

文章编号: 1673-3851 (2011) 06-0831-05

含聚苯乙烯侧链的两亲性有机硅接枝共聚物的合成与表征

侯锐刚^{a,b}, 易玲敏^{a,b}, 林鹤鸣^{a,b}, 黄传霞^{a,b}

(浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘要: 在甲苯溶剂中,以正丁基锂(*n*-BuLi)为引发剂,运用阴离子聚合制备端乙烯基聚苯乙烯大分子单体(V-PS);在四氢呋喃(THF)溶剂中,通过含氢硅油与 V-PS、端烯丙基聚醚(APE)及烯丙基缩水甘油醚(AGE)的硅氢加成反应,合成了含聚苯乙烯(PS)侧链的两亲性有机硅接枝共聚物,并通过 GPC、¹H-NMR、FTIR 等测试手段对接枝共聚物结构进行了表征。所得聚合物可作为一种多功能型的有机颜料分散剂,用于颜料印花。

关键词: 阴离子聚合; 硅氢加成; 聚苯乙烯; 两亲性有机硅接枝共聚物

中图分类号: O631 **文献标识码:** A

0 引言

颜料染色(或称涂料印花)相比染料染色,具有颜色鲜艳度高、着色力强、工艺简单、耐溶剂以及节能、节水、污染少等众多优点。然而,在实际应用过程中由于有机颜料不溶于水,普遍利用表面活性剂来将有机颜料分散在水性介质中^[1],并再需使用粘着剂(如丙烯酸酯共聚物等)、糊料、分散剂、吸湿剂等化学助剂对纤维表面进行涂料印花着色。因此,颜料染色后的纤维、织物存在手感较硬,湿摩擦牢度和干洗牢度不佳等问题^[2-6]。研究开发兼顾颜料分散、纤维粘着、改善手感等性能的颜料分散剂,是一个受到重点关注的课题。

已有研究^[6]表明,两亲性共聚物中的疏水链段可在有机颜料粒子表面吸附,产生“空间稳定效应”进而实现有机颜料粒子的高效分散。聚硅氧烷类表面活性剂因其独特的分子结构,表面张力可以达 20 mN/m^[7],且主链非常柔顺,因此常作为织物的拒水或柔软整理剂。此外,它还具有优良的耐热性、耐候性、生物相容性以及生理惰性等优异性能。因此,制备一种理想的两亲性有机硅共聚物,作为有机颜料的分散剂,利用两亲性共聚物的溶液自组装技术^[8]对织物进行颜料染色,有望获得良好的颜料染色效果。

鉴于聚有机硅氧烷嵌段共聚物的表面活性不如聚有机硅氧烷接枝共聚物^[9],而且常用的聚醚硅油虽具有很好的表面活性,但不利于交联、成膜,在纤维织物表面无法形成稳定的微囊结构。本文通过在聚有机硅氧烷主链上接枝聚醚链段的同时,再接枝上聚苯乙烯(PS)侧链以及环氧基团,合成得到一种新型的含聚苯乙烯侧链的两亲性有机硅接枝共聚物(简称为 PDMS-g-G,其中 G 代表官能侧链),并通过各种表征手段考察了共聚物的分子结构。

1 实验部分

1.1 试剂及其精制

苯乙烯(St)(99%,上海凌峰化学试剂有限公司)先用 5%NaOH 水溶液、去离子水洗涤数次,再用无水

收稿日期: 2010-11-30

基金项目: 国家自然科学基金(2060629);浙江省自然科学基金(Y4090579);浙江理工大学科研启动基金(0701652-Y)

