

反应性梯形聚氢基倍半硅氧烷合成方法的改进*

段庆华 邓奎林 张韬毅 张晓静 谢萍 张榕本**

(中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 对反应性梯形聚氢基倍半硅氧烷(H-T)的合成方法进行了改进.首先利用硅羟基与硅氯基之间的脱氯化氢缩聚来代替以前采用的硅羟基间脱水缩聚反应,进一步提高了作为梯撑的对苯二胺之间氢键在聚合反应中的模板作用.另外利用三甲基氯硅烷与对苯二胺梯撑的聚硅氧烷中间体的末端硅羟基进行封端反应,从而保证在脱除对苯二胺梯撑模板分子过程中避免进一步的无规缩合导致支化或交联,得到的反应性梯形聚氢基倍半硅氧烷(H-T)的规整性有所改善.热分析结果表明与单链聚二甲基硅氧烷的 T_g (-123℃)相比,其 T_g 高达 117.0℃,证明这种梯形高分子具有刚性链结构.尤其是²⁹Si-NMR谱中代表梯形主链上硅原子($\text{SiO}_{3/2}$)峰的基线宽度 $\Delta = 5$,而采用硅羟基间脱水缩合方法得到聚合物的 $\Delta = 8 \sim 10$.表明该反应性梯形聚氢基倍半硅氧烷 H-T 的规整性得到了明显的提高.而且,该聚合物又是第一个可溶性、反应性、纯梯形主链无机高分子,它可以进一步通过硅-氢侧基接枝反应制备不同类型的梯形无机主链功能高分子.

关键词 梯形聚有机硅倍半硅氧烷, 梯形聚氢基倍半硅氧烷, 自组装, 逐步偶联聚合

1960年美国化学家 Brown^[1]首次报道了利用平衡缩聚的方法由三官能团硅烷单体制备了可溶性分子量高达 10^6 的梯形聚苯基倍半硅氧烷(Ph-T),引起了极大地轰动,然而在²⁹Si-NMR谱中可以用来表征梯形分子规整性的基线宽度(Δ)高达 10~12 以上,表明所得到的分子的规整性较差.并且由于聚合反应条件非常苛刻(温度高达 250℃,氢氧化钾作为催化剂),不适合于制备含有反应性侧基的聚倍半硅氧烷,更不能用来制备聚氢基倍半硅氧烷(H-T).特别是在 11 年后另一位美国化学家 Frye^[2]对 Brown 的所谓的 Ph-T 提出了异议,认为 Brown 所得到的 Ph-T 并不是真正的梯形高分子,而是存在笼状,短程有序而长程无序的支化结构的大分子.因此,至今在美国主流学术期刊上仍不刊载有关梯形聚倍半硅氧烷高分子方面的文章.不过由于梯形聚倍半硅氧烷(LPS)在理论上和实际应用方面的重要性,一直受到中国、欧洲以及日本许多国家中的高分子和材料化学家的重视,并进行了许多有益的探索,特别是国内施良和及于同隐^[3-9]等做了深入的研究.

自从 1980 年以来我组提出的“超分子化学调控的逐步偶联聚合”(SCP)方法,该方法制备条件温和,既可以制备带有非反应性侧基 LPS,也可以制备带有反应性侧基 LPS.利用预胺解中作为梯

撑的对苯二胺氢键模板的调控作用已经先后合成了一系列的 LPS^[10-18].特别最近对 SCP 方法作了进一步的发展,利用包括 π - π 作用模板^[19],酚羟基模板^[20]以及芳酰胺氢键模板^[21-23]合成了一系列高规整性有机桥基梯形聚硅氧烷高分子.这些结果说明在整个聚合过程中如何保证梯撑中的超分子模板始终起到调控作用是合成规整性 LPS 的关键.在利用预胺解中对苯二胺梯撑的氢键模板作用来调控合成 LPS 时,由于在脱水缩合反应中生成的水难以及时除去而导致 Si-N 键发生水解断裂,使其氢键失去模板作用而降低了聚合物的规整性,表现在²⁹Si-NMR谱($\text{SiO}_{3/2}$)峰的基线宽度 Δ 仍达 8~10.因此我们一方面从聚合反应机理上通过利用硅羟基与硅氯基之间的脱氯化氢(后者可被三乙胺迅速的吸收)缩聚来代替以前采用的硅羟基间脱水缩聚反应来避免 Si-N 键的断裂,进一步提高了作为梯撑的对苯二胺之间氢键在整个反应中模板的作用;另一方面在合成方法上利用三甲基氯硅烷与对苯二胺梯撑的聚硅氧烷中间体的末端硅羟基进行封端反应从而在脱除对苯二胺梯撑模板分子时避免了彼此间进一步发生无规缩合导致支化或交联而降低大分子的规整性,以期望获得规整性较高的 LPS.另一方面,制备规整性聚氢基倍半硅氧烷(H-T)的更大难度主

