

·研究简报·

1,3-二烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷/苯乙烯 共聚物的合成及其热性能*

王文俊**

(浙江大学高分子科学与工程研究所 杭州 310027)

SHIN Franklin G.^{1,2}, CHAN T.C.^{1,3}

(香港理工大学¹ 材料研究中心² 应用物理学系³ 应用生物及化学技术学系 九龙红磡 香港)

关键词 1,3-二烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷, 苯乙烯, 环状共聚物, 环化共聚合, 热性能

有机硅聚合物具有柔软、耐热、耐水、抗生物污染等优点,若在聚合物中引入其它官能团,可进一步改善其性能,扩大应用领域,如:气体分离膜^[1,2]、耐紫外线及X-射线材料^[3]、半导体材料^[4]、药物载体^[5]、液晶材料^[6]、阻燃材料^[7]等.特别是含硅烷基苯乙烯衍生物系列的聚合物,其膜适用于氧等气体的分离,近来出现许多研究报道^[1,2,8,9].

在有机硅聚合物的研究中,涉及含 α, ω -不饱和双键化合物聚合的报道较少.最近, Seyferth等^[10]研究了 $(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{Si})_2\text{X}$ (其中 $\text{X}=\text{O}, \text{NH}, \text{NCH}_3$)有机硅单体的自由基均聚合,研究表明聚合物主链中存在有机硅基团($\text{Si}-\text{X}-\text{Si}$)的环状结构单元,即生成了环状聚合物(Cyclopolymer);环状聚合物经进一步的化学反应,在打开环状结构的同时引入了其它基团,合成出新型材料.

本研究着眼于苯乙烯(St)与1,3-二烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷(DVDS)的自由基共聚,以期制备出具有特殊性能的新材料.本研究的前报^[11]已对St与DVDS环化共聚合(Cyclocopolymerization)的动力学进行了研究.本文则着重讨论共聚物的热性能及其随反应过程的变化.

1 共聚物合成

单体DVDS(PCR, Inc.)与St(Riedel-deHaen)皆为聚合级并经减压精馏;化学纯溶剂对二甲苯(Xy)自Riedel-deHaen公司购得且使用前经常压精馏;引发剂过氧化二异丙苯(DCP)(Aldrich, 分析纯)使用前重结晶.上述单体与引发剂精制后冷藏备用.

反应开始将96g St、64g DVDS及235.2g Xy加入500mL带夹套的玻璃反应釜.反应物混合后降温,冷冻条件下连续脱气两次,后充氮保护并用循环矿物油升温至 $130 \pm 0.1^\circ\text{C}$.当反应体系达到 130°C 后,将4.8g DCP(总单体量的3%)加入反应釜.聚合反应

* 1996-12-04 收稿, 1997-12-28 修稿;香港理工大学研究委员会资助项目(基金号 340/627)

** 现通讯地址: Department of Chemical Engineering, McMaster University, Hamilton, ON L8S 4L7, Canada

720min 后, 提高温度至 139℃, 并保温 4h, 随后再补加 1.6gDCP(总单体量的 1%), 继续反应 6h. 在聚合过程中的不同时间间隔取样, 约 1g 重的样品取出后迅速冷却并加入 5 滴 1% 的对苯二酚/甲醇-X_y 阻聚. 随后, 再加入约 1mL 的甲醇沉淀共聚物, 95±2℃ 下加热使溶剂及残留的单体挥发, 最终在 95±2℃ 的真空烘箱中使样品干燥至恒重.

