

·研究简报·

超支化聚硅氧基硅烷的合成及其表征*

王欣 范晓东** 王生杰 孔杰 刘郁杨 龚彦

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 超支化聚合物, 硅氧基硅烷, 金属卤化物催化

基于线性聚硅氧烷在国防、能源和化工等领域的广泛应用, 具有新颖拓扑结构和大量功能性端基的超支化聚硅氧烷引起了国内外科学工作者的广泛兴趣^[1-7]. 到目前为止, 主要是采用水解缩聚的方法合成超支化单体, 在铂系催化剂存在下进行硅氢加成反应或者在碱催化剂存在下进行质子转移聚合制备超支化聚合物^[8-12]. 然而, 以上合成超支化聚硅氧烷的方法仍然存在一定的不足. 例如, 水解法步骤繁琐, 通常在第一步反应结束后需要多次除水, 并继续滴加单氯硅烷以得到完全取代的大单体; 同时多官能度单体容易水解自缩聚, 产生 A_2B_4 或 A_3B_6 等副产物, 不仅不利于结构控制, 在进一步的聚合过程中容易导致交联而失效; 而原子转移聚合条件较为苛刻, 过程不易控制, 限制了其推广应用. 如何用简单而高效的方法来制备超支化聚硅氧烷是本研究要解决的主要问题.

本文采用无水氯化铁为催化剂, 用烷氧基硅烷与氯硅烷反应制备了 AB_3 型单体, 并通过进一步硅氢加成反应制备了 3 种端基含硅氢 (Si-H) 的超支化聚合物. 采用 FTIR、¹H-NMR、¹³C-NMR、²⁹Si-NMR、SEC/MALLS 对合成的单体和超支化聚合物进行了表征.

1 实验原料与仪器测试

甲基氢二氯硅烷 ($MeSiHCl_2$)、二甲基氢氯硅烷 (Me_2SiHCl)、 γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷 (γ -MPS)、乙烯基三(甲氧基)硅烷 (VTMS), 工业级; 溴乙烷, 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司; 镁粉 (含量 $\geq 99\%$), 分析纯, 天津市科密欧化学试剂开发中心; 无水氯化铁, 天津市耀华化学试剂有限公司; 对苯醌, 分析纯, 上海远航试剂厂;

氯铂酸 (H_2PtCl_6), 分析纯, 陕西开达化工有限公司. 硅烷单体和溶剂在使用前经精馏提纯.

用 WQF-310 型傅立叶转换红外光谱仪进行 FTIR 分析, 溴化钾空白片上涂覆样品测试. ¹H-NMR 测定使用 Bruker AV-300 核磁共振仪, $CDCl_3$ 为溶剂, 四甲基硅 (TMS) 为内标. ¹³C-NMR、²⁹Si-NMR 测定使用 Bruker AV-500 核磁共振仪, $CDCl_3$ 为溶剂, TMS 为内标. 元素分析测定使用 Vario el III 型仪器. SEC/MALLS (凝胶渗透色谱-多角度激光光散射联用仪) 测定, 聚合物的 dn/dc 值通过 Wyatt Optilab rEX 型示差折光仪测定, 聚合物 M_w 通过 Wyatt Dawn EOS 型多角度激光光散射仪测定, 四氢呋喃 (THF, 色谱级) 为流动相, 流速 1.0 mL/min.

2 单体的合成

用溴乙烷和金属镁粉制备格氏试剂, 并进一步合成甲基乙基氯硅烷 ($MeEtSiHCl$), 参见文献 [13, 14], 常压收集 69.00 ~ 71.00℃ 的产物 (33.76%).

γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷 (M-1) 的合成是向装有搅拌器和冷凝管的 250 mL 四口瓶中加入 14.46 g $MeEtSiHCl$ (0.13 mol)、0.30 g 无水氯化铁 ($FeCl_3$) 和 50 mL 四氢呋喃 (THF), 通氮气并搅拌下向其中缓慢滴加 6.45 g γ -MPS (0.026 mol) 和 5 mL THF 的混合溶液, 55℃ 水浴反应 3 h. 减压除去过量的 $MeEtSiHCl$ 和 THF 并滤除催化剂得无色透明液体即为单体 M-1 (9.22 g, 84%).

