

聚苯乙烯/有机硅共聚合的研究进展

吴宁晶, 黄礼侃, 郑安呐*

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要:介绍聚苯乙烯-有机硅嵌段和接枝共聚物不同的合成方法, 包括阴离子聚合、大分子单体、活性自由基聚合、原子自由基聚合等, 并对其研究前景做了展望。

关键词:聚苯乙烯; 有机硅; 共聚物

聚有机硅氧烷自从 20 世纪 40 年代商业化以来, 作为一种特殊的聚合物已经引起了人们广泛的关注。到目前为止, 有机硅已成为一种最重要的无机主链的高分子聚合物。与典型的有机物相比, 硅氧烷的分子链一般认为是具有“有机-无机”的双重性质。 $\text{Si}-\text{O}$ 键的键能很大为 462kJ/mol , 而 $\text{C}-\text{C}$ 键的键能为 346.9kJ/mol , 因此硅氧烷具有良好的热稳定性。聚有机硅氧烷具有较大的摩尔体积($75.5\text{cm}^3/\text{mol}$)和较低的内聚能密度及其柔顺性也使聚二甲基硅氧烷具有许多特殊的性质, 如极低的玻璃化温度($T_g = -123^\circ\text{C}$)、非常低的表面张力和表面能、表面疏水性、低的溶解度参数和低的介电常数、对原子氧和等离子体的耐氧化稳定性、对各种气体的高渗透性、表面活性及化学和生理惰性, 这些特殊的性能使有机硅在许多特殊的场合得到广泛的应用^[1~6]。

目前, 国内外在以有机硅为改性剂, 对塑料、橡胶等聚合物进行改性, 实现高功能化、差别化领域的研究十分活跃。将硅氧烷键引入聚合物, 可以使有机聚合物获得有机硅所具备的各种特性。

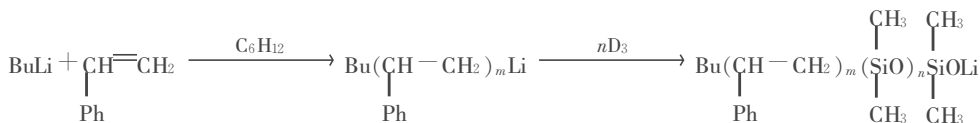
聚苯乙烯具有价廉、加工性好、透明、质硬、尺寸稳定性好等优点, 但其冲击强度较差, 易燃, 抗紫外能力较低、耐温性较差, 不耐油、酸、醇等缺点。用硅氧烷改性不仅可以改善聚苯乙烯的部分缺点, 还可赋予硅氧烷的某些优良的特性^[1]。

1 聚苯乙烯与聚硅氧烷的嵌段共聚物

聚苯乙烯-二甲基硅氧烷嵌段共聚物主要的合成方法可分为阴离子聚合法、大分子引发剂法、原子转移聚合、活性自由基聚合以及催化聚合法等。

1.1 阴离子聚合法

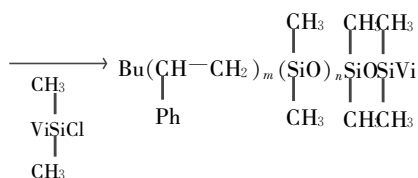
Saam^[7]最早用 BuLi 在环己烷中引发苯乙烯聚合, 苯乙烯聚合完毕加入单体 D_3 (六甲基环三硅氧烷) 继续聚合, 最后用 ViSiCl 封头, 得到 AB 型嵌段共聚物