* 2004-05-21 收稿, 2004-07-01 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 50273043, 20204016, 20174047); ** 通讯联系人

要在于反应过程中的硅氢侧基十分活泼,在酸性或碱性条件下都极易遇水分解.此外,合成规整性 H-T 还具有尤其重要的意义,一方面由于其为可溶性纯粹的无机梯形高分子;另一方面由于具有反应性的氢基侧基,又可以通过硅氢加成等反应接入各种功能性的基团,从而得到功能性梯形聚有机硅高分子,充分发挥了梯形聚有机硅分子的热稳定性、抗氧化耐辐射、良好的成膜性以及优良的介电性能,使得其具有广阔的应用前景.本文就报道从聚合机理和合成方法上的改进来合成具有更高规整性的 H-T.

1 实验部分

1.1 主要原料

四氢呋喃(THF)和甲苯(分析纯,北京化学试剂公司),经钠回流除水至二苯甲酮变蓝后蒸出;二苯甲酮,无水硫酸钠,浓硫酸(分析纯,北京化学试剂公司);对苯二胺(PDA)(分析纯,北京化工厂),通过升华法提纯;三乙胺(TEA),经过茛三酮回流处理除去杂质伯胺和仲胺,再用 KOH 干燥待用.三氯硅烷和三甲基氯硅烷(北京化工二厂),蒸馏待用.

1.2 仪器及测试方法

傅立叶红外光谱(FT-IR)的测定利用 Bruker EQUINOX55 型光谱仪,干燥的溴化钾研片制样. ^1H 和 ^{29}Si 核磁共振(NMR)分析采用 Bruker 400 MHz 核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂,TMS 为内标.X 射线衍射(XRD)来自于 Rigaku D/MAX 2400 衍射仪.热分析(DSC)采用 Mettler Toledo Star-822 热分析仪,温度范围为 $-50 \sim 250^\circ\text{C}$,称取 6~10 mg 样品,先以 20 K/min 升温速率升温至 250°C ,保持 10 min,然后用液氮淬冷,再以 20 K/min 升温速率升温测量.

1.3 H-T 的合成

将溶解有 2.7 g (0.025 mol) PDA 与 5.05 g (0.05 mol) TEA 的 THF 溶液 70 mL 在 -10°C 下 5 h 内慢慢的滴加到带有搅拌的盛有 70 mL 甲苯溶液(含有 7.48 g/0.05 mol 的三氯硅烷)的 250 mL 三口瓶中.在 -10°C 下再搅拌 1 h 后,再在 -15°C 下将 40 mL THF 溶液(含有 0.9 g/0.05 mol 的水和 10.1 g/0.1 mol 的 TEA)6 h 内慢慢滴加入瓶中.然后,在 40°C 再搅拌 4 h 进行聚合反应.再将含有 0.5 mL 的三甲基氯硅烷的 30 mL THF 溶液慢慢加入对末端硅羟基进行封端处理.最后,加入含有 0.5 g 水

和几滴浓硫酸的 30 mL THF 溶液来除掉模板 PDA.过滤掉沉淀物后,将溶液减压下浓缩并干燥得到 2.33 g 白色的 H-T 聚合物,产率为 88%.整个反应过程中利用充干燥的氮气进行保护.合成过程见示意图 1.

2 结果与讨论

表 1 给出了 H-T 分子综合表征数据.

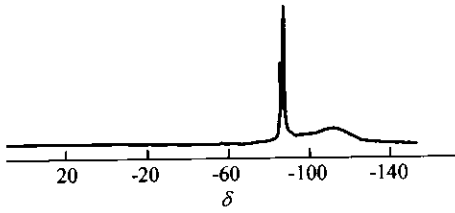
Table 1 Characterization data for H-T

Items	H-T
Appearance	Transparent solid film
Solubility	Soluble in toluene
Mn by GPC	$10^5 \sim 6$
FT-IR (cm^{-1})	2247.28 (Si-H); 1121.68 - 1060 (Si-O-Si)
$^1\text{H-NMR}$	4.3 (1H, Si H)
$^{29}\text{Si-NMR T}^{\delta}$	-84.8 (HSiO _{3/2})
Distance ($\times 10^{-1}$) (nm)/ $2\theta(^{\circ})$ by X-ray diffraction	9.23/9.57; 3.96/22.43

