

硅氢功能化SIS星形弹性体的合成方法

马庆驰, 马红卫*, 李 杨*

(大连理工大学 化工学院高分子材料系, 辽宁 大连 116024)

摘要: 利用活性阴离子聚合的方法设计并合成了一系列可控窄相对分子质量分布的硅氢功能化苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)线形前驱体, 苯乙烯嵌段物质的量分数可达0.91以上, 通过偶联剂将线形前驱体偶联成臂数可控的硅氢功能化SIS星形弹性体(有效控制为8臂左右)。本工作拓展并延伸了SIS星形弹性体的功能, 为合成各种功能化SIS星形弹性体提供了新思路和新方法。

关键词: 硅氢功能化; 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物; 线形前驱体; 星形弹性体; 活性阴离子聚合

中图分类号: TQ334.2/.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)12-0919-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.12.0919



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

随着高分子化学学科不断发展, 聚合物的制备逐渐由合成方法学拓展到对链结构的精确控制, 合成技术的不断发展, 为合成各种非线性聚合物提供了可能。星形聚合物相比于同相对分子质量的线形聚合物具有更好的加工性能和物理性能, 且星形聚合物只有一个支化点^[1-2], 是支链排列最简单的支化聚合物, 目前已在药物载体、涂料、光电材料等方面得到广泛应用^[3-4]。因此, 星形聚合物已经成为解析支化聚合物溶液性质和流变行为理论的理想模型聚合物, 具有重要的学术和工业价值。

对聚合物进行精准功能化已经成为调控聚合物性能的常用方法, 链端功能化由于功能化基团数量有限而功能化效果不佳, 因此在某些特定的情况下需要对聚合物进行链中功能化。阴离子聚合由于其活性的特点可以实现对聚合物结构的有效调控, 进而实现对聚合物的精准功能化^[5-10]。自20世纪50年代发现阴离子聚合具有活性特点以来, 高分子化学家纷纷用阴离子聚合的方法对嵌段共聚物展开研究^[11], 其中研发的具有代表性的嵌段共聚物有苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物和苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SIS)。

SIS由于具有与天然橡胶相似的应力-应变曲线、更大的拉断伸长率以及较高的力学强度, 而被广泛应用于配制压敏胶和热熔胶以及包装、医疗、粘接固定等领域^[12-13]。对具有优异性能的SIS热塑性弹性体进一步功能化, 可以使其在性能上得到进一步突破, 拓宽SIS热塑性弹性体的应用领域。

本工作设计并合成了具有硅氢官能基团的SIS星形弹性体。首先设计并合成了双硅氢功能化的1,1-二苯基乙烯(DPE)衍生物(DPE-2SiH), 并采用活性阴离子聚合方法对SIS星形弹性体的结构进行设计, 以对SIS星形弹性体进行精准硅氢功能化, 进而实现了对SIS星形弹性体性能的有效调控, 以拓宽其应用领域。

1 实验

1.1 主要原料和试剂

甲基三苯基溴化磷(纯度98%)、4,4'-二溴二苯甲酮(纯度98%)和二乙烯基苯(DVB, 纯度80%), 安耐吉化学公司提供; 叔丁醇钾(纯度97%), 美国Sigma-Aldrich公司产品; 二甲基-氯硅烷(纯度95%), 萨恩化学技术(上海)有限公司产品; 苯乙烯(St, 分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产品; 异戊二烯(Ip, 纯度99%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品; 仲丁基锂(sec-BuLi), 浓度为1.3 mol·L⁻¹, 江苏华伦化工有限公司产品; 环己烷(分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFB0307101)

作者简介: 马庆驰(1994—), 男, 辽宁沈阳人, 大连理工大学在读硕士研究生, 主要从事活性阴离子可控聚合研究。

*通信联系人(mahw@dlut.edu.cn; liyang@dlut.edu.cn)