作者简介:吴宁晶(1971—), 女, 山东济宁市人, 在读博士研究生, 主要从事高分子材料的合成与改性。

* 通讯联系人。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

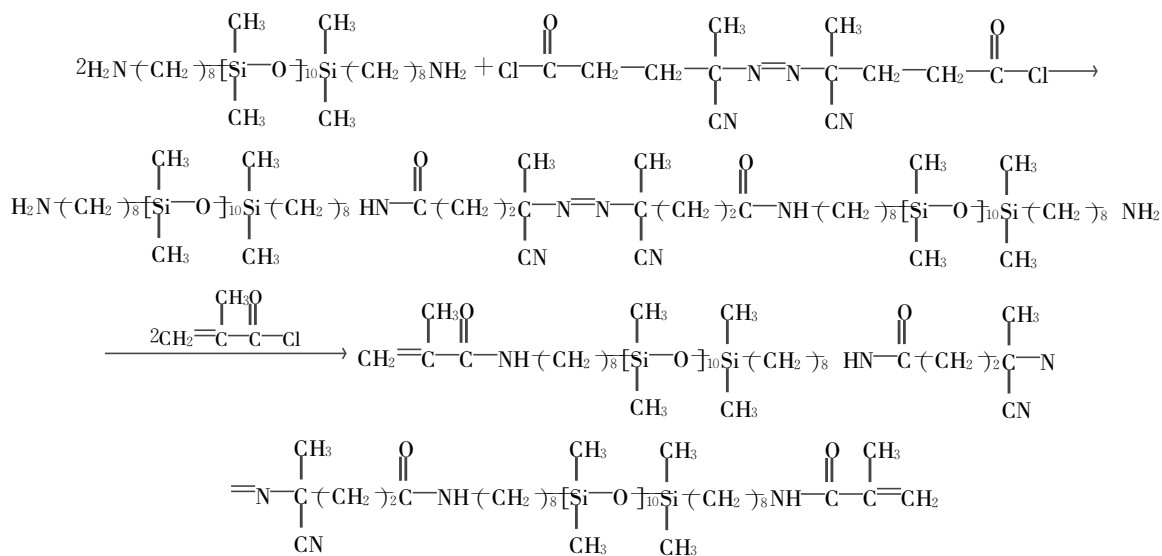


Bajaj 等^[8~10]用双功能团引发剂引发聚苯乙烯聚合,再通过聚苯乙烯双阴离子在 -80°C 至 0°C 在四氢呋喃溶液中引发 D_3 或 D_4 (八甲基环四硅氧烷)进行聚合,所生成的硅醇阴离子端基用碘甲烷进行终止。所得产物的聚苯乙烯嵌段分子量 M_n 为 $56000\sim 165000$;聚硅氧烷嵌段的分子量 M_n 为 $80000\sim 465000$ 。

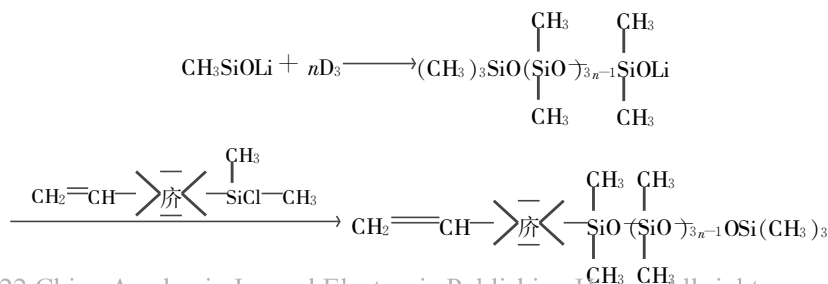
Saam 通过制备二硅醇为端基的硅氧烷-苯乙烯-硅氧烷嵌段共聚物, 然后以辛酸亚锡催化剂使其缩合而偶联, 得到 A-B-A 三嵌段共聚物^[7]。苯乙烯用萘锂引发聚合, 在有促进溶剂四氢呋喃存在下, 再加入二甲基硅氧烷的环三聚体, 生成以硅醇阴离子为端基的 A-B-A 活性链, 再以二烷基二氯硅烷或三氟丙基甲基二氯硅烷偶联, 生成聚苯乙烯-聚二甲基硅氧烷星型嵌段共聚物^[14]。

1.2 大分子引发剂法

具有末端功能团的低聚体间的反应,可以用来制备各种各样的嵌段共聚物(如下图所示)。在嵌段聚合反应时,形成链段间的键合^[15]。但此方法将产生大量的均聚物,不如以上讨论的阴离子方法可以得到满意的结果。

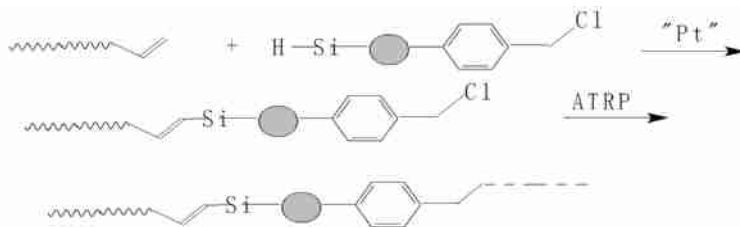


Yuhstake Kawakam 等^[24]用三甲基硅氧化锂作为引发剂(LTMS),先后加入 D₃,生成带有苯乙烯基团封端剂的 PDMS 段,再和苯乙烯单体反应就合成了嵌段聚合物,其反应式如下:



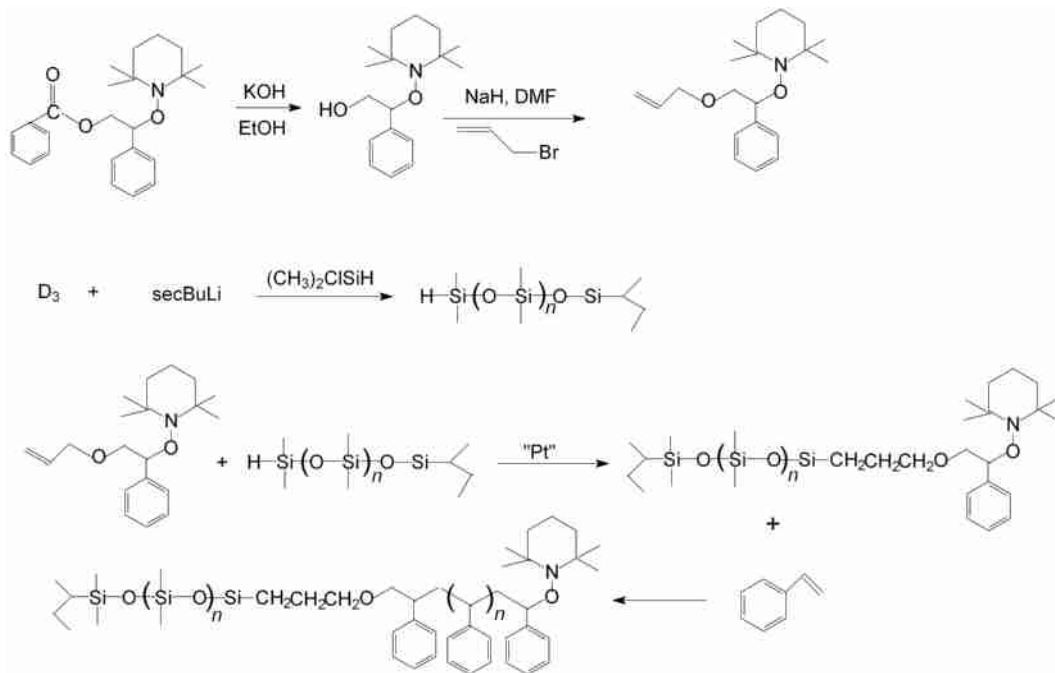
1.3 原子转移自由基聚合

Yoshiki^[13]通过含有乙烯基的聚硅氧烷或者以硅氢键为终端,在铂催化剂存在下与含有苄氯的相应的硅氢键或双键反应,生成含有 PDMS 的可反应的大分子引发剂,终端的苄氯可作为 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 没有阴离子聚合反应条件苛刻,但是由于产物的分子量较小限制了其工业应用。



1.4 活性自由基聚合

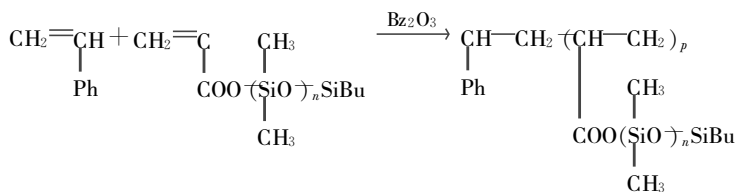
近些年来,活性自由基聚合取得了惊人的进展,自由基聚合是用不同的无机或无机金属化合物作为链增长的控制试剂,Georges 等^[22]报道了含有硝酰的自由基聚合产生的聚苯乙烯和其共聚物的可控制聚合,得到的聚苯乙烯的分散系数很低($D=1.03$)。TEMPO(2,2,6,6-四甲基吡啶-1-氧)引发剂加入苯乙烯、过氧化苯甲酰合成了单官能团的引发剂,后来 Hawker 等^[23]合成了带有两个官能团,因为引发剂包含两个双键,可以合成聚苯乙烯和其它能和羟基反应的大分子的嵌段共聚物。Georges^[22]和他的研究小组通过在 TEMPO 存在下引发苯乙烯聚合,成功地得到了窄分布的聚合物,探讨了这种苯乙烯聚合的机理,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。其反应过程如下图所示:



