



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109563211 B

(45) 授权公告日 2022.03.22

(21) 申请号 201780046182.8

C08G 18/10 (2006.01)

(22) 申请日 2017.07.17

C08G 77/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109563211 A

(43) 申请公布日 2019.04.02

(30) 优先权数据

16181390.2 2016.07.27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2019.01.25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2017/068048 2017.07.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02018/019642 EN 2018.02.01

(73) 专利权人 科莱恩塑料和涂料有限公司

地址 瑞士穆滕茨

(72) 发明人 S·D·潘迪

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

代理人 邹智弘

(51) Int.Cl.

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 230/08 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭64-4640 A, 1989.01.09

JP 昭64-4640 A, 1989.01.09

US 5290548 A, 1994.03.01

CN 102947370 A, 2013.02.27

JP 平2-258815 A, 1990.10.19

US 2006/0210929 A1, 2006.09.21

EP 0412770 A1, 1991.02.13

CN 102875745 A, 2013.01.16

US 2013/0209693 A1, 2013.08.15

CN 102803420 A, 2012.11.28

WO 2015/100194 A1, 2015.07.02

CN 103261236 A, 2013.08.21

JP 特表2009-521489 A, 2009.06.04

CN 103626933 A, 2014.03.12

CN 104395364 A, 2015.03.04

CN 104045761 A, 2014.09.17

CN 103590248 A, 2014.02.19

严微. 有机硅改性丙烯酸酯涂料的性能研究.《化学与生物工程》.2011,第28卷(第9期),

(续)

审查员 黄玥

权利要求书2页 说明书8页

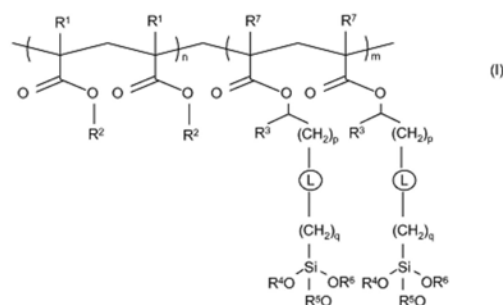
(54) 发明名称

新型聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物

(57) 摘要

本发明涉及通式结构(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物:其中m和n彼此独立地为在2至4000的范围内的整数;p为在0至5的范围内的整数;q为在1至5的范围内的整数; R^1 表示氢、具有1至4个碳原子的直链或支链烷基; R^2 表示氢、具有1至18个碳原子的直链或支链烷基; R^3 表示氢、羟基、具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,或 C_6 - C_{14} 芳基;L为表示胺(-NH-)基团、酰胺(-C(O)NH-)基团、脲(-NHC(O)NH-)基团、氨基甲酸酯(-

OC(O)NH-)基团或亚甲基(-CH₂-)基团的连接结构部分; R^4 、 R^5 和 R^6 彼此独立地表示氢、具有1至8个碳原子的直链或支链烷基或聚二甲基硅氧烷基团;和 R^7 表示氢或甲基。



[转续页]

[接上页]

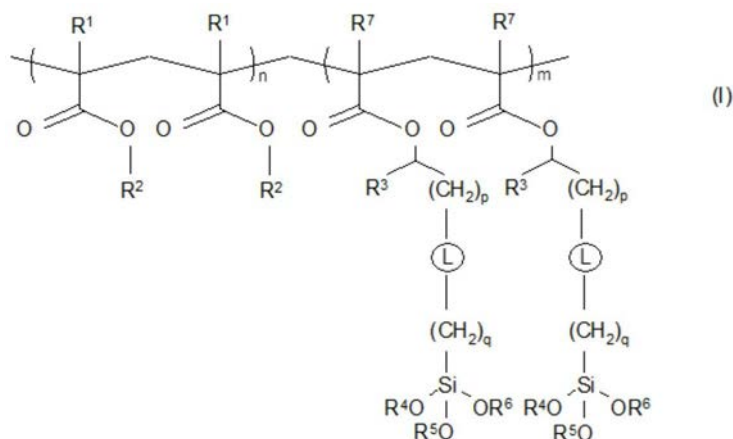
(56) 对比文件

Veronique Mellon et al. Block
Copolymers of ϵ -
Methacryloxypropyltrimethoxysilane and
Methyl Methacrylate by RAFT

