

硅氮负离子引发六甲基环三硅氧烷开环聚合的动力学研究*

范召东^{1,**} 谢泽民²

(¹北京航空材料研究院 北京 100095) (²中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 以二甲基亚砜(DMSO)或四氢呋喃(THF)作为促进剂,六苯基环三硅氮烷三锂盐(P_3^{NLi})可以引发六甲基环三硅氧烷(D_3)进行开环聚合,通过²⁹Si-NMR 谱的硅峰面积比例确定了不同反应时间 D_3 的转化率,经过计算得到聚合反应对 THF、DMSO、 D_3 、 P_3^{NLi} 的反应级数,并给出了对应的动力学方程。

关键词 六苯基环三硅氮烷三锂盐(P_3^{NLi}), D_3 的转化率, 反应级数, 动力学方程

二甲基环硅氧烷的负离子聚合在促进剂的作用下,聚合反应速度加快,所用的促进剂主要是含 O, N 等具有给电子能力的化合物,如 THF^[1,2], 二甲基甲酰胺(DMF)^[3], 六甲基磷酰胺(HMPA)^[4,5], 缩乙二醇二醚类^[6], 二甲基亚砜(DMSO)^[5,7,8], 穴状配体(cryptands)^[9] 等. 其中最为有效的是 Cryptands 和 HMPA 两类,其它如二乙二醇二甲醚(diglyme), DMF, DMSO 的促进效果也较好。

人们研究了环硅氧烷聚合反应的动力学. Holle^[4] 等以正己烷作溶剂,研究 $Me_2Si(OLi)_2$ 引发六甲基环三硅氧烷(D_3)的聚合反应,动力学研究结果表明聚合反应对单体 D_3 的反应级数是 1 级,对引发剂是 0.5 级,对促进剂 HMPA 是 4 级. Suzuki^[8] 也报道过以 $Vi(Me_2SiO)_4Li$ 引发 D_3 的聚合反应,以 DMSO 为促进剂,动力学研究表明聚合反应对 D_3 是一级反应,当固定单体的起始浓度和引发剂的浓度,改变 DMSO 的浓度,跟踪不同时间单体的转化率,计算结果证明 DMSO 的反应级数是 2 级。

毛杰等^[10] 利用同时改变引发剂和促进剂浓度的方法,研究了六甲基环三硅氮烷三锂盐引发 D_4 的聚合反应动力学,结果表明聚合反应对单体、引发剂都是一级反应,对促进剂的反应级数因促进剂不同而不同,DMF 是 3 级反应, diglyme 是 2.5 级反应。

本文作者研究过六苯基环三硅氮烷三锂盐引发 D_3 的开环聚合反应^[11], 并对聚合物的结构进行了表征,研究了其热稳定性^[12]. 本文主要研究以六苯基环三硅氮烷三锂盐引发 D_3 的聚合反应

与单体(D_3)和两种促进剂(THF, DMSO)的关系,比较它们的反应速度,求出它们各自的反应级数,给出相对应的动力学方程。

1 实验部分

1.1 试剂

六苯基环三硅氮烷三锂盐(P_3^{NLi})的制备见文献^[11] D_3 , 经 CaH_2 除水,自制 甲苯, AR, Na 回流蒸出,北京长海化工厂; DMSO, AR, CaH_2 , Na 回流蒸出,北京化学试剂公司; THF, AR, 无水 $MgSO_4$ 干燥 24 h 以上, Na 回流至二苯甲酮变蓝蒸出,北京化学试剂公司; 冰醋酸, AR(36%), 北京化学试剂公司。

1.2 THF 为促进剂的聚合反应

干燥三口瓶配置冷凝管, N_2 导入活塞, 电磁搅拌. 在 N_2 保护下, 加入一定量的 P_3^{NLi} , D_3 以及甲苯, 升温至 $(80 \pm 1.0)^\circ C$, 反应体系温度稳定后, 往体系中加入一定量的 THF, 同时开始计时, 每隔一定时间取样立即用醋酸终止反应, 利用 NMR 谱分析单体 D_3 的转化率. 改变 THF 的浓度, 在其它条件完全不变的情况下重复上述操作, 可以得到不同 [THF] 的单体转化率数据。

反应体系中当 $[D_3] = 0.676 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0158 \text{ mol/L}$ 时, $[THF] = 0.0666 \text{ mol/L}$, 0.185 mol/L , 0.281 mol/L , 0.444 mol/L ; 当 $[D_3] = 1.62 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0345 \text{ mol/L}$ 时, $[THF] = 0.543 \text{ mol/L}$ 。

1.3 DMSO 为促进剂的聚合反应

反应步骤与 1.2 节类似, 反应温度为 $(70 \pm$

* 2006-03-23 收稿, 2006-07-28 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: fanzhaodong@263.net

1.0)℃.

