

·研究简报·

可光固化超支化聚硅氧基硅烷的合成与表征*

王生杰 范晓东** 孔 杰 王 欣 张国彬

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 超支化, 聚硅氧基硅烷, A_2 、 CB_3 型单体, 硅氢加成, 紫外光固化

自20世纪80年代末期 Kim 和 Webster^[1]首次采用 AB_2 型单体合成超支化聚合物以来, 超支化聚合物以其新颖的结构、独特的性能和广泛的应用前景受到了科学界和工业界的广泛关注^[2~7]. 其中超支化有机硅聚合物, 尤其是硅氧基聚合物, 由于具有良好的高低温稳定性、耐腐蚀性、耐候性等, 以及硅氧、硅氢等末端基团易于功能化改性的特点, 使其在功能性涂层材料、催化剂以及液晶材料等领域具有重要的应用价值^[8~11]. 到目前为止, 有关超支化聚硅氧基硅烷的研究主要集中在 AB_2 型单体 ($x \geq 2$, A 和 B 分别为硅氢基团和乙烯基、烯丙基等不饱和基团) 的制备以及硅氢加成产物的功能化改性方面^[12,13].

Kakimoto^[14] 和 Frechet^[15] 报道了采用商品化 A_2 和 B_3 型单体制备超支化聚酰胺和超支化聚酯的方法, 但问题是反应过程易出现凝胶; 高超等^[16~18] 对此类反应进行了深入的研究, 提出采用 A_2 和 B'_1B_2 、 CB_2 型单体合成超支化砜胺、聚酯胺和聚氨酯的新思路, 可有效避免凝胶的发生. 然而, 到目前为止, 采用此类方法制备超支化有机硅聚合物的研究鲜见报道.

本文设计了 A_2 (二甲基-二(二甲基硅氧基)硅烷) 和 CB_3 (乙烯基三烯丙基硅烷) 两种单体, 基于乙烯基和烯丙基在硅氢加成反应中的活性不同, 在一定的条件下, 当二者等摩尔反应时首先倾向于生成 AB_3 型中间体 (此处 A 为硅氢, B 为烯丙基, C 为乙烯基), 继而进一步硅氢加成生成可光固化的超支化聚硅氧基硅烷 (如图 1 所示).

1 试剂与仪器

二甲基二氯硅烷、二甲基一氯硅烷、乙烯基三氯硅烷, 工业品, 使用前精馏; 烯丙基氯、氯铂酸,

分析纯; IHT-PI 185、IHT-PI 1173、安息香乙醚, 工业品; 所用溶剂均为分析纯, 使用前经过精馏提纯.

FTIR, 硅氢加成过程监控采用液体池, 其它测试将样品涂覆于干燥的 KBr 压片, 在 AVATAR 360 型红外光谱仪上测定; $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{29}\text{Si-NMR}$ 采用 Bruker AV500 型核磁共振仪, CDCl_3 为溶剂, 四甲基硅为内标; 分子量及分子量分布测定, 以四氢呋喃为流动相, 在 Wyatt SEC/LS (DAWN EOS)/Optilab (REX) 联用检测装置上进行测定, 溶剂流出速度 1.0 mL/min; 元素分析采用 Vario El III 型元素分析仪; GC-MS, 美国安捷伦公司 GC 6890 MS 5973 型气相色谱-质谱联用仪.

2 A_2 及 CB_3 型单体的合成

在装配有机械搅拌装置和冷凝回流装置的三口烧瓶中加入 42.0 g (0.5 mol) 碳酸氢钠、(0.3 mol) 二甲基一氯硅烷和 25 mL 乙醚置于恒压滴液漏斗中, 在剧烈搅拌下, 缓慢滴加 (20 drop/min) 到碳酸氢钠的乙醚水溶液中 (冰浴), 大约 1 h 滴完, 然后于 15℃ 继续反应 1 h, 加入无水硫酸镁除水, 过滤后将所得清液转移至三口烧瓶中, 加入 5 mL (0.036 mol) 三乙胺和 0.15 g (1.14 mmol) 4-二甲氨基吡啶 (DMAP), 于 15℃ 滴加 25 mL 二甲基一氯硅烷 (5 mL) 的乙醚溶液, 然后继续反应 1 h. 过滤沉淀并蒸除溶剂后, 于 -0.1 MPa、38~40℃ 减压蒸馏得到 13.3 g 无色液体即为单体 A_2 ($M = 208$ g/mol, 64%).