2.1 H-T 的合成

合成 H-T 的第一步是预胺解反应.当 HSiCl_3 中的一个 Si-Cl 键与对苯二胺发生偶联反应后,由于空间位阻和电子效应会导致剩下的四个 Si-Cl 键与对苯二胺的反应活性降低.因此,在严格控制反应条件和对苯二胺的加入量情况下,首先得到预胺解的中间体 1;第二步为控制水解,由于 Si-Cl 键十分活泼,遇到 H_2O 分子时,中间体 1 经过一步水解形成中间体 2,它在氢键相互作用下,通过超分子自组装排列成梯形的超分子结构 3,后者进一步聚合成为含有梯撑对苯二胺氢键模板的梯形高分子 4,为避免在除掉梯撑模板时分子再发生无规支化交联而破坏规整性利用三甲基氯硅烷对末端羟基进行封端得到 5,最后再加入水在硫酸的催化下将起氢键模板作用的对苯二胺除掉从而得到规整性的 H-T6.

在整个过程中,保证起超分子模板作用的梯撑对苯二胺在整个反应中的存在是合成规整性 H-T 的关键.采取的主要措施有(1)在溶剂的选择上,尽量选用了极性较小的 THF 和非极性的甲苯作为反应溶剂,有利于超分子的氢键模板起作用;(2)与以前采用对苯二胺为模板制备 LPS 方法不同^[11-12],将加水的量与 HSiCl_3 的摩尔比从以前的计量的 2:1 或更高降低为 1:1.从聚合反应机理上利用硅羟基与硅氯基之间的脱氯化氢(被三乙胺迅速的吸收)缩聚来代替以前采用的硅羟基间脱

Fig. 1 The ^{29}Si -NMR spectrum of H-T

原子,然而从图1上仅存在完整的梯形主链上的Si原子($\text{HSiO}_{3/2}$; -84.8),这进一步表明对于此H-T的分子量高且规整性好而使得在 ^{29}Si -NMR谱中

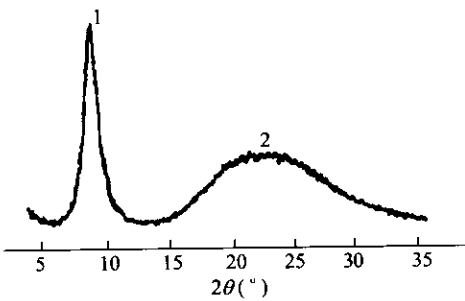


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of H-T

另外两种Si原子的峰非常不明显.关于该梯形聚合物的 ^{29}Si -NMR谱基线仍存在展宽的问题,除遇上述模板作用不完全以外,可能与其存在不同的立体构型^[25]有关.

2.2 X射线衍射结果

图2给出了H-T的XRD衍射图,具有两个明显的峰根据Brown^[1]和施良和^[9]的研究,在小角区的尖峰应为梯形聚合物的两条主链间的宽度($d = 0.923\text{nm}$, $2\theta = 9.57^\circ$),而另一个较弥散的峰为梯形聚合物的厚度($d = 0.396\text{nm}$, $2\theta = 22.43^\circ$).

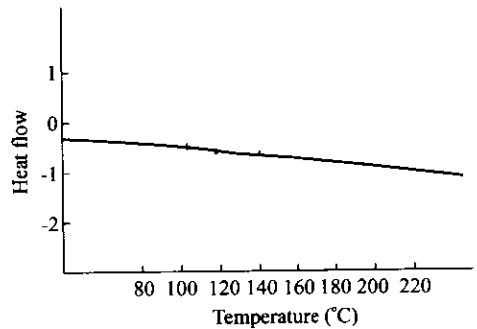


Fig. 3 DSC thermograph of H-T

2.3 热分析结果

图3的DSC曲线表明H-T样品在 $T_g = 117.0^\circ\text{C}$ 处有较明显的台阶,其余部分比较平直;

此值远比一般的单链聚二甲基硅氧烷的 T_g (-123°C)高得多,这表明该梯形分子主链的刚性较强.

