应产物的红外光谱,从图3可以看出,与PHS的红外光谱比较,PHS与PDMS反应产物的羟基吸收峰明显减弱,说明羟胺缩聚反应确已发生,同时产物的红外光谱中未出现NC—H伸缩振动峰( $2700\text{cm}^{-1}$ ),证明胺基全部参加反应.对PPHE及其与端胺基PDMS反应产物的红外光谱分析(图4)亦得到类似的结果.

Fig. 3 IR spectra of PHS and  $[\text{PHS-PDMS}]_n$ .1. PHS; 2.  $[\text{PHS-PDMS}]_n$ .Fig. 4 IR spectra of PPHE and  $[\text{PPHE-PDMS}]_n$ .1. PPHE; 2.  $[\text{PPHE-PDMS}]_n$ .

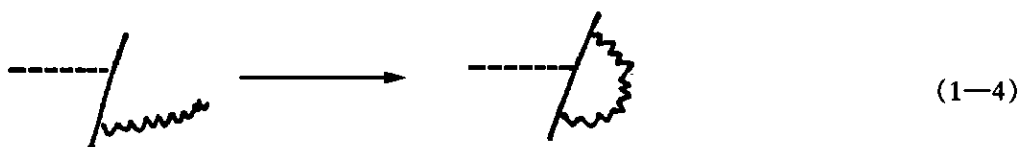
## 2.2 $[\text{AB}]_n$ 型含有机硅二元多嵌段共聚物的结构分析

由于多羟基的硬段与端胺基的 PDMS 发生的分子链间和分子链内反应都形成 Si—O—C, 因此, 红外光谱难以作出判断. 确定这类嵌段共聚物的结构要根据缩聚反应的特点, 反应官能团的当量比及共聚物的分子量来推测. 现以“—”代表多羟基低聚物链, “~”代表 PDMS 链, 两类反应得到的可能结果分别示于(1-3)和(1-4)、(1-5).

分子链间反应:



分子链内反应:



二者最大的差别表现在产物的分子量上, 分子链间反应使分子量增高, 而分子链内反应, 分子量基本不变, 由此就可对该类嵌段共聚物的结构作出半定量的推断: 在多羟基低聚物(均含 10 以上羟基)与端胺基 PDMS 反应时, 控制羟胺基的当量比 1:0.5, 由 Flory 对缩聚反应的统计理论可知, 如果全部为分子链间反应, 生成一交联产物是必然的, 但实际

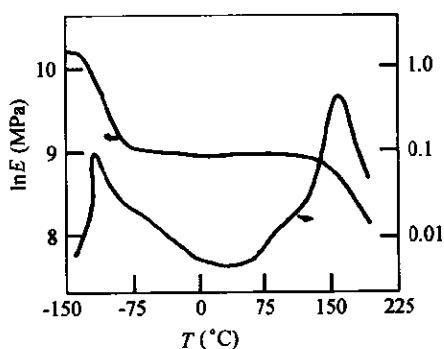
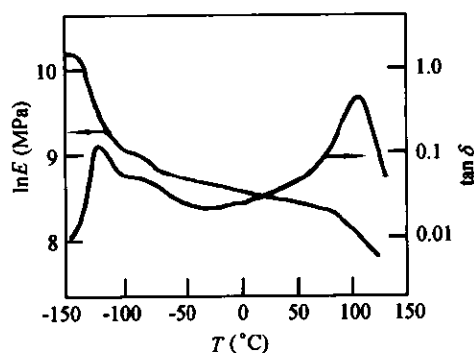
得到了可溶的共聚物溶液(表 1), 可见, 反应过程中确实存在分子链内反应. 基于以上讨论, 可以认为, 该类共聚物的可能结构如图 5 所示, 并可用  $[-A-B_m]_n$  来表示, 其中  $m$  值依多羟基硬段的分子量与 PDMS 的当量比不同而异, 最高可达 10 左右.

Table 1  $[-AB_m]_n$  Segmented copolymers synthesized

| Segmented copolymers | Hard segments | $\overline{M}_n$ | PDMS Contents( % ) | $\overline{m}$ | $[-AB_m]_n$ $[\eta]$ , mL/g |
|----------------------|---------------|------------------|--------------------|----------------|-----------------------------|
| $[-PSF-PDMS_m]_n$    | PSF           | 2880             | 43.4               | 1              | 123.3                       |
| $[-PES-c-PDMS_m]_n$  | PES-c         | 3500             | 39.5               | 1              | 31.3                        |
| $[-PHS-PDMS_m]_n$    | PHS           | 5200             | 62.5               | 4              | 164.6                       |
| $[-PHE-PDMS_m]_n$    | PHE           | 3200             | 62.5               | 3              | 145.6                       |
| $[-PHES-PDMS_m]_n$   | PHES          | 3500             | 62.5               | 3              | 94.3                        |
| $[-PPHE-PDMS_m]_n$   | PPHE          | 4000             | 62.5               | 3              | 78.2                        |