FTIR (cm^{-1}): 约 2965 ($-\text{CH}_3$), 约 2130 ($-\text{Si}-\text{H}$), 约 1263 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), 约 1051 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$); $^1\text{H-NMR}$: 4.76~4.77 ($-\text{Si}-\text{H}$, 2H), 0.23~0.24 ($(\text{CH}_3)_2-\text{Si}-(\text{O}-\text{SiH}-(\text{CH}_3)_2)_2$),

* 2006-02-24 收稿, 2006-03-28 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

6H), 0.12 ~ 0.14 ($(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{O—SiH}(\text{CH}_3)_2)_2$, 12H); 元素分析: 理论值, C 34.62%, H 9.62, 实测值, C 34.82, H 9.68; GC-MS: 纯度 98%, 193($\text{M}^+ - \text{CH}_3$).

在装配有通氮装置、恒压滴液漏斗、机械搅拌和冷凝管的四口烧瓶中, 加入 11.9 g (0.495 mol) 镁粉和 150 mL 干燥的四氢呋喃, 在氮气气氛下, 加热到 60℃. 逐滴加入乙烯基三氯硅烷 (0.15 mol, 24.2 g)、烯丙基氯 (0.495 mol, 37.9 g) 和四氢呋喃 (50 mL) 的混合液, 使反应在微沸状态下进行, 整个滴加过程大约持续 3 h, 然后继续保温反

应 24 h. 过滤除去沉淀并蒸除溶剂后, 于 62 ~ 64℃, -0.1 MPa 减压蒸馏得到无色液体即为目标单体 CB_3 ($M = 178 \text{ g/mol}$, 68%).

FTIR(cm^{-1}): 约 3080, 3052 ($=\text{CH}_2$), 约 1633 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 约 1595 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); $^1\text{H-NMR}$: 6.02 ~ 6.08 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$, 3H), 5.70 ~ 5.85 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 3H), 4.86 ~ 4.92 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 6H), 1.64 ~ 1.67 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, 6H); 元素分析: 理论值, C 74.16, H 10.11, 实测值, C 74.24%, H 10.13; GC-MS: 纯度 99%, 137 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$).

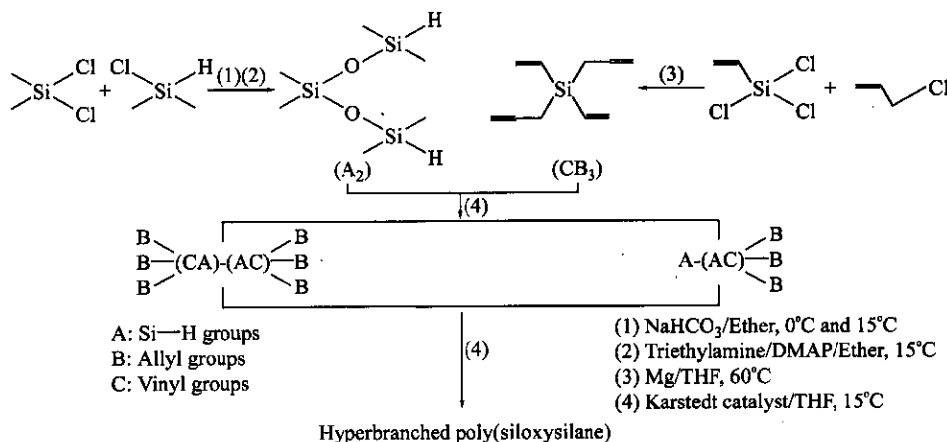


Fig. 1 The synthetic routes for hyperbranched poly(siloxysilane) from A_2 and CB_3 type monomers

