

硅亚甲基及 Diels-Alder 反应 在合成耐高温聚合物中的应用

张 凡, 黄鹏程

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院 高分子材料及复合材料系, 北京 100083)

摘要: 合成了两种带有苯炔或萘炔结构及苯基硅亚甲基的聚合物 PSPE 和 PSNE, 研究了它们的熔点、溶解性及固化反应。研究表明, 硅亚甲基的引入可以降低聚合物的熔点, 增加溶解性, 而苯炔和乙炔基间的 Diels-Alder 反应, 可使聚合物固化后, 生成刚性苯并结构。这一原理可用于加工性能良好的新型耐高温聚合物的分子设计和合成, 也可用于对现有耐高温聚合物的改性。

关键词: 硅亚甲基; Diels-Alder 反应; 耐高温聚合物; 溶解性; 熔点

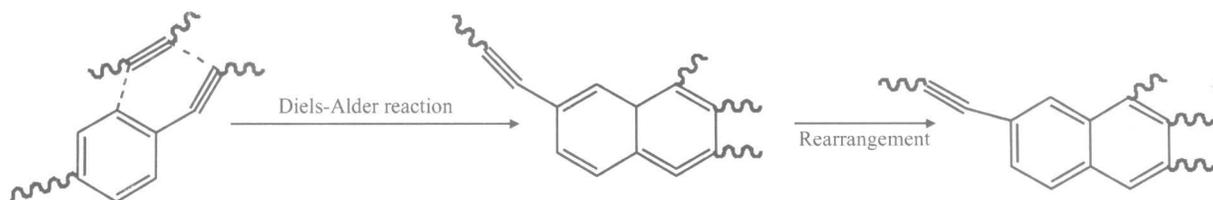
中图分类号: TB32

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2006)01-0036-04

Diels-Alder 反应通常是指乙烯基和共轭双烯间的加成反应生成环己烯结构。近年来文献报

道^[1~4], $-C\equiv C-$ 与 $ph-C\equiv C-$ 间也可发生 Diels-Alder 反应:



从而在聚合物中引入刚性的苯并结构。

耐高温聚合物通常都带有刚性的苯并结构, 如聚酰亚胺、聚苯并噁唑等, 这些刚性结构使聚合物具有良好的耐热性能, 但也导致聚合物熔点高、溶解性差、加工困难。如果聚合物在固化前不含刚性苯并结构, 其加工性能应有所改善, 但固化后, 通过上述 Diels-Alder 反应, 在聚合物中引入刚性苯并结构, 则固化后聚合物应具有良好的耐热性能。另一方面, 如果在这些刚性结构间引入亚甲基 $-C(R)H-$ 可以降低聚合物的熔点, 增加溶解性, 改善其加工性能, 但耐热性却大为降低。如在聚酰亚胺中引入亚甲基, 可使其 T_g 和 5% 失重温度减低 100 ~ 150°C^[3,6]。如果采用硅亚甲基 $-Si(R)H-$ 代替 $-C(R)H-$ 引入刚性聚合物主链, 由于前者比后者具有更好的耐热性能, 因此可以在减低熔点, 增加溶解性的同时, 使聚合物保持良好的耐热性, 而且 $-SH$

可以和多种基团发生加成或硅氢化反应, 更可增加聚合物的交联密度, 提高耐热性。

本工作合成了两种带有芳炔结构及苯基硅亚甲基结构的聚合物, 研究了引入硅亚甲基后对刚性聚合物的熔点和溶解性的影响及固化后通过 Diels-Alder 反应生成苯并结构对聚合物耐热性能的影响, 为合成加工性能良好的耐高温聚合物提供了新的分子设计路线。

1 实验部分

1.1 原料

本实验所用原料均为市售分析纯试剂。使用前, 1,4-二乙炔基苯需升华提纯, 二甘醇二甲醚在加入金属钠后回流蒸出待用, 四氢铝锂用无水乙醚重结晶, 苯基硅烷重蒸, 再用气相色谱检测。

1.2 聚合反应

在反应器中将 1,4-二乙炔基苯或 2,7-二乙炔基萘和等摩尔的苯基硅烷溶于二甘醇二甲醚 (控制单体浓度为 1~2 M), 加入占单体 5% 摩尔的四氢铝锂, 在氮气保护下在 120°C 反应 24h 然后冷却, 加

入与反应液等体积的 1N 盐酸和甲苯,充分震荡后,静置分层,分出有机层,水相继续用少量甲苯萃取,合并有机相,用硫酸钠干燥,过滤,抽去甲苯并在 60℃真空干燥 48h 得聚合物 PSPE 和 PENE。