Polymerization. A New Class of Polymeric
Precursors for the Sol-Gel Process.
《Macromolecules》.2005,

吴福迪 等. 聚硅氧烷-g-聚丙烯酸酯乳液接
枝共聚的研究.《高分子材料科学与工程》.1999,
第15卷(第3期),

1. 通式结构 (I) 的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物:



其中

m为在100至1000的范围内的整数;

n为在2至4000的范围内的整数;

p为在0至5的范围内的整数;

q为在1至5的范围内的整数;

R¹表示氢、具有1至4个碳原子的直链或支链烷基;

R²表示氢、具有1至18个碳原子的直链或支链烷基;

R³表示氢、羟基、具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,或C₆-C₁₄-芳基;

L为单键或二价基团-NH-、-C(O)NH-、-NHC(O)NH-、-OC(O)NH-或-CH₂-;

R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地表示氢、具有1至8个碳原子的直链或支链烷基或聚二甲基硅氧烷残基;和

R⁷表示氢或甲基;和

其中R⁴、R⁵和R⁶中的至少一者表示聚二甲基硅氧烷基团。

2. 根据权利要求1所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中m为100或1000。

3. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中n为在100至1000的范围内的整数。

4. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中p为在0至3的范围内的整数。

5. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中q为在1至3的范围内的整数。

6. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中该聚丙烯酸酯嵌段(A)与该聚硅烷嵌段(B)的重量比在1:1.8×10⁷至6204:1的范围内。

7. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中聚二甲基硅氧烷基团的数均分子量在500g/摩尔至300,000g/摩尔的范围。

8. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中聚二甲基硅氧烷(PDMS)比通式结构(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的总重量的重量比在1:2.8至1:24023的范围内。

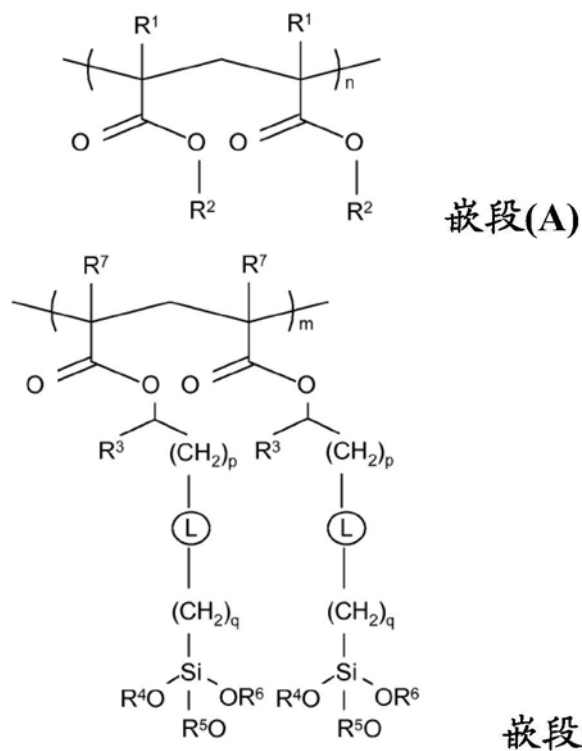
9. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中R¹表示氢、甲基或乙

基。

10. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中 R^2 表示氢、甲基或乙基。

11. 根据权利要求1或2所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物,其中 R^3 表示氢。

12. 制备根据权利要求1-11任一项所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的方法,其包括将式“嵌段(A)”的丙烯酸酯聚合物与式“嵌段(B)”的硅烷聚合物在至多120°C的反应温度聚合的步骤



其中, m 、 n 、 p 、 q 、 L 、 R^1 至 R^7 如权利要求1-11中任一项所定义。

13. 根据权利要求12所述的方法,其进一步包括将至少一个PDMS基团接枝到嵌段(B)上。

14. 根据权利要求12或13所述的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的用途,其用于增强聚合物的耐刮性。

新型聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物

技术领域

[0001] 本发明涉及新型聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物。本发明还涉及制备该聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的方法。