采用控制水解的方法制备二甲基-(二甲基硅氧基)硅烷(A_2)的反应中, 过量碳酸氢钠和三乙胺用作 HCl 吸收剂, 使反应在中性条件下进行, 以便尽可能减少二甲基二氯硅烷的自缩, 同时利用单氯硅烷在 4-二甲氨基吡啶催化下和硅醇的二次反应提高目标产物收率^[9]. 通常, 烯丙基化反应分两步完成, 首先是生成烯丙基格氏试剂, 继而和氯硅烷发生取代反应将烯丙基接在硅原子上, 缺点是诱导期长, 且易暴沸; 而通过在加热的条件下采用一步法制备乙烯基三烯丙基硅烷(CB_3), 诱导期明显缩短, 且反应的剧烈程度可以由滴加速度来调节, 控制反应在平稳的状态进行.

3 聚合物合成、表征及聚合机理研究

按照文献[19]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).

3.1 由 A_2 和 CB_3 型单体合成超支化聚合物

准确称取 2.08 g (0.01 mol) A_2 单体、1.78 g (0.01 mol) CB_3 单体和 4 g 四氢呋喃, 滴加 0.005 g

Karstedt 催化剂, 于 15℃ 进行反应. 利用在线 FTIR 监测反应进程, 当体系中硅氢键特征吸收峰消失时 (IR, 约 2130 cm^{-1}), 结束反应并蒸除溶剂. 将该聚合物溶解于 1 mL 乙醚中, 加入约 100 mL 乙腈沉淀, 重复 3 次, 蒸除溶剂后, 于 70℃ 真空 (-0.1 MPa) 干燥 24 h, 得到淡黄色透明粘稠液体 (63%).

FTIR(cm^{-1}): 约 3080 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 约 2961 ($-\text{CH}_3$), 约 2912 ($-\text{CH}_2-$), 约 1633 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 约 1259 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$), 约 800 ($-\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$); $^1\text{H-NMR}$: 5.78 ~ 5.83 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.84 ~ 4.92 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.58 ~ 1.62 ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), 1.37 ~ 1.40 ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 0.61 ~ 0.67 ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 0.46 ~ 0.51 ($-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$), -0.02 ~ 0.10 ($-\text{Si}-\text{CH}_3$).

3.2 聚合机理探讨 实验发现, 当温度较高 (高于 50℃) 时, A_2 和 CB_3 单体的本体聚合很快凝胶, 这可能是因为烯丙基的反应活性随温度升高

迅速增加,与乙烯基团的活性相当,使反应变得复杂.温度过低时,反应速率太慢,当反应在四氢呋喃溶液中进行时,硅氢加成以 β 加成为主.因此,本文选择在 15℃ 的四氢呋喃溶液中进行反应,并利用在线 FTIR 监测 A_2 和 CB_3 单体的硅氢加成反应过程,图 2 为聚合过程的红外谱图,从图 2 中可以直观地观察到反应基团的红外吸收随时间的变化关系.

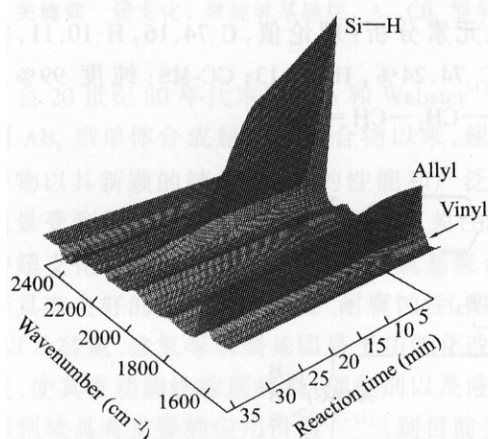


Fig. 2 in situ FTIR spectra of the reaction system

将不同反应时间的硅氢(2130 cm^{-1})、烯丙基(1633 cm^{-1})、乙烯基(1595 cm^{-1})的红外光谱峰面积积分,按照式(1)、式(2)^[20]可分别计算不同反应时间各基团转化率和反应速率.

$$\text{Conversion} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

$$R_p = [M]_0 \times \frac{A_{t_1} - A_{t_2}}{A_0} \times \frac{1}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