反应体系中当 $[D_3] = 0.676 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0158 \text{ mol/L}$ 时, $[DMSO] = 0.0423 \text{ mol/L}$ 、 0.0660 mol/L 、 0.0846 mol/L 、 0.119 mol/L ; 当 $[D_3] = 1.62 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0345 \text{ mol/L}$ 时, $[DMSO] = 0.207 \text{ mol/L}$.

2 结果与讨论

本实验聚合反应是用 AcOH 终止, 由于使用的 AcOH 量很少, 又事先与 CDCl_3 在核磁管中混合均匀, 样品溶液取出后立即加入到核磁管中, 终止反应很快进行, 并不会引起其它反应. 分析单体 D_3 的转化率是利用 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱来进行的, 由于在聚合过程中, 反应是非平衡聚合反应, 故 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱中与单体转化率有关的只有两个峰, $\delta_a = -9.07$ 和 $\delta_b = -21.8$, 根据两个峰的峰面积比较来计算单体的转化率.

参照 Holle^[4] 对用 $\text{LiO}(\text{SiMe}_2)\text{OLi}$ 引发 D_3 聚合所采用的动力学方程和进行的动力学处理, 用六苯基环三硅氮烷三锂盐引发 D_3 聚合, 其聚合反应的反应速率方程式可表示如下:

$$-\frac{d[D_3]}{dt} = k[D_3]^m [I]^q [P]^n \quad (1)$$

$[D_3]$ 为 D_3 的浓度, m 为 D_3 的反应级数; $[I]$ 为引发剂 P_3^{NLi} 的浓度, q 为引发剂 P_3^{NLi} 的反应级数; $[P]$ 为促进剂的浓度, n 为促进剂的反应级数.

2.1 D_3 的聚合反应级数的确定

不同 $[\text{THF}]$ 、反应时间 t 与 D_3 的转化率的数据见表 1.

Table 1 The conversion of D_3 with $[\text{THF}]$ and reaction time				
Reaction time (min)	$[\text{THF}] = 0.0666 \text{ mol/L}$	$[\text{THF}] = 0.185 \text{ mol/L}$	$[\text{THF}] = 0.281 \text{ mol/L}$	$[\text{THF}] = 0.444 \text{ mol/L}$
15	1.56	2.01	3.80	5.20
30	3.59	5.02	7.84	10.3
60	3.74	10.6	14.4	17.9
90	5.90	13.5	18.8	25.2
120	6.23	18.5	24.6	34.8
180	10.0	25.6	32.0	41.7

由表 1 数据得到不同 $[\text{THF}]$ 的 $(-\lg(1-x))$ - t 图, 如图 1.

从图 1 可见, 在转化率 $< 80\%$ 时, 不同 $[\text{THF}]$, $(-\lg(1-x))$ - t 均可以得到一条直线, 当 $[\text{THF}]$ 不变时, 令 $k_p = k[I]^q[P]^n$, 式(1)可变为

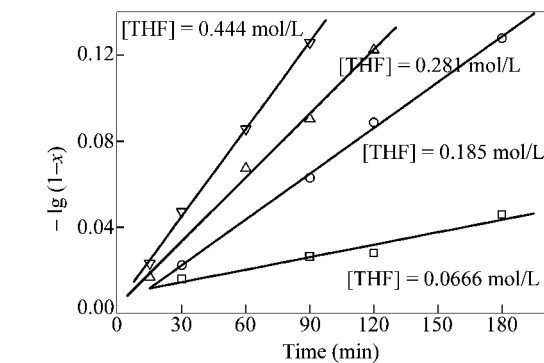


Fig. 1 The plot of $-\lg(1-x)$ versus t with varying $[\text{THF}]$

式(2):

$$-\frac{d[D_3]}{dt} = k_p [D_3]^m \quad (2)$$

由动力学方程的处理可知, 只有当反应级数为一级的时, $(-\lg(1-x))$ - t 的曲线才是一条直线, 由此证明 THF 为促进剂时, 此聚合反应对 D_3 是一级反应, 即 $m = 1$.

