



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93112841.2

[45]授权公告日 1997 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1036657C

[22]申请日 93.12.14 [24]颁证日 97.9.13

[21]申请号 93112841.2

[30]优先权

[32]92.12.15[33]US[31]990587

[73]专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72]发明人 R·J·霍克斯梅尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所

代理人 侯天军

审查员 郑树槐

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的制备方法

[57]摘要

包括可阴离子聚合单体的第一聚合物嵌段和聚二甲基硅氧烷第二聚合物嵌段的嵌段共聚物的制备方法,可阴离子聚合单体选自单乙烯基芳烃、共轭二烯及其混合物,该方法包括下列步骤:

(a) 在-10—60℃,将至少一种可阴离子聚合单体、有机碱金属引发剂、六甲基环三硅氧烷和极性促进剂合并为一反应混合物,从而使可阴离子聚合单体聚合;

(b) 使聚合反应进行至可阴离子聚合单体嵌段的阴离子聚合反应和随后的活性聚合物链与六甲基环三硅氧烷之间的跨接反应完全;

(c) 升高温度至 60—120℃,从而使六甲基环三硅氧烷在步骤(a)中得到的活性聚合物嵌段的链端上进行聚合;和

(d) 终止聚合反应。

权 利 要 求 书

1. 包括可阴离子聚合单体的第一聚合物嵌段和聚二甲基硅氧烷第二聚合物嵌段的嵌段共聚物的制备方法, 可阴离子聚合单体选自单乙烯基芳烃、共轭二烯及其混合物, 该方法包括下列步骤:

(a) 在 $-10-60^{\circ}\text{C}$, 将至少一种可阴离子聚合单体、有机碱金属引发剂、六甲基环三硅氧烷和极性促进剂合并为一反应混合物, 从而使可阴离子聚合单体聚合;

(b) 使聚合反应进行至可阴离子聚合单体嵌段的阴离子聚合反应和随后的活性聚合物链与六甲基环三硅氧烷之间的跨接反应完全;

(c) 升高温度至 $60-120^{\circ}\text{C}$, 从而使六甲基环三硅氧烷在步骤(a)中得到的活性聚合物嵌段的链端上进行聚合; 和

(d) 终止聚合反应。

2. 权利要求1的方法, 其中可阴离子聚合单体是单乙烯基芳烃。

3. 权利要求2的方法, 其中单乙烯基芳烃是苯乙烯。

4. 权利要求1至3中任一权利要求的方法, 其中步骤(a)和步骤(b)在 $-5-25^{\circ}\text{C}$ 进行, 在步骤(c)中升温至 $65-100^{\circ}\text{C}$ 。

5.权利要求 1 至 3 中任一权利要求的方法，其中步骤(a)、(b)、(c)和(d)在烃溶剂中进行。

6.权利要求 2 或 3 的方法，其中在步骤(a)中，单乙烯基芳烃开始时用作其它组分的溶剂，单乙烯基芳烃在步骤(b)中聚合反应产生的反应热熔化六甲基环三硅氧烷时，熔融的六甲基环三硅氧烷用作制得的活性聚（单乙烯基芳烃）聚合物的溶剂。

说 明 书

聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物 的制备方法

本 发明涉及聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物的制备方法。更具体地说,本发明涉及包括可阴离子聚合单体的第一聚合物嵌段和聚二甲基硅氧烷第二嵌段的嵌段共聚物的制备方法。

从 J. C. Saam 等的文章 *MACROMOLECULES* Vol. 3, No. 1, p. 1(1970) 已知一种制备聚苯乙烯—聚二甲基硅氧烷二嵌段共聚物的方法,该方法包括六甲基环三硅氧烷与活性(即锂封端)的聚苯乙烯的聚合。因而,上述公开的方法包括:首先,在烷基锂引发剂存在下,在烃溶剂中阴离子聚合苯乙烯,以制备活性聚苯乙烯链,随后加入首批六甲基环三硅氧烷。在 50—60℃ 搅拌约 1 小时以后,活性聚苯乙烯链的特征橙黄色褪去,表明硅氧烷单体与活性聚苯乙烯链之间已发生跨接反应。其次,一起加入剩下的六甲基环三硅氧烷和用作聚合反应促进剂的四氢呋喃。约 4 小时后,聚合反应完全,终止反应。

