

·研究简报·

一类含硅亚苯结构的新有机硅预聚体*

车 波 王安锋 周彩华 傅幸福** 林思聪***

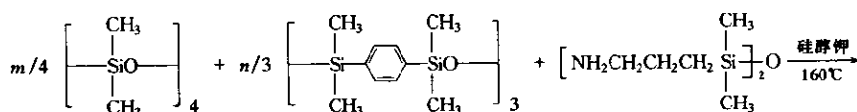
(南京大学高分子科学与工程系生物材料分子工程和控制释放分子工程室 南京 210093)

关键词 有机硅预聚体, 对-硅亚苯硅氧烷, 热稳定性, 合成与表征, 开环共聚

从分子工程的角度看, 以聚有机硅氧烷为软段、杂链有机高分子为硬段的多嵌段共聚物的研究是高分子合成化学中一个十分诱人的领域. 这个崭新领域的研究开始于作者等对聚二甲基硅氧烷-聚脲多嵌段共聚物的设计与合成^[1]. 之后, McGrath^[2], Cooper^[3]和 Kossmehl^[4]等也相继开展了这方面的研究. 15年来, 有关这个领域的主要进展可以概括为两个方面: 一是硬段结构类别的扩展, 除了早期的聚脲、聚氨酯外, 进一步发展到了聚酯、聚酰胺和聚芳酰亚胺等; 另一则是为了提高有机硅软段预聚体的溶度参数, 从而有利于嵌段共聚反应的进行, 而在硅原子上引入 Ph —^[5~7]、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ ^[8]等适当的取代基. 作者等发现^[5], 含 Ph_2SiO 14 mol% 以上的 α, ω -(γ -氨基)聚二甲基二苯基硅氧烷预聚体(APMPS)不仅可以在 N, N' -二甲基甲酰胺等单一溶剂中合成聚均苯四甲酰二苯醚二亚胺-有机硅多嵌段共聚物, 而且还可以用于含有聚醚/有机硅混合软段的聚脲和聚氨酯的制备. 因此, 作为软段预聚体, APMPS 较其全甲基的有更多的优点和更大的应用前景. 不过, 作为聚芳酰亚胺等聚芳杂环嵌段共聚物的软段而言, APMPS 在高温稳定性上却仍远逊于硬段而难于匹配. 限制聚有机硅氧烷高温稳定性的主要原因之一是其主链的高温解聚作用. 许多研究结果指出, 在主链中引入硅亚苯硅氧结构是提高聚有机硅氧烷高温稳定性的有效途径^[9,10]. 另外, 硅亚苯结构的引入还可以进一步提高软段的溶度参数、耐辐射性、生物老化稳定性以及嵌段共聚物的机械性能. 因此, 设计和合成含有硅亚苯结构的有机硅软段预聚体是很有意义的. 本文就是报道这类新型有机硅软段预聚体, α, ω -双(γ -氨基)聚二甲基-聚四甲基硅亚苯硅氧烷-聚二甲基硅氧烷的合成、结构表征及高温稳定性.

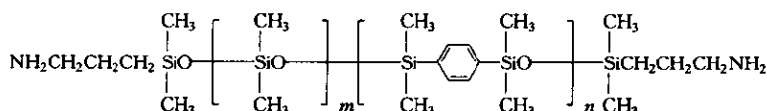
1 预聚体的合成

这类新的预聚体是通过八甲基环四硅氧烷(D_4^{Me})、十二甲基环三硅亚苯硅氧烷($\text{D}_3^{\text{Phenylene}}$)及封端剂 1,3-双(γ -氨基)四甲基二硅氧烷($\text{M}_2^{\text{NH}_2}$)在硅醇钾催化剂存在下的开环共聚合而合成的:



* 1995-11-10 收稿; 1996-03-01 修稿; 国家自然科学基金资助课题; ** 现在海军医学高等专科学校;

*** 通讯联系人



具体合成步骤以其链节比 $-\text{SiMe}_2\text{O}-/-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2\text{O}- \approx 1$ 为例说明如下: 在聚合管中称入 0.5118g (1.73mmol) D_4^{Me} , 1.500g (2.40mmol) $\text{D}_3^{\text{Phenylene}}$ 及 0.0518g (0.209mmol) $\text{M}_2^{\text{NH}_2}$. 接上真空及充氮系统交替抽空、充氮 5 次后, 用针筒注入硅醇钾催化剂的甲苯溶液(催化剂用量为单体的 0.08%). 抽空除去甲苯. 封管, $160 \pm 5^\circ\text{C}$ 加热 24h 后, 得无色(或微黄色)、透明的粘状液. 把产物溶于 20ml 甲苯中, 用水反复洗涤以除去残留的 KOH, 用 4 号砂芯漏斗过滤后, 再真空除去甲苯及残余的单体至恒重. 产率 95% 左右. 分子量: VPO 法 6040, GPC 法 6550, 按投料计算值 9876.

