

·研究简报·

含硅烷结构聚酯的合成及热性能研究*

高自宏 唐浩宇 范星河** 陈小芳 周其凤**

(北京大学化学与分子工程学院 教育部高分子化学与物理重点实验室 北京 100871)

关键词 聚酯, 硅烷, 主链, 热性能

聚酯材料是一类具有优良的热力学性能、可以在很宽温度范围内使用的综合性能优异的树脂基体^[1], 为进一步提高聚酯材料的高温热氧化稳定性及在不影响热力学性能的基础上赋予材料一些新的特殊功能, 硅烷结构引入到聚合物分子链中的杂化聚合物是聚合物合成研究的一个研究热点^[2,3]. 我们知道, 在航空航天工业中使用的耐高温耐烧蚀材料中重要的一类是有机硅基体树脂^[4]. 有机硅材料本身的结构特点决定了它除具有良好的阻燃性^[5]外还具有良好的热稳定性、抗氧化性、优良的介电性能等^[6,7]. 基于如上所述, 本文将有机硅烷结构引入到聚芳酯体系、制备出4种具有良好耐溶剂性并具有优良热稳定性的新型含硅烷结构聚酯聚合物树脂基体, 另外还制备出4种具有可溶性、且成膜性良好的聚酯聚合物, 对这些含硅烷结构聚酯聚合物进行了初步的热性能表征及溶解性测试.

1 试剂与仪器

4, 4'-二羧基苯基-二甲基硅烷(DMS), 4, 4'-

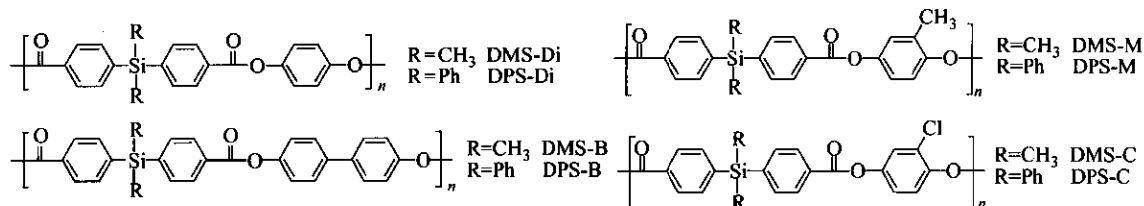


Fig. 1 Molecular structure of silane-containing polyesters

¹H-NMR (*d*-DMSO) (δ): Monomer-DMS: 0.292 ~ 0.636(m, 6H, —Si—(CH₃)₂), 7.642 ~ 7.683(d, 4H, —Ph—H), 7.917 ~ 7.958(d, 4H, —Ph—H); Anal. Calc. for C₁₆H₁₆O₄Si: C, 63.98%; H, 5.37%.

二羧基苯基-二苯基硅烷(DSA), 对苯二酚(Di) (99%, 东京化成工业株式会社), 联苯二酚(B) (99%, 东京化成工业株式会社), 2-甲基-对苯二酚(M)(ACROS), 2-氯-对苯二酚(C)(ACROS), 无水吡啶(A.R.级, 99%, 天津化学试剂厂, 使用前氢氧化钾干燥回流 24 h), 甲醇(AR, 北京化工厂); 热失重(TGA): TA Instruments SDT 2960, 扫描范围 50 ~ 800℃, 升温速率 10 K/min, 氮气流速 140 mL/min, 样品量 3 mg; 差示扫描量热(DSC): TA Instruments Q100, 扫描范围 30 ~ 350℃, 升温速率 10 K/min, 氮气流速 50 mL/min, 样品量 5 mg; Water-2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC), 流动相为 THF, 流动相速率 1 mL/min, 进样量 50 μ L, 测定温度(柱温)35℃, 单分散苯乙烯作标准.

2 含硅烷结构二酸单体及聚合物的合成

通过用 Wuliz-Fittig 偶联反应改进的方法合成二羧基含硅烷结构单体^[8], 具体聚酯聚合物分子式及简单缩写如图 1 所示.