因而,根据上述文献,制备聚苯乙烯和聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物的方法包括两个分开的聚合步骤。首先,阴离子聚合聚苯乙

烯至希望的分子量,然后才加入六甲基环三硅氧烷,以在聚苯乙烯上聚合聚二甲基硅氧烷嵌段。一般认为,这种多步聚合方法是必需的,这是因为,两种单体同时存在下聚合该聚合物时,推测将导致两个嵌段之间的互嵌(*tapering*),使得最终聚合物分相较差、分子量分布较宽,因而损坏其性能如强度低。因而,如能在两种单体同时存在下,制备一端为乙烯基芳烃和/或共轭二烯、另一端是聚二甲基硅氧烷的嵌段共聚物,而两个嵌段之间不发生互相嵌入,并且制得的嵌段共聚物具有可接受的窄分子量分布,将是有益的。

因而,本发明涉及包括可阴离子聚合单体的第一聚合物嵌段和聚二甲基硅氧烷第二聚合物嵌段的嵌段共聚物的制备方法,可阴离子聚合单体选自单乙烯基芳烃、共轭二烯及其混合物,该方法包括下列步骤:

(a)在 $-10-60^{\circ}\text{C}$,将至少一种可阴离子聚合单体、有机碱金属引发剂、六甲基环三硅氧烷和极性促进剂合并为一反应混合物,从而使可阴离子聚合单体聚合;

(b)使聚合反应进行至可阴离子聚合单体嵌段的阴离子聚合反应和随后的活性聚合物链与六甲基环三硅氧烷之间的跨接反应完全;

(c)升高温度至 $60-120^{\circ}\text{C}$,从而使六甲基环三硅氧烷在步骤(a)中得到的活性聚合物嵌段的链端上进行聚合;和

(d)终止聚合反应。

本发明方法将单体、有机碱金属引发剂、六甲基环三硅氧烷和极性促进剂在 $0^{\circ}\text{C}-60^{\circ}\text{C}$ 一起混合于溶剂中。使乙烯基芳烃和/或共轭二烯单体进行聚合反应，直至单体— Li^+ (初始形成) 的颜色褪去。这即清楚表明，可阴离子聚合单体的聚合已完全，并且硅氧烷单体与活性聚合物链之间的跨接反应已经发生。然后升温至 $60-120^{\circ}\text{C}$ ，使六甲基环三硅氧烷在乙烯基芳烃和/或共轭二烯单体的活性聚合物的链端上进行聚合。最后，使聚合反应终止。

众所周知，含有芳香不饱和烃的聚合物适宜使用阴离子聚合引发剂，使乙烯基芳烃单体通过阴离子聚合制备。该聚合物可用本体、溶液或乳液聚合制备。上述方法制得的聚合物通常都是固体，例如粒料、粉料、片状物料等等。可用共轭二烯代替乙烯基芳烃以制得聚二烯/聚二甲基硅氧烷聚合物。这里也可用阴离子聚合乙烯基芳烃和共轭二烯的混合物，制备无规的或互嵌的嵌段。适于阴离子聚合的共轭二烯包括 C_4-C_{12} 的共轭二烯，如 1,3-丁二烯，异戊二烯、1,3-戊二烯、甲基戊二烯、苯基丁二烯、3,4-二甲基-1,3-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯等等。丁二烯和异戊二烯是优选的共轭二烯。适宜的单乙烯基芳烃包括苯乙烯和各种烷基取代的苯乙烯，如 α -甲基苯乙烯和对甲基苯乙烯。最优选苯乙烯。

本发明方法优选单乙烯基芳烃(优选苯乙烯)作为单一的可阴离子聚合单体。

适宜的阴离子聚合引发剂包括 IA 族金属，它们的烷化物、氨

化物、硅烷醇化物、萘化物、联苯化物和蒽化物。优选使用有机碱金属化合物。最优选的阴离子聚合引发剂是烷基锂化合物,如正丁基锂和二级丁基锂。

在极性促进剂存在下,通过六甲基环三硅氧烷(Me_2SiO)₃的聚合,制备聚二甲基硅氧烷聚合物。促进剂例如可以是四氢呋喃、二乙氧基乙烷、乙二醇二甲醚、 N,N,N',N' -四甲基乙二胺等。其目的是为了降低六甲基环三硅氧烷聚合的反应时间。聚合反应在60—120℃下进行,促进剂用量可低至100ppm、高至100%(重量,基于聚合反应混合物总重量,100%意即极性促进剂用作溶剂)。促进剂的用量一般为聚合反应混合物总重量的0.5—10%。显而易见,促进剂的用量越大,反应时间就越短。