可以看出, 预聚体的分子量较按投料计算的低的多. 对于其它投料比的实验结果也是这样(表 1).

Table 1 VPO characterization of prepolymers

Prepolymers	1	2	3	4	5
Calculated	9402	9759	10252	9880	10313
Found	9570	7230	6870	6040*	4680

* GPC data is 6550.

显然实际分子量与计算值之间的这些差异都超过实验过程中由于真空脱气而带来的 D_4^{Me} 的损失、开环聚合平衡而残留的 D_4^{Me} 以及催化剂对聚合链的封端作用. 因此, 聚合过程中由于水份等活性物质存在而产生的链转移作用应是一个主要的因素.

2 结构表征

预聚体的结构系是通过下列各种方法和仪器进行表征的: VPO 在 KNAUER 气相渗透仪上测定, 测试温度为 60°C , 平衡时间 5min; GPC 在 HITACHI 635A 型色谱仪上测定, 四氢呋喃为溶剂, 聚苯乙烯标样为参比, 流速 1ml/min; IR 谱在 NICOLET170SX FT-IR 光谱仪上记录; $^1\text{H-NMR}$ 谱在 PMX 60SI 核磁共振仪上测得.

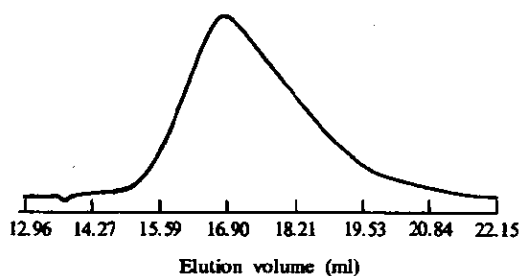


Fig. 1 GPC Curve of prepolymer 4

它们的结果分别示于图 1~图 3 及表 2. 其中, GPC 的结果(图 1)表明, 产物已不是各单体的混合物而是一均一的聚合物组分; IR 谱中 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}$ (826 、 795cm^{-1})、 SiCH_3 (1258 、 825 、 737cm^{-1})、 SiOSi (1045cm^{-1}) 及 $-\text{NH}_2$ (3376 、 3296cm^{-1}) 等相关特征吸收峰的存在, 进一步证实聚合物分子中含有这些化学结构.

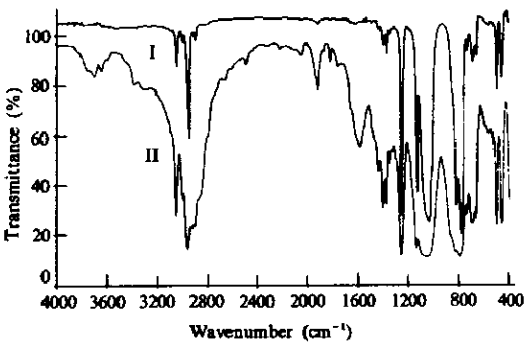


Fig. 2 IR spectra of prepolymers I : $\overline{M}_n$ 6040 II : $\overline{M}_n$ 1050

Table 2 *p*-Silphenylene unit content of prepolymers

Prepolymers	1	2	3	4	5
Calculated (mol%)	19.1	33.9	42.2	51.0	67.8
Found (mol%)	19.2	34.6	41.5	50.9	59.4

$^1\text{H-NMR}$ 谱的结果(图 3、表 2)则更进一步表明, 共聚物中链节 $\text{—SiMe}_2\text{O—}$ 与 $\text{—SiMe}_2\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SiMe}_2\text{O—}$ 的比值与投料的基本上一致. $^1\text{H-NMR}$ 的这个结果不仅证实了预聚体具有预定的化学结构, 而且也为上述预聚体实际分子量与计算值之间之所以有较大差异的解释进一步提供佐证, 即这种差异不是来自 D_4^{Me} 单体的损失和催化剂的封端而是由于链转移所致.

3 高温稳定性

预聚体的高温稳定性是在 PERKIN-ELMER 7 Series Thermal Analysis System 热重分析仪上测定的. 空气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 结果示于图 4 及表 3.

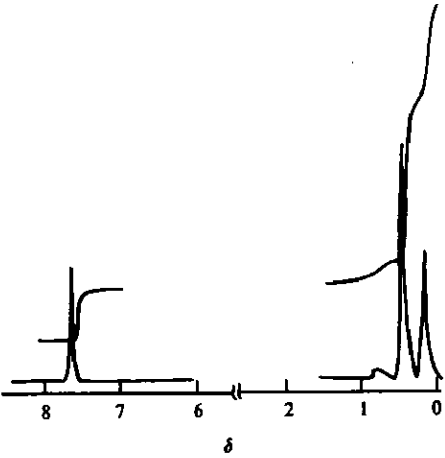


Fig. 3 NMR Spectra of prepolymer 4

Table 3 TGA in air of prepolymers

Prepolymers	0*	2	4	5	6**
Onset of degrad. ($^\circ\text{C}$)	349.8	365.7	360.7	365.3	411.3
Temp. for 20% wt. loss ($^\circ\text{C}$)	469.6	545.9	542.4	546.4	544.1

* *p*-silphenylene unit content is 0; ** *p*-silphenylene unit content is 100% .