¹H-NMR ($CDCl_3$, δ): 0.15 ($SiCH_3$), 0.56 ~ 0.63 ($SiCH_2$), 0.94 (CH_3CH_2), 1.24 (CH_3CH_2), 1.73 ~ 1.77 ($CH_2CH_2CH_2$), 1.90 (CH_3C), 4.07 ~ 4.11

* 2006-04-06 收稿, 2006-05-08 修稿; 西北工业大学科技创新基金 (基金号 M450211) 资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: xfand@126.com

(OCH₂), 4.58 ~ 4.60 (SiH), 5.51 ~ 6.07 (H₂C=C). 元素分析, 理论值: C 45.50%, H 9.00%; 实测值: C 45.12%, H 9.10%.

乙烯基三(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-2)的合成是 VTMS 和 MeEtSiHCl 反应, 其余步骤和 M-1 类似, 产物为无色透明液体(4.27 g, 78%).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.19 ~ 0.22(SiCH₃), 0.62 ~ 0.71(CH₃CH₂), 0.98 ~ 1.03(CH₃CH₂), 4.59 ~ 4.68(SiH), 5.90(CH₂=CH), 5.80 ~ 6.00(CH₂=CH). 元素分析, 理论值: C 40.99%, H 9.32%; 实测值: C 40.55%, H 9.45%.

乙烯基三(二甲基氢硅氧基)硅烷(M-3)的合成是 VTMS 和 Me₂SiHCl 反应, 其余步骤和 M-1 类似, 反应在 45℃ 下回流 3 h. 减压收集 48℃ 的淡黄色透明产物即为单体 M-3(2.23 g; 39.8%; bp, 20 Pa 下 48 ~ 49℃).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.24 ~ 0.25(SiCH₃), 4.78 ~ 4.79(SiH), 5.86 ~ 6.05(CH₂=CH), 5.92(CH₂=CH). 元素分析, 理论值: C 34.28%, H 8.57%; 实测值: C 34.14%, H 8.66%.

3 超支化聚硅氧基硅烷的合成

Karstedt 催化剂(四甲基二乙烯基二硅氧烷与氯铂酸的络合物)的合成参见文献[15].

聚合物 P-1 的合成取 2.56 g M-1 和 0.05 g Karstedt 催化剂放入 50 mL 单口瓶中, 加入 5 mL 甲苯, 并加入适量对苯醌以防止双键的自聚, 60℃ 下反应. 通过 FTIR 监测反应进程, 当反应体系中 1637 cm⁻¹ 处丙烯基红外特征吸收峰消失时停止反应. 减压除去甲苯, 加入 5 mL 正己烷溶解聚合物, 加入 30 mL 甲醇沉淀, 最后得到的聚合物为淡黄色液体(1.50 g, 58%).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.09(SiCH₃), 0.53 ~ 0.55(SiCH₂), 0.92 ~ 0.94(CH₃CH₂), 1.15 ~ 1.26(CH₃CH₂), 1.15 ~ 1.26(SiC(CH₃)₂), 1.26(CH₃), 1.69 ~ 1.70(CH₂CH₂CH₂), 2.53(CH₃CH), 4.01(OCH₂), 4.61(SiH); M_w = 6858, dn/dc (mL/g) = 0.042, M_w/M_n = 2.74.

聚合物 P-2 的合成取 2 g 单体 M-2 进行反应, 其余步骤和 P-1 类似, 当位于 1601 cm⁻¹ 处的乙烯基红外特征吸收峰消失时结束反应(1.30 g, 65%).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.08 ~ 0.19(SiCH₃), 0.62(SiCH₂), 0.96 ~ 1.00(CH₃CH₂), 1.27(CH₃CH₂),

4.62 ~ 4.70(SiH); M_w = 12060, dn/dc (mL/g) = 0.036, M_w/M_n = 4.82.