式中 R_p 表示反应速率, A_0 表示未反应时的初始峰面积, A_t 表示反应时间为 t 分钟时相应的吸收峰面积, $[M]_0$ 为体系中硅氢、乙烯基和烯丙基的初始浓度.图 3 为在硅氢加成过程中硅氢、烯丙基和乙烯基团的转化率、反应速率与反应时间的关系曲线.从图 3 中可以看出,在反应的前 11 min,乙烯基逐渐消失,而烯丙基红外吸收基本无变化,说明硅氢加成具有很强的选择性, A_2 单体中的硅氢键首先和 CB_3 单体中的乙烯基反应,生成新型中间体(如图 1 所示,包括 AB_3 型和 B_6 型化合物,由于 A_2 与 CB_3 是等摩尔反应,故主要产物应是 AB_3 型);在 12~25 min 这段时间内,烯丙基和硅氢的红外吸收迅速减小,硅氢转化率从 24.7% 很快变成 91.5%,烯丙基的转化率也达到了 19.1%

(烯丙基的最终转化率为 20.0%),且均在 17.5 min 左右时反应速率达到最大值,这表明此中间体具有较高的硅氢加成活性,可能是前一步的反应中,乙烯基与硅氢反应所生成的 $SiCH_2CH_2$ 结构提高烯丙基的硅氢加成活性所致.在 A_2 、 CB_2 型单体通过缩聚反应制备超支化聚脲-氨酯的文献报道^[16]中,反应过程也分为两个阶段,前一阶段利用两种基团活性的差异首先形成 AB_2 型中间体,第二阶段中间体继续反应生成超支化聚合物,第一阶段时间只有数十秒,而第二阶段的时间达到上百个小时.在本研究中,尽管乙烯基团首先进行反应,但所生成的中间体具有更高的硅氢加成活性,这点在图 3 中硅氢反应速率-时间的关系曲线上得到体现,整个反应在 1 h 内完成.

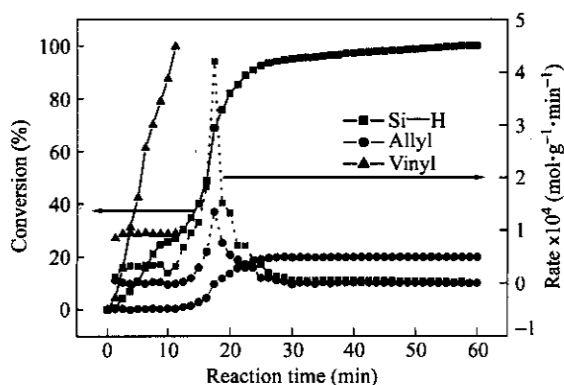


Fig. 3 Conversion and rate versus reaction time for Si-H, allyl, and vinyl

3.3 聚合物表征 图 4(a)为聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,单体中乙烯基(6.02~6.08)和硅氢(4.76~4.77)的化学位移峰消失,而增加了 3 种不同环境的亚甲基质子位移,分别是由乙烯基和烯丙基进行 β 硅氢加成反应生成.硅氢加成包括 α 位加成和 β 位加成两种方式, α 位加成将会在 1 附近出现甲基的质子位移^[9],从图 4(a)中可以看出,在 0.9~1.1 区间只有很小的化学位移峰出现,通过积分可知, β 位加成所占的比例超过 98%.

图 4(b)为聚合物的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图,参考文献[8,21,22]以及考虑到取代基对硅原子化学位移的影响,可判断其化学位移分别归属如下,8.8 处为连接一个硅氧基、两个甲基和 CH_2CH_2 基团的硅原子的化学位移,7.8 处为连接有 $CH_2CH_2CH_2$ 基团的硅原子的化学位移, -21.1 处为含有两个甲基、两个硅氧基的硅原子的化学位移,3.7、2.5、1.9 和 1.2 处的硅原子均含有一个 CH_2CH_2 ,区别