Fig. 5 A schematic presentation of structure of  $[-AB_m]_n$  segments copolymers

“—” Hard segments, “~” Soft segments

Fig. 6 DMA curves of  $[-PSF-PDMS]_n$   
(PDMS contents 43.4 %)Fig. 7 DMA curves of  $[-PHS-PDMS]_n$   
(PDMS contents 62.5 %,  $\overline{m} = 4$ )

## 2.3 $[-AB_m]_n$ 型含有机硅二元多嵌段共聚物的动态力学性能

$[-PSF-PDMS]_n$  为硬段和软段交替结构的嵌段共聚物, 即  $m = 1$ , 图 6 为  $[-PSF-PDMS]_n$  的动态力学温度谱, 图中曲线表明  $[-PSF-PDMS]_n$  的模量较高, 并在很宽的温度范围内非常稳定,  $\tan \delta$  随温度变化曲线显示出两个  $T_g$ .  $T_{g1} = -123^\circ\text{C}$  为  $[-PSF-PDMS]_n$  中 PDMS 相的  $T_g$ ,  $T_{g2} = 158^\circ\text{C}$  为 PSF 相的  $T_g$ , 分别与各自均聚物的  $T_g$  ( $-125^\circ\text{C}$  和  $165^\circ\text{C}$ ) 接近, 且内耗峰  $\tan \delta$  在两个  $T_g$  峰之间为一低谷, 证明硬段相和软段

相比较纯,不存在明显的相容界面相.图 7 为  $[-\text{PHS}-\text{PDMS}_m-]_n$  的动态力学温度谱,图 7 的结果表明  $[-\text{AB}_m-]_n$  型多嵌段共聚物 ( $m > 1$ ) 的动态力学性能与  $[-\text{AB}-]_n$  型多嵌段共聚物的(图 6)有类似之处,亦出现两个  $T_g$ ,即软段相的  $T_{g1}$  和硬段相的  $T_{g2}$ ;两者的差别是与各嵌段的均聚物比较,软段相的  $T_g$  明显升高,由  $-125^\circ\text{C}$  升至  $-110^\circ\text{C}$ ,升高了  $15^\circ\text{C}$ ;硬段相的  $T_g$  由  $186^\circ\text{C}$  降至  $118^\circ\text{C}$ ,降低了  $68^\circ\text{C}$ ,同时,  $\tan\delta$  随温度变化曲线在两个  $T_g$  峰之间是比较高的平台,这说明  $[-\text{AB}_m-]_n$  型多嵌段共聚物两相间有较大范围的互容部分,即存在相容的界面相.

由以上讨论可知,一种新型的  $[-\text{AB}_m-]_n$  多嵌段共聚物经多羟基低聚物与端胺基 PDMS 共聚合得到,其  $m$  值在  $1\sim 6$  之间,并通过红外光谱、分子量测定详细分析了其结构.作为一种新型的嵌段共聚物其动态力学分析也出现一些独特的性能.

## REFERENCES

- 1 Noshay A, McGrath J E. Block Copolymers, Academic Press, New York: 1997
- 2 Saam J C. Poly Prepr, Am Chem Soc, Div Polym Chem, 1970, 11(2): 455~461
- 3 Robson ML, Noshay A, Matzner M, et al. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1973, 29/30: 47~62
- 4 YU Xuehai, Nagarajan M K, Grasel T G, et al. J Polym Sci, Polym Phys, 1985, 23: 2319~1328
- 5 LeFranch D C. Polym Prepr, Am Chem Soc, Div Polym Chem, 1970, 11(2): 442~449
- 6 Shi Linqi(史林启), Zheng Guodong(郑国栋), Zhang Jinlan(张金兰)等. Functional polymer (功能高分子学报), 1992, 5(1): 19~24
- 7 Noshay A, Matzner M, Merriam C N, US Patent, Ger Patent C07f 1, 800, 968, 1969, 04, 30

## A STUDY OF NOVEL SEGMENTED COPOLYMERS CONTAINING POLYDEMETHYLSILOXANE

SHI Linqi, ZHENG Guodong, FENG Zhiliu

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

**Abstract** Novel  $[-\text{AB}_m-]_n$  segmented copolymers with PDMS as soft segments were synthesized by condensation reaction. The product thus obtained was characterized by IR. Spectroscopy, viscosity and DMA. The results indicate that polycondensation took place intermolecularly as well intramolecularly. Depending the PDMS and rigid segments molecular weight and content,  $m$  is in the range from 1 to 6.  $[-\text{AB}_m-]_n$  segmented copolymers exhibit microphase separation, and partial compatibility between rigid and soft segments. The  $T_g$  of rigid segment's phase is dependent on the value of  $m$ . The modulus of these materials is higher than that of  $[-\text{AB}-]_n$  segmented copolymers.

**Key words**  $[-\text{AB}_m-]_n$  Segmented copolymer, Structure, Dynamic mechanical properties