不同 $[\text{DMSO}]$ 、反应时间 t 与 D_3 的转化率的数据见表 2.

Table 2 The conversion of D_3 with $[\text{DMSO}]$ and reaction time				
Reaction time (min)	$[\text{DMSO}] = 0.0423 \text{ mol/L}$	$[\text{DMSO}] = 0.0660 \text{ mol/L}$	$[\text{DMSO}] = 0.0846 \text{ mol/L}$	$[\text{DMSO}] = 0.119 \text{ mol/L}$
10	1.88	3.79	6.33	11.9
20	3.81	8.00	11.1	22.4
30	4.72	12.5	17.5	31.0
40	6.14	15.8	25.0	38.4
60	9.67	21.4	30.1	57.1
90	14.1	30.8	44.5	66.1

由表 2 数据得到不同 $[\text{DMSO}]$ 的 $(-\lg(1-x))$ - t 图, 如图 2.

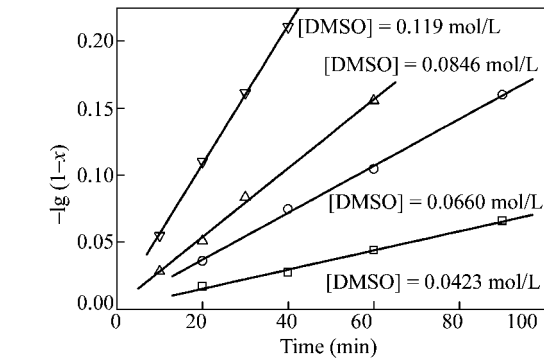


Fig. 2 The plot of $-\lg(1-x)$ versus t with varying $[\text{DMSO}]$

从图 2 可见, 不同 $[\text{DMSO}]$, $(-\lg(1-x))$ - t

均可以得到一条直线,由上述可知,只有当反应级数为一级的时候, $(-\lg(1-x)) - t$ 的曲线才是一条直线,由此也证明 DMSO 为促进剂时,此聚合反应对 D_3 是一级反应,即 $m = 1$.

2.2 THF 的聚合反应级数的确定

由图 1 各直线的斜率得到不同 [THF] 对应的 k_p 值,如表 3.

Table 3 The k_p values with varying [THF] *			
[THF] (mol/L)	k_p (10^{-3}) (min $^{-1}$)	lg [THF]	lg k_p
0.0666	0.445	- 1.18	- 3.35
0.185	1.64	- 0.733	- 2.79
0.281	2.28	- 0.551	- 2.64
0.444	3.11	- 0.353	- 2.51

* $[D_3] = 0.676 \text{ mol/L}$, $[I] = 0.0158 \text{ mol/L}$

由上表数据,以 $\lg k_p - \lg [\text{THF}]$ 作图,得到图 3.

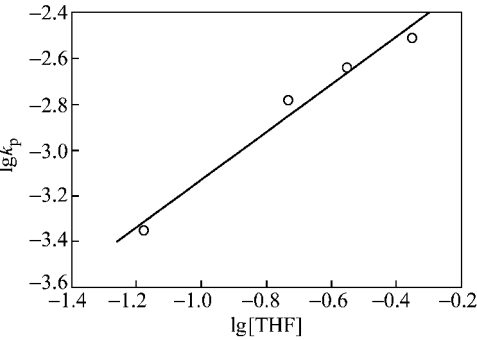


Fig. 3 The plot of $\lg k_p$ versus $\lg [\text{THF}]$

$\lg k_p - \lg [\text{THF}]$ 得到一条直线,其斜率 = 1.04, 所以认为聚合反应对 THF 的反应级数是一级反应,即 $n = 1$ 截距 $\lg \{k [I]^q\} = - 2.09$,即 $k [I]^q = 8.13 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min/mol}$.

聚合反应级数对 THF 为一级,这说明一个分子的 THF 与一个分子的一个活性中心络合.

2.3 DMSO 的聚合反应级数的确定

由图 2 各直线的斜率得到不同 [DMSO] 对应的 k_p 值,如表 4.