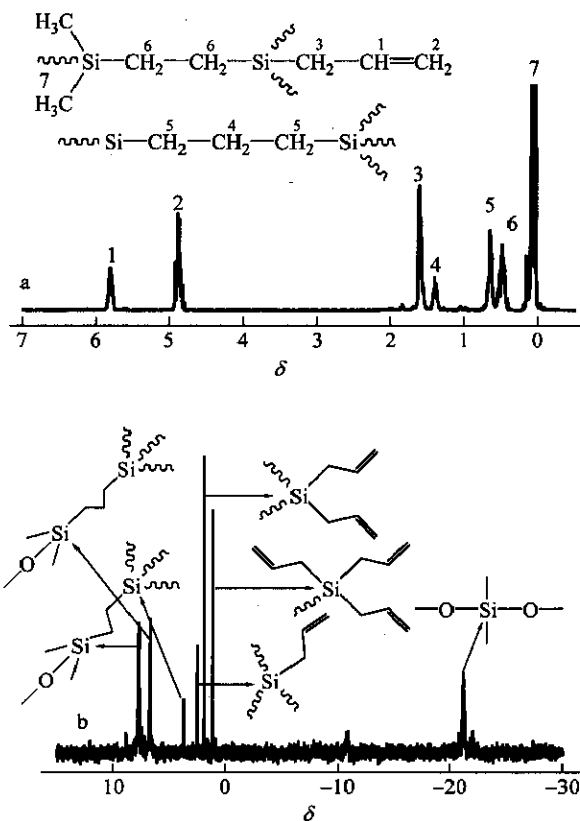


Fig. 4 ¹H-NMR (a) and ²⁹Si-NMR (b) spectra of polymer

在于不含、含有一个、两个还是 3 个烯丙基团,连接有烯丙基团的硅原子的化学位移会向高场移动,具体归属如图 4(b)所示,树形单元、半-树形单元、线性单元和端基单元在图 4(b)中的面积分别用 A_D 、 A_{D0} 、 A_L 和 A_T 表示,根据公式(3)^[23] 计算该聚合物的支化度(DB)为 0.44.

$$DB = \frac{2A_D + A_{D0}}{\frac{2}{3}(3A_D + 2A_{D0} + A_L)} \quad (3)$$

采用 SEC/RI/MALLS 联用装置对聚合物的分子量及其分布进行了表征,测得 dn/dc 值为 0.067,重均分子量为 12.1 kg/mol,分子量分布为 2.52.

4 聚合物的紫外光固化行为研究

将聚合物分别与 5% 重量的安息香乙醚、IHT-PI185 和大分子光引发剂 MPI-185^[24] 混合均匀,置于紫外光固化样品室内固化(400 W 中压汞灯, Philips 公司生产,样品距紫外灯的距离为 15 cm). 研究发现,聚合物在空气中的固化速度非常慢,采用上述引发剂在 300 s 内未实现表干,这是因为空气中的氧会捕捉引发剂裂解产生的自由基,从而使其失去引发活性.图 5 为在氮气氛围中,不同光引发剂引发的聚合物的双键转化率与辐照时间的关系曲线,从图 5 中可以看出,3 种光引发剂的引

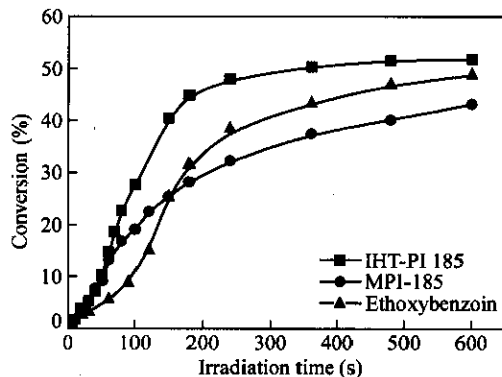


Fig. 5 UV-curing conversion versus irradiation time with different photoinitiators

发速率按从大到小的顺序排列为 IHT-PI 185 > MPI-185 > 安息香乙醚,最终转化率呈相同的顺序排列,分别为 51.7%、48.8% 和 43.0%.