1.3 实验方法与条件

分子量测定:采用凝胶渗透色谱法(GPC,型号为 PL-GPC210),以四氢呋喃为流动相,用聚苯乙烯标样进行标定。熔点测定:使用 XT5 型熔点测定仪测定,升温速率为 10℃/m。差热扫描热分析:在美国流变科学仪器公司的 DSC SP 型差热扫描热分析仪上测定,升温速率为 10℃/m。红外光谱分析:使用 NEXUS-470 FTIR 型红外光谱测定仪,用 KBr 压

片测定。热失重:在美国流变科学仪器公司的 TGA-1000 型热失重仪上测定,升温速率为 20℃/m。

2 结果与讨论

聚合物 PSPE 和 PSNE 是通过苯二炔或 2,7-二乙炔基萘在催化剂作用下与苯基硅烷脱氢而制得的,为研究引入硅亚甲基后,对刚性聚合物熔点及溶解性的影响,根据文献合成了刚性聚合物 PPE。PSPE, PSNE 和 PPE 的结构如图 1 所示。

从图 1 中可以看出 PSPE 是在 PPE 的刚性链中引入了苯基硅亚甲基—Si(ph)H—,它的引入对聚合物熔点和溶解性的影响,可以从表 1 和表 2 中看出。

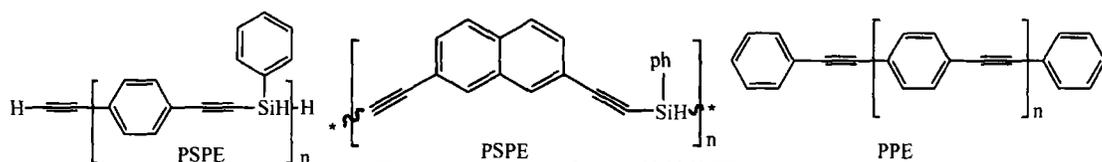


图 1 PSPE, PSNE 和 PPE 的结构图

Fig 1 Structures of PSPE, PSNE and PPE

表 1 PPE, PSPE 和 PSNE 的熔点

Table 1 Melting points of PSPE, PSNE and PPE

	PPE		PSPE		PSNE		
Number of structural unit (n)	0	1	2	10	3.3	18	47
Molecular weight	178	278	378	2300	900	5000	13000
Melting point/℃	65	185	> 300	30~50	Liquid	60~70	80~100

表 2 PPE, PSPE 和 PSNE 在不同溶剂中的溶解度

Table 2 Solubility of PSPE, PSNE and PPE in different solvents

	PPE	PSPE	PSNE		
Number of structural unit	2	10	3.8	18	47
Acetone	-	++	+++	+++	-
Diethylether	-	++	+++	+++	-
Tetrahydrofuran	-	++	+++	+++	+-
Dichloromethane	-	++	+++	+++	-
Benzene	-	++	+++	+++	+-
Toluene	-	++	+++	+++	+-
DMF	+	-	+++	+++	+-
Petroleum ether	-	+	+	+-	-

Note ++ soluble at room temperature; +- soluble at 60℃; + - partially soluble - - insoluble

性聚合物 PPE 的熔点很高,在 n=2 (分子量 378) 时,其熔点 > 300℃,而引入—Si(ph)H—的 PSPE 和 PSNE 的熔点却大为降低,分子量为 2300 (n=10) 的 PSPE 熔化温度为 30~50℃,对 PSNE 而言,分子量为 900 (n=3.3) 时为液体,分子量为 5000 (n=18) 时,熔化温度为 60~70℃,分子量为 13000 (n=47) 时,熔化温度为 80~100℃,证明—Si(ph)H—的引入确可大大降低刚性聚合物的熔点。

从表 2 中可以看出: PSPE 和分子量小于 5000 的 PSNE 可以溶解在常见有机溶剂,如丙酮、乙醚、四氢呋喃、二氯甲烷、苯、甲苯及 DMF。但不带—Si(ph)H—的 PPE 在分子量为 378 时,就几乎不溶于常见的有机溶剂,只微溶于 DMF,说明—Si(ph)H—的引入确可增加链的柔顺性,降低刚性结构间的分子间作用力,增加溶解性。

PSPE 和 PSNE 中均含有—SH,可以和—C≡C—发生硅氢化反应,生成交联网络结构。分子中的苯炔或萘炔基可以和—C≡C—发生 Diels-Alder 反应,生

从表 1 中可以看出:未引入—Si(ph)H—的刚

成刚性的苯并网络 (PSPE) 或稠环网络 (PSNE)。文献报道该 Diels-Alder 反应温度为 210°C [1]。

PSPE 和 PSNE 的 DSC 曲线类似, 图 2 给出了 PSNE 的 DSC 图, 可以看出, 在 90°C 左右有一吸热峰, 为 PSNE 的熔化峰, 158°C 和 228°C 有两放热峰, 分别对应硅氢化反应峰和 Diels-Alder 反应峰 (对 PSPE, Diels-Alder 反应峰温度为 219°C)。