Found: C, 63.75%; H, 5.38%; MS: *m/e* = 300 (calc. 300.08)

¹H-NMR (*d*-DMSO) (δ): Monomer-DPS: 7.496 ~ 8.032 (s, d, d, —Ph—H); Anal. Calc.

* 2005-09-09 收稿, 2005-10-25 修稿; 科技部 973 项目(项目号 2001AA335050)和国家自然科学基金(基金号 20474004)资助项目; ** 通讯联系人, E-Mail: fanxh@pku.edu.cn; qfzhou@pku.edu.cn.

for $C_{26}H_{20}O_4Si$: C, 73.56%; H, 4.75%. Found: C, 73.37%; H, 4.80%; MS: $m/e = 424$ (calc. 424.11)

将含硅烷结构二酸单体首先制备成二酰氯单体而后与等摩尔量的双酚单体加入到带有搅拌、回流、氮气保护装置的三口圆底烧瓶中,无水吡啶作为反应溶剂、催化剂、成盐剂,反应保持回流状态持续 12 h,反应结束后,反应液慢慢滴加到大量甲醇溶液中沉淀,得到白色聚合物粉末,甲醇洗涤 3 次,120℃真空干燥 24 h.制备出如图 1 所示 8 种不同分子结构含硅烷聚合物.

3 聚合物热性能

图 2 给出了含硅烷结构聚酯在空气和氮气条件下的热稳定性曲线,表 1 给出了含硅烷结构聚酯在 5% 和 10% 失重下的分解温度以及聚合物的玻璃化转变温度(T_g)和残留量.从 T_g 的变化规律可以看出,聚合物的 T_g 随着分子链刚性的增加而显著增加;聚合物 d 的熔点为 298oC,显示为半结晶性聚合物, a、e、h 在 DSC 测试温度范围 (350℃)内没有检测到熔点,但是这 4 种无取代侧基的聚合物在广角 X 射线衍射中都明显有衍射峰推测是由于苯基含量的增加,熔点高出检测温度所致;含甲基或氯元素取代侧基的聚酯聚合物 b、c、f、g 经 DSC 及 WAXD 测试具有无定形结构,具有较高 T_g ,并具有良好的热稳定性,所有这些含硅烷结构聚酯聚合物都具有高的残碳量,在阻燃型应用材料领域有潜在的应用前景.

Table 1 Thermal properties of silane-containing polyesters								
Sample test	a	b	c	d	e	f	g	h
	DMS-B	DMS-M	DMS-C	DMS-Di	DPS-B	DPS-M	DPS-C	DPS-Di
T_g (°C)								
N_2	455.1	452.7	405.4	422.7	458.9	442.2	452.9	470.4
T_{10} (°C)								
N_2	481.7	475.8	444.3	466.3	495.7	473.3	483.2	498.0
Residue(wt%)								
N_2 (800°C)	54.5	52.1	54.2	47.1	60.9	58.6	61.9	60.1
T_g (°C)								
Air	438.8	438.4	380.1	428.2	458.3	429.0	418.3	427.2
T_{10} (°C)								
Air	473.1	454.8	434.9	452.6	492.0	456.1	454.7	466.3
Residue(wt%)								
Air(800°C)	3.5	23.1	4.6	15.3	15.9	6.4	11.4	3.9
T_g (°C)	207.6	129.4	126.0	139.3	214.8	165.6	173.5	175.7

T_g : glass transition temperature; T_5 : 5% weight-loss temperature; T_{10} : 10% weight-loss temperature

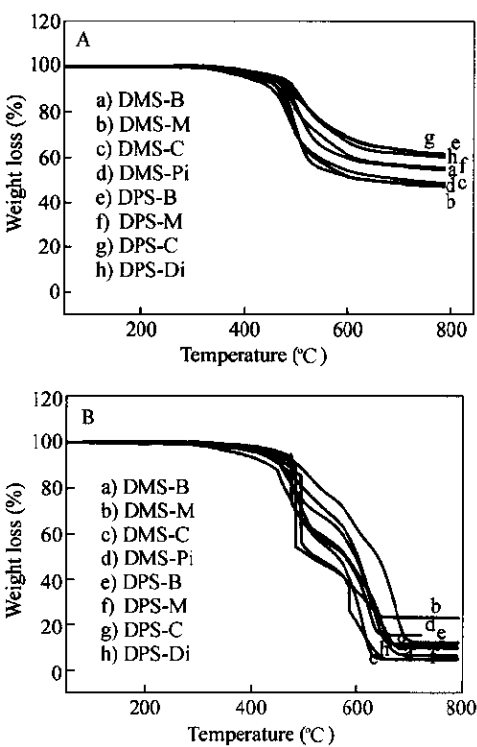


Fig. 2 TGA curves of silane containing polyesters at nitrogen (A) and air (B) atmosphere

