

四配位硅与甲基丙烯酸 β -羟乙酯共聚物的制备及其结构表征

宋建华^{*}, 张建华, 徐 敏, 董 文, 郭仕恒
(广州大学化学化工学院化学系, 广州 510006)

摘要:以二氧化硅为起始原料,与乙二醇、氢氧化钾反应,生成高活性的五配位硅钾化合物。以此为原料,与对苄氯苯乙烯反应,制得含双键官能团的四配位硅单体。然后与甲基丙烯酸 β -羟乙酯进行自由基共聚合,得到含硅支链的共聚物。最后用 IR、EA、EDS、TG、DSC、GPC 等对四配位硅单体及其共聚物作了结构表征。IR 表明,四配位硅单体在 1630 cm^{-1} 附近的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰在共聚物中消失。TG 表明,共聚物在 343°C 开始分解。分子链间通过羟基可以交联成体型结构,具有不溶不熔的特性。用 DSC 测得共聚物的玻璃化温度为 48.1°C 。

关键词:配位硅化合物;自由基聚合;甲基丙烯酸 β -羟乙酯

引言

以配位有机硅为原料合成含 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键的化合物及其聚合物的方法一直受到科学家们的重视。1991 年, Laine 首次报道了^[1]以二氧化硅和脂肪族连位二醇为原料,无机碱为催化剂,直接合成了五配位硅化合物。从此以后,人们开始意识到五、六配位硅化合物的反应活性,可以作为有机合成的中间体^[2],以及在含硅聚合物化学、导电材料、高性能陶瓷、溶胶-凝胶制备纳米复合材料等领域都有其重要的应用^[3]。

作者实验室在 Laine 工作的基础上,利用高活性的五配位硅钾与含活泼氯的有机化合物反应,得到双羟基四配位硅单体^[4],并进一步聚合得主链含硅的一系列聚合物^[5~8]。但主链含 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 键的聚合物不耐水解,因此本课题又设计了含 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 支链的共聚物,并进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

五配位硅钾化合物的甲醇溶液(自制^[1],该化合物只溶解在甲醇里);4-乙烯基苄氯,分析纯, ACROS ORGANICS, New Jersey, USA;无水甲醇、甲苯、乙腈均为分析纯;过氧化二苯甲酰(BPO, 已精制);甲基丙烯酸 β -羟乙酯为分析纯。

1.2 4-乙烯基苄基四配位硅单体的制备

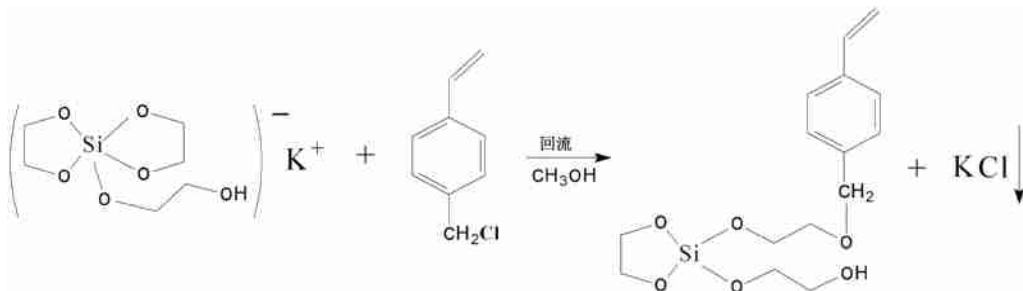
准确称量 15.25 g 4-乙烯基苄氯(浅绿色),加入 150 mL 烧瓶中,再按 1:1 摩尔比加入五配位硅钾化合物的甲醇溶液(深黄色),再加入 50 mL 无水甲醇稀释,测得溶液 pH 值为 11,溶液颜色为棕黄色。磁力搅拌下回流反应,定时除去烧瓶底部生成的白色沉淀(KCl)。10 h 后溶液颜色变为浅黄色,溶液 pH 值为 8。滤去 KCl,采用蒸馏装置,蒸出大部分甲醇,加入 50 mL 甲苯,在 80°C 下继续反应 1h,烧瓶底部又有少量 KCl 生成,此时溶液 pH 值为 7。滤去 KCl,合并两次 KCl 的量,可以判断反应已经完全。然后在旋转蒸发仪上减压蒸去残留的甲醇和甲苯,得黄色液体产物。再加入无水甲醇溶解,静置后若有不溶物,进一步过滤除去。最后再在旋转蒸发仪上蒸去溶剂,得到黄色液体产物,然后在 50°C 下真空干燥至恒重,产率约

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(0430005)al Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

作者简介:宋建华(1967—),女,博士后、副教授,从事功能聚合物的合成, E-mail: sjhfsfy@163.com.

