

含炔基有机硅杂化聚合物的合成及热稳定性

林先凯 王锐 曾凡 张宗波 徐彩虹

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 采用双乙炔基封端的硅氮烷单体(双(4-乙炔基苯胺基)二苯基硅烷, M1)与含不同二甲基硅基结构单元 $[-Si(CH_3)_2-]$, $[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]$ 和 $[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]$ 的双溴苯基封端单体进行 Sonogashira 交叉偶联反应, 制备出一系列含炔基有机硅杂化聚合物。通过红外(FT-IR)、核磁氢谱(^1H-NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对聚合物的结构和分子量进行了表征, 并采用热重分析(TGA)对聚合物的热性能进行了研究。结果表明, 二甲基硅基结构的引入显著提高聚合物的溶解性, 各组聚合物均展现出良好的热稳定性能, 其中引入 $[-Si(CH_3)_2-]$ 结构的聚合物具有相对最好的热稳定性。

关键词 Sonogashira 交叉偶联, 杂化聚合物, 热稳定性能

中图分类号: TQ31

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2014.01.013

Synthesis and Thermal Properties of New Ethynyl-Containing Organosilicon Hybrid Polymers

LIN Xiankai WANG Rui ZENG Fan ZHANG Zongbo XU Caihong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

Abstract A series of ethynyl-containing organosilicon hybrid polymers had been synthesized via Sonogashira cross-coupling reactions using ethynyl-ended silazane (N,N'-bis(4-ethynylphenyl)-1,1-diphenylsilylenediamine, M1) monomer with different silylene-containing $[-Si(CH_3)_2-]$, $[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]$ and $[-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-O-Si(CH_3)_2-]$ bromophenyl-ended monomers. These polymers showed good solubility. The polymers were characterized by FTIR, 1H NMR and gel permeation chromatography (GPC). Their thermal properties are investigated by thermogravimetric analysis (TGA). The results show that these polymers has good thermal stability.

Key words Sonogashira cross-coupling, Hybrid polymers, Thermal properties

0 引言

将无机杂原子通过分子设计引入到聚合物主链中, 形成有机-无机杂化树脂, 已经成为新型耐高温树脂的一种重要设计合成方法。其中, 将硅与炔基结合形成含炔基的有机硅杂化聚合物具有优异的耐热性, 优良的界面和高温陶瓷化性能, 是当前研究的一个重要方向。美国的 Keller 等利用胺基硅烷与硅醇的缩聚反应, 合成出了主链是硅氧烷-芳烃-丁二炔的线型聚合物^[1], 其固化交联后展现出弹性材料的性能, 具有优良的热氧化稳定性; 他们还通过二锂盐和二氯硅烷的缩聚反应, 合成出了主链是三硅氧烷-碳硼烷-丁二炔的交替或嵌段共聚物^[2-3], 这类聚合物固化后在空气中 800℃ 以上才开始氧化增重, 表现

出了优异的抗氧化性能。日本的 Itoh 等^[4-6]通过硅氢和炔基氢的脱氢缩聚反应, 制备的主链是苯基硅撑-乙炔撑-苯撑的聚合物 MSP, 具有优异的加工性能, 可用作复合材料基体、树脂添加剂等。华东理工大学黄发荣等^[7-8]通过炔基格氏试剂与二氯硅烷的缩聚反应, 合成出了以苯乙炔封端, 主链是二甲基硅撑-乙炔撑-苯撑的线型聚合物, 具有优良的热稳定性能, 而且室温下为黏稠液体, 适用于 RTM 成型工艺。

本实验室在新型含炔基有机硅耐高温杂化聚合物的制备方面做了一些研究工作^[9-10], 曾设计合成了新型双炔基封端硅氮烷单体, 双(4-乙炔基苯胺基)二苯基硅烷, 然后由其与二碘苯通过条件温和的 Sonogashira 交叉偶联反应制备出新型主链含炔基和硅