背景技术

[0002] 基于丙烯酸酯的聚合物由于其相对低的成本而被广泛地用于粘合剂、密封剂以及涂料的应用中。基于丙烯酸酯的聚合物的一个特别的优点在于它与其它聚合物例如基于烯烃的聚合物或共聚物诸如聚丙烯的相容性。基于硅烷的聚合物相对更为昂贵。它们与许多聚合物是不相容的。然而，它们具有优良的热氧化稳定性、低表面能以及发现在涂料和塑料中作为添加剂的应用。

[0003] 虽然单独的硅烷和基于丙烯酸酯的聚合物具有明显的优点和缺点，它们形成混合聚合物体系的共混物是热力学不稳定的且最终导致随着时间的共混物性质的改变和宏观相分离。

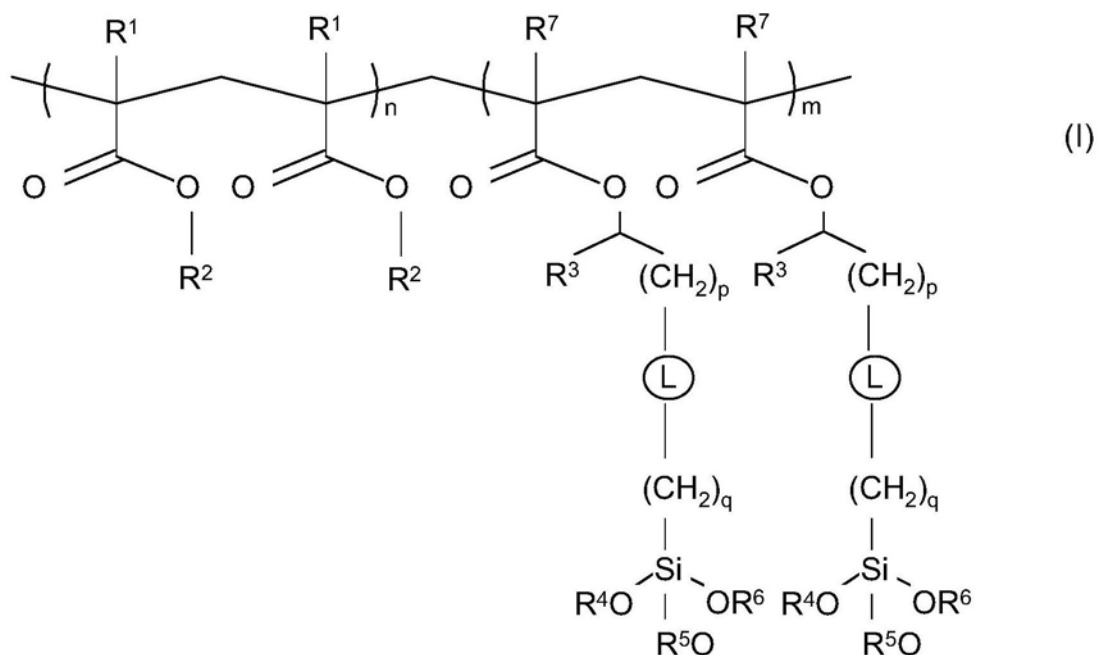
[0004] 聚丙烯酸酯与基于Si的单体的共聚物是已知的。例如，US-2015119536A1和US-2013012653A1描述了通过将有机硅聚合物和丙烯酸系单体混合物的混合物与自由基引发剂和混接反应(scrambling)催化剂反应而制备的有机硅-丙烯酸系共聚物。

[0005] US-2015119526A1公开了通过将包含聚有机硅氧烷、甲基丙烯酸酯单体和具有羧基、酰胺、羟基或乙烯基官能团的可共聚合单体的混合物的乳液和接枝聚合而获得的丙烯酸系改性的聚有机硅氧烷。

[0006] JPH-02258815A描述了通过将(甲基)丙烯酸三有机甲硅烷酯与含三有机甲硅烷氧基甲硅烷基亚烷基的(甲基)丙烯酸酯共聚而获得的共聚物。

[0007] 嵌段共聚物是由不同的聚合的单体单元的嵌段所构成的特殊类别的共聚物。嵌段共聚物可以组合其本身中各个聚合物类型的性质并因而对于许多应用而言是令人感兴趣的。因此，希望提供有利地组合丙烯酸酯和硅烷聚合物两者的性质的嵌段共聚物。

[0008] 本发明提供了通式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物



[0009]