为 86.5%。

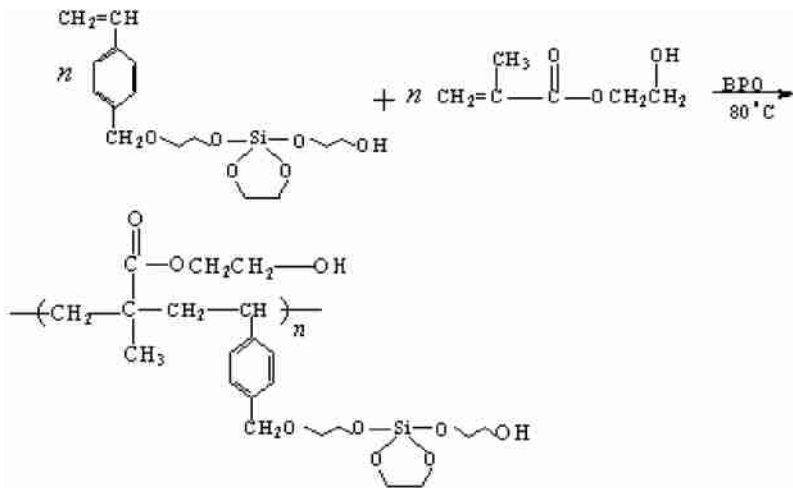
设计反应方程式为：



1.3 4-乙烯基苄基四配位硅单体与甲基丙烯酸β-羟乙酯共聚物的制备

称量约 1% 的 BPO 溶于少量甲苯，倒入 150mL 的圆底烧瓶中，装好搅拌装置、通氮装置、回流冷凝管（连有干燥管）和恒压滴液漏斗（两支）。在恒压滴液漏斗（1）中加入 4-乙烯基苄基四配位硅单体甲苯溶液，在恒压滴液漏斗（2）中按 1:1.2 摩尔比加入甲基丙烯酸β-羟乙酯。先通氮气 10min 除氧气，水浴恒温至 80℃ 后，同时滴入两种单体（约 30min 内滴完），反应开始后每隔半小时补加 0.05% 的 BPO（补加 4 次）。聚合反应 8h 后停止反应，乳白色粘稠状固体产物不断从溶液中析出。产物用乙醚反复洗涤后，于 80℃ 下真空干燥至恒重，产率约为 84.0%。

设计反应方程式为：



1.4 表征

固体样品直接以 KBr 压片，用美国 NICOLET MAGNA-760 型红外仪器作红外光谱分析。采用 Hitches S-520 扫描电子显微镜/Link ISIS300 X-射线能谱仪对样品进行原样元素分析(EDS)。采用德国 Vario-EL 元素分析仪测试样品的 C、H 含量。样品的热失重情况采用德国 NETZSCH 公司 TG-209 热重分析仪在空气气氛下测试，升温速度 20℃/min。用美国 PEDSC-2C 差示扫描量热仪测定玻璃化温度，扫描速度为 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

由单体的 IR 谱图 1 可知，3422 cm⁻¹ 是 —OH 的伸缩振动吸收峰；2929 cm⁻¹ 处是 —CH₂— 的 C—H 伸缩振动吸收峰；1630 cm⁻¹ 是 —CH=CH₂ 的 C=C 伸缩振动吸收峰；1357 cm⁻¹ 及其附近的三个窄峰是苯环的

C=C 伸缩振动吸收峰;1081 cm^{-1} 和 966 cm^{-1} 是 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰;803 cm^{-1} 是 Si—O—C 的弯曲振动吸收峰。