收稿日期: 2013-10-30

作者简介: 林先凯, 1986 年出生, 博士研究生, 主要从事耐高温有机硅杂化树脂的制备。E-mail: xiankailin@iccas.ac.cn

氮键的有机-无机杂化聚合物。这种聚合物在氮气氛下的 T_d^6 近 400°C , $1\ 000^\circ\text{C}$ 残重 $>72\%$, 展现出良好的热稳定性。但是由于聚合物中刚性苯环较多, 不利于加工应用。为此, 本文进一步设计合成了含不同二甲基硅基结构的双溴苯基封端单体, 代替二碘苯与双(4-乙炔基苯胺基)二苯基硅烷进行偶联反应, 合成了系列含炔基、硅氮键及二甲基硅基结构单元的杂化聚合物。

1 实验

1.1 主要原料

二(4-乙炔基苯胺基)二苯基硅烷(M1), 自

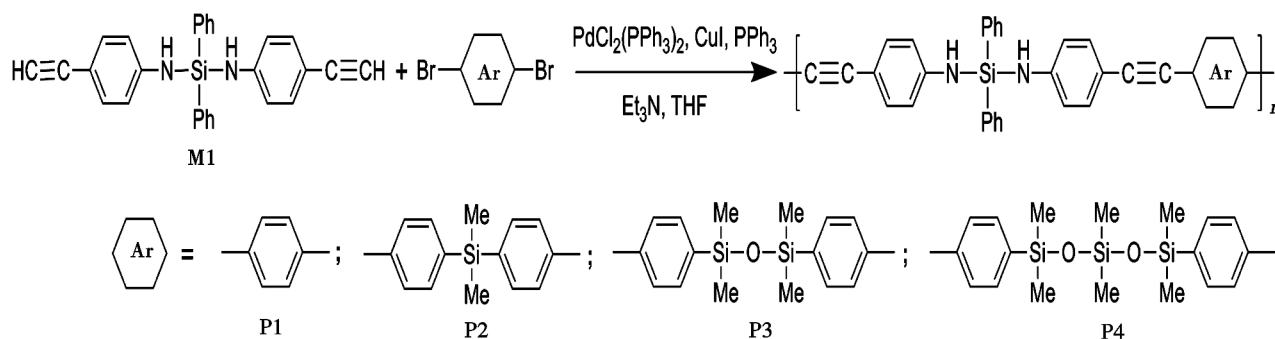


图1 聚合物的合成反应式

Fig. 1 Synthesis of polymers

合成 P1: 氮气保护下, 向 100 mL 二口瓶中依次加入 M1 (0.622 g)、1,4-二溴苯 (0.354 g)、Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.084 g)、CuI (0.046 g)、PPh₃ (0.157 g)、四氢呋喃 (30 mL) 和三乙胺 (30 mL), 加热至 65°C 回流反应 24 h, 过滤, 减压除溶剂, 然后加入甲苯溶解, 水洗数次后收集有机相用无水硫酸镁干燥, 减压除溶剂, 最后用甲苯/正己烷 (10/100 mL) 沉降, 得到棕黄色固体聚合物, 产率 80%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.72 \sim 7.64$ (m, 4H), 7.49 ~ 7.39 (m, 10H), 7.26 ~ 7.22 (m, 4H), 6.83 ~ 6.76 (m, 4H), 4.34 (bs, 2H); ²⁹Si NMR (60 MHz, acetone-d₆): $\delta = -31.4$ 。

合成 P2: 采用与合成 P1 相同的方法, 以 M1 和二(4-溴苯基)二甲基硅烷 (0.555 g) 为共聚单体, 得到棕黄色固体聚合物, 产率 77%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.72 \sim 7.65$ (m, 4H), 7.49 ~ 7.34 (m, 14H), 7.26 ~ 7.22 (m, 4H), 6.82 ~ 6.76 (m, 4H), 4.33 (bs, 2H), 0.53 (s, 6H); ²⁹Si NMR (60 MHz, acetone-d₆): $\delta = -8.2, -30.6$ 。