REFERENCES

- Kim Y H, Webster O W. Polym Prepr, 1988, 29: 310 ~ 311
- Gao C, Yan D. Prog Polym Sci, 2004, 29: 183 ~ 275
- Kim Y H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1685 ~ 1698
- Wei Huanyu(魏焕郁), Shi Wenfang(施文芳). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22: 338 ~ 344
- Bischoff R, Cray S E. Prog Polym Sci, 1999, 24: 185 ~ 219
- Vöit B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38: 2505 ~ 2525
- Kou Huiguang(寇会光), Shi Wenfang(施文芳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 554 ~ 558
- Feng Shengyu(冯圣玉), Zhang Jie(张洁), Li Meijiang(李美江), Zhu Qingzeng(朱庆增). Organosilicon Macromolecules and their Application(有机硅高分子及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004. 1, 420 ~ 422
- Miravet J F, Fréchet J M J. Macromolecules, 1998, 31: 3461 ~ 3468
- 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

- 11 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
- 12 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
- 13 Muzafarov A M, Golly M, Möller M. *Macromolecules*, 1995, 28: 8444 ~ 8446
- 14 Jikei M, Chon S H, Kakimoto M, Kawauchi S, Imase T, Watanabe J. *Macromolecules*, 1999, 32: 2061 ~ 2064
- 15 Emrick T, Chang H T, Fréchet J M J. *Macromolecules*, 1999, 32: 6380 ~ 6382
- 16 Gao Chao(高超), Yan Deyue(颜德岳). *Chem J Chinese Universities*(高等学校化学学报), 2002, 23: 2202 ~ 2204
- 17 Gao Chao(高超), Tang Wei(汤为), Yan Deyue(颜德岳), Wang Zhaojun(王招军), Zhu Pinfang(竺品芳), Tao Ping(陶萍). *Sci China Ser B*(中国科学 B 辑), 2001, 31: 233 ~ 239
- 18 Gao C, Yan D. *Chemical Communications*, 2001, (1): 107 ~ 108
- 19 Karstedt B D. US patent 3 775 452. 1973-11-27
- 20 Decker C, Moussa K. *Macromolecules*, 1989, 22: 4455 ~ 4462
- 21 Rim C, Son D Y. *Macromolecules*, 2003, 36: 5580 ~ 5584
- 22 Rankin S E, Macosko C W, McCormick A V. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 1293 ~ 1302
- 23 Hölter D, Burgath A, Frey H. *Acta Polymerica*, 1997, 48: 30 ~ 35
- 24 Wang Shengjie(王生杰), Fan Xiaodong(范晓东), Si Qingfa(佘庆法), Kong Jie(孔杰), Zhang Guobin(张国彬). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (5): 707 ~ 711

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF UV CURABLE HYPERBRANCHED POLY(SILOXYSILANE)

WANG Shengjie, FAN Xiaodong, KONG Jie, WANG Xin, ZHANG Guobin

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract A new monomer, vinyltriallylsilane (CB_3), having functional groups with different hydrosilylation reactivity was designed and synthesized by allylation reaction from vinyltrichlorosilane. Then, photocrosslinkable hyperbranched poly(siloxysilane) with terminal allyl groups was prepared *via* hydrosilylation reaction of vinyltriallylsilane (CB_3) and dimethylbis(dimethylsiloxy)silane (A_2) monomers at the presence of Karstedt catalyst, and characterized by means of FTIR, ^1H -NMR, ^{29}Si -NMR, and SEC/RI/MALLS technology. The polymerization process of A_2 and CB_3 monomers was studied *in situ* by using FTIR. It was found that silicon hydride would preferentially react with vinyl groups during the reaction. This can cause to the generation of an intermediate with one Si—H and three allyl groups. By using it to conduct further self-polymerization, hyperbranched polymer can be obtained. The degree of branching of the resulting hyperbranched poly(siloxysilane) was calculated to be 0.44 by quantitative ^{29}Si -NMR spectroscopy, and the weight average molecular weight was 12.1 kg/mol with its polydispersity of 2.52. Finally, the UV curing behavior of the resulting polymer initiated with different photoinitiators was also investigated.

Key words Hyperbranched, Poly(siloxysilane), A_2 and CB_3 type monomers, Hydrosilylation, UV curing