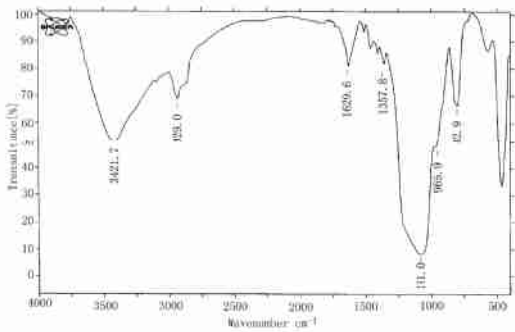


图 1 四配位硅单体的红外光谱图

Figure 1 IR spectrum of tetra-coordinate silicon monomer

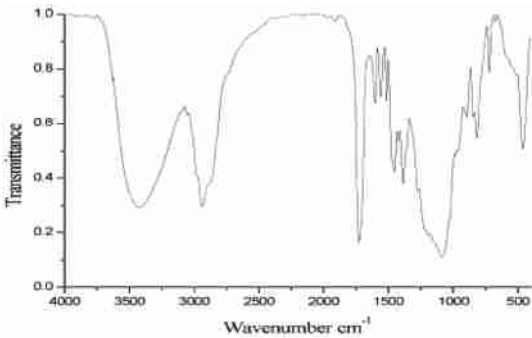


图 2 与甲基丙烯酸 β -羟乙酯共聚物的红外光谱

Figure 2 IR spectrum of copolymer with HEMA

由红外光谱图 2 知,3424 cm^{-1} 是—OH 的伸缩振动吸收峰;2940 cm^{-1} 处是—CH₂—的 C—H 伸缩振动吸收峰;1559 cm^{-1} 及其附近的三个窄峰是苯环的 C=C 伸缩振动吸收峰;1084 cm^{-1} 是 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰;1725 cm^{-1} 是 C=O 的伸缩振动吸收峰;1386 cm^{-1} 是—CH₃ 的 C—H 面内弯曲振动吸收峰。谱图上 1630 cm^{-1} 附近 C=C 伸缩振动峰消失,可知该聚合反应进行完全。结果表明,所得共聚物的主要官能团在红外光谱图中都有相应的吸收峰。

2.2 4-乙烯基苄基四配位硅单体的元素分析

4-乙烯基苄基四配位硅单体的分子式为:C₁₅H₂₂O₆Si,分子中碳、氢的含量分别为:C:55.21,H:6.75;本实验合成的产物经元素分析测定知:C:55.13,H:7.08。

2.3 4-乙烯基苄基四配位硅单体的能谱元素分析

以 Si、K、Cl 三个原子百分比来表示,Si 含量为 93.24%,K 为 3.40%,Cl 为 3.36%,K/Si 为 0.036。考虑到 4-乙烯基苄基四配位硅单体中有 C、H、O 等元素,KCl 的含量会更少些。只是完全把生成的 KCl 分离出来有一定的困难。

2.4 共聚物的热重分析

由热重分析图 3 知,共聚物在 343.69℃之前的失重是由于溶剂小分子引起的,约占 10%;在 389.1℃出现最大失重,还剩下 62.5%;在 440.5℃还剩下 50.2%,到 697.02℃时还剩 20.68%,为 SiO₂ 的残留量。