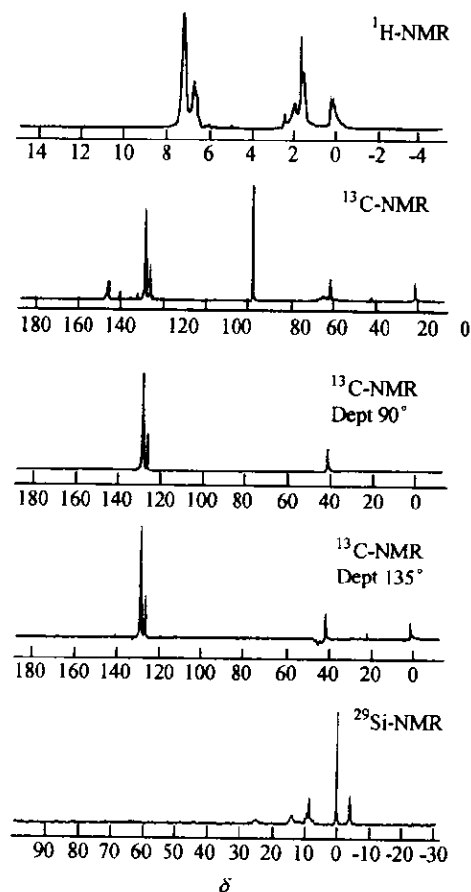


Fig. 1 Multi-nuclei NMR spectra for St/DVDS cyclocopolymer sample

2 共聚物表征

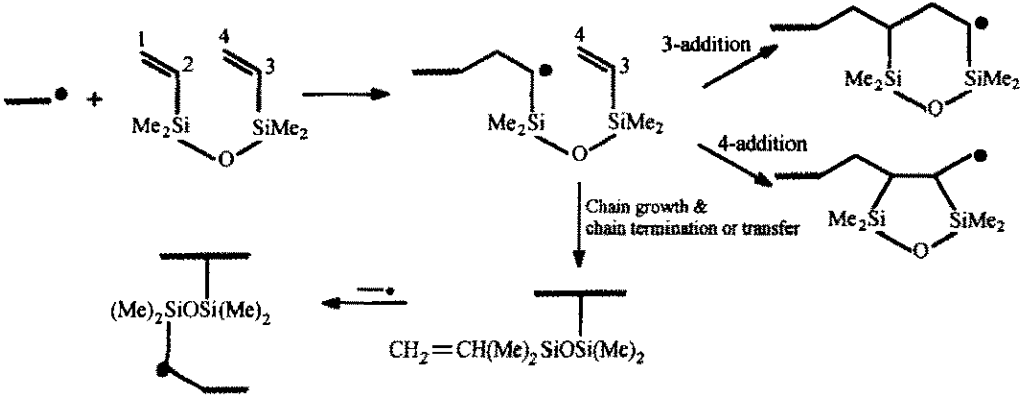
利用 ^1H -NMR 谱测量共聚物组成, Bruker DPX-400 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, $\delta = -0.9 \sim +0.3$ (SiCH_3 氢吸收峰)、 $0.3 \sim 2.7$ (饱和链烃氢吸收峰)、 $5.3 \sim 6.2$ (烯基氢吸收峰)、 $6.2 \sim 7.6$ (苯环氢吸收峰) (如图 1 所示). 同样利用 Bruker DPX-400 核磁共振仪在观察频率 100.6MHz、质子宽带去偶的条件下测定共聚物 ^{13}C -NMR 谱, CDCl_3 为溶剂. 测量过程还采用 dept 90° 及 dept 135° 测量技术, 结果如图 1 所示, $\delta = -6 \sim 4$ (SiCH_3 碳吸收峰)、 $36 \sim 41$ (饱和链烃中 —CH— 碳吸收峰)、 $41 \sim 47$ (饱和链烃中 $\text{—CH}_2\text{—}$ 碳吸收峰)、 $124 \sim 130$ (苯环中 =CH— 碳吸收峰)、 $131 \sim 132$ (烯基中 =CH— 碳吸收峰)、 $139 \sim 140$ (烯基中 =CH— 碳吸收峰)、 $144 \sim 148$ (苯环中 =C— 碳吸收峰). 使用相同的核磁共振仪, 在观察频率 79.49MHz、反向质子去偶的条件下进行共聚物的 ^{29}Si -NMR 谱测量, 溶剂 CDCl_3 、内标 TMS、外加弛豫剂 $\text{Cr}(\text{AcAc})_3$, $\delta = -4$ (SiCH=CH_2 硅吸收峰, br)、 8.7 (含 Si—O—

Si 直链结构中硅吸收峰, vb)、 13.9 (含 Si—O—Si 六元环中硅吸收峰, vb)、 24.9 (含 Si—O—Si 五元环中硅吸收峰, vb), 结果见图 1. 上述的表征表明, 合成的 St/DVDS 无规共聚物中含 DVDS 形成的五、六元环^[11]及 Si—O—Si 直链结构, 并存在悬挂双键. 实验过程未发现凝胶形成, 所取的样品皆可溶于四氢呋喃与氯仿. 聚合反应如下页所示.

