

含聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物的制备技术*

关成梅, 罗正鸿*

(厦门大学化学化工学院, 福建厦门 361005)

摘要: 按聚合机理划分方法综述了含聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物的相关制备技术。包括阴离子聚合、缩聚法、氧氮自由基聚合法、原子转移自由基聚合法、可逆加成-断裂链转移聚合法。

关键词: 嵌段共聚物, 聚二甲基硅氧烷, 聚合机理

中图分类号: TQ063

文献标识码: A

文章编号: 1009-4369(2009)04-0252-05

有机硅材料是一种人工合成的新型化工材料。由于具有优异的性能而广泛应用于航天航空、电子电气、汽车、造船等行业, 在工业上具有“工业维生素”或“工业味精”之称^[1]。

含聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的嵌段共聚物是有机硅材料中重要的一类。该类高分子材料包含 Si-O 骨架。Si-O 键能高, 键角大, Si-O-Si 链柔软, 侧链基团对主链起屏蔽作用, 这些特殊结构使得含 PDMS 的嵌段共聚物不仅具有有机硅材料的独特性能, 如低表面能、优异的抗氧化性、良好的生物相容性热稳定性等^[2], 也使 PDMS 的力学性能得到改善。现已在工业上广泛应用^[3]。至今, 已合成出众多包含 PDMS 的嵌段共聚物, 相关制备技术也取得了很大进展。本文按聚合机理划分方法对含聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物的相关制备技术进行综述。

1 阴离子聚合法

阴离子聚合法常用引发剂有碱金属、丁基锂等亲核试剂, 聚合特征是快引发、慢增长、无终止和无转移; 阴离子聚合法虽可实现对聚合物结构的可控聚合, 但是通常需要在非常低的温度下进行, 整个反应过程要求无水、无氧及其它杂质, 对聚合环境和试剂的纯度要求非常高。

Belks 等人利用可控阴离子聚合两步法合成了苯乙烯 (PS) 和 PDMS 的嵌段共聚物。先用次-丁基锂室温下引发苯乙烯聚合, 再利用活性的 PS 与六甲基环三硅氧烷 (D₃) 反应, 在反应转化率约 50% 时, 为了避免“反咬”现象, 将

反应温度降到 -20℃, 得到高产率的 PS 与 PDMS 的嵌段共聚物^[4]。阴离子聚合反应的单体 D₃ 在转化率达到一定程度时会发生“反咬”副反应, 形成与链增长反应的竞争, 使共聚物的摩尔质量分布变宽。该研究通过两阶段法消除了副反应并使 D₃ 完全发生聚合反应, 合成的聚合物数均摩尔质量较大, 为 47 700~961 000 g/mol, 摩尔质量分布较窄。

Saam 等人采用阴离子聚合法, 用 BuLi 在环己烷中引发苯乙烯聚合, 苯乙烯聚合完毕加入单体 D₃ 继续聚合, 最后用 VSiCl 封头, 得到 AB 型嵌段共聚物^[5]。

Bajaj 等人用双功能团引发剂引发聚苯乙烯聚合, 再通过聚苯乙烯双阴离子在 -80~0℃ 在四氢呋喃溶液中引发 D₃ 或八甲基环四硅氧烷 (D₄) 进行聚合, 最后用碘甲烷终止硅醇阴离子端基。所得产物的聚苯乙烯段摩尔质量 \bar{M}_n 为 56 000~165 000 g/mol, 聚硅氧烷嵌段的摩尔质量 \bar{M}_n 为 80 000~465 000 g/mol^[6-8]。

吴宁晶等人以 PS 和 D₃ 为原料, 采用阴离子溶液聚合顺序加料方法得到摩尔质量和摩尔质量分布可控的 PS-b-PDMS 嵌段共聚物。摩尔质量分布大约为 113~116, 所得到的嵌段共聚物具有低表面能和明显的微相分离结构^[9]。

收稿日期: 2009-03-25

作者简介: 关成梅 (1984), 女, 硕士生, 主要从事功能有机硅材料的研究。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20406016); 福建省重点科技项目 (2005H040)。