4 聚合物溶解性及红外谱图

合成的无取代侧基聚酯聚合物具有良好的耐溶剂性,不溶于一般常见的有机溶剂,并具有极佳的稳定性;含有取代侧基的聚酯聚合物却易溶于极性有机溶剂如 DMF、DMSO、二甲基甲酰胺(DMA)、THF、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等,并且可以通过浇铸法得到浅黄色透明薄膜,造成这种情况的原因可能是由于取代侧基的存在破坏了分子堆砌的规整性,导致聚合物结构由半结晶性转变为无定形结构,由 WAXD 中弥散的衍射峰也可以证实这一点.所有这些含硅烷结构聚酯材料在 1650 cm^{-1} 波数处出现极强的碳—氧酯键振动吸收峰;在 814 cm^{-1} 和 833 cm^{-1} 处出现硅甲基的强振动吸收峰;在 1108 cm^{-1} 和 1428 cm^{-1} 处出现硅苯基的强振动吸收峰,达到了预期设想的将无机硅元素引入到热塑性聚酯材聚合物体系中去的目的.

通过以上的研究证实,将自制含硅烷结构二酰氯单体与 4 种双酚单体进行酯化反应,可以制备含硅烷结构芳香族聚酯聚合物.研究结果表明无取代侧基含硅烷结构聚酯聚合物具有良好的耐溶剂性以及优异的热稳定性;具有取代侧基的聚酯聚合物有良好的溶解性及成膜性能,所有聚酯

聚合物高温处理后均具有较高的残碳量.有关这 还在进一步研究中.
类聚合物的结构对材料的机械性能与加工性影响

REFERENCES

- 1 Ma Zhigeng(马之庚), Chen Kailai(陈开来). *Engineering plastics handbook(工程塑料手册)*. Beijing(北京): China Machine Press(机械工业出版社), 2004. 1 ~ 22
- 2 Zhang J, Sun Q S, Hou X H. *Macromolecules*, 1993, 26: 7176 ~ 7178
- 3 Matsukawa K, Inor H. *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, 1990, 28: 13 ~ 19
- 4 Lei Yi(雷毅). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2000, 28(11): 34 ~ 36
- 5 Shu W J, Ho J C, Perng L H. *European Polymer Journal*, 2005, 41: 149 ~ 156
- 6 Furuzono T, Seki K, Kishida A, Ohshige T, Waki K, Maruyama I, Akashi M. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59: 1059 ~ 1065
- 7 Ghatge N D, Jadhav J Y. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 1984, 14 (1): 83 ~ 96
- 8 Gao Zihong(高自宏), Fan Xinghe(范星河), Chen Xiaofang(陈小芳), Zhou Qifeng(周其凤). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)* 2005, 26: 1579 ~ 1581

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYESTERS CONTAINING SILANE IN THE MOLECULAR MAIN-CHAIN

GAO Zihong, TANG Haoyu, FAN Xinghe, CHEN Xiaofang, ZHOU Qifeng

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University,

Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Beijing 100871)

Abstract Polyesters with silanes in their main chains were synthesized. These polyesters possess interesting properties such as high thermal stability, oxidative stability, low surface energy, water repellency and good dielectric properties. Thermal properties of these silane-containing polyesters were tested by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal gravimetric analysis (TGA). The results show that the polyesters without substituents have excellent thermal stability and excellent chemical resistance. While polyesters with substituents have good solubility in polar organic solvents such as THF, DMF, DMSO, NMP, DMA and could be made into membrane material easily. These novel silane-containing polyesters could be processed as conveniently as other thermo-plastics and have high application temperature.

Key words Polyester, Silane, Main-chain, Heat properties