3 共聚物热性能

使用 Perkin-Elmer DSC7 测量共聚物的玻璃化温度 (T_g), 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围 $10 \sim 200^\circ\text{C}$, 气氛氮气流量 $20\text{cm}^3/\text{min}$.

聚合过程共聚物 T_g 的变化情况如图 2 所示. 相同反应条件下得到的 DVDS 与 St 均



式中~~~~~与~~~~~分别代表聚合物链与聚合物链自由基, Me 为甲基

聚物的 T_g 分别为 -10.0°C 与 88.7°C ^[11], 共聚物的 T_g 介于它们之间. 反应开始, 共聚物的 T_g 约 75°C , 接近 St 均聚物的 T_g , 说明反应开始仅有少量 DVDS 参与共聚; 随着聚合反应的进行, 共聚物的 T_g 逐渐降低至约 55°C ; 聚合反应后期的升温及补加引发剂并未显著地改变共聚物的 T_g . 上述现象表明 DVDS 的反应活性较 St 低许多, 尽管后期聚合体系中残留较多的 DVDS, 但聚合条件的改变对于提高 DVDS 参与共聚反应并无多大帮助.

共聚物样品的 TGA 在 Perkin-Elmer TGA 7 中测得, 气氛氮气流量为 $30\text{cm}^3/\text{min}$, 分析温度范围 $30\sim 900^{\circ}\text{C}$, 扫描速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. TGA 测量结果见图 3.

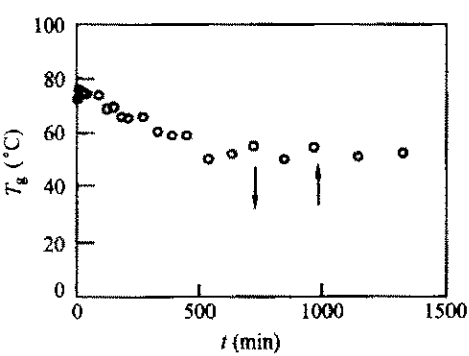


Fig. 2 Variation of glass transition temperatures (T_g) for St/DVDS cyclocopolymer samples during the copolymerization process
↓ temperature increased to 139°C
↑ additional initiator added

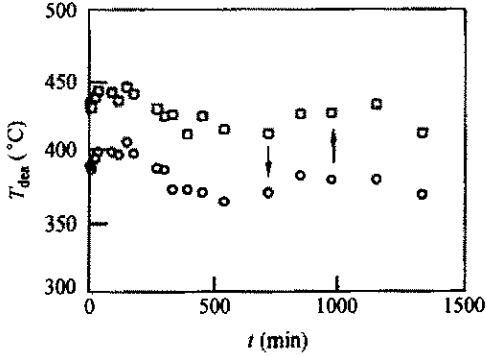


Fig. 3 Variation of degradation temperatures (T_{deg}) for cyclocopolymer samples during the copolymerization process
□ onset degradation temperature
○ maximum degradation temperature
↓ temperature increased to 139°C
↑ additional initiator added

St 与 DVDS 共聚物的起始与最大热降解温度值皆高于相同反应条件下合成的 St 均聚物的起始与最大热降解温度值(376 与 411°C), 与同条件下合成的 DVDS 均聚物(起始

热降解温度 338℃)相比,共聚物也存在的较高起始热降解温度,且没有 DVDS 均聚物的 DTG 曲线中存在的双热降解峰(峰顶对应温度分别为 297、462℃),表明在 St 聚合物中引入 DVDS,可提高聚合物的耐热性能.同时,该共聚物的热降解性能明显有别于 DVDS 均聚物.