** 联系人, E-mail: luozh@xmu.edu.cn

Ndoni 等人通过顺序加料活性阴离子聚合法得到 1, 2- PB- b- PDMS 二嵌段共聚物。用 THF 作溶剂、丁基锂为引发剂, 1, 3- 丁二烯先在 - 20 e ? 3 e 反应 3 h, 然后加入 D₃, 反应温度升到 0 e, D₃ 聚合 3 天后, 加入三甲基氯硅烷终止反应^[10]。

2 缩聚法

利用羟基、氨基等活性官能团进行缩聚反应, 得到嵌段聚合物通常需要很多步骤, 实际操作较为繁琐, 最终的反应产率往往较低。

由于聚乙二醇 (PEG) 能够很好地抑制蛋白质的吸附, 用 PEG 对 PDMS 进行改性, 如生成 PDMS- PEG 嵌段共聚物, 即可得到性能比较好的生物相容性材料^[11- 12]。PDMS- PEG 嵌段共聚物的合成以前主要采用缩合聚合反应^[13- 14]。然而, 这些合成方法需要苛刻的实验条件或烦琐的试剂纯化过程。

Lee 等人用伯氨封端的聚有机硅氧烷与聚醚 (PIMQ、PPG、PEO) 组成混合软段, 与 4, 4'- 二苯基二异氰酸酯 (MDI) 反应, 1, 4- 丁二醇为扩链剂, 合成了聚硅氧烷 聚氨酯嵌段共聚物。少量的聚硅氧烷的加入能大大提高嵌段共聚物对气体 (N₂、O₂、CO₂) 的透过率及气体 (如 O₂/N₂、CO₂/N₂) 的选择性, 这是因为聚硅氧烷

的加入引起聚物相分离程度的增大^[15]。

Wikes 等人分别以氨基封端的 PDMS 和羟基封端的 PDMS 合成了聚硅氧烷 聚氨酯和聚硅氧烷 聚脲共聚物。发现聚氨酯 聚脲共聚物的微相分离程度更大^[16]。

叶正涛等人以 PDMS 与聚丁醚 (PIMG) 为混合软段与 MDI、1, 4- 丁二醇 (1, 4- BD) 制备出一系列的聚氨酯共聚物。共聚物含有复杂的微相分离结构; 而且与纯聚氨酯相比, 含硅氧烷的聚氨酯比纯聚氨酯具有更好的热稳定性^[17]。

3 氧氮自由基聚合法

氧氮自由基聚合法 (CLRP) 是在 2, 2, 6, 6- 四甲基- 1- 哌啉氧化物 (TEMPO) 自由基存在下的聚合反应。聚合反应速度慢, 反应温度在 125 e 左右为宜。大量研究表明, TEMPO 只适用 PS 及其衍生物, TEMPO 体系的分子设计范围非常有限; 另外, TEMPO 自由基的合成比较困难, TEMPO 价格昂贵, 因此工业化前景比较黯淡。

Georges 等人通过在 TEMPO 存在下引发 PS 聚合, 成功地得到了摩尔质量分布较窄的 PDMS- PS 的共聚物, 探讨了这种 PS 聚合的机理, 并进行分子设计, 这种用 TEMPO 的聚合开创了一类新的聚合方法^[18]。其反应过程如图 1 所示。

