

·研究简报·

聚 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的合成与表征^{*}

王彦利 范晓东^{**} 王景霞 程广文 吕晓燕 张 猛

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

摘 要 采用双金属氰化络合物催化剂(DMC)催化 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)开环聚合,合成出结构规整的均聚产物 PKH560.通过 FTIR、²⁹Si-NMR、¹H-NMR 对聚合物的结构进行表征.结果表明,以 DMC 为催化剂,可以实现 KH560 的开环聚合,合成出分子量较大的目标产物 PKH560.凝胶渗透色谱与多角度激光联用仪(GPC/MALLS)测得该聚合物 PKH560 的数均分子量大于 1×10^4 ,分子量分布介于 1.10 与 1.35 之间;分析不同聚合时间 PKH560 的数均分子量与单体转化率之间的关系可知,聚合物的数均分子量 M_n 与单体转化率呈线性增长关系,聚合物的分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.10 \sim 1.35$),表明该聚合反应具有活性聚合的特征.

关键词 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,双金属氰化络合物,开环聚合,活性聚合

双金属氰化络合物催化剂(DMC)是一种用于环氧化物开环聚合的高效催化剂^[1],是以双金属氰化络合物为骨架,并络合有其他多种有机和无机配位体的复杂络合物.其催化环氧开环的聚合机理不同于一般的负离子、正离子和配位聚合的配位-插入机理,有研究推测其属于弱阳离子配位聚合^[2],对于较复杂的 DMC 催化机理还有待进一步研究.近年来,将 DMC 用于环氧丙烷开环聚合方面的研究较多^[2-6],也有研究表明 DMC 催化剂可用于环氧丙烷与环氧乙烷、环氧氯丙烷、环状酸酐、二氧化碳等^[7-9]的共聚,而将其用于侧链含硅环氧单体开环均聚的报道尚很少见到.

γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560)作为硅烷偶联剂,主要应用于复合材料及界面的改性等^[10-12],KH560 开环聚合在聚合物/单体表面的功能性改性、微球的接枝改性及有机-无机混合材料的制备等^[13-15]领域具有广泛的应用.采用三乙胺^[16,17]、二乙醇胺^[18]、BF₃OTf₂^[14]及其他催化剂^[15]等催化 KH560 开环反应,其原理是环氧基团与小分子/聚合物的官能团开环反应形成功能性的小分子/聚合物,或通过 KH560 的环氧基团开环反应、同时硅甲氧基水解交联,将有机相和无机相、两类不同小分子/聚合物通过共价键链接起来.到目前为止,将 DMC 用于 KH560 的开环聚合,

合成出长链规整的梳型结构聚合物还鲜见报道.

本文采用 DMC 催化体系实现 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的开环聚合,并获得了不同分子量的均聚产物;通过 FTIR、²⁹Si-NMR 和 ¹H-NMR 对聚合物的结构进行表征;采用 GPC/MALLS 测定聚合物的分子量,初步探讨了聚合过程的活性特征.

1 原料

双金属氰化络合物(DMC)催化剂,南京金陵石化研究院,使用前 60℃真空干燥 24 h; γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH560),分析纯,Alfa Aesar 公司;石油醚,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司,使用前用 5 Å 分子筛干燥.

2 PKH560 的合成

将 16 g KH560、16 mg DMC 催化剂,加入 50 mL 干燥的单口烧瓶,通 N₂ 排除空气 30 min,密封、磁力搅拌、油浴加热,升温至 130℃,恒温反应一定时间后停止反应,得无色透明黏稠状液体,即为 PKH560 粗产品.产物用石油醚萃取,上层为石油醚溶解单体相,下层为聚合物相,重复萃取数次,将下层聚合物于 40~50℃减压蒸馏 1 h,45℃真空干燥至恒重,得无色透明黏稠状液体,即为目标产物 PKH560.

DMC 催化 KH560 开环聚合反应式如图 1 所示.

^{*} 2009-03-17 收稿,2009-05-15 修稿;国防科工委“十一五”计划重点科研项目(项目号 A20510114)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:

xfand@126.com

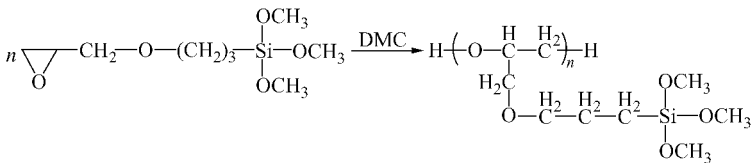


Fig. 1 Synthesis route of PKH560

3 表征技术

FTIR,采用 NICOLET-iS10 型红外光谱仪测定(KBr 盐片涂膜);¹H-NMR、²⁹Si-NMR,采用德国 Bruker AV-500 核磁共振仪测定,以 DMSO 为溶剂,四甲基硅烷为内标;分子量及分子量分布,采用 Dawn EOS 型凝胶渗透色谱/多角度激光