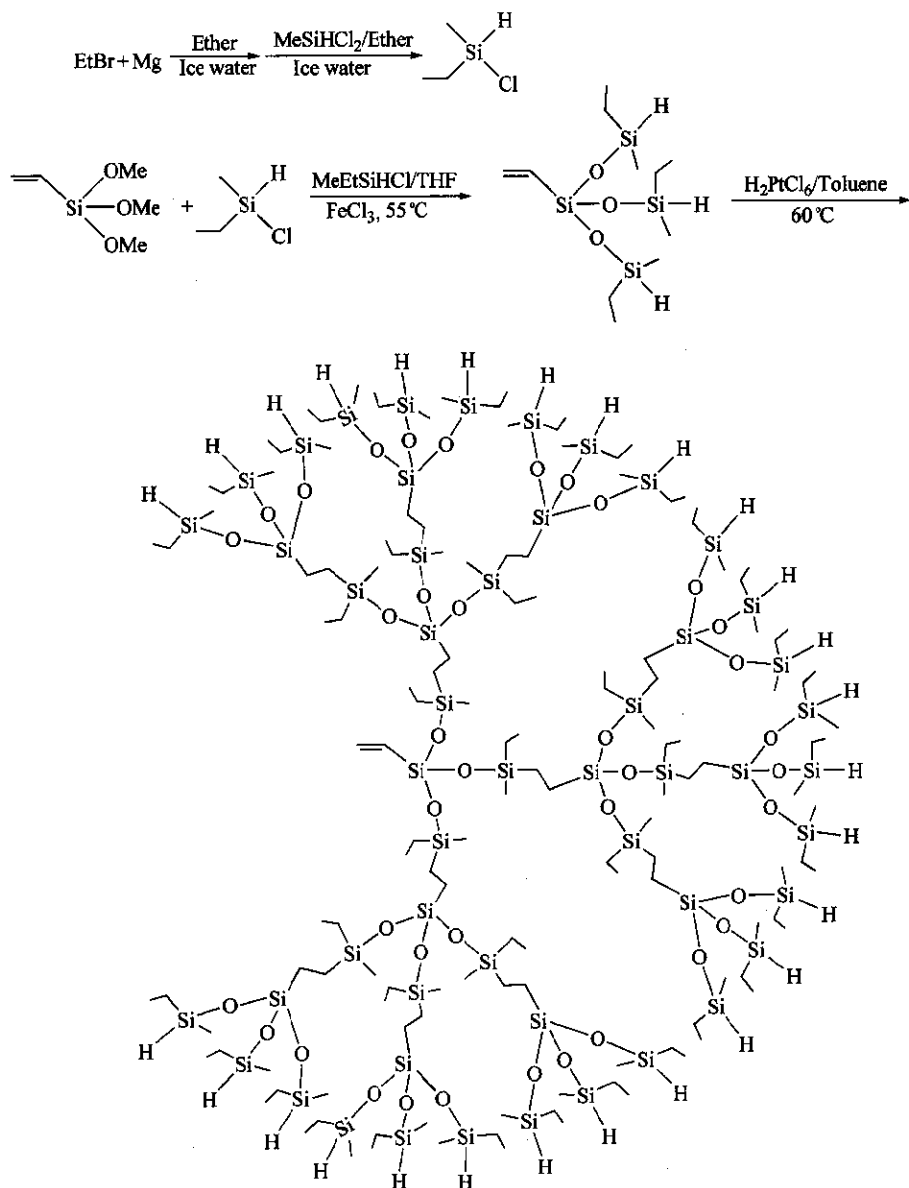
聚合物 P-3 的合成如下所述. 50 mL 单口瓶中加入 3.31 g M-3 和 0.05 g Karstedt 催化剂, 并加入少量对苯醌, 40℃ 下磁力搅拌反应 4 h. 产物中加入 5 mL 乙醚溶解, 并加入 50 mL 乙腈沉淀除去小分子物质, 40℃ 下真空干燥箱内放置 12 h, 得到的无色透明粘性液体即为聚合物 P-3(2.08 g, 62%).

¹H-NMR(CDCl₃, δ): 0.16 ~ 0.23(SiCH₃), 0.36 ~ 0.56(SiCH₂), 1.03 ~ 1.10(CH₃CH), 4.69 ~ 4.77(SiH). ¹³C-NMR(CDCl₃, δ): -1.37 ~ -1.09(OSi(CH₃)H), 4.31 ~ 4.93(OSi(CH₃)CH₂), 7.27 ~ 7.63(SiCH(CH₃)Si), 8.63 ~ 9.32(SiCH₂), 14.67(SiCH(CH₃)Si). ²⁹Si-NMR(CDCl₃, δ): -65.67 ~ -62.02(CH₂Si(O)₃), -7.10 ~ -5.89(OSi(CH₃)₂H), 7.24 ~ 9.13(OSi(CH₃)₂CH₂); M_w = 19800, dn/dc (mL/g) = 0.023, M_w/M_n = 3.25.