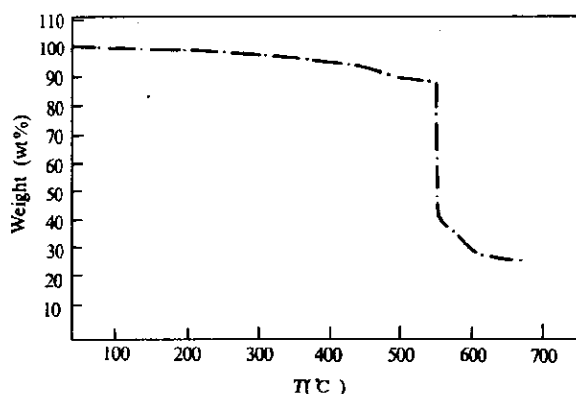


Fig. 4 TGA Thermogram in air for prepolymer 4

这些结果清楚地证实, 硅亚苯结构的引入可以明显地提高预聚体的高温稳定性, 当 $-\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2\text{O}-$ 链节含量在 20% 以上时, 20% 的失重温度高达 540°C 以上, 较聚二甲基硅氧烷的高约 70°C (表 3). 另外, 图 4 的失重曲线还表明, 在 300~345°C 之间, 预聚体仍有缓慢的失重. 这个失重可能是来自 CH_3 侧基的氧化、交联所致. 因此, 要进一步提高预聚体的高温稳定性, 用适当的芳基取代部分甲基也是可取的.

以上结果表明, 这类新的有机硅预聚体是一类较理想的耐高温软段预聚体. 有关这类软段与耐高温杂链高分子硬段所组成的多嵌段共聚物的分子工程研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Xia Xiaoxian(夏小仙), Lin sichong(林思聪), Liu Xiaoning(刘晓宁), et al. Te Zhong Xiang Jiao(特种橡胶), 1980, 23 ~ 26
- 2 Yilgor L, Wikes G L, McGrath J E. Polym Preprints, 1982, 23:286~287
- 3 Yu Xuehai, Nagarajan M R, grasel T G, et al. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1985, 23:2319~2338
- 4 Kossmehl G, Neumann w, Schafer H. Makromol Chem, 1986, 187:1371~1380
- 5 Lin Sichong(林思聪), Yao Xudong(姚旭东), Tu Xiangtong(屠湘同), et al. Chinese J of Polymer Science(高分子科学), 1992, 2:127~136
- 6 Lin Sicong(林思聪), Zhao Xiaobin(赵晓斌), Zhou Caihua(周彩华), et al. Chinese J of Polymer Science(高分子科学), 1993, 11(4):300~305
- 7 Yilgor L, Riffle J S, McGrath J E. Chapter 14 in Reactive Oligomers, ed by Harris F W, Spinelli H J. ACS Symposium Series 282
- 8 Chulo Y, McGrath J E. Polym Preprints, 1983, 2:47~49
- 9 Lin Sichong(林思聪), Liu Xiaoning(刘晓宁), Wang Zhiliu(王治流), et al. Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 1992, 13:1315~1318
- 10 Breed L W, Elliott r L, Whitehead M E. J Polym Sci, A-1, 5:2745~2755

A NOVEL FAMILY OF SILICONE PREPOLYMERS CONTAINING *p*-SILPHENYLENE UNIT

CHE Bo, WANG Anfeng, ZHOU Caihua, FU Xinfu, LIN Sicong

(Section of Molecular Engineering of Biomaterials and Controlled Delivery, Department
of Polymer Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract A novel family of silicone prepolymers, α, ω -bis(γ -aminopropyl dimethyl-) poly-tetramethyl-*p*-silphenylene siloxane was synthesized by ring opening copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D_4^{Me}), dodecamethyl-cyclotri-*p*-silphenylenesiloxane ($D_3^{\text{Phenylene}}$), and 1, 3-bis(γ -aminopropyl) tetramethyldisiloxane ($M_2^{\text{NH}_2}$) at temperature 160°C with 95% yield. The prepolymers were characterized by gel permeation chromatography (GPC), vapor phase osmometer (VPO), infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and thermogravimetric analyses (TGA). The results indicate that the prepolymer has the structure designed. When *p*-silphenylene siloxane unit contents are over 20%, the temperatures for 20% weight loss in TGA curves are over 540°C, about 70°C higher than that of the dimethyl moiety.

Key words Silicone prepolymer, *p*-Silphenylene siloxane, Thermal stability, Synthesis and characterization, Ring opening copolymerization