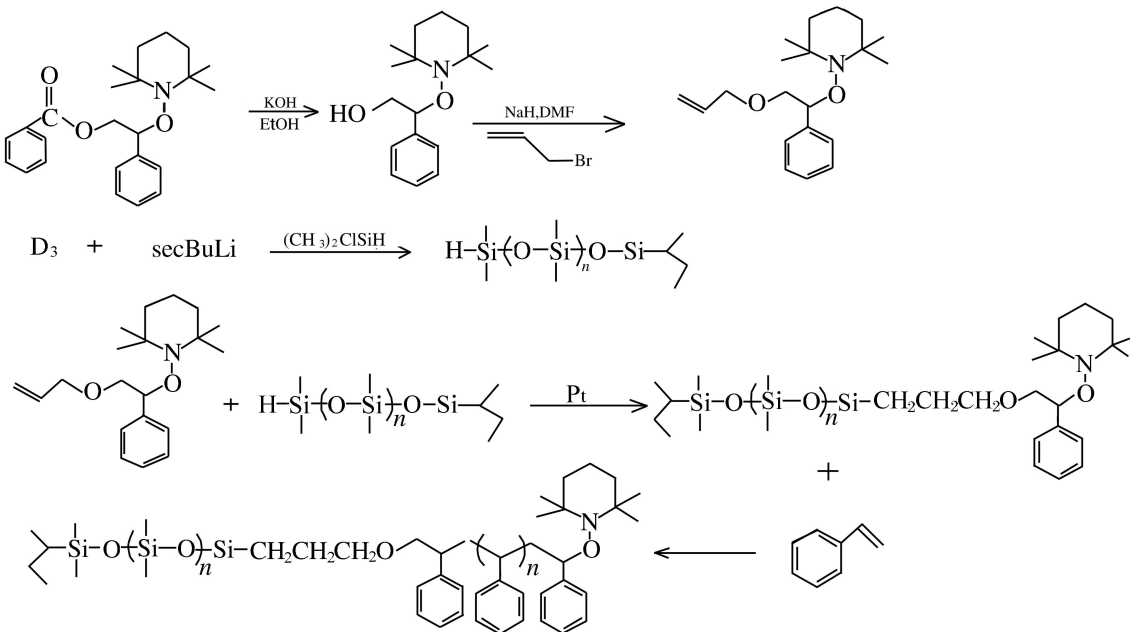


图 1 PDMS- PS嵌段共聚物的聚合过程

4 原子转移自由基聚合法

原子转移自由基聚合 (ATRP) 使用的是非均相催化体系, 聚合结束后催化剂需经繁琐处理后才能分离, 催化剂难以回收利用。原子转移自由基聚合法适应的单体范围是 PS 及其衍生物、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯类单体。

Varshney 通过含乙烯基的聚硅氧烷或以硅氢键封端, 在铂催化剂存在下与含有苜氯的相应的硅氢键或双键反应, 生成含 PDMS 的可反应大分子引发剂。终端的苜氯可作为 ATRP 的引发剂, 与苯乙烯反应生成以 PDMS 为中心的三嵌段共聚物。尽管 ATRP 没有阴离子聚合法反应条件苛刻, 但由于产物的摩尔质量较小限制了其工业应用^[19]。

彭慧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 C) Br 的双官能聚二甲基硅氧烷; 并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摩尔质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。能有效地改善聚硅氧烷的低玻璃化转变温度、机械性能差等缺点^[20]。

Laurence Bes 等人采用原子转移自由基聚合法合成了 PMMA-PDMS-PMMA 三嵌段共聚物。首先制得末端含 C) Br 的聚二甲基硅氧烷, 以此聚二甲基硅氧烷大分子为引发剂, 引发 MMA 的进行原子转移自由基聚合, 制得摩尔质量和结构可控的 PMMA-PDMS-PMMA, 摩尔质量分布约为 112。DSC 和 TEM 测试表明共聚物具有微相分离形态; 而且共聚物中 PDMS 的含量越高, 微相分离程度越高, 表面富集的 PDMS 越多。PDMS 含量为 59% 时共聚物的表面张力为 19.15 mN/m^[21]。

Luo 等人^[22]通过聚二甲基硅氧烷大分子引发剂直接引发含氟的丙烯酸酯类单体的原子转移自由基聚合, 得到了结构明确、摩尔质量较高和较低表面能的聚二甲基硅氧烷-b-聚七氟丁基甲基丙烯酸酯嵌段共聚物。

5 可逆加成-断裂链转移聚合法

可逆加成-断裂链转移 (RAFT) 聚合是一种以传统自由基作为引发剂、在特殊的链转移剂

存在下进行的 / 活性 0 受控自由基聚合^[23]。RAFT 聚合技术首先是由 Rizzardo 等人在第 37 届国际高分子大会上公布的, 当时引起了轰动, 并已经申请了专利^[24]。