本发明方法可适当地在烃溶剂中进行。这种情况下,可以使用任意先有技术已知的用于阴离子聚合方法的溶剂。最适宜的溶剂包括直链和支链烃如戊烷、己烷、庚烷和环状脂肪烃如环戊烷、环己烷、环庚烷。也可以方便地使用两种或更多种上述溶剂的混合物。

另外,也可以不使用烃溶剂。这种情况下,开始时单乙烯基芳烃在步骤(a)中用作其它组分的溶剂,该单乙烯基芳烃在步骤(b)中聚合生热而熔化六甲基环三硅氧烷,用其作为制得的活性聚(单乙烯基芳烃)聚合物的溶剂。这是可能的,因为单乙烯基芳烃(苯乙烯较适宜)的聚合反应放热。因而,随着苯乙烯聚合反应的进行,反应热将有助于提高反应混合物的温度。最后,六甲基环三硅氧烷将熔化(约

63℃)。熔融的六甲基环三硅氧烷将作为形成的活性聚苯乙烯聚合物和其它组分的溶剂。随着温度升高(至约 60℃),六甲基环三硅氧烷将在活性聚苯乙烯链的链端上发生聚合反应。后一聚合反应在 65℃—100℃下进行 2—5 小时。

本发明的独特之处在于,可阴离子聚合单体和硅氧烷单体的聚合反应在将所有反应试剂和促进剂同时一起混合形成的单一、同样反应混合物中进行。因而,将单乙烯基芳烃和/或共轭二烯单体、有机碱金属引发剂、六甲基环三硅氧烷和极性促进剂一起混合。如使用溶剂,可选自上述溶剂。起初,温度在-10—60℃,优选-5—25℃,使苯乙烯进行聚合。如果苯乙烯用作单一可阴离子聚合单体,开始时由于 PS^-Li^+ 的存在,反应混合物呈橙黄色。颜色优选持续 1—1.5 小时。颜色褪去时,聚苯乙烯的反应和随后的活性聚合物链的锂端与六甲基环三硅氧烷之间的跨接反应基本完全。然后利用苯乙烯聚合的反应热和外部加热(如需要),将反应混合物升温至 60—120℃、优选 65—100℃。六甲基环三硅氧烷在聚苯乙烯链端上聚合 2—5 小时、优选 3—4 小时后,终止聚合反应,制得聚苯乙烯/聚二甲基硅氧烷嵌段共聚物。

如上所述,没有外加溶剂下进行聚合是本发明的一个优选实施方案。这具有显著的优点,特别是从资金考虑。无需除去溶剂或回收溶剂的设备。由于反应较快,也减少了工艺周期。反应可在挤出机中进行。

本方法的最后步骤是终止聚合反应。例如,这可以向聚合反应溶液中加入三甲基氯代甲硅烷或乙烯基二甲基氯代甲硅烷实现。其它终止方法包括加入二甲基二氯代甲硅烷,这样可以制备偶联的三嵌段共聚物。

本发明方法的效果很好,因为在选定温度 $-10-60^{\circ}\text{C}$ 下,苯乙烯(和/或二烯)自己反应比与六甲基环三硅氧烷反应要快得多。这是因为在此温度下,该聚合反应的动力学比“跨接”反应(苯乙烯或短链聚苯乙烯与六甲基环三硅氧烷之间的反应)的动力学要快得多。与两种二烯或苯乙烯与二烯的嵌段共聚合不同,由于在选定反应温度下,聚二甲基硅氧烷链端向苯乙烯单体跨接的反应活性不够,因此两个嵌段之间几乎不发生互嵌(或无规化而使分子量分布较宽)。如果在所有苯乙烯单体反应完之前,发生一些向硅氧烷的跨接,只是使聚苯乙烯嵌段的分子量分布稍宽。但是,由于大大降低了聚合物制备的成本和反应时间,这种程度的分子量分布变宽是可接受的。