Table 4 The k_p values with varying [DMSO] *			
[DMSO] (mol/L)	k_p (10^{-3}) (min $^{-1}$)	lg [DMSO]	lg k_p
0.0423	1.65	- 1.37	- 2.78
0.0666	4.03	- 1.18	- 2.39
0.0846	5.89	- 1.07	- 2.23
0.119	11.9	- 0.926	- 1.92

* $[D_3] = 0.676 \text{ mol/L}$, $[I] = 0.0158 \text{ mol/L}$

以 $\lg k_p - \lg [\text{DMSO}]$ 作图,得到一直线,如图 4.

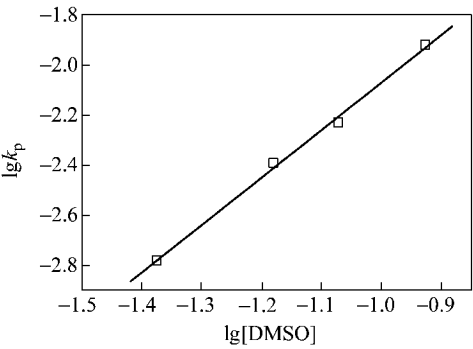


Fig. 4 The plot of $\lg k_p - \lg [\text{DMSO}]$

由图可得,直线的斜率 = 1.90,所以聚合反应对促进剂 DMSO 的反应级数可以认为是二级,即 $n = 2$. 直线截距 = - 0.0173,即 $q \cdot \lg \{k [I]\} = - 0.0173$,所以 $k [I]^q = 0.961 \text{ L}^2 / (\text{mol}^2 \cdot \text{min})$.

聚合反应对 DMSO 的反应级数是二级,说明每二个 DMSO 分子与一个分子的一个活性中心络合.

2.4 P_3^{NLi} 的聚合反应级数的确定

当 $[D_3] = 1.62 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0345 \text{ mol/L}$, $[\text{THF}] = 0.543 \text{ mol/L}$ 时,聚合反应时间 $t = 15 \text{ min}$ 的单体转化率为 14.0%.

当 $[D_3] = 1.62 \text{ mol/L}$, $[P_3^{NLi}] = 0.0345 \text{ mol/L}$ 时, $[\text{DMSO}] = 0.207 \text{ mol/L}$ 时,聚合反应时间 $t = 5 \text{ min}$ 的单体转化率为 33.5%.

我们对 P_3^{NLi} 的聚合反应级数的研究是初步的,只是采用两个点来确定 P_3^{NLi} 的反应级数.

式(2)中的 $m = 1$,积分得到式(3):

$$-\lg(1-x) = 0.4343 k_p t \tag{3}$$

式中 $k_p = k [I]^q [P]^n$, 故有 $-\lg(1-x) = 0.4343 k [I]^q [P]^n t$. 对相同促进剂的反应体系, k 一定,当 $[I]$, t 不同时其 x 值不一样,可以得到下式:

$$-\lg(1-x_1) / -\lg(1-x_2) = ([I]_1 / [I]_2)^q \cdot ([P]_1 / [P]_2)^n \cdot (t_1 / t_2) \tag{4}$$

如果取得的 x_1 、 x_2 数据是在同一时间,即 $t_1 = t_2$, 上式可进一步简化.

从表 1,表 2 和上面两个数据,取出下列 4 组数据,组成表 5.

以 THF 为促进剂时, $n = 1$,把表 5 的数据代入式(4),得到:

$0.0655 / 0.0232 = (0.0345 / 0.0158)^q \cdot (0.543 / 0.444)$ 计算可得到 $q = 1.07$,故可以认为以 THF 为促进剂时,引发剂的反应级数为一级. 由图 3, $k [I]^q =$

Table 5 The $-\lg(1-x)$ with varying $[I]$, $[P]$ and t					
Promoters	$[P]$ (mol/L)	$[I]$ (mol/L)	t (min)	x (%)	$-\lg(1-x)$
THF	0.543	0.0345	15	14.0	0.0655
	0.444	0.0158	15	5.20	0.0232
DMSO	0.207	0.0345	5	33.5	0.177
	0.0846	0.0158	10	6.33	0.0284

$8.13 \times 10^{-3} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{min})$, 式中 $[I] = 0.0158 \text{ mol/L}$, $q = 1$, 得到 $k = 0.515 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$.