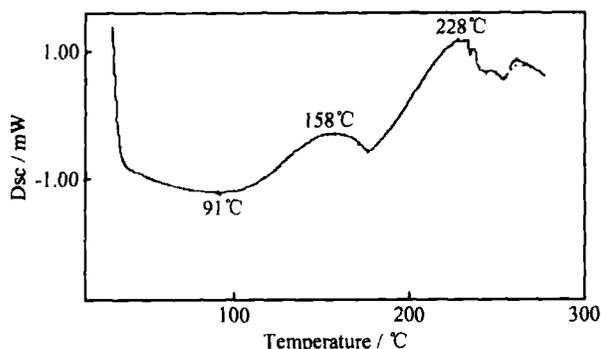


图 2 PSNE 的 DSC 图

Fig 2 DSC curve of polymer PSNE (Mw: 13000)

图 3 和图 4 分别给出了 PSPE 和 PSNE 在 225°C 固化前后的红外光谱图, 从图 3 可以看出, 固化前, PSPE 除有苯环的吸收峰 (3029cm^{-1} , 1600cm^{-1} , 1501cm^{-1} , 831cm^{-1}) 外, 在 3288cm^{-1} 出现 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 2105cm^{-1} 处出现 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 的伸缩振动峰, 固化后, 在 3288 及 2105cm^{-1} 的峰消失, 而在苯环指纹区, 831cm^{-1} 处强吸收峰明显减弱, 同时, 在 1236cm^{-1} 处出现萘环的特征吸收峰, 说明 PSPE 中大部分 $-\text{Si}-\text{H}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 已发生固化反应, 而且由于 $\text{ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 间的 Diels-Alder 反应, 苯环峰减弱, 同时出现萘环结构。

从 PSNE 的红外光谱图 (图 4) 可以看出, 聚合物在固化前, 在 3288cm^{-1} 出现 $\equiv\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰, 2154cm^{-1} 处出现 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰,

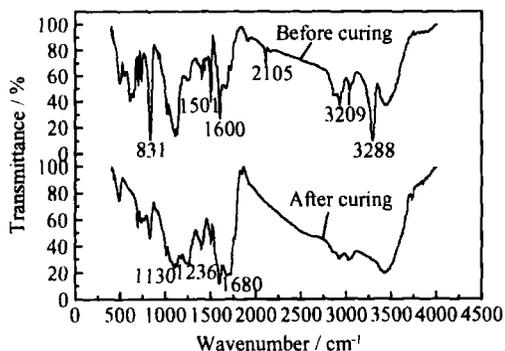


图 3 聚合物 PSPE 的红外光谱图

Fig 3 IR spectra of polymer PSPE before

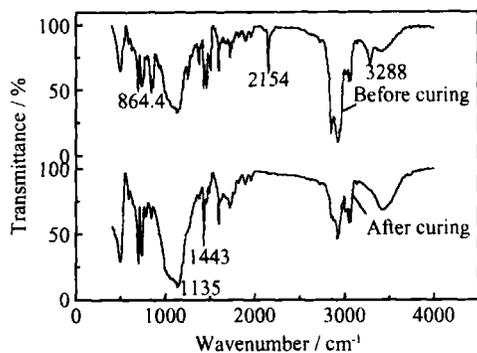


图 4 聚合物 PSNE 的红外光谱图

Fig 4 IR spectra of polymer PSNE before

864cm^{-1} 处出现 $\text{Si}-\text{H}$ 的弯曲振动峰。而聚合物固化后, 在 3288cm^{-1} , 2154cm^{-1} 及 864cm^{-1} 的峰消失, 而在 1443cm^{-1} 明显出现一吸收峰 (对应于菲在 1440cm^{-1} 的次强吸收峰和蒽在 1449cm^{-1} 的次强吸收峰), 1135cm^{-1} 处峰明显加强 (对应于菲在 1141cm^{-1} 的最强吸收峰和蒽在 1148cm^{-1} 的最强吸收峰), 说明 $\text{Si}-\text{H}$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 已发生固化反应, 而且由于 $\text{ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 和 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 间的 Diels-Alder 反应, 有稠环结构生成。以 PSNE 为例, 其固化机理可能如图 5 所示。

固化后的 PSPE 和 PSNE 的 DSC 曲线均无明显的 T_g 峰, 说明它们的 T_g 高于其初始热分解温度, 它们在空气中的 5% 失重温度和固化时间的关系在表 3 中给出。

表 3 PSPE 与 PSNE 的 T_{d5} 和固化时间的关系

Table 3 Relationship between T_{d5} and curing time for PSPE and PSNE

Curing time/h	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$	
	PSPE	PENE
2	385	340
4	390	370
6	400	400
10	430	445