RAFT 聚合除具有活性聚合的一般特征, 如聚合物的摩尔质量正比于单体浓度与加成-断裂链转移剂初始浓度、聚合物的摩尔质量随单体转化率线性增加及相对较窄的摩尔质量分布等之外, 还有自己的特点, 具体表现在: 适用单体范围广; 操作条件温和; 可通过本体、溶液、乳液、悬浮等多种方法实现聚合; 可以借助于活性末端引入功能基团, 并可合成线性、嵌段、刷型、星型等多种精细结构的高分子。正因为如此, RAFT 聚合技术一经出现便引起广泛关注, 被认为是最具工业潜力的活性自由基聚合技术之一。目前采用 RAFT 聚合法合成含聚二甲基硅氧烷嵌段的嵌段共聚物鲜有报道。

Tommy 等人将双羟基封端的聚二甲基硅氧烷改性, 得到双(三硫代碳酸酯)的功能性分子。以此作为含 PDMS 的大分子 RAFT 试剂, 通过可逆加成断裂链转移聚合法合成了 PDMS-block-P(DMA-co-BFA) 三嵌段共聚物^[25], 结果如图 2。

6 结束语

将有机硅引入有机聚合物, 制得含 PDMS 嵌段的嵌段共聚物, 充分利用了有机硅的各种优异性能, 既可克服有机硅价格偏高的缺陷, 又同时发挥通用塑料树脂用量大、成本低的特点, 对有机硅和塑料工业的发展均具有重大的意义, 正成为引人注目的发展方向。

目前, 阴离子聚合法、自由基聚合法及缩聚法可合成结构明确的嵌段共聚物。阴离子聚合法对聚合环境和试剂纯度要求较高, 反应通常在很低温度下进行才能得到较好的产物; 利用缩聚法得到的嵌段聚合物通常需要很多步反应, 实际操作起来较为繁琐, 最终的反应产率往往较低; 自由基聚合法被广泛用来合成摩尔质量可控和窄摩尔质量高分布的聚合物。ATRP 和 RAFT 是 CLRP 中最有效的方法, 它们具有多功能性, 官能团兼容性, 聚合物结构和摩尔质量可控性。