本发明制备的聚合物可用于表面惰性涂料和热塑性工程塑料的抗冲击改性,因为它们综合了聚乙烯基芳烃如聚苯乙烯的强度和聚二甲基硅氧烷的柔韧性,并且比聚苯乙烯具有极低的溶度参数。

实施例 1

向 100ml 聚合反应瓶中加入 10g(Me_2SiO)₃ 单体、40g 环己烷、3.3g 苯乙烯单体和 50mg 二乙氧基乙烷促进剂(1000ppm)。该溶液在 25°C ,用二级丁基锂($\text{S}-\text{buLi}$)溶液(1.4M)滴定,直至由于 PS^-

Li^+ 的黄色能保持约 30 秒。然后加入 0.67 mmol $\text{S}-\text{buLi}$ (在环己烷中), 以引发聚合反应。

室温下搅拌使聚合反应进行至由于 PS^-Li^+ 的橙黄色已褪去 (约 90 分钟), 表明苯乙烯嵌段的聚合反应已完全并且所有活性链链端已跨接上硅氧烷单体。凝胶渗透色谱 (GPC) 分析聚苯乙烯嵌段的峰 MW 为约 5000。

然后, 补加 0.5 g 二乙氧基乙烷 (促进剂的总浓度以重量计为 18%) 并将反应在 80°C 加热 3 小时, 以聚合聚二甲基硅氧烷嵌段 (PDMS)。3 小时以后, 加入 2 mmol Me_3SiCl 以终止聚合反应, 将反应混合物在 80°C 加热 30 分钟, 然后冷却。

GPC 分析表明, 最终产品的峰分子量 Ms (聚苯乙烯当量分子量) = 12,900。分子量多分散度 (MWD) 为 1.11, 与传统阴离子聚合的多分散度 MWD (1.01–1.10) 差不多。用异丙醇沉淀聚合物, 干燥。

实施例 2

本这施例的反应与实施例 1 相同, 不同之处为苯乙烯嵌段在 0°C 聚合 90 分钟制备。最终产品的 $\text{Ms}=12,800$, $\text{MWD}=1.08$ 。

下列实施例描述两种单体存在下, $\text{PS}-\text{PDMS}$ 嵌段共聚物的无溶剂聚合方法。

实施例 3

向 50 ml 聚合反应瓶中加入 10 g $(\text{Me}_2\text{SiO})_3$ 单体、3.3 g 苯乙烯单

体和 14mg(1000ppm)二乙氧基乙烷促进剂。搅拌下将该物系冷却至 0℃并注入 0.4mmol $S-buLi$ (在环己烷中)。反应混合物剧烈放热并呈现 PS^-Li^+ 的红色。30 秒内,颜色褪去,表明苯乙烯聚合反应及与硅氧烷单体的跨接反应都已完全。而在溶液 0℃时聚合需 90 分钟(实施例.2)。液体苯乙烯单体用完时,该物系经过一短暂的熔化固体[由 PS^-Li^+ 聚合物和固体 $(Me_2SiO)_3$ 单体组成]的状态。但是,反应放热使温度高于 $(Me_2SiO)_3$ 熔点 63℃时,该物系重新液化, PS^-Li^+ 溶解于硅氧烷单体中(现作为溶剂)。

PS^-Li^+ 的颜色褪去以后,向物系中补加 0.4g 二乙氧基乙烷(促进剂的总重量浓度为 3%),并升温至 80℃保持 2 小时。此间随 $(Me_2SiO)_3$ 被消耗,粘度逐渐增加,最终得到 $PS-PDMS$ 聚合物在痕量单体和促进剂中的粘稠浆状物。

2 小时以后,加入 1.2mmol Me_3SiCl 终止聚合反应。反应在 80℃加热 30 分钟,然后冷却。将聚合物溶解于四氢呋喃中,用异丙醇沉淀,干燥。

GPC 分析表明峰 $M_s=16,900$ 、 $MWD=1.30$ 。计算的 PS 嵌段的分子量为 8,200。

实施例 4

本反应与实施例 3 相同,差别在于使 $PDMS$ 嵌段聚合 3 小时。终产品的峰 $M_s=29,800$ 、 $MWD=1.35$ 。终产品较高的分子量表明,本实施例较长的反应时间使硅氧烷单体的聚合反应更完全。