从表 3 可以看出, PSPE 和 PSNE 固化后的 T_{d5} 随固化时间延长而提高, 这可能因为 Diels-Alder 反应生成了刚性的苯并或稠环结构, 阻碍后续固化反应的发生, 因此需要较长的固化时间才能固化完全。

和聚酰亚胺 PMR-15 (T_g 为 285°C , T_{d5} 为 485°C) 相比, PSPE 和 PSNE 的 T_{d5} 比 PMR-15 要低 $40\sim 50^{\circ}\text{C}$, 但加工性能优于 PMR-15。根据 PSPE 和 PENE 的性质, 可以设想如果在聚酰亚胺主链中, 引

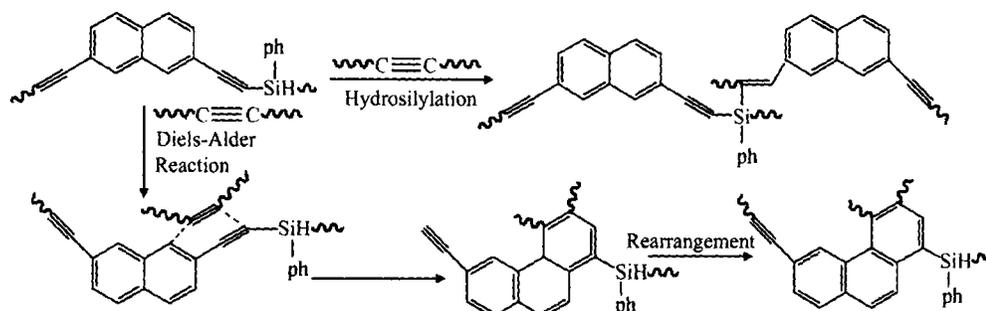


图 5 PSNE 的固化机理图

Fig 5 Curing reaction of polymer PSNE

入 $-\text{ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Si}(\text{H}_2)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{ph}-$ 结构, 应当可以改善聚酰亚胺的加工性能, 同时又具有良好的耐热性能。

3 结 论

在刚性聚合物主链中引入硅亚甲基 $-\text{Si}(\text{R})\text{H}-$ 可以降低熔点, 增加溶解性, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 和 $-\text{ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 间的 Diels-Alder 反应可使聚合物固化后生成刚性苯并网络, 使聚合物具有良好的耐热性。这一原理, 可以用来设计和合成加工性能好的耐热聚合物或对现有耐高温聚合物进行改性。

参考文献:

[1] KUROKIS OKITA K. The mesetting mechanism study of poly [(phenylsilylene) ethynylene-1, 3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational

chemistry [J]. *Macromol*, 1998, 31: 2804-2808.

- [2] ANASTAS P T, STEVENSON R. Synthesis of natural lignan arylphthalene ketones daurinol and retrochensin [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54: 1687-1691.
- [3] STEVENSON R, V. WEBER J. Improved methods of synthesis of lignan arylphthalene ketones via arylpropargyl arylpropionate esters [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52: 367-375.
- [4] KISHAN K V R, DES RAJU G E. Crystal engineering a solid state Diels-Alder reaction [J]. *J Org Chem*, 1987, 52: 4640-4645.
- [5] ABAJO J DE, DELACAMPA J G. Processable aromatic polyimide [A]. KR CHELDORFHR *Advanced in Polymer Science* vol 140 [M]. Springer Press 1999.
- [6] YANG C, CHEN R. Organic soluble polyimide and copolyimides based on 1, 1-bis[4-(4-amino-phenoxy) phenyl]-1-phenylethane and aromatic dianhydrides [J]. *J Polym Sci Part (A): Polym Chemistry*, 2000, 38: 2082-2089.

Application of Diels-Alder Reaction and Phenylsilylene in Synthesis of Heat-Resistant Polymer

ZHANG Fan, HUANG Peng-cheng

(Department of polymer materials and composite, School of Materials Science and Engineering, Behang University Beijing 100083, China)

Abstract Two polymers containing phenyleneethynylene or 2,7-diethynylenaphthalene and phenylsilylene in their main chain were synthesized. The influences of phenylsilylene on the melting point and solubility of the polymers as well as their curing reactions were studied. The results show that the introduction of phenylsilylene can reduce the melting point and increase the solubility of the polymer and the Diels-Alder reaction between $-\text{ph}-\text{C}\equiv\text{C}-$ and $-\text{C}\equiv\text{C}-$ can produce rigid fused benzene rings in the polymer after curing. This principle can be used to synthesize novel highly heat-resistant polymer with good processability or be used to modify highly heat-resistant polymer such as polyimide.

Key words phenylsilylene, Diels-Alder reaction, heat-resistant polymer, solubility, melting point