在 RAFT 体系中, 自由基引发剂产生新的聚合物链, 可能减弱聚合物链末端的功能性; 所以

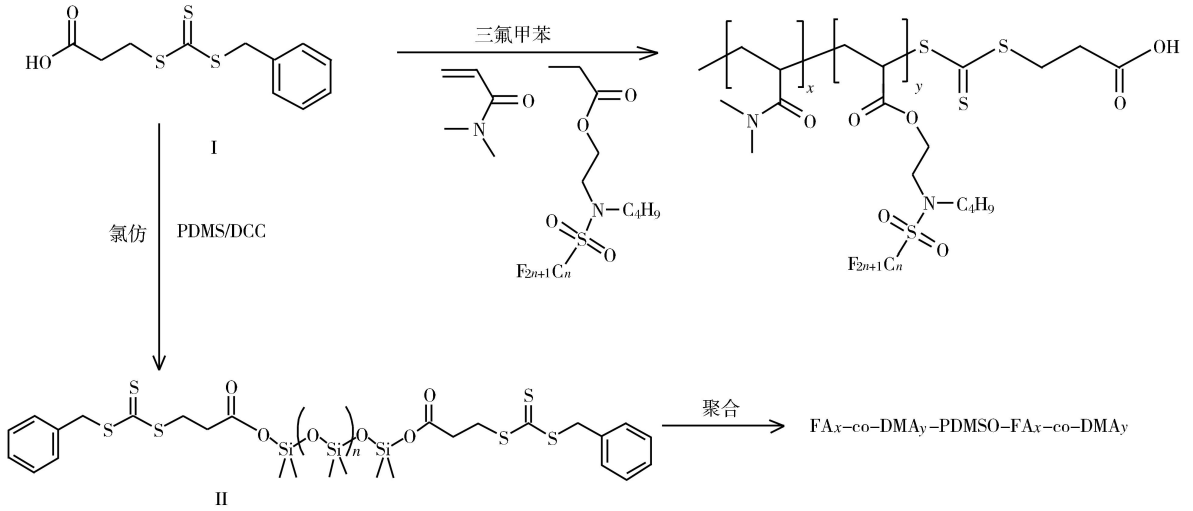


图 2 PDMS- block- P (DMA- co- BFA) 三嵌段共聚物

很难获得纯的高摩尔质量的嵌段共聚物。与 RAFT 相比, 典型的 ATRP 聚合工程不需要自由基引发剂。Matyjaszewski 将加卤素引发剂的应用扩展到了双硫代酯中, 产生了一种新的聚合方法, 即 RAFT 和 ATRP 结合的方法 (RAFT/ATRP)。RAFT/ATRP 兼具了 RAFT 和 ATRP 的优点, 可以用 RAFT/ATRP 来制备纯的高摩尔质量的嵌段共聚物, 同时适当的保留聚合物链末端的功能性^[26]。所以本课题拟采用 RAFT/ATRP 来制备含聚二甲基硅氧的嵌段共聚物。

参考文献

- [1] 羊波, 金洪光, 李妍, 等 1 有机硅工业现状及发展 [J] 河北化工, 2008, 31(5): 29- 311
- [2] JAMES E, MARK A I Some interesting things about polysiloxanes [J] Chem Res 2004, 37(12): 946- 9531
- [3] AZAM R, PARVIN S I Application of inorganic polymeric materials II polysiloxanes [J] International J Inorg Mater 2001, 3(7): 843- 8471
- [4] BELLAS V, ATROU H, HADJICHRISTIDIS N I Controlled anionic polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane: linear and multiblock copolymers of dimethylsiloxane with styrene and isoprene [J] Macromolecules 2000, 33(19): 6993- 69971
- [5] SAAM J C, GORDON D J LINDSEY S I Block copolymers of polydimethylsiloxane and polystyrene [J] Macromolecules 1970, 3(1): 1- 41
- [6] BAJAJ P, VARSHNEY S K, MISRA A I Block copolymers of polystyrene and poly(dimethyl siloxane) I II synthesis and characterization [J] Polymer Chemistry Edition, 1980, 18(1): 295- 3091
- [7] BAJAJ P, VARSHNEY S K I Morphology and mechanical properties of poly(dimethyl siloxane- b- styrene- b- dimethyl siloxane) block copolymers [J] Polymer, 1980, 21(2): 201- 2061
- [8] BAJAJ P, GUPTA D C, VARSHNEY S K I Blending of polystyrene with styrene- siloxane block and graft copolymers [J] Polymer Engineering & Science, 1983, 23(15): 820- 8251
- [9] 吴宁晶, 黄礼侃, 胡福增, 等 1 聚苯乙烯- 聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的合成与表征 [J] 功能高分子学报, 2004, 2(4): 185- 1891
- [10] SOKOL N, FENG X iaguol Influence of 1, 2- PB ma2 trix cross- linking on structure and properties of selectively etched 1, 2- PB- b- PDMS block copolymers [J] Macromolecules, 2007, 40(10): 3669- 3675
- [11] CHEN H, BROOK M A, SHEARDOWN H I Silicone elastomers for reduced protein adsorption [J] Biomaterials 2004, 25(12): 2273- 22821
- [12] CHEN H, BROOK M A, CHEN Y, et al I Surface properties of PEO- silicone composites: Reducing protein adsorption [J] Biomaterials Science, Polymer Edition, 2005, 16(4): 531- 5481
- [13] RUTNAKORN P I TUK M, NGAMDEE P, PHIN N I YOCHEEP P I Synthesis, characterization and properties of chitosan modified with poly(ethylene glycol)- polydimethylsiloxane amphiphilic block copolymers [J] Polymer, 2005, 46(23): 9742- 97521
- [14] KICKELBICK G, BAUER J, HUSING N, et al I Spontaneous vesicle formation of short- chain amphiphilic polysiloxane- b- poly(ethylene oxide) block copolymers [J] Langmuir, 2003, 19(8): 3198- 32011
- [15] PARK H B, KIM C K, LEE Y M I Gas separation prop-

erties of polysiloxane/polyether mixed soft segment urethane urea membranes [J] Membrane Science, 2002, 204(1-2): 257-2691