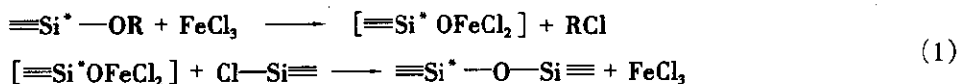
4 AB₃ 型单体及超支化聚合物的合成和表征

单体 M-2 及聚合物 P-2 的合成路线如示意式 1 所示, 其它单体和聚合物的合成类似. 在无水解氯化铁(FeCl₃)存在下, 烷氧基硅烷可以和硅氯键(Si-Cl)发生缩合反应^[16], 整个过程分为两步进行. FeCl₃ 首先进攻烷氧基, 使碳氧键断裂, 形成一个络合物中间体, 该中间体保留了硅氧键, 然后再与硅氯键发生取代反应, 最终形成硅氧硅键, 同时还还原出 FeCl₃(式 1). 但也有文献^[16]认为是 FeCl₃ 首先进攻 Si-Cl, 离子化成 [FeCl₄]⁻, 后者和硅形成电荷平衡的中间体, 然后带正电荷的硅原子进攻富电子的氧, 结合形成硅氧硅键, 在氯铂酸的催化作用下, 单体发生硅氢加成反应, 双键被大量地消耗, 最终 FTIR 谱图上 1637 cm⁻¹ 特征吸收峰消失. 在 P-1 的 ¹H-NMR 谱图上 5.51 ~ 6.07 区域内也没有任何化学位移出现(图 1), 而硅氢键由于和双键发生加成也消耗了一部分, 使得相对峰面积由 2.17 减小到 1.00. 硅氢加成反应中存在 α 和 β 两种加成反应, 由于 M-1 聚合中发生 α 加成生成的季碳没有氢的核磁信号, 而甲基氢(11)又和亚甲基氢(3)化学位移重叠(图 1), 所以难以从谱图上直接得到关于 α 加成的信息. 理论上在聚合物 P-1 中, β 加成产物中和酰氧基相连的亚甲基氢(7)与甲基氢(9)的比例为 2:3, 如果发生 α 加成, 则会使甲基氢(9)减少, 通过对两者相对峰面积积分对比可知, 反应中的 β

加成产物约占 29%.

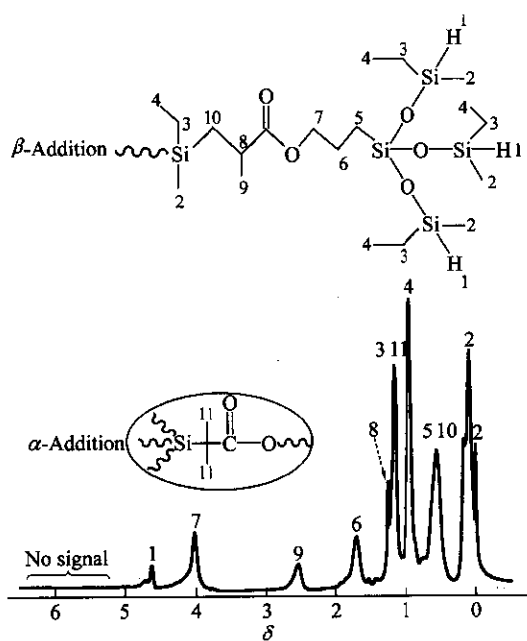
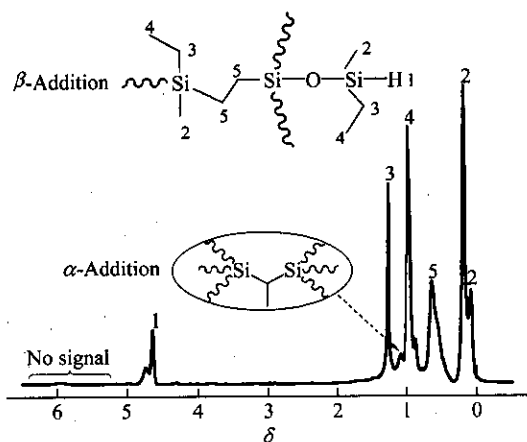