2 聚苯乙烯与聚硅氧烷的接枝共聚

2.1 自由基接枝共聚

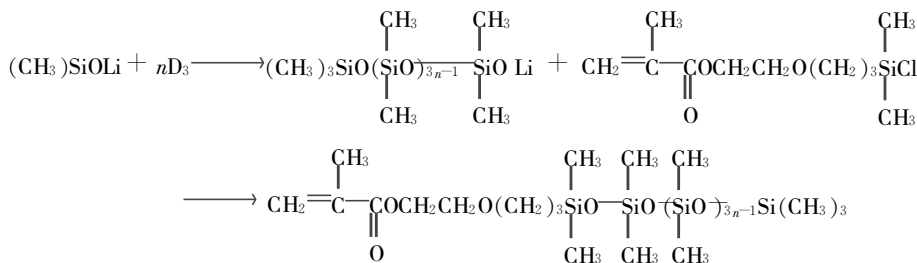
硅氧烷链作为侧链接到碳碳链上,先要合成含有乙烯端基的 PDMS,而后与苯乙烯共聚,共聚后碳碳作为主链而硅氧烷作为侧链。



该共聚物在 DSC 图谱上有两个 T_g ,一个是 PS 微区的,其 T_g 随 PDMS-MMA 分子量和含量的增加而降低。同时共聚物的 T_g 的变化范围也变大。这说明在聚合物中 PS 区域为 PDMS 渗透或塑化,两区域的边缘分不清,尤以 PDMS 支链短,接枝密度大者表现更明显^[22]。

2.2 大分子单体共聚合

大分子单体是一类末端含有可进一步聚合或进行官能团反应的基团的一类可聚合性中间体,大分子单体和小分子单体共聚合成为主链,原单体的分子即成为接枝的共聚物;接枝共聚物组成可以通过调节大分子单体和小分子单体的配比进行控制,有利于进行高分子的分子设计。Yuhstake 等^[24]分别合成含苯乙烯(St)、甲基丙烯酸酯端基的活性聚硅氧烷大分子。其反应式如下:



由活性大分子和 St、MMA 共聚,获得结构确定的接枝共聚物,该聚合物是高气体透过膜。通过测定竞聚率,发现聚二甲基硅氧烷(PDMS)链并不影响其端基活性,即端基反应活性类似于与其相似的小分子单体。Cameron 和 Chisholm^[27,33]用丙烯酸脂封端的 PDMS 与 St 共聚,用 DSC 对接枝共聚物进行玻璃化转变温度研究,发现存在两个玻璃化转变温度,从而证实接枝共聚物中存在两相微区。

2.3 原子转移自由基聚合法

Yoshiki^[16]合成聚苯乙烯/二甲基硅氧烷接枝共聚物过程中,通过含有乙烯基终端的聚硅氧烷,与含有苄氯硅氢键化合物反应,在铂催化剂存在下生成 PDMS 可反应的大分子引发剂,终端的苄氯可作为 ATRP 的引发剂,生成以 PDMS 为主链的聚苯乙烯接枝的共聚物。

3 聚苯乙烯/有机硅共聚物以及与苯乙烯共混性质的研究^[26]

3.1 相容性

对于两种不相容的高聚物相混,DSC 测试可以得到两个玻璃化转变温度,分别对应两种不同的高聚物。Bajaj 等^[34]对聚苯乙烯和有机硅与苯乙烯的嵌段和接枝共聚物的共混物进行了 DSC 测试(如表 1 所示),只得到一个玻璃化转变温度,所以说共聚物可以明显改善苯乙烯与有机硅的相容性。

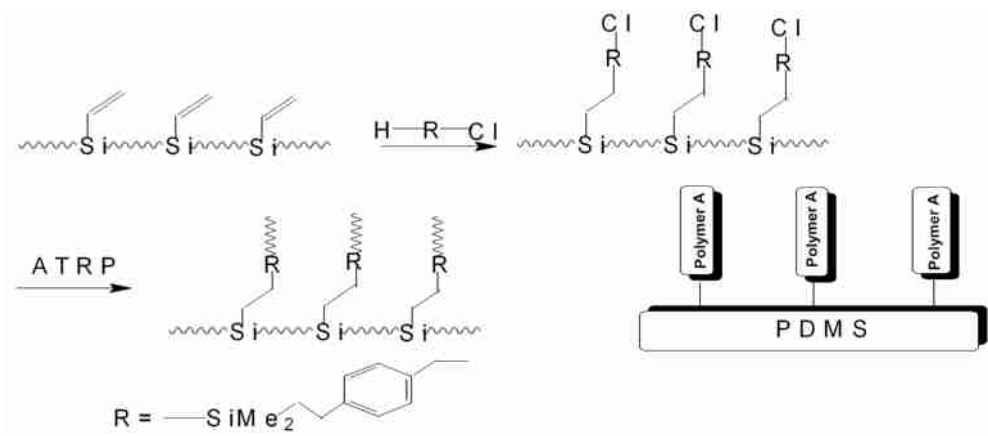


表 1 聚苯乙烯和聚苯乙烯/有机硅嵌段或接枝共聚物的共混物的玻璃化转变温度

Table 1 Glass transition temperture of polystyrene blends with styrene-siloxane block/graft copolymers

Polymer blend	Siloxane content % (wt)	T_g (DSC) ^a /°C	T_g (TMA) ^a /°C	T_g (tan δ) ^b /°C
Polystyrene	—	98	95	—
PDMS- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS	49.0	85	78	92
PS/PDMS-PS-PDMS (70/30)	14.7	90	85	96
PS/PDMS-PS-PDMS (60/40)	19.6	87	81	96
PS/PDMS-PVMS- <i>g</i> -PS	3.33	95	92	—

a—Under 5g probe load and film cast in toluene; b—Film cast from methyl ethyl ketone.

3.2 机械性质

研究表明,聚苯乙烯/有机硅共聚物可以明显改善聚苯乙烯的力学性能,当共聚物中PS的含量为58%和38%,其拉伸强度分别为154kg/cm²和113kg/cm²,断裂伸长率分别为344%和294%,研究还发现,共聚物的力学性能分别与PS链段和PDMS链段的长度有关,若PS的 $M_n < 5000$,它不再有增强效率,若PDMS的 $M_n < 3000$,则对PS的渗透大,影响共聚物的力学性能。PS-*b*-PDMS共聚物在空气氛中要在250~270℃才分解,故聚苯乙烯/有机硅嵌段共聚物可作为高温热塑性弹性体,在200℃以内模压或挤出加工^[6]。聚苯乙烯/有机硅嵌段与接枝共聚物与苯乙烯共混物的机械性能如表2-4所示,从表中可以看出它们的拉伸强度和起始模量随着硅氧含量的增加而减少,但冲击强度可以增加5~10倍。对比嵌段共聚物和接枝共聚物与聚苯乙烯的共混物的性能就可以发现,两者的拉伸应力差别不大,但是延伸率相差2~3倍,断裂功相差2~3倍,冲击强度也相差1~2倍^[35]。

表 2 聚苯乙烯/有机硅嵌段共聚物含量对聚苯乙烯共混物薄膜性能的影响(甲苯浇铸)

Table 2 Influence of styrene-siloxanes block copolymer content on properties of polystyrene blended films cast in toluene

Sample	Blend Ratio PS/PDMS-PS-PDMS)	Siloxane content % (wt)	Tensile stress/MPa	Elongation %	Initial modulus/GPa
1	100/0	—	37.0	1.0	4.95
2	70/30	14.7	34.2	14.0	4.56
3	60/40	19.6	36.1	250	4.64
4	0/100	49.0	16.4	90.0	3.80

表 3 聚苯乙烯/有机硅接枝共聚物与聚苯乙烯共混物薄膜的性能

Table 3 Polystyrene blends with styrene-siloxane graft (DMS-MVS-*g*-St) copolymers:
properties of films cast in toluene

Sample	Blend ratio PSt/PDMS-PMVS- <i>g</i> -PS	Siloxane content %(wt)	Tensile stress/MPa	Elongation %	Initial modulus /GPa
1	100/0	—	37.0	1.0	4.95
2	70/30	3.33	36.4	4.0	4.90
3	0/100	11.0	35.0	7.8	4.78
4	70/30	5.37	36.0	5.4	4.80
5	0/100	17.9	33.8	12.0	4.63

表 4 聚苯乙烯共混物压膜的冲击强度

Table 4 Impact strength of compression molded polystyrene blends

Sample	Polymer blends	Siloxane content %(wt)	Notched impact strength/($J \cdot m^{-1}$)
1	PS	—	0.3
2	PDMS- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS	49.0	2.9
3	PS/PDMS- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS(70/30)	14.7	2.1
4	PS/PDMS- <i>b</i> -PS- <i>b</i> -PDMS(60/40)	14.6	2.5
5	PS/PDMS-PMVS- <i>g</i> -PS(70/30)	3.33	1.1
6	PS/PDMS-PMVS- <i>g</i> -PS(60/40)	5.37	1.5

3.3 表面性质

嵌段共聚物的表面结构和组成与其表面性能有密切关系,聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物溶液成膜后,组成不同的聚合物样品的表面都有有机硅 PDMS 的富集,在用溶剂处理后,富集于膜表面的有机硅含量与所用溶剂的溶剂度参数有关。对嵌段共聚物与聚苯乙烯的共混物的研究表明,当共混物中的 PDMS 含量超过 1%时,表面层 PDMS 的含量迅速增加,即达到对应嵌段共聚物 PDMS 的含量^[37]。

3.4 热稳定性

聚苯乙烯/有机硅嵌段共聚物比相应的聚苯乙烯的热稳定性高。热失重分析结果表明,聚苯乙烯均聚物空气氛下 50%(wt)失重率对应的温度是 360℃,而嵌段共聚物的 50%(wt)的热失重温度为 420℃,原因可能是由于硅氧烷在高温下形成分子内的交联,从而可以增强硅氧烷链段的热稳定性^[9]。

4 结语

聚苯乙烯-有机硅共聚物是一类具有以硅氧烷为橡胶相和苯乙烯为塑料相的新型热塑性弹性体,还可作改性剂,用于降低聚苯乙烯模压材料、丙烯酸酯表面涂层、硫化橡胶等的临界表面张力,因而具有良好的脱模性。将它用作聚苯乙烯的抗冲击改性剂,可获得比聚苯乙烯-丁二烯共聚物具有更好的热稳定性和热氧化能力的材料,其优良的性能和广阔的应用前景,逐渐引起人们的广泛兴

趣^[6]。

近几年来,发现新的能够大量应用的单体很少,因而研究现有高分子材料的最佳结合已成为目前和今后十分重要的发展趋势。将有机硅引入有机聚合物以改善其性能,充分利用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。

综上所述,作者认为,聚烯烃/有机硅共聚物的发展方向主要有以下两个方面:

(1)尽管研究了许多聚苯乙烯/有机硅共聚物的合成方法,但大多都仅停留在实验室阶段,工业化的生产还有待于开发;

(2)利用嵌段共聚、接枝共聚、互穿网络等技术,发展有机硅与不同聚烯烃的共聚物,研究不同结构共聚物的制备与性能,以扩大有机硅在聚合物中的应用领域。

参考文献:

- [1] 李春芳,李东祥,朱良勇. 有机硅材料, 1999, (5): 12~15.
- [2] 黄英. 有机硅材料, 1994, (3): 31~36.
- [3] 许涌涌,唐士立. 化工进展, 2001(1): 31~35.
- [4] 李春芳,李东祥,朱良勇. 有机硅材料, 1999, (5): 12~15.
- [5] A. 诺谢伊, J. E. 麦格拉思. 嵌段共聚物, 科学出版社, 1985 年.
- [6] 薛联宝, 金关泰编著. 阴离子聚合的理论和应用. 北京: 中国友谊出版公司.
- [7] Saam J C, Gordon D J, Lindsey S. *Macromolecules* 1970, 3: 1~6.
- [8] Bajaj P, Varshney S K, Misra A. *Polym Chem Ed*, 1980, 18: 295~309.
- [9] Bajaj P, Varshney S K. *Polymer*, 1980, 21(3): 201~205.
- [10] Bajaj P, Gupta D C, Varshney S K. *Polym Eng Sci*, 1983, 23(10): 15~21.
- [11] Bajaj P, Varshney S K. *Polymer*, 1981, 22: 372~376.
- [12] Bajaj P, Babu G N, Khanna D N, Varshney S K. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23: 3505~3516.
- [13] Bajaj P, Varshney S K. *Polymer*, 1980, 21(2): 201~206.
- [14] Morton M, Kesten Y, Fetters L J. *Appl Polym Symp*, 1975, 26: 113~125.
- [15] Nakagave Y, Miller P J, Matyjaszewski K. *Polymer* 1998, 39(21): 5163~5169.
- [16] Gerhaz B, Wagner T H, Ballauff M, Fisher E W. *Polymer*, 1992, 32(16): 3531~3535.
- [17] Tezuks Y, Nobe S, Shiomi T. *Macromolecules*, 1995, 28: 8251~8258.
- [18] Krause S, Iskandar M, Iqbal M. *Macromolecules*, 1982, 15: 105~111.
- [19] Cameron G G, Chisholm M S. *Polymer*, 1986, 27(3): 437~440.
- [20] Se K, Watanabe O, Shibamoto T. *Polym Prep*, 1988, 129(2): 110~111.
- [21] Morgan A M, Pollack S K. *Polym Prep*, 2001, 42(1): 132~133.
- [22] Georges M K, Veregin R P N, Daimon K. *Acs Symp Amer Chem Soc: Washington D C*, 1998, 685~686.
- [23] Hawker C J, Hedrick J L. *Macromolecules*, 1995, 28, 2993~3001.
- [24] Kawakam Y, Miki Y, Tsuda T, Murthy R, Yamashita Y. *Polym J*, 1982, 14(11): 913~918.
- [25] Morgan A M, Pollack S K, Beshah K. *Macromolecules*, 2002, 35: 4238~4246.
- [26] Malhotra S L, Billm T L, Deslands Y. *Eur Polym J*, 1986, 22(5): 391~397.
- [27] Cameron G G, Chisholm M S. *Polymer*, 1985, 26(3): 437~442.
- [28] Rosati D, Perrin M, Navard P. *Macromolecules*, 1998, 31, 4301~4308.
- [29] Sargent J R, Weber W P. *J Polym Sci. Part A; Polym Chem*, 2000, 38: 482~486.
- [30] Miller P J, Matyjaszewski K. *Macromolecule*, 1999, 32: 8760~8767.
- [31] Lee J, Hogen-Esch T E. *Macromolecules*, 2001, 34: 2095~2100.

(下转第 74 页)

A Study on Colloidal Polystyrene-Carbon Nanotubes(PSt-CNTs) as Water-Based Lubricant Additive

LI Xue-feng^{a,b}, GUAN Wen-chao^a, CHEN Kun^b, WU Zhen-zhen^b

(^a Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

^b Department of Chemical Engineering, Hubei Polytechnic University, Wuhan 430068, China)

Abstract: A new type of water-based lubrication additive-colloidal polystyrene-carbon nanotubes(PSt-CNTs) has been prepared. TEM shows that the PSt-CNTs colloid is tubes with tiny balls in nanometer scale. Four-ball test results indicate that both the load-carrying capacity and anti-wear of the colloidal PSt-CNTs are much superior to those colloidal PSt owing to the additive reinforced by CNTs. The optimum colloidal PSt-CNTs content is 1.0 wt%. The worn surfaces were analyzed using SEM. Finally its lubrication mechanism was deduced preliminarily.

Key words: Carbon nanotubes; Polystyrene; Lubricant Additive; Emulsion

(上接第 50 页)

- [32] Hamurcu E E, Hazer B, Baysal B M. Polymer, 1997, 38(12):2981~2987.
- [33] Cameron G G, Chisholm M S. Polymer, 1986, 27(3):437~440.
- [34] Fawcett A H, Fosster A B. Polym Prep, 2001, 42(1):213~214.
- [35] Bajaj P, Varshney S K. Polymer, 1980, 21(2):201~206.
- [36] Lu Z H, Krause S, Iskandar M. Macromolecules, 1989, 15:367~370.
- [37] Petitjean S, Chitti G, Jerome R, Teyssie P. Macromolecules, 1994, 27:4127~4133.

Progress in the Research of Polystyrene-Polydimethylsiloxane Copolymer

WU Ning-jing, HUANG Li-kan, ZHENG An-na

(Department of Polymer Science & Engineering, East China University, Shanghai 200237, China)

Abstract: The synthetic means of polystyrene-*b*-dimethylsiloxane and polystyrene-*g*-dimethylsiloxane copolymer were introduced, for example, anionic polymerization, macromolecular and atom transfer polymerization. The developing prospects of polystyrene-dimethylsiloxane were discussed.

Key words: Polystyrene; Polydimethylsiloxane; Copolymer