作者简介: 侯锐刚(1985-),男,陕西宝鸡人,硕士研究生,主要从事新型纺织化学品的合成研究。

通讯作者: 易玲敏,电子邮箱: lmyi@zstu.edu.cn

Na_2SO_4 初步去水,最后于铜粉、 CaH_2 体系中回流,并于 65°C 减压馏出使用。六甲基环三硅氧烷 (D_3) (99%,新安化工集团股份有限公司) 在 CaH_2 中真空回流干燥,并蒸入安瓿瓶待用。四氢呋喃 (THF) (99%,杭州双林化学试剂厂) 在氮气保护下,加 Na、二苯甲酮回流成紫色后蒸入安瓿瓶待用。甲苯 (99%,浙江三鹰化学试剂有限公司) 精制同 THF。正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$, 1.5 mol/L in Hexane) (浙江上虞华伦化工有限公司)。二甲基乙烯基氯硅烷 (97%,Sigma Aldrich Co.)。Karstedt's 催化剂 (2%Pt, Sigma Aldrich Co.)。以上各试剂均在 N_2 保护下,利用针管转移技术投料使用。烯丙基缩水甘油醚 (AGE) (99%,上海海曲化工有限公司),端烯丙基聚醚 (简称 APE,其中 $n(\text{EO})=7$, $n(\text{PO})=3$,甲基封端) (扬州晨化科技有限公司),含氢硅油 (含氢量 0.18%,新安化工集团股份有限公司) 均加无水 Na_2SO_4 除水,过滤,真空干燥后使用。

1.2 端乙烯基聚苯乙烯大分子单体(V-PS)的合成

聚合反应装置经抽高真空后充入高纯氮气,然后以甲苯为溶剂, 40°C 恒温水浴下,注射计量的 $n\text{-BuLi}$ 引发 St 的阴离子聚合,反应 4 h 后先注射计量的 D_3/THF 溶液,待体系颜色由酒红色转变成无色透明状之后再加入计量的二甲基乙烯基氯硅烷终止反应,保温 12 h 后离心分离去除生成的 LiCl 沉淀,减压蒸馏去除过量溶剂及未反应单体,聚合产物再经无水甲醇沉淀,分离后真空干燥,得到乙烯基封端的聚苯乙烯大分子单体 (V-PS),合成路线如图 1 所示。

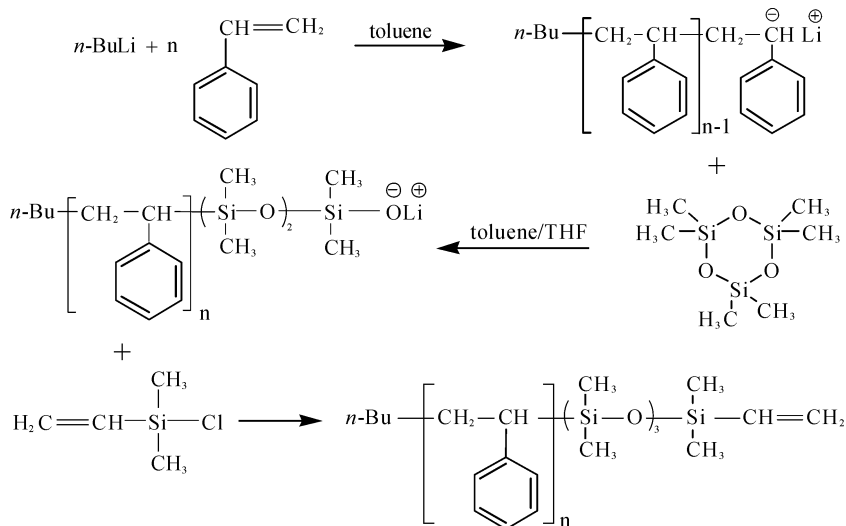


图 1 乙烯基封端聚苯乙烯大分子单体 V-PS 的阴离子合成机理

1.3 PS 侧链的两亲性有机硅接枝共聚物的合成

以 Karstedt's 试剂为催化剂,通过大单体 V-PS、亲水性单体 APE 及环氧小分子单体 AGE 与含氢硅油的硅氢加成反应,合成含 PS 侧链的两亲性有机硅接枝共聚物。即在 N_2 保护反应瓶中,加入计量的含氢硅油、APE、AGE、V-PS 的 THF 溶液以及计量的催化剂,并逐渐升温至 60°C 反应 4 h。反应结束后,产物先经减压蒸馏去除溶剂,再通过无水甲醇沉淀、真空干燥后得到纯净的共聚物 PDMS-g-G,反应过程如图 2 所示。