[0010] 其中

[0011] m和n彼此独立地为在2至4000的范围内的整数；

[0012] p为在0至5的范围内的整数；

[0013] q为在1至5的范围内的整数；

[0014] R¹表示氢、具有1至4个碳原子的直链或支链烷基；[0015] R²表示氢、具有1至18个碳原子的直链或支链烷基；[0016] R³表示氢、羟基，具有1至4个碳原子的直链或支链烷基，或C₆-C₁₄-芳基；[0017] L为单键或二价基团-NH-、-C(O)NH-、-NHC(O)NH-、-OC(O)NH-或-CH₂-；[0018] R⁴、R⁵和R⁶彼此独立地表示氢、具有1至8个碳原子的直链或支链烷基或聚二甲基硅氧烷残基；和[0019] R⁷表示氢或甲基。

[0020] 本文所用的“n”表示式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物中的聚丙烯酸酯嵌段(A)的聚合度。在优选的实施方案中，n在10至3000、更优选50至2500、最优选100至1000的范围内。

[0021] 本文所用的“m”表示式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物中的聚硅烷嵌段(B)的聚合度。在优选的实施方案中，m在10至3000、更优选50至2500、最优选100至1000的范围内。

[0022] 优选的R¹基团包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基，更优选的是氢、甲基和乙基。[0023] 优选的R²基团包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基，更优选的是氢、甲基和乙基。在一个特别优选的实施方案中，R¹为氢且R²为氢。在另一个特别优选的实施方案中，R¹为甲基且R²为氢。

[0024] 优选地，p为在0至3的范围内的整数，更优选p为0或1，最优选p为0。

[0025] 优选地，q为在1至3的范围内的整数，更优选q为1或2，最优选q为1。在特别优选的实施方案中，p为1且q为1。

[0026] 在另一个特别优选的实施方案中,m在100至2200的范围内,n在100至2200的范围内,p在0至3的范围内和q在1至3的范围内。

[0027] 优选地, R^3 表示氢,具有1至4个碳原子的直链或支链烷基,或 C_6-C_{10} -芳基,例如苯基或萘基。最优选地, R^3 为氢。

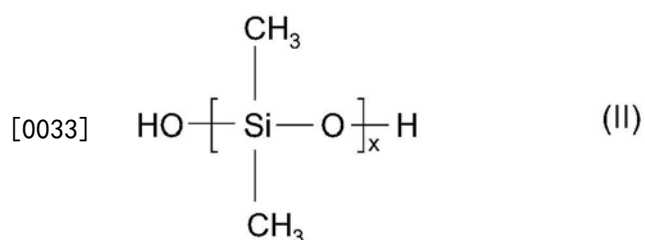
[0028] 优选地,L表示 $-CH_2-$ 基团。

[0029] 优选地, R^4 、 R^5 和 R^6 为氢、具有1至6个碳原子的直链或支链烷基或聚二甲基硅氧烷残基。

[0030] 优选地, R^7 为甲基。

[0031] 在特别优选的实施方案中,基团 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一者表示聚二甲基硅氧烷残基。

[0032] 聚二甲基硅氧烷(PDMS)具有式(II)



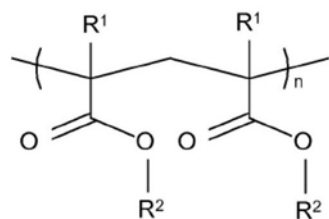
[0034] 其中

[0035] x在6.5至4054的范围内,使得产生了在约500g/摩尔至约300,000g/摩尔的范围内的数均分子量。

[0036] 在优选的实施方案中,PDMS的数均分子量为500g/摩尔至20,000g/摩尔。

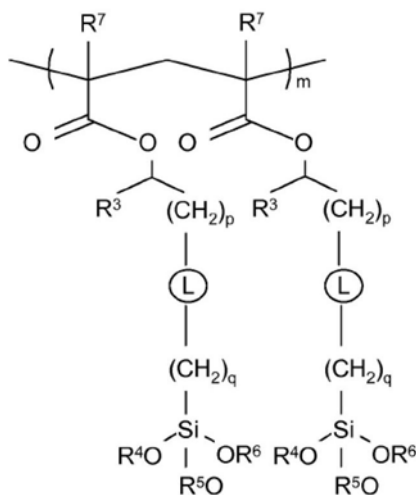
[0037] 优选地,PDMS比式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物总重量的重量比在1:2.8至1:24023的范围内。