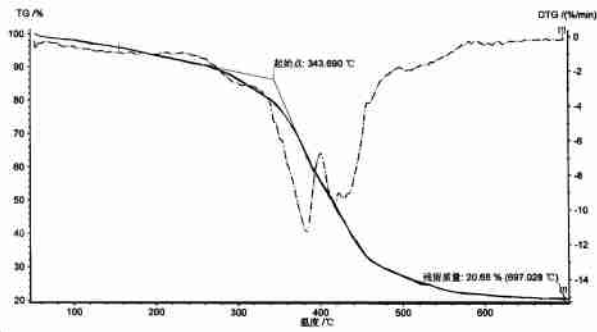


图 3 与甲基丙烯酸 β -羟乙酯共聚物的热重分析图

Figure 3 TG analysis of co-polymer with HEMA

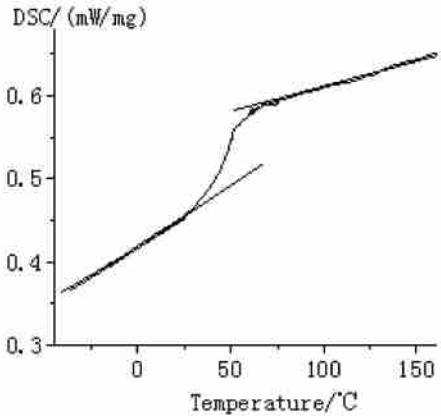


图 4 与甲基丙烯酸 β -羟乙酯共聚物差示扫描量热谱图

Figure 4 DSC analysis of co-polymer with HEMA

2.5 共聚物的差示扫描量热谱分析

甲基丙烯酸 β -羟乙酯聚均物的玻璃化温度为 55℃,4-乙烯基苄基四配位硅均聚物的玻璃化温度为

32.8℃。由图 4 可以看出,二种单体共聚物的玻璃化温度为 48.1℃,介于两单体玻璃化温度之间,这一现象符合共聚物的一般规律。说明共聚物比聚甲基丙烯酸 β 羟乙酯链的柔性要好一些,比 4-乙烯基苄基四配位硅均聚物的刚性要大一些。共聚物中存在部分交联结构也会影响玻璃化温度。

3 结果与讨论

(1)五配位硅钾化合物与 4-乙烯基苄氯反应需要较长的时间,因为位阻比较大,又因为 KCl 在甲醇中有一定的溶解度,所以定期除去体系中的 KCl 沉淀可促使反应向右移动;

(2)在共聚物的红外谱图上未发现单体中 C=C 键吸收峰,证明共聚反应完全。共聚产物热性能好,在 343℃ 共聚物开始分解。共聚物玻璃化温度为 48.1℃;

(3)温度、溶剂、单体的滴加方式以及引发剂的补加方式对聚合均有影响。聚合温度为 80℃,溶剂为甲苯,用恒压滴液漏斗令两种单体同时滴加,有利于共聚反应的进行。增加引发剂用量、并分次加入,可提高单体转化率;

(4)因为聚合物不再溶于任何有机溶剂中,已经不是线性结构的聚合物,所以由此推断聚合物中存在一定程度的交联结构,这可能是因为制备单体的反应中,这个四配位硅单体中的一OH 同时与 4-乙烯基苄氯反应,形成一些带两个 4-乙烯基苄基的四配位硅单体,具有双官能团,含两个 C=C 键。它们在自由基聚合反应中,容易形成交联产物。

参考文献:

- [1] Laine R M, Blohowiak K Y, Robinson T R, et al. Nature, 1991, 353, 642~644.
- [2] Corriu R J P, Chuit C, Reye C. Pure and Appl Chem, 1988, 60(1): 99~106.
- [3] Judeinstein P, Titman J, Stamm M, et al. Chem Mater, 1994, 6(12): 127~134.
- [4] 宋建华, 刘安华, 龚克成. 有机化学, 2001, 21(1): 53~55.
- [5] 宋建华, 章永化, 刘安华. 有机化学, 2002, 10: 773.
- [6] 宋建华, 章永化, 刘安华. 高分子学报, 2001, 6: 811.
- [7] Song J H, Sun L Y, Liu A H, Gong K C. Mat Res Soc Proc, 2001, 661(27-30): 8161~8165.
- [8] 宋建华, 张建华, 徐敏, 董文. 有机化学, 2005, 8: 959~993.

Preparation and Characterization of Copolymer from Styryl-tetra-coordinated Silicon Monomer and HEMA

SONG Jian-hua, ZHANG Jian-hua, XU Min, DONG Wen, GUO Shi-heng

(Department of Chemistry, Chemical Engineering College, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: High reactive penta-coordinated organic silicon was prepared via the reaction of silica with ethylene glycol and potassium hydroxide. Tetra-coordinated silicon monomer with a double bond was produced by the reaction of this penta-coordinated silicon with 4-vinylbenzyl chloride. Then the copolymer with silicon-containing branch was prepared by the free radical polymerization of this tetra-coordinated silicon monomer with HEMA. The tetra-coordinated silicon monomer and its copolymer were characterized by FTIR, EA, EDS, TG, DSC, GPC, etc. An adsorption band of IR spectrum at 1630 cm^{-1} for C=C was indicated for tetra-coordinate silicon monomer, but disappeared for the copolymer. TG analysis showed the co-polymer began losing weight at 343℃. The glass transition temperature was 48.1℃.

Key words: Tetra-coordinated silicon; Free radical polymerization; HEMA