[16] SHEIH J P, ANEJA A, WILKER G L, et al Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective [J] Polymer, 2004, 45(20): 6919-69321

[17] 叶正涛, 文胜, 李吉贞 1 聚硅氧烷-聚醚聚氨酯弹性体的合成与表征 [J] 胶体与聚合物 12006 24(1): 19-211

[18] KAWAKAM Y, MIKI Y, TSUDA T, et al Silicone macromers for graft polymer synthesis [J] Polymer, 1982, 14(11): 913-9171

[19] BAJAJ P, VARSHNEY S K1 Morphology and mechanical properties of poly(dimethylsiloxane-*b*-styrene-*b*-dimethylsiloxane) block copolymers [J] Polymer, 1980, 21(2): 201-2061

[20] 彭慧, 程时远, 封麟先, 等 1 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 [J] 高分子学报, 2003, 4(3): 480-4831

[21] LAURENCE B, KM H, EZAT K1 Poly(methyl methacrylate-*b*-dimethylsiloxane) triblock copolymers synthesized by transition metal mediated living radical polymerization: bulk and surface characterization [J] Polymer, 2003, 39(1): 5-13

[22] LUO Z H, HE T Y1 Synthesis and characterization of poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl methacrylate) diblock copolymers with low surface energy prepared by atom transfer radical polymerization [J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 6(5): 931-9421

[23] CHEFAR I J, CHONG Y K, ERCOLE F, et al Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process [J] Macromolecules, 1998, 31(16): 5559-55621

[24] LE T P, MOAD G, RIZZARDO E, et al Polymerization with living characteristics: PCT in application WO, 9801478 A1 [P] 1998-01-151

[25] TOMMY S C P, CHRISTOPHER B K, THOMAS P D, et al Synthesis of amphiphilic block copolymers based on poly(dimethylsiloxane) via fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization [J] Polymer, 2004, 45(13): 4383-43891

[26] KWAK Y W, NICOLAYR, MATYJASZEWSKI K. Concurrent ATRP/RAFT of styrene and methyl methacrylate with diiodoesters catalyzed by copper(I) complexes [J]. Macromolecules, 2008, 41(18): 6602-6604

Preparation Technology of PDMS Containing Block Copolymers

GUAN Chengmei, LUO Zhengzhong

(Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The relevant preparation technology of PDMS containing block copolymers classified by polymerization mechanism was reviewed, which included anionic polymerization, polycondensation, free radical polymerization, atom transfer radical polymerization, and reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization.

Keywords block copolymer, polydimethylsiloxane, polymerization mechanism

研发动态

聚醚改性有机硅表面活性剂

陕西科技大学的李小瑞等人以含氢硅油 (PHMS)、烯丙基聚醚 (PE) 为原料, 氯铂酸-异丙醇溶液为催化剂制得有机硅 (PMS) 表面活性剂; 考察了其对不同黏度二甲基硅油 (PDMS) 的

乳化性能, 通过正交试验确定的最佳合成条件为: $m(\text{PE})/m(\text{PHMS})$ 为 1, 催化剂用量 210×10^{-5} , 反应温度 90°C , 反应时间 5 h。该条件下 PHMS 的转化率达 931%。PMS 的临界胶束浓度为 $815 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$, 表面张力为 291.5 mN/m, 对二甲基硅油具有优良的乳化作用。得到的有机硅乳液对十二烷基磺酸钠气泡体系具有良好的消抑泡性能, 在 10~90 °C 酸碱条件下, 均可持续保持消抑泡活性。