[0038] 本发明的另一方面为制备式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的方法,包括将式“嵌段(A)”的丙烯酸酯聚合物与式“嵌段(B)”的硅烷聚合物在引发剂的存在下和在至多120℃的反应温度聚合。



嵌段(A)

[0039]



嵌段(B),

[0040] 聚丙烯酸酯嵌段A的数均分子量优选在400g/摩尔至3,040,000g/摩尔的范围内,更优选为10,000至220,000g/摩尔。

[0041] 聚硅烷嵌段B的数均分子量优选在490g/摩尔至7,204,000,000g/摩尔的范围内,更优选为24,500至539,000g/摩尔。

[0042] 便利地,在制备式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物中的聚丙烯酸酯嵌段A与聚硅烷嵌段B的重量比在 $1:1.8 \times 10^7$ 至6204:1的范围内。聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物具有在约890g/摩尔至约7,207,000,000g/摩尔的范围内的数均分子量。

[0043] 聚丙烯酸酯嵌段(A)通过在第一反应混合物中聚合丙烯酸酯单体而形成。该聚合反应可通过溶液、本体、悬浮液或乳液聚合过程进行。合适的丙烯酸酯单体包括例如,甲基丙烯酸的C₁至C₁₈直链或支链烷基酯类,其包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂基酯;丙烯酸酯类,例如丙烯酸的C₁至C₁₈直链或支链烷基酯类,其包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯及丙烯酸2-乙基己酯。

[0044] 第一反应混合物可任选地含有溶剂例如水、丙酮、甲醇、异丙醇、四氢呋喃(THF)、氯仿、丙酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲基乙基酮,或其组合。丙烯酸酯单体的聚合可在引发剂的存在下。引发剂优选基于诸如下列的参数来选择:其在其它组分(例如,单体、溶剂)的一种或更多种中的溶解度;在所需聚合温度的半衰期(优选为在约30分钟至约10小时的范围内的半衰期)以及稳定性。引发剂的实例包括偶氮化合物如2,2'-偶氮双(异丁腈)、4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(1,1-双(羟甲基)-2-(羟乙基)]-丙酰胺和2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)]-丙酰胺;过氧化物如叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰;过硫酸钠、钾或铵或其组合。还可使用氧化还原引发剂系统,例如过硫酸盐或过氧化物与还原剂(例如偏亚硫酸氢钠、亚硫酸氢钠、甲醛次硫酸钠、异抗坏血酸)结合,或其组合。在聚合过程期间所使用的引发剂的浓度优选经选择以获得所需的聚合度。优选地,引发剂浓

度为0.2重量%至3重量%，且更优选为0.5重量%至1.5重量%，基于单体的重量计。

[0045] 第一反应混合物可另外包含催化剂，例如过渡金属螯合配合物。优选地，该过渡金属螯合配合物为钴(II)或(III)螯合配合物，诸如，例如，钴(II)的二肟配合物、钴(II)卟啉配合物，或邻位亚氨基羟基亚氨基化合物、二羟基亚氨基化合物、二氮杂二羟基亚氨基二烷基癸二烯，或二氮杂二羟基亚氨基二烷基十一碳二烯的钴(II)螯合物，或其组合。

[0046] 将该第一反应混合物便利地加热到20至150℃的温度，优选加热到50℃至80℃。该反应可持续1至5小时的时间段。在聚合结束时的固体水平典型地为5重量%至70重量%，且更优选为30重量%至60重量%，基于水乳液或悬浮液的总重量计。

[0047] 在第二反应混合物中，将硅烷单体聚合形成式(I)的嵌段共聚物中的聚硅烷嵌段(B)。硅烷单体的实例包括(3-丙烯酰氧基丙基)三(三甲基甲硅烷氧基)-硅烷；丙烯酸2-羟乙酯与3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的反应产物；甲基丙烯酸2-羟乙酯与3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷的反应产物；丙烯酸2-羟乙酯与3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷的反应产物；甲基丙烯酸2-羟乙酯与3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的反应产物；3-氨基丙基三甲氧基硅烷与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物；3-氨基丙基三乙氧基硅烷与甲基丙烯酸缩水甘油酯的反应产物、丙烯酸与(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷的反应产物；丙烯酸与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷的反应产物；异氰酸甲基丙烯酰氧基乙酯与(3-氨基丙基)三甲氧基硅烷的反应产物；或异氰酸甲基丙烯酰氧基乙酯与(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷的反应产物。