随着反应的进行,共聚物中 DVDS 含量增加,其起始与最大热降解温度增大,表明共聚物耐热性随 DVDS 含量的增加而提高.但随反应继续进行,当超过 150min,共聚物的起始与最大热降解温度逐渐降低,此时聚合体系中残留较多的 DVDS,St 含量较少,由于 DVDS 的低反应活性,使其后生成的共聚物的分子量降低,造成共聚物的平均分子量下降、分子量分布加宽^[11].结合上述两种现象可以看出,共聚物中 DVDS 含量的增加可提高其耐热温度,但分子量也影响其耐热性,较低的分子量无助于共聚物的耐热性的提高.上述结论同样可由反应后期提高反应温度及补加引发剂对提高共聚物的热降解温度影响不大得到验证.同时,前报研究表明随反应进行以及反应后期提高反应温度与补加引发剂,共聚物中的五、六元环结构的含量增加,特别六元环结构的含量增加明显^[11],说明该共聚物中存在的有机硅环状结构对耐热性能的提高贡献不明显.

上述研究表明 DVDS 对改善 St 均聚物的耐热性能有帮助.该共聚物在其它方面的应用研究目前正在开展,如何增加共聚物中 DVDS 含量、均匀共聚物组成及提高共聚物分子量的研究目前也正在进行.

致谢 感谢浙江大学潘祖仁教授对本文的指正,同时感谢香港理工大学 Seto Y. S. 博士在实验技术方面所提供的帮助.

REFERENCES

- 1 Nagasaki Y, Hashimoto Y, Kato M, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15:619~627;
Nagasaki Y, Suda M, Tsuruta T, et al. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, 10:255~258;
Nagasaki Y, Kurosawa K, Suda M, et al. *Makromol Chem*, 1990, 191:2103~2110
- 2 Kawakami Y, Karasawa H, Aoki T, et al. *Polym J*, 1985, 17:1159~1172
- 3 Hayase S, Horiguchi R, Ohnishi, Y, et al. *Macromolecules*, 1990, 22:2933~2938;
Saigo K, Watanabe F. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 1989, 27:2611~2624;
Taylor G N, Wolf T M, Moran J M. *J Vac Sci Technol*, 1981, 19:872~880
- 4 West R. *J Organomet Chem*, 1986, 300:327~346
- 5 Bachrach A, Zilkha A. *Eur Polym J*, 1984, 20:493~500
- 6 Kreuder W, Ringsdorf H. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1983, 4:807~817
- 7 Usmani M, Salyer I O. *J Elastomers Plast*, 1981, 13:90~96
- 8 Chino K, Takata T, Endo T. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17:163~168
- 9 Nagasaki Y, Yamazaki N, Deguchi K, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1996, 17:51~58;
Nagasaki Y, Tsuruta T, Hirano T. *Makromol Chem*, 1989, 190:1855~1866;
Nagasaki Y, Tsuruta T. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1986, 7:437~442;
Nagasaki Y, Tsuruta T. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1989, 10:403~410;
Nagasaki Y, Shimidzu H, Tsuruta T. *Makromol Chem, Rapid Commun*, 1988, 9:381~385
- 10 Seyferth D, Robison J. *Macromolecules*, 1993, 26:407~418
- 11 Wang W J, Shin F G, Chan T C. *Polymer*, in press

SYNTHESIS OF 1,3-DIVINYL-1,1,3,3-TETRAMETHYL-DISILOXANE/STYRENE CYCLOCOPOLYMER AND THEIR THERMAL PROPERTIES

WANG Wenjun

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

SHIN Franklin G.^{1,2}, CHAN T. C.^{1,3}

(¹ *Materials Research Center,* ²*Department of Applied Physics,* ³*Department of Applied Biology and Chemical Technology, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong*)

Abstract The solution cyclocopolymerization of 1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane (DVDS) with styrene(St), using dicumyl peroxide as initiator is reported. The ²⁹Si-NMR spectra indicated that the cyclocopolymers had the five-and six-membered ring, saturated acyclic, and unsaturated acyclic structures formed from DVDS. The thermal properties of cyclocopolymer were investigated by DSC and TGA. It showed that the heat-resistant properties of St polymer were improved via copolymerizing with DVDS, and the high degradation temperatures existed in the cyclocopolymers having both high molecular weight and DVDS content.

Key words 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane, Styrene, Cyclocopolymer, Cyclocopolymerization, Thermal properties