合成 P3: 采用与合成 P1 相同的方法, 以 M1 和 1,3-二(4-溴苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷 (0.666 g) 为共聚单体, 得到红褐色固体聚合物, 产率 46%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.73 \sim 7.63$ (m, 4H), 7.49 ~ 7.36 (m, 14H), 7.28 ~ 7.22 (m,

制^[10]; 1,4-二溴苯, 阿法埃莎化学试剂公司; 二(4-溴苯基)二甲基硅烷、1,3-二(4-溴苯基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷和 1,5-二(4-溴苯基)-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷参照文献[11]制备。

1.2 主要仪器设备

Bruker 公司 TENSOR-27 型傅里叶红外光谱仪; Bruker 公司 AVANCE 400 液体核磁共振谱仪; Water 公司 1515 型凝胶色谱仪; 日本精工 SII EXTRA 6300 TG/DTA 热重分析仪。

1.3 聚合物的合成

杂化聚合物 P1 ~ P4 的合成反应如图 1 所示。

4H), 6.83 ~ 6.76 (m, 4H), 4.32 (bs, 2H), 0.31 (d, 12H); ²⁹Si NMR (60 MHz, acetone-d₆): $\delta = -2.4, -32.1$ 。

合成 P4: 采用与合成 P1 相同的方法, 以 M1 和 1,5-二(4-溴苯基)-1,1,3,3,5,5-六甲基三硅氧烷 (0.778 g) 为共聚单体, 得到红褐色固体聚合物, 产率 38%。¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.72 \sim 7.63$ (m, 4H), 7.48 ~ 7.34 (m, 14H), 7.28 ~ 7.22 (m, 4H), 6.82 ~ 6.76 (m, 4H), 4.32 (bs, 2H), 0.32 ~ 0.28 (m, 12H), 0.05 ~ 0.03 (m, 6H); ²⁹Si NMR (60 MHz, acetone-d₆): $\delta = -3.3, -19.3, -31.0$ 。

2 结果和讨论

2.1 聚合物结构表征

将含不同二甲基硅基结构的双溴苯基封端单体与 M1 在钯催化体系下进行 Sonogashira 交叉偶联聚合, 聚合反应用三乙胺作为溴化氢吸收剂, 在四氢呋喃溶剂中 65°C 反应。

图 2 是双乙炔基封端单体 M1 和所合成出的聚合物 P1 ~ P4 的核磁氢谱图。单体端乙炔基氢的质子峰的 δ 为 2.94, 而聚合物中此处的峰已经完全消失, 表明进行了偶联反应。聚合物 P2 在 δ 为 0.53 处的质子峰对应于—Si(CH₃)₂—中的氢, P3 在 δ 为 0.31 处质子峰对应于—Si(CH₃)₂—O—Si(CH₃)₂—中的氢, 而 P4 在 δ 为 0.30 和 0.04 处质子峰则对应

于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 结构中的两类氢。图3是单体M1和聚合物P1~P4的红外谱图。在单体和聚合物谱图中,3387 cm^{-1} 处是仲胺N—H伸缩振动峰,3043 cm^{-1} 处是苯环上C—H伸缩振动峰,1604和1504 cm^{-1} 处对应苯环骨架上C=C伸缩振动峰,而苯胺中的C—N伸缩振动峰在1283 cm^{-1} 。P3和P4谱图中在1043 cm^{-1} 处对应的是Si—O—Si伸缩振动峰。单体谱图中3279 cm^{-1} 处对应于端乙炔基的C—H伸缩振动,这个峰在聚合物已经完全消失;单体端乙炔的 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动峰在2101 cm^{-1} 处,而在聚合物中该峰消失,出现了位于2212 cm^{-1} 处的内 $\text{C}\equiv\text{C}$ 伸缩振动峰。通过基本结构表征,说明用Sonogashira交叉偶联反应成功合成出杂化聚合物。