[0048] 本文所用的术语“第一反应混合物”和“第二反应混合物”不被解释为对反应过程的顺序具有任何的限制，因为它们可以是可互换的。例如，在反应过程中，第二反应混合物可在第一反应混合物之前反应。

[0049] 该第二反应混合物任选地含有溶剂，例如水、丙酮、甲醇、异丙醇、THF、氯仿、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲基乙基酮，或其组合。硅烷单体的聚合可在引发剂的存在下。合适的引发剂为先前关于第一反应混合物所描述的那些。在第二反应混合物中的引发剂的浓度为0.2重量%至3重量%，且更优选为0.5重量%至1.5重量%，以硅烷单体的总重量计。第二反应混合物可另外包含如先前关于第一反应混合物所提到的催化剂。

[0050] 优选地，将该第二反应混合物加热到在约40℃至75℃的范围内的温度，更优选加热到50至65℃。该反应可持续从1至4小时的范围内的时间段。

[0051] 形成通式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物的聚合反应可通过溶液、本体、悬浮液或乳液聚合过程进行。该聚合过程可为连续过程、分批或半分批过程。丙烯酸酯聚合物嵌段A与硅烷聚合物嵌段B便利地在引发剂的存在下和在40至120℃、优选50至80℃的反应温度聚合。在一个实施方案中，该聚合通过溶液聚合进行。在另一个实施方案中，该聚合通过本体聚合进行。该反应可持续至多5小时的时间段，优选1至5小时的时间段。

[0052] 在一个实施方案中，式(I)的嵌段共聚物中的聚硅烷嵌段(B)用至少一个聚二甲基硅氧烷(PDMS)基团来接枝。在一个实施方案中，PDMS单体例如羟基封端的PDMS在接枝聚合催化剂的存在下与聚硅烷嵌段B反应以形成PDMS接枝的聚硅烷嵌段B。在另一个实施方案中，PDMS的接枝是在聚丙烯酸酯嵌段A与聚硅烷嵌段B之间的聚合反应形成通式(I)的聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物之后进行。

[0053] 该接枝聚合可在溶剂的存在下进行。合适的这样的溶剂包括水、丙酮、甲醇、异丙

醇、四氢呋喃 (THF)、氯仿、丙酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、甲基乙基酮,或其组合。接枝聚合反应可通过引发剂引发。合适的引发剂包括先前关于第一反应混合物所描述的那些。

[0054] 接枝聚合催化剂的实例为选自以下的那些:有机碱类、羧酸类以及有机金属系化合物,其包括有机钛酸酯类及铅、钴、铁、镍、锌和锡的配合物或羧酸盐类。催化剂的实例包括二月桂酸二丁锡 (DBTL)、二辛酸二丁锡、二乙酸二丁锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、辛酸铅、2-乙基己酸锌、环烷酸钴、辛酸钴、2-乙基己酸铁、双(乙酰丙酮基)二异丙基钛酸酯、二异丙氧基钛二(乙基乙酰乙酸酯)、钛酸四丁酯、钛酸四壬酯、乙二醇钛酸酯、锆酸四丁酯、乙胺、己胺、二丁胺、哌啶、乙二胺、十八烷胺乙酸盐、对甲苯磺酸及乙酸。优选的催化剂为有机锡化合物,例如二月桂酸二丁锡及二乙酸二丁锡。催化剂的添加量优选为组分聚合物的约0.01至约1重量%、更优选约0.05至约0.5重量%和最优选约0.1至0.2重量%。

[0055] 将该接枝聚合反应混合物加热到在约40℃至75℃的范围内的温度,更优选加热到50至65℃。该反应可持续在1至5小时的范围内的时间段,优选为1至3小时。

[0056] 该聚丙烯酸酯-聚硅烷嵌段共聚物由于聚硅烷嵌段的低表面能而可增进关于聚合物较少的刮痕的表面外观,并同时由于聚丙烯酸酯嵌段而与其它聚合物具有良好的相容性。在一个特定应用中,本发明的嵌段共聚物,在与其共混时,可提高聚合物(例如聚烯烃)的耐刮性。