以 DMSO 为促进剂时, $n = 2$, 把表 5 的数据代入式(4), 得到 $0.177/0.0284 = (0.0345/0.0158)^q \cdot (0.207/0.0846)^2 \times (5/10)$, 计算得到的 $q = 0.939$, 故认为以 DMSO 为促进剂时, 引发剂的反应级数也是一级. 由图 4, $k[I]^q = 0.961 \text{ L}^2/(\text{mol}^2 \cdot \text{min})$. 式中 $[I] = 0.0158 \text{ mol/L}$, $q = 1$, 得到 $k = 60.8 \text{ L}^3/(\text{mol}^3 \cdot \text{min})$.

引发剂的反应级数是一级, 这说明以 THF 或 DMSO 作促进剂, 体系中活性中心的浓度与引发剂的浓度成正比, 呈一次方关系. 也就是说, 在体

系中引发剂或活性中心没有缔合现象, 这主要是由于引发剂分子体积较大, 存在空间位阻效应.

2.5 聚合反应动力学方程

根据以上的讨论结果, 以 THF 作促进剂, 反应体系中活性中心没有终止和转移, 也不存在其它增长反应, 故认为聚合反应速度等于增长速度. 其动力学方程可表示如下:

$$v_p = -d[D_3]/dt = k[I][D_3][THF]$$

以 DMSO 作促进剂, 其动力学方程可表示如下:

$$v_p = -d[D_3]/dt = k[I][D_3][DMSO]^2$$

综上所述, P_3^{NLi} 引发 D_3 的聚合反应的动力学研究表明聚合反应对 D_3 、 P_3^{NLi} 是一级反应, 对促进剂 THF 是一级反应, 对促进剂 DMSO 是二级反应; DMSO 作促进剂时其聚合反应速度常数几乎是 THF 的 10^2 倍, DMSO 的促进效果强得多.

REFERENCES

1 Kazama H, Imai K. *Macromolecules*, 1991, 24 122 ~ 125
2 Li W, Huang B. *Makromol Chem*, 1989, 190 2373 ~ 2380
3 Gangi J B, Bettelheim F A. *J Polym Sci*, 1964, A2 4011 ~ 4016
4 Holle H J, Lehn B R. *Eur Polym J*, 1975, 11 663 ~ 667
5 Maschke U, Wagner T, Coqueret X. *Makromol Chem*, 1992, 193 2453 ~ 2466
6 Zilliox J G, Roovers J E L, Bywater S. *Macromolecules*, 1975, 8 573 ~ 578
7 Lee C L, Marko O W, Johansson O K. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1976, 14 743 ~ 758
8 Suzuki T. *Polym*, 1989, 30 333 ~ 336
9 Boileau S. *ACS Symp Ser*, 1985, 286 71 ~ 75
10 Mao Jie(毛杰), Xie Zemin(谢择民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (4) 451 ~ 456
11 Fan Zhaodong(范召东), Xie Zemin(谢择民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1999, (6) 704 ~ 708
12 Fan Zhaodong(范召东), Xie Zemin(谢择民). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5) 590 ~ 593

KINETIC STUDIES OF THE ANIONIC RING-OPENING POLYMERIZATION OF HEXAMETHYLCYCLOTRISILOXANE(D₃) INITIATED BY HEXAPHENYLCYCLOTRISILAZANE TRILITHIUM

FAN Zhaodong¹, XIE Zemin²

(¹ Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

(² Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The kinetics of the anionic ring-opening polymerization of hexamethylcyclotrisiloxanes (D₃) initiated by hexaphenylcyclotrisilazane trilithium (P₃^{NLi}), in the presence of DMSO or THF as a promoter was studied. The conversion of D₃ at different reaction time was determined from the ratio of the peak area of the NMR spectrum of D₃ to that of the polymer. The reaction orders for THF, DMSO, D₃ and P₃^{NLi} were calculated. The polymerization is a reaction of 1st order with respect to D₃, THF and P₃^{NLi}, and 2nd order with respect to DMSO. The kinetic equations of the polymerization reactions were also proposed. The kinetics of THF and DMSO is $v_p = -d[D_3]/dt = k [I] [D_3] [THF]$ and $v_p = -d[D_3]/dt = k [I] [D_3] [DMSO]^2$, respectively. The accelerating effect of DMSO was stronger than that of THF, and the rate constant of polymerization with DMSO as promoter was nearly 100 times as high as that of THF.

Key words Hexaphenylcyclotrisilazane trilithium (P₃^{NLi}), Conversion of D₃, Kinetics, The accelerating effect