公司产品;四氢呋喃(THF,分析纯),西陇科学有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

7000B型气相色谱/三重四级杆串联质谱(GC/MS)仪,美国Aligent公司产品;凝胶渗透色谱(GPC)仪(2414示差折光检测器和1515高效液相色谱泵),流动相为THF,流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,美国Waters公司产品;Bruker Avance II 400M型核磁共振波谱仪,溶剂为氘代氯仿(CDCl_3)或氘代苯(C_6D_6),瑞士Bruker公司产品。

1.3 DPE-2SiH的合成

DPE-2SiH通过Wittig反应与Grignard反应合成,具体的合成路线如图1所示。首先将甲基三苯基溴化磷(42.02 g)溶于350 mL THF中并置于 -20°C 恒温冷浴中,再将叔丁醇钾(14.32 g)的THF溶液逐滴加入甲基三苯基溴化磷的THF溶液中反应2 h,制备Wittig试剂,然后将4,4'-二溴二苯基甲酮(25 g)的THF溶液逐滴加入上述Wittig试剂

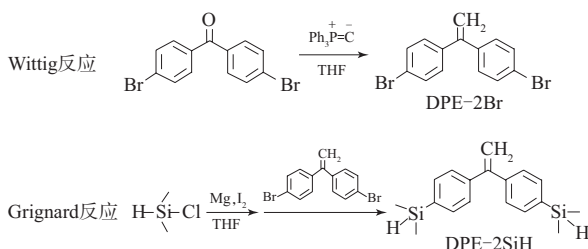


图1 DPE-2SiH合成路线

中,并在 -20°C 条件下反应12 h,经后处理得到4,4'-二溴二苯基乙烯(DPE-2Br)。将镁屑(9.28 g)和二甲基一氯硅烷(18.83 g)溶于THF中充分反应后得到Grignard试剂,其后将DPE-2Br(21.30 g)的THF溶液逐滴加入Grignard试剂中并在THF回流状态反应12 h。反应物经氯化钠饱和溶液萃取、柱层析色谱提纯等后处理得到DPE-2SiH。

1.4 硅氢功能化SIS星形弹性体的合成

本工作合成硅氢功能化SIS星形弹性体的方法类似,现以双硅氢链端功能化SIS星形弹性体为例,其具体合成路线如图2所示。

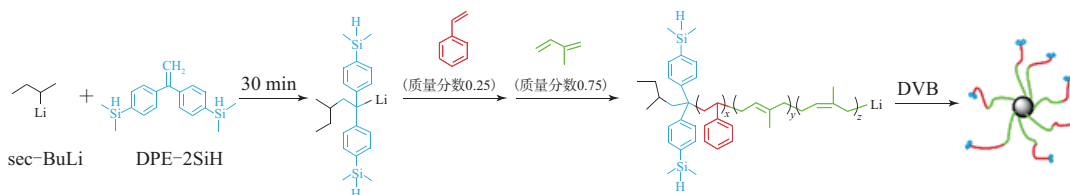


图2 双硅氢链端功能化SIS星形弹性体合成路线

采用sec-BuLi为引发剂、环己烷为溶剂,在手套箱中进行SIS星形弹性体的共聚合。称取0.0185 g DPE-2SiH溶于适量环己烷中,添加38.5 μL sec-BuLi引发DPE-2SiH形成阴离子活性中心,再分别投入质量分数为0.25和0.75的苯乙烯和异戊二烯进行共聚合,聚合反应时间各为12 h。线形嵌段共聚物(前驱体)合成后添加0.065 g DVB进行偶联反应,形成臂数可控的SIS星形弹性体。将聚合得到的共聚物在无水乙醇中沉胶,再放入真空烘箱中干燥至恒质量,即可得到双硅氢链端功能化的SIS星形弹性体。