Scheme 1 Synthetic routes of hyperbranched polymers



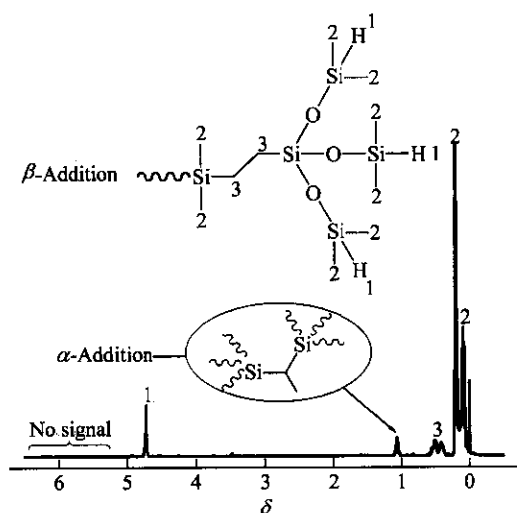
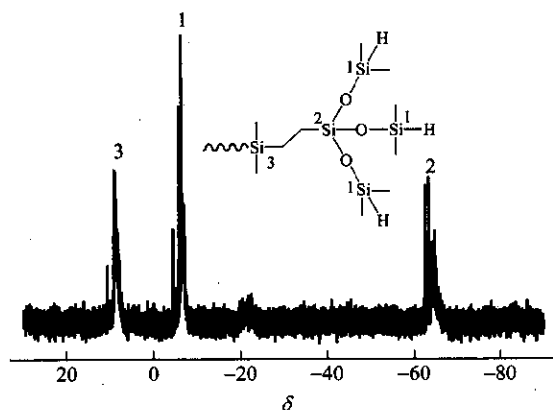
P-2 和 P-3 是 VTMS 分别和 MeEtSiHCl、Me₂SiHCl 在催化剂作用下缩合而成的单体通过硅氢加成一步法制备的超支化聚合物. 聚合过程通过 1601 cm⁻¹ 乙烯基特征吸收峰的变化来监测反应进程. 对 M-2 和 M-3 的 ¹H-NMR 谱图分析发现, 双键氢和硅氢的相对峰面积比值分别为 1.03/1.00 和 1.24/1.00 (两者理论值均为 1/1), 比 M-1 中这两种基团的比值更接近理论值, 这是位阻效应影响的结果, VTMS 由于含有相对于 γ-MPS 较

小的侧基, 从而增加了它和氯硅烷的碰撞几率, 使得它更容易受到硅氯键的攻击. 实验中发现 P-2 和 P-3 在氯铂酸的催化作用下 4 h 即可完全聚合, 而 P-1 却需要 6 h, 其原因一方面是由于空间位阻的影响, 另一方面, 羰基的存在降低了双键的电子云密度, 从而减缓了反应速度^[16]. P-2 和 P-3 的 ¹H-NMR 谱图中还出现了一部分次甲基的峰 (图 2, 图 3), 这是 α 加成反应的结果, 通过计算 β 加成和 α 加成产生的特征基团 (亚乙基和甲基) 相对

Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-1Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-2

峰面积与理论值的比值可知, P-2 和 P-3 中 β 加成产物分别占总产物的 88% 和 69%, 这和 P-1 中 α 加成产物占大部分刚好相反. 从 3 种单体的结构上可以看出, M-1 中由于 γ -MPS 引入的酰氧基和双键直接相连, 导致双键上电子云向 α 位偏移, 更容易受到硅原子的进攻, 从而造成 3 种聚合物在主要加成方式上的差异.

从 P-1、P-2 和 P-3 的分子结构可以看出, 每种聚合物均含有 3 种不同的硅原子, 但这 3 种硅原子所处的空间基团环境在 3 种聚合物中具有相似性, 因此, 选取结构具有代表性的 P-3 做 $^{29}\text{Si-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 分析. $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图中在 $-65.67 \sim -62.02$, $-7.10 \sim -5.89$ 和 $7.24 \sim 9.13$ 分别出现

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of P-3Fig. 4 $^{29}\text{Si-NMR}$ spectrum of P3

了 3 种硅原子的化学位移峰 (图 4), 这和我们的分子设计很好地吻合.

3 种聚合物的分子量测定结果显示, 超支化聚合物的分子量分布 ($PDI = 2.74, 4.82, 3.25$) 较宽, 这和文献所述^[17] 相符合.