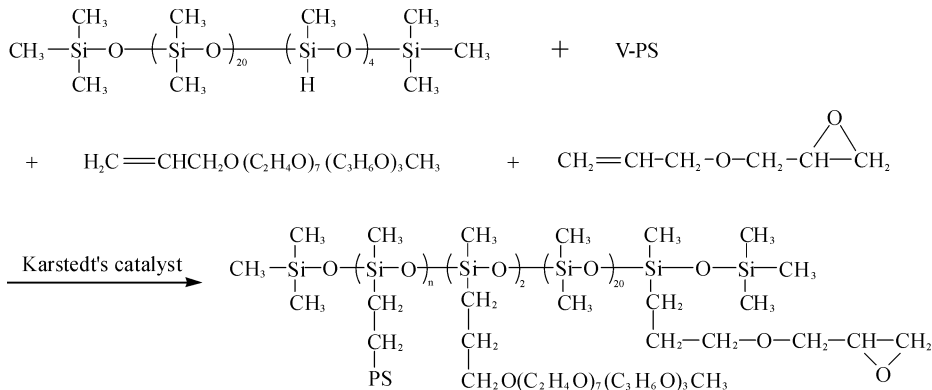


图 2 含 PS 侧链的两亲性有机硅接枝共聚物 PDMS-g-G 的合成路线

1.4 测试与表征

a) 凝胶渗透色谱(GPC): 测定聚合物分子量及其分子量分布。采用 Waters525/2414 型凝胶渗透色谱仪, 以聚苯乙烯为标样, THF 为流动相, 流量 0.8 mL/min, 测试温度为 35°C, Breeze 软件处理数据。

b) 氢核磁谱($^1\text{H-NMR}$): 表征聚合物分子结构。采用 AVANCE AV 400 MHz 数字化傅里叶变换核磁共振波谱仪(瑞士 BRUKER 公司), CDCl_3 为溶剂(4%)。

c) 红外光谱(FTIR): 测试聚合物反应程度及分子结构。采用 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪, 涂膜法测定。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基封端聚苯乙烯(V-PS)的合成与表征

一般而言, 通过苯乙烯阴离子聚合可得单分散的聚苯乙烯。但要获得乙烯基封端的, 单分散性的聚苯乙烯, 反应过程中活性中心的转换至关重要。本文通过加入 D_3 转换活性中心, 并严格控制引发剂及反应物的用量、比例, 合成了一系列不同链长的乙烯基封端聚苯乙烯大单体 V-PS, 产物分子结构如表 1 所示。表中, $M_{n,\text{GPC}}$ 为 GPC 表征所得的数均分子量, $M_{n,\text{predicted}}$ 为实验设计的数均分子量, M_w/M_n 为分子量分布。

表 1 乙烯基封端聚苯乙烯大分子单体 V-PS 的合成与分子量表征

Sample	$n\text{-BuLi}$ (M)	St(M)	D_3 (M)	Capping efficiency/%	$M_{n,\text{predicted}}$	$M_{n,\text{GPC}}$	M_w/M_n
PS ₁	0.02	0.20	0.024	91.7	1000	1150	1.17
PS ₂	0.01	0.20	0.012	94.0	2000	3504	1.22
PS ₃	0.005	0.25	0.006	98.0	5000	5649	1.15

从表 1 可以看出所合成的乙烯基($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)封端 PS 大单体的分子量分布均较窄。其中 PS₂ 用 GPC 测得的分子量与引发剂和单体的投入量计算所得的分子量, 即理论设计分子量相差较大, 这可能是 $n\text{-BuLi}$ 的加入量误差造成的。需要指出的是, 要获得乙烯基封端的 PS, 阴离子聚合结束后 C^- 活性中心向 O^- 活性中心转换至关重要。否则在封端时, C^- 活性中心会进攻封端剂中的 $\text{C}=\text{C}$ 而难以得到乙烯基封端的大分子单体。此外, 文献[10]表明, 在高聚合物浓度下硅醇锂活性中心具有“聚集效应”, 即部分硅醇锂不是以自由离子或离子对的形式存在, 而是两个或四个聚集形成环状, 导致具有活性的 O^- 数量减少, 从而造成封端效率不高。本文通过加入一定量的 THF, 使得紧离子对($\text{O}^- \text{Li}^+$)转化为松离子对, 同时增加封端反应时间, 从而获得封端效率达 91% 以上的端乙烯基聚苯乙烯大单体。

从 V-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(图 3)可知: 各质子的化学位移与设计分子中的各质子氢一一对应。需指出的是, 谱图中化学位移 $\delta=7.3$ ppm 左右的峰为 CDCl_3 (测试溶剂) 中质子的吸收峰; $\delta=6.3\sim 7.2$ ppm 处为苯环上的 5 个特征质子振动峰, 而通过封端引入的功能乙烯基的化学位移为 $5.5\sim 6.2$ ppm, 正丁基中各质子的化学位移在 $\delta=0.5\sim 1.5$ ppm 处。这说明通过阴离子聚合方法可获得分子结构明晰的乙烯基封端聚苯乙烯功能大单体。