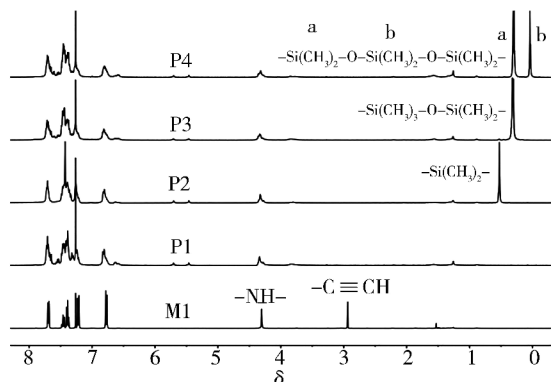


图2 单体M1和聚合物的核磁氢谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectra of M1 monomer and polymers

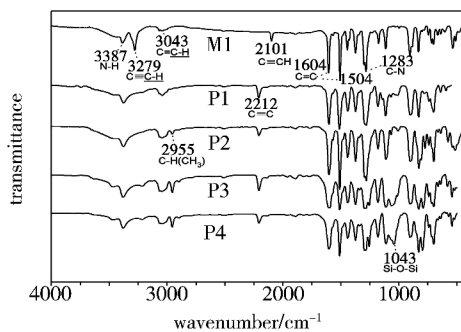


图3 单体M1和聚合物的红外谱图

Fig. 3 FTIR spectra of M1 monomer and polymers

2.2 聚合物分子量及溶解性能

通过GPC测试表征杂化聚合物分子量和分子量分布指数,结果如表1所示。聚合物的分子量都不高,为齐聚物,而分子量分布较宽。对聚合物溶解度测试,结果如表2所示,聚合物P1,即M1与二溴苯偶联的反应产物,仅在THF和强极性的DMF中有较好的溶解性,而含不同二甲基硅基结构的聚合物P2、P3和P4在所选的溶剂中都有很好的溶解性能,这表明二甲基硅基结构单元的引入增加了聚合物分子链的柔性,显著提高了聚合物的溶解性。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第1期

表1 聚合物的分子量

Tab. 1 Average molecular weights of polymers

samples	$M_w/10^3$	$M_n/10^3$	M_w/M_n
P1	2.38	1.37	1.74
P2	2.83	1.54	1.84
P3	3.34	1.74	1.92
P4	3.66	2.04	1.79

表2 聚合物溶解性¹⁾

Tab. 2 Solubility of polymers

samples	toluene	CHCl_3	THF	acetone	DMF
P1	+	+	+++	+	+++
P2	+++	+++	+++	+++	+++
P3	+++	+++	+++	+++	+++
P4	+++	+++	+++	+++	+++

注:1) +++易溶,++微溶。

2.3 聚合物热性能

将聚合物在氮气氛下进行TGA测试,相应的热性能数据如表3所示。所合成的四种杂化聚合物都具有较好的热稳定性能, T_d^5 均高于375 $^{\circ}\text{C}$,1000 $^{\circ}\text{C}$ 残重都在67%以上。其中聚合物P2的热稳定性相对最好, T_d^5 达到406 $^{\circ}\text{C}$,1000 $^{\circ}\text{C}$ 残重达到72.5%,且其热稳定性较P1略有提高。这一结果表明引入 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 结构在改善其溶解性的同时,未降低其热性能。但引入 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 结构的P3和P4由于炔基含量的下降,使得热稳定性有所降低。

表3 聚合物TGA数据¹⁾

Tab. 3 TGA data of polymers

samples	$T_d^5/^{\circ}\text{C}$	$T_d^{10}/^{\circ}\text{C}$	char yield at 1000 $^{\circ}\text{C}/\%$
P1	404	427	67.2
P2	406	457	72.5
P3	375	407	69.0
P4	388	422	68.2

注:1) N_2 , 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3 结论

采用Sonogashira交叉偶联反应合成了几种含二甲基硅基结构的炔基杂化聚合物。对其性能的研究表明,二甲基硅基结构单元的引入增加了分子链柔性,有利于提高聚合物溶解性。合成的聚合物具有良好热性能,而其中引入 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 结构的P2具有相对最好的热稳定性能。

(下转第83页)