REFERENCES

- Brown J F, Vogt L, Katchman A, Eustance K, Kiser K, Krantz K. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 6194 ~ 6195
- Frye C L, Klosowski J M. *J Am Chem Soc*, 1971, 93: 4599 ~ 4601
- Zhang X S, Chen S W, Shi L H. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(2): 162 ~ 168
- Zhang X S, Shi L H. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(3): 197 ~ 204
- Huang C R, Xu G Z, Zhang X S, Shi L H. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 347 ~ 352
- Shi L H, Zhang X S, Shi Y D, Ye M L, Li D C. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 359 ~ 365
- Fang Z P, Qin A W, Yu T Y. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 340 ~ 346
- Fang Z P, Li D, Qin A W, Yu T Y. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 332 ~ 339
- Zhang X S, Shi L H, Huang C R. *Chinese J Polym Sci*, 1987, 5(4): 353 ~ 358
- Zhang R B, Dai D R, Cui L, Xu H, Liu C Q, Xie P. *Mat Sci Eng C*, 1999, 10: 13 ~ 18
- Xie Z S, He Z Q, Dai D R, Zhang R B. *Chinese J Polym Sci*, 1989, (2): 183 ~ 186
- Xie Z S, Jin S Z, Wan Y Z, Zhang R B. *Chinese J Polym Sci*, 1992, (4): 361 ~ 365
- Liu C Q, Liu Y, Shen Z R, Xie P, Dai D R, Zhang R B, He C B, Chun T S. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1576 ~ 1580
- Liu C Q, Liu Y, Shen Z R, Xie P, Zhang R B, Yang J L, Bai F L. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1581 ~ 1585
- Liu C Q, Cui L, Liu Y, Shen Z R, Xie P, Zhang R B. *Liq Cryst*, 2000, 27(7): 907 ~ 916
- Xu H, Kang N, Xie P, Zhang R B, Xu D F. *Liq Cryst*, 2000, 27(2): 169 ~ 176
- Zhang Y, Guo G Q, Sun J, Zhou X S, Xie P, Zhang R B, Fu P F. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203: 2351 ~ 2356
- Ba C Y, Shen Z R, Gu H W, Guo G Q, Xie P, Zhang R B, Zhu C F, Wan L J, Li F Y, Huang C H. *Liq Cryst*, 2003, 30(3): 391 ~ 397
- Liu C Q, Zhao H T, Xie P, Zhang R B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2702 ~ 2710
- Guo G Q, Zhang Y, Li H, Xie P, Zhang R B. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 366 ~ 369

- 21 Tang H D, Sun J, Jiang J Q, Zhou X S, Hu T J, Xie P, Zhang R B. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 10482 ~ 10488
- 22 Li H, Liu C Q, Guo G Q, Zhou X S, Zhang J M, Shen D Y, Zhang Z X, Xie P, Yu S Y, Zhang R B. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 3161 ~ 3170
- 23 Sun J, Tang H D, Jiang J Q, Xie P, Zhang R B, Fu P F, Wu Q. *Polymer*, 2003, 44: 2867 ~ 2874
- 24 Liu C Q, Zhao H T, Zhang Y, Yuan Q, Li Z, Xie P, Zhang R B. *Synth Commun*, 2000, 30: 1813 ~ 1823
- 25 Mabry J M, Weber W P. *Polym Preprints*, 2001, 42(1): 145 ~ 146

AN IMPROVEMENT IN THE PREPARATION OF THE REACTIVE LADDERLIKE POLYHYDROSILSESQUIOXANE

DUAN Qinghua, DENG Kuilin, ZHANG Taoyi, ZHANG Xiaojing, XIE Ping, ZHANG Rongben

(*State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, the Joint Laboratory of Polymer Science & Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract An ordered reactive ladderlike polyhydrosilsesquioxane (H-T) was successfully synthesized via a modified "stepwise coupling polymerization" process, which included two improvements in synthetic method. First, dehydrochlorination polycondensation between Si—OH and Si—Cl groups during polycondensation reaction is employed instead of the dehydration between Si—OH groups used before, which improves the H-bonding template effect of the bridged-phenylene diamine. Meanwhile, trimethylchlorosilane is used to block the terminal silanol groups, avoiding the further intermolecular crosslinking of the phenylene diamine-bridged ladderlike macromolecular intermediates. Consequently, the regularity of H-T has been improved, and compared with a very low T_g (-123°C) of the single-chained polydimethylsiloxane, a significantly higher T_g (117.0°C) of H-T in DSC measurement confirms that the ordered reactive H-T macromolecule possesses comparatively stiff main chain. Above all, the peak of $\text{HSiO}_{3/2}$ (-84.8) with the baseline width (Δ) of about 5 in ^{29}Si -NMR spectrum which is much narrower than that of the polysilsesquioxane ($\Delta = 8 \sim 10$) prepared by the usual dehydration condensation method shows that the regularity of H-T is obviously improved. Furthermore, H-T is the first soluble, reactive and purely inorganic ladderlike macromolecule, which can be grafted through hydrosilylation reaction and others to generate functional LPSs with different side groups.

Key words Ladder-like polyorganosilsesquioxane (LPS), Polyhydrosilsesquioxane, Self-assembly, Stepwise coupling polymerization (SCP)