[0057] 无须进一步详细阐述,相信本领域技术人员使用本文的描述时可将本发明利用到其最大的程度。包含下列实施例以向本领域技术人员提供实施所要求保护的发明的额外指导。所提供的实施例仅是有助于本申请的教导的工作的代表。因此,实施例并不意欲以任何方式限制如在所附权利要求中所界定的发明。

[0058] 本文所用的聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 是聚合物从在低于 T_g 的温度的刚性、玻璃态转变到在高于 T_g 的温度的流体或橡胶态的温度。聚合物的 T_g 典型地通过差示扫描量热法 (DSC), 使用热流相对于温度转变的中点作为 T_g 值来测量。对于嵌段共聚物, 可测量或计算出由聚丙烯酸酯嵌段形成的相的一个 T_g , 以及由聚硅烷嵌段形成的相的另一个 T_g 。这样的系统的“平均 T_g ”或“总 T_g ”可以计算为给定 T_g 的各相中聚合物的量的加权平均数。

[0059] 合成聚合物的分子量几乎总是分子量不同的链的混合物,即存在如多分散度所提到的“分子量分布”。假如存在分子量的分布,给定样品的分子量的最完整的表征是整个分子量分布的测定。该表征通过分离该分布的成员和然后对所存在的各成员的量进行定量而获得。本文所用之术语“数均分子量 (M_n)”和“重均分子量 (M_w)”是由凝胶渗透层析术 (GPC) 测定。

实施例

[0060] 实施例1

[0061] a) 硅烷聚合物的合成:

[0062] 三颈圆底 (RB) 烧瓶外接有冷凝器和Schlenk管线用于以氮气吹扫。将RB烧瓶置于搅拌器和在块体上具有热的加热板之上。在聚合前将氮气吹扫通过预热且干燥的RB烧瓶以移除任何水分含量。

[0063] 取约10克的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷于RB烧瓶中并将温度提升到63℃。将偶氮双异丁腈 (AIBN) (0.04g) 逐滴加入到该RB烧瓶。以反应混合物的粘度增加表示反应

的开始。持续加热和搅拌另外2小时。冷却该反应混合物。

[0064] b) 丙烯酸酯聚合物的合成:

[0065] 取约40克甲基丙烯酸甲酯(MMA)连同100毫升(mL)的四氢呋喃(THF)到已用氮气吹扫的三颈RB烧瓶中。将反应混合物的温度提升到60℃。通过Schlenk管线维持氮气气氛。在达到温度后,将0.16g的偶氮双异丁腈(AIBN)加到反应混合物中。由固体形成表示反应的开始。持续反应1小时。在1小时后从反应混合物中提取样品用于进一步的表征。利用NMR对从该实施例所获得的丙烯酸酯聚合物进行表征。NMR数据¹H NMR (400MHz, CDCl₃) δ3.7-3.5 [COOCH₃], δ2.0-1.5 [C(CH₃)CH₂], δ1.5-0.5 [C(CH₃)CH₂] 确认该聚合物的形成。分子量分析利用GPC以聚苯乙烯标准物于氯仿溶剂中进行,并且列于表1中。该丙烯酸酯聚合物具有209,000的重均分子量(M_w), 73,000g/摩尔的数均分子量(M_n)以及2.8的多分散度。

[0066] c) 嵌段共聚物的合成:

[0067] 在惰性气氛下取约1.6g实施例1a的含有硅烷聚合物的反应混合物并将其加到实施例1b的烧瓶中。持续反应另外1小时,然后将约10g的聚二甲基硅氧烷(PDMS M_n 500g/摩尔)连同0.2g的二月桂酸二丁锡(DBTDL)一起加到RB烧瓶中。持续反应另外2小时,然后于过量甲醇中沉淀。接着过滤所产生的产物并在40℃于真空烘箱中干燥24小时以从该产物移除痕量的甲醇。然后将因此获得的嵌段共聚物产物称重而得到89%的产率并用于进一步的表征。该嵌段共聚物的形成通过NMR由对应于[Si-CH₃]的在δ0.3-0.0的峰的出现而确认。嵌段共聚物的分子量分析利用GPC以聚苯乙烯标准物于氯仿溶剂中进行,并且列于表1中。如表1所示,该嵌段共聚物具有240,000的重均分子量(M_w), 105,000的数均分子量(M_n)及2.3的多分散度。