综上所述, 通过烷氧基硅烷和氯硅烷在催化剂作用下反应的方法可以简化传统的共水解法等制备 AB_x 型单体的方法, 提高反应效率. 通过对单体和聚合物的结构表征发现目标产物符合既定的分子设计. 硅氢加成聚合过程中存在 α 和 β 两种加成反应, 由于电负性和基团位阻效应的原因, 基于 γ -甲基丙烯酰氧丙基三(甲氧基)硅烷 (γ -MPS) 的产物以 α 加成为主, 而基于乙烯基三(甲氧基)硅烷 (VTMS) 的产物则以 β 加成为主. 由于侧基位阻效应影响的不同, VTMS 比 γ -MPS 更容易和氯硅烷反应. 所合成的超支化聚硅氧烷端基

含有丰富的硅氢基团,可以进一步通过硅氢加成 反应进行功能化改性,该研究工作正在进行中.

REFERENCES

- 1 Gong C, Fréchet J M J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2000, 38(16): 2970 ~ 2978
- 2 Chojnowski J, Cypriak M, Fortuniak W, Ścibiorek M, Rozga-Wijas K. *Macromolecules*, 2003, 36(11): 3890 ~ 3897
- 3 Kim C, Kim H. *Comptes Rendus Chimie*, 2004, 7(5): 503 ~ 507
- 4 Jaumann M, Rebrov E A, Kazakova V V, Muzafarov A M, Goedel W A. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204(7): 1014 ~ 1026
- 5 Zhang Qizhen(张其震), Zhang Jingzhi(张静智), Wang Yan(王艳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (1): 121 ~ 125
- 6 Zhang Qizhen(张其震), Liu Jianqiang(刘建强), Tang Xinde(唐新德), Zhang Jingzhi(张静智). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (4): 544 ~ 548
- 7 Kou Huiguang(寇会光), Shi Wenfang(施文芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 554 ~ 558
- 8 Miravet J F, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 1998, 31(11): 3461 ~ 3468
- 9 Gong C, Miravet J, Fréchet J M J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 1999, 37(16): 3193 ~ 3201
- 10 Si Qingfa(佘庆法), Fan Xiaodong(范晓东), Wang Xin(王欣), Wang Shengjie(王生杰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2005, (6): 947 ~ 952
- 11 Paulasaari J K, Weber W P. *Macromolecules*, 2000, 33(6): 2005 ~ 2010
- 12 Si Q F, Wang X, Fan X D, Wang S J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2005, 43(9): 1883 ~ 1894
- 13 Liao Xuewei(廖学巍), Shi Baochuan(史宝川), Zhang Maogen(张茂根). *Organosilane Materials(有机硅材料)*, 2000, 14(5): 1 ~ 3
- 14 Li Guangliang(李光亮). *Organosilane Polymer Chemistry(有机硅高分子化学)*. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1992. 38 ~ 46
- 15 Karstedt B D. US patent, 3 775 452. 1973-11-27
- 16 Du Zuodong(杜作栋), Chen Jianhua(陈剑华), Bei Xiaolai(贝小来), Zhou Chongguang(周重光). *Organic Silicon Chemistry(有机硅化学)*. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1990. 104 ~ 193
- 17 Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(2): 338 ~ 344

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYPERBRANCHED POLY(SILOXYSILANES)

WANG Xin, FAN Xiaodong, WANG Shengjie, KONG Jie, LIU Yuyang, GONG Yan
(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Three hyperbranched poly(siloxysilanes) were prepared from AB_3 -type monomers at the presence of Karstedt catalyst. The detailed synthesis procedures of AB_3 -type monomers by reaction between γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane or vinyltrimethoxysilane with chlorosilane using anhydrous ferric chloride as the catalyst were described. This new approach can simplify the synthetic routes for hyperbranched polysiloxanes. FTIR, 1H -NMR, ^{13}C -NMR, ^{29}Si -NMR, elemental analysis and SEC/MALLS were employed to identify the structure of the polymers. The analyses revealed that the reaction between alkoxy silane and chlorosilane could be feasibly catalyzed by anhydrous ferric chloride. The reaction of vinyltrimethoxysilane with chlorosilane could be carried out more easily than that of γ -methylacryloyloxypropyltrimethoxysilane with chlorosilane due to its steric hindrance effect.

Key words Hyperbranched polymer, Siloxysilane, Metallic halid catalyst