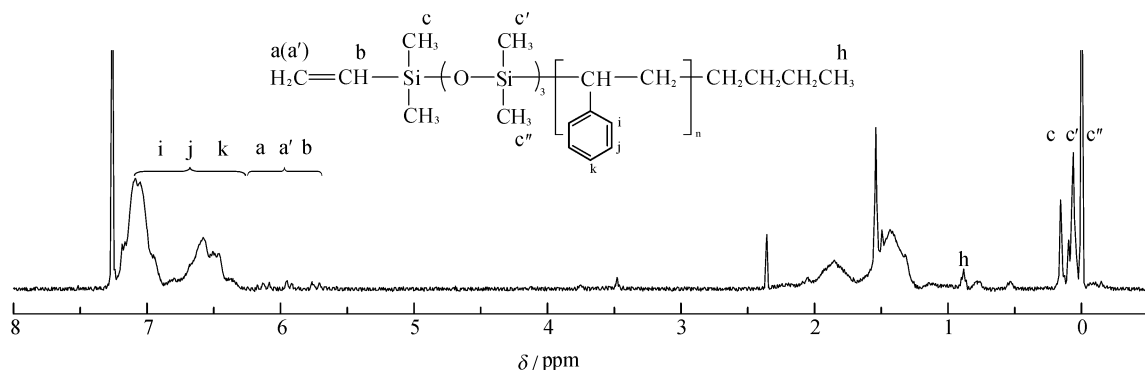


图 3 乙烯基封端聚苯乙烯大分子单体 V-PS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.2 PDMS-g-G 接枝共聚物的合成与表征

通过硅氢加成反应, 将疏水性的 PS 链段、亲水性的聚醚链段及环氧基团引入具有柔性和表面活性的含

of organic pigments in aqueous media[J]. *Macromol Chem Phys*, 2004, 205(18): 2457-2463.

- [4] Wang X, House G L, Brick M C, et al. Pigment dispersion with polymeric dispersant; US Patent 20, 060, 012, 654[P]. 2006-01-19.
- [5] Auschra C, Eckstein E, Mühlebach A, et al. Design of new pigment dispersants by controlled radical polymerization[J]. *Prog Org Coat*, 2002, 45(2-3): 83-93.
- [6] Reuter E, Dr Silber S, Dr Psiorz C. The use of new blockcopolymeric dispersing agents for waterborne paints—theoretical and practical aspects[J]. *Prog Org Coat*, 1999, 37(3/4): 161-167.
- [7] Svitova T, Hoffmann H, Randal M. Hill. Trisiloxane surfactants; surface/interfacial tension dynamics and spreading on hydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*, 1996, 12(7): 1712-1721.
- [8] Riess G. Micellization of block copolymers[J]. *Prog Polym Sci*, 2003, 28(7): 1107-1170.
- [9] Alexandridis P, Lindman B. *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*[M]. Elsevier: Amsterdam, 2000.
- [10] Masehke U, Wagner T, Coqueret X. Synthesis of high-molecular-weight poly(dimethylsiloxane) of uniform size by anionic polymerization, 1. initiation by a monofunctional lithium siloxanolate[J]. *Macromol Chem Phys*, 1992, 193(9): 2453-2466.

Synthesis and Characterization of Amphiphilic Silicone Graft Copolymers Containing Polystyrene Side-Chain

HOU Rui-gang^{a,b}, YI Ling-min^{a,b}, LIN He-ming^{a,b}, HUANG Chuan-xia^{a,b}

(Zhejiang Sci-Tech University, a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education; b. The Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The preparation of vinyl terminated polystyrene macromonomers(V-PS) via anionic polymerization in the cosolvent of toluene and THF, using *n*-butyl lithium as the initiator. Then, a series of amphiphilic silicone graft polymers are synthesized by the hydrosilation of hydrogen-containing silicone oil, V-PS, allyl polyether(APE) and allyl glycidyl ether(AGE) in THF with the Karstedt's catalyst. The structures of amphiphilic graft copolymers are confirmed by gel permeation chromatography(GPC), nuclear magnetic resonance(NMR) and Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy analysis. The prepared graft copolymers can be used as a multifunctional dispersant in the pigment printing.

Key words: anionic polymerization; hydrosilylation; polystyrene; amphiphilic silicone graft copolymers

(责任编辑: 许惠儿)