[0068] 表1: 丙烯酸酯和嵌段共聚物的GPC数据

实施例	M _w (g/摩尔)	M _n (g/摩尔)	多分散度
1b	209,000	73,000	2.8
1c	240,000	105,000	2.3

[0070] 以10℃/min的加热速率利用DSC (Perkin Elmer DSC6000) 记录该聚合物的T_g。该嵌段共聚物展示二个T_g (对应于PDMS的第一个T_g出现在约50℃至70℃, 对应于丙烯酸酯的第二个T_g出现在140℃和150℃之间)。

[0071] 使用Perkin Elmer TGA 4000测量该嵌段共聚物的TGA (热重分析) 来了解降解温度。在氮气气氛下加热该嵌段共聚物的样品并以每分钟20℃的速率持续加热到至多700℃的温度。该嵌段共聚物的TGA显示在250℃的温度降解开始, 其指出这些嵌段聚合物在常规聚合物加工法中的适合性。

[0072] 实施例2

[0073] a) 硅烷聚合物的合成

[0074] 取约13g的羟乙基甲基丙烯酸酯于RB烧瓶中且于其中加入20.5g的3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。以氮气吹扫该RB烧瓶并且在整个反应期间持续氮气鼓泡。将0.04g的二月桂酸二丁锡(DBTDL)加到反应混合物中并将温度提升到65℃。持续反应约1小时。利用红外线(IR)光谱法通过在2270cm⁻¹的异氰酸酯峰的消失表示反应的结束。

[0075] 在氮气下取10g的反应产物于RB烧瓶中并于其中加入0.03g的AIBN。将温度提升到63℃并且在氮气气氛下以恒定加热持续反应约2小时。冷却反应混合物并保持在氮气气氛

下直到进一步使用。

[0076] b) 丙烯酸酯聚合物的合成:

[0077] 取约30g的MMA于具有250mL的THF的RB烧瓶中。在该烧瓶中加入约0.4g的AIBN。将温度提升到63℃并持续加热1hr。通过在反应混合物中固体的形成观察到聚合的开始。

[0078] c) 嵌段共聚物的合成

[0079] 在惰性条件下将来自实施例2a的产物加到实施例2b的RB烧瓶中并持续反应又一个小时。将约7.5g的PDMS (M_n 500g/摩尔) 连同0.18g的DBTDL一起加到反应混合物中并持续反应又2个小时。在反应结束时,于过量甲醇中沉淀该嵌段共聚物产物并干燥。该产物可以NMR、DSC和TGA进行表征。

[0080] 实施例3

[0081] a) 硅烷聚合物的合成

[0082] 取约10克的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷于RB烧瓶中并将温度提升到63℃。将约0.04g的AIBN慢慢加入到该RB烧瓶中。由反应混合物的粘度增加表示反应的开始。持续加热和搅拌另外2小时。冷却该反应混合物。

[0083] b) 丙烯酸酯聚合物的合成

[0084] 取丙烯酸7.2g于附接于Dean stark装置的含100ml甲苯的RB烧瓶中。将1-辛醇(13g)连同0.2g的对甲苯磺酸(PTSA)一起加入其中。使反应混合物回流。通过IR光谱法通过在3200-3400 cm^{-1} 之间的1-辛醇的羟基峰的消失表示反应的结束。在羟基峰消失后4小时后停止反应。将反应产物溶于二氯甲烷并用水洗涤。将其于无水硫酸钠上干燥并使用旋转蒸发器浓缩。在氮气气氛下取约20.2g的反应产物于RB烧瓶中并在0.2g的AIBN催化剂存在下加热二小时。将小部分产物加到甲醇中,其沉淀出来确认了聚合物的形成。冷却该产物并保持在氮气气氛下。

[0085] c) 嵌段共聚物的合成

[0086] 在氮气气氛下,向实施例3b的产物中加入2.7g的实施例3a的产物。持续反应1小时。将约2.7g的PDMS (M_n 500g/摩尔) 连同0.05g的DBTDL一起加到反应混合物中,持续加热2小时。冷却该反应混合物并于过量甲醇中沉淀、过滤、干燥并用于进一步的表征。