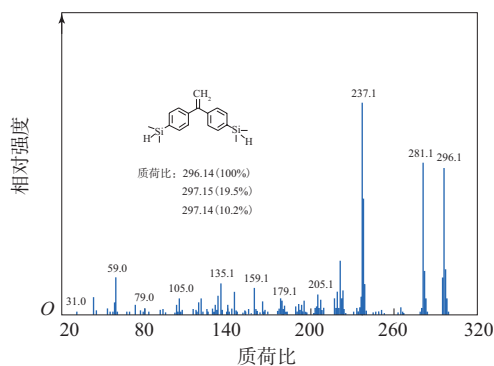
2 结果与讨论

2.1 DPE-2SiH的合成

通过Wittig反应和Grignard反应合成了DPE-

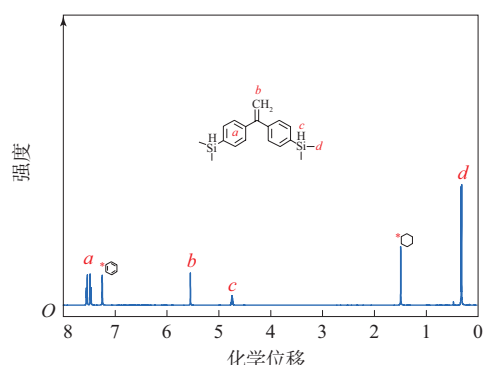
2SiH,对合成的DPE-2SiH单体进行GC/MS谱检测和核磁共振氢谱(^1H NMR)检测,测试结果分别如图3和4所示。

从GC/MS谱可以得出合成的最大分子离子



括号内100%,19.5%和10.2%为强度相对较高的同位素丰度。

图3 DPE-2SiH的GC/MS谱

图4 DPE-2SiH的 ^1H NMR谱(溶剂为 C_6D_6)

峰出现在质荷比为296.1的位置,证明成功合成了DPE-2SiH。

分析DPE-2SiH的 ^1H NMR谱归属, $7.25 \times 10^{-6} \sim 7.27 \times 10^{-6}$ 处为 C_6D_6 中残留的苯出峰位置, $1.49 \times 10^{-6} \sim 1.51 \times 10^{-6}$ 处为在纯化 C_6D_6 过程中残留的环己烷中氢的出峰位置。

以上测试结果说明,利用Wittig及Grignard等有机合成反应,成功合成了DPE-2SiH。

2.2 单硅氢功能化SIS星形弹性体的合成

采用活性阴离子聚合方法合成链端/链中SIS嵌段星形弹性体,具体合成路线如上所述,通过分步加料的方式可以成功合成苯乙烯与异戊二烯嵌段线形前驱体,苯乙烯嵌段物质的量分数可达0.91以上。

对单硅氢链端功能化SIS星形弹性体进行GPC测试和 ^1H NMR测试,测试结果分别如图5和6所示,具体数据列于表1,其中 $\bar{M}_n$ 为数均相对分子质量,PDI为相对分子质量分布指数。

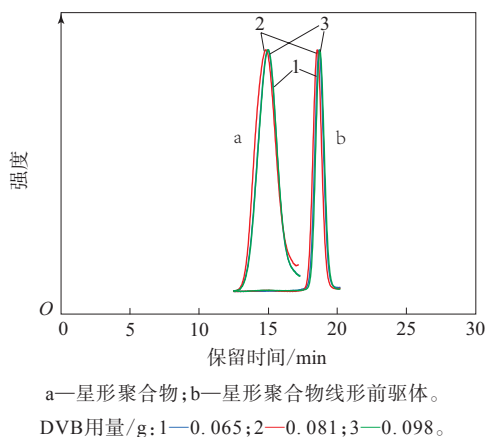
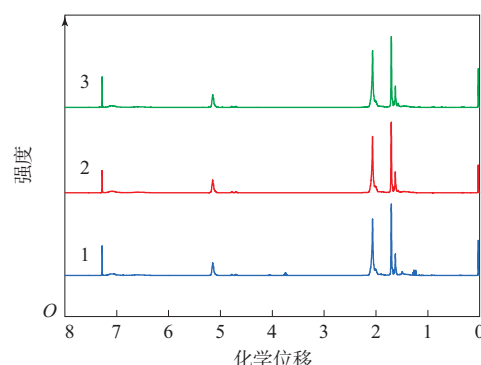


图5 单硅氢链端功能化SIS星形弹性体的GPC谱



DVB用量/g: 1—0.065; 2—0.081; 3—0.098。

图6 单硅氢链端功能化SIS星形弹性体的 ^1H NMR谱(溶剂为 CDCl_3)表1 单硅氢链端功能化SIS星形弹性体GPC和 ^1H NMR测试数据

项 目	DVB用量/g		
	0.065	0.081	0.098
GPC测试数据			
$\bar{M}_n$ (线形前驱体) $\times 10^{-4}$	2.99	3.27	2.86
PDI (线形前驱体)	1.04	1.04	1.05
$\bar{M}_n$ (星形聚合物) $\times 10^{-5}$	2.451	2.755	2.572
PDI (星形聚合物)	1.17	1.14	1.13
臂数 ¹⁾	8.2	8.4	9.0
^1H NMR测试数据			
苯乙烯嵌段物质的量分数	0.981	0.985	0.951
1,4-聚异戊二烯物质的量分数	0.921	0.925	0.918
3,4-聚异戊二烯物质的量分数	0.079	0.075	0.082

注: 1) 根据GPC测试结果计算得到,为星形聚合物与线形前驱体的 $\bar{M}_n$ 之比。

GPC谱表明SIS线形前驱体及星形弹性体的相对分子质量分布都为单峰窄分布。通过GPC测试结果可以进一步计算出SIS星形弹性体的臂(线形前驱体)数随着偶联剂DVB用量的增大而增大,当DVB用量为0.065 g时SIS星形弹性体的臂数可以有效控制为8左右,而当DVB用量继续增大时臂数增加并不明显。

在有效控制单硅氢链端功能化SIS星形弹性体臂数的基础上,进一步探究单硅氢链中功能化SIS星形弹性体的合成方法,具体合成路线如图7所示。

对单硅氢链中功能化SIS星形弹性体进行GPC测试和 ^1H NMR测试,测试结果分别如图8和9所示,具体数据为: $\bar{M}_n$ (线形前驱体) 2.58×10^4 ,

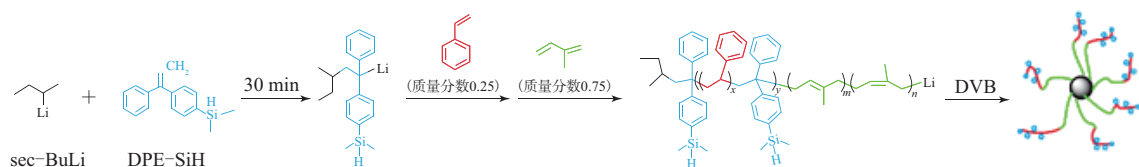
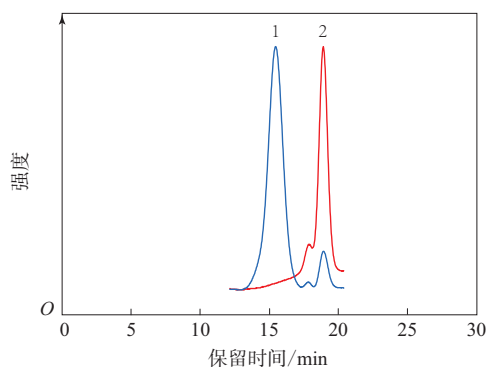
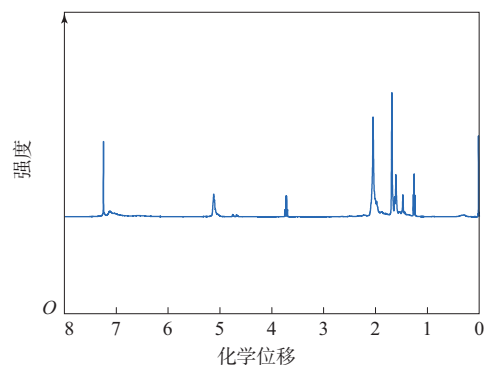


图7 单硅氢链中功能化SIS星形弹性体合成路线



1—星形聚合物;2—星形聚合物线形前驱体;
DVB用量为0.065 g。

图8 单硅氢链中功能化SIS星形弹性体的GPC谱



DVB用量为0.065 g。

图9 单硅氢链中功能化SIS星形弹性体的¹H NMR谱
(溶剂为CDCl₃)

PDI(线形前驱体) 1.05, $\bar{M}_n$ (星形聚合物) 2.216×10^5 , PDI(星形聚合物) 1.17, 臂数 8.6, 苯乙烯嵌段物质的量分数 0.918, 1,4-聚异戊二烯物质的量分数 0.886, 3,4-聚异戊二烯物质的量分数 0.114。

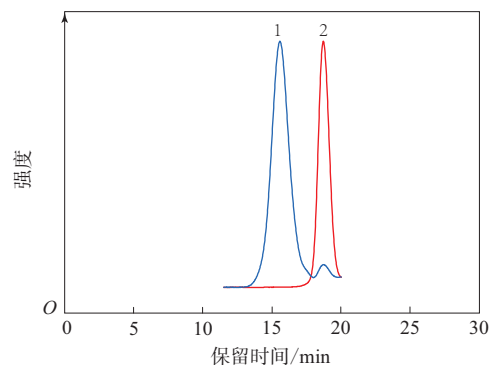
通过测试结果可以进一步计算出在使用 0.065 g DVB进行偶联时可以有效控制SIS星形弹性体的臂数为8左右,实现了通过偶联剂用量对SIS星形聚合物臂数进行控制。

2.3 双硅氢功能化SIS星形弹性体的合成

利用活性阴离子聚合方法合成苯乙烯与异

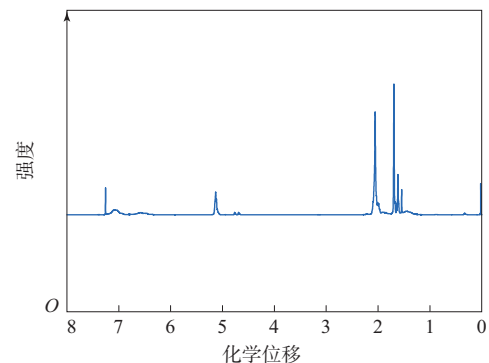
戊二烯嵌段线形前驱体,并通过0.065 g DVB偶联得到双硅氢链端功能化SIS星形弹性体,并对其进行GPC测试和¹H NMR测试,测试结果分别如图10和11所示,具体数据为:

$\bar{M}_n$ (线形前驱体) 3.01×10^4 , PDI(线形前驱体) 1.08, $\bar{M}_n$ (星形聚合物) 2.498×10^5 , PDI(星形聚合物) 1.36, 臂数 8.3, 苯乙烯嵌段物质的量分数 0.956, 1,4-聚异戊二烯物质的量分数 0.916, 3,4-聚异戊二烯物质的量分数 0.084, 偶联效率 96.8%。



1—星形聚合物;2—星形聚合物线形前驱体。

图10 双硅氢链端功能化SIS星形弹性体的GPC谱

图11 双硅氢链端功能化SIS星形弹性体的¹H NMR谱
(溶剂为CDCl₃)

GPC测试结果表明所合成的线形前驱体及SIS星形弹性体相对分子质量分布均为单峰窄分布,且该合成方法对星形聚合物的臂数具有有效

的调控作用,偶联效率可以达到96.8%。

3 结论

(1) 通过活性阴离子聚合方法成功合成了硅氢功能化苯乙烯与异戊二烯嵌段线形前驱体,苯乙烯嵌段物质的量分数可达0.91以上。

(2) 通过偶联剂将线形前驱体偶联成硅氢功能化SIS星形弹性体,并通过控制偶联剂用量的方法将硅氢功能化SIS星形弹性体臂数有效控制为8左右。

参考文献:

- [1] Ren J M, Mckenzie T G, Fu Q, et al. Star Polymers[J]. Chemical Reviews, 2016, 116 (12) : 6743–6836.
- [2] Pearson D S, Helfand E. Viscoelastic Properties of Star-shaped Polymers[J]. Macromolecules, 1984, 17 (4) : 888–895.
- [3] 赵四杰. 星形两亲性嵌段共聚物的设计、合成及其作为药物载体的性能研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2017.
- [4] 白俊敬. PEO/PAA星形聚合物刷的合成及模板法制备无机纳米材料[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [5] Hirao A, Hayashi M, Haraguchi N. Synthesis of Well-defined Functionalized Polymers and Star Branched Polymers by Means of Living Anionic Polymerization Using Specially Designed 1, 1-diphenylethylene Derivatives [J]. Macromolecular Rapid Communications, 2000, 21 (17) : 1171–1184.
- [6] Ishizone T, Uehara G, Hirao A, et al. Anionic Polymerization of Monomers Containing Functional Groups, 1, 1-anionic Polymerizations of Alkynyl Methacrylates[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998, 199 (9) : 1827–1834.
- [7] Ito S, Goseki R, Senda S, et al. Precise Synthesis of Miktoarm Star Polymers by Using a New Dual-functionalized 1, 1-diphenylethylene Derivative in Conjunction with Living Anionic Polymerization System[J]. Macromolecules, 2012, 45 (12) : 4997–5011.
- [8] Yang L C, Ma H W, Han L, et al. Synthesis of A Sequence-controlled In-chain Alkynyl/Tertiary Amino Dual-functionalized Terpolymer via Living Anionic Polymerization[J]. Polymer Chemistry, 2018, 9 (1) : 108–120.
- [9] Pagliarulo A, Hutchings L R. End-functionalized Chains via Anionic Polymerization: Can the Problems with Using Diphenylethylene Derivatives be Solved by Using Bisphenol F?[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2018, 219 (1) : 1700386.
- [10] Liu P, Ma H, Han L, et al. The Effect of Amine-functionalized 1, 1-diphenylethylene (DPE) Derivatives on End-capping Reactions and the Simulation of Their Precision for Sequence Control[J]. Polymer, 2018, 147: 157–163.
- [11] 张雷, 董汝秀, 金关泰. 苯乙烯-异戊二烯星形嵌段热塑性弹性体的合成[J]. 石油化工, 1990 (9) : 601–606.
- [12] 齐玉霞, 解希铭, 段海东. 苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯聚合物压敏胶性能影响因素研究[J]. 粘接, 2015, 36 (7) : 45–48.
- [13] 周小力, 范晓东, 张万斌, 等. 丁基锂引发苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物合成及其结构与性能表征[J]. 材料导报, 2014, 28 (20) : 75–79, 83.

收稿日期: 2020-06-20

Synthesis Method of Silicone-Hydrogen Functionalized SIS Star Elastomer

MA Qingchi, MA Hongwei, LI Yang

(Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: A series of linear precursors of silicone-hydrogen functionalized styrene-isoprene-styrene block copolymers (SIS) with controlled narrow relative molecular weight distribution were designed and synthesized by living anionic polymerization. The mole fraction of styrene block could reach more than 0.91, and linear precursors were further coupled into a silicone-hydrogen functionalized SIS star elastomer with a controllable number of arms (effectively controlled to about 8 arms) through a coupling agent. This study expanded and extended the functions of SIS star elastomer, and provided new ideas and new methods for the synthesis of various functionalized SIS star elastomers.

Key words: silicone-hydrogen functionalization; SIS; linear precursor; star elastomer; living anionic polymerization

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系, 确认未被录用或已收到未被录用通知的作品方可投向其他刊物, 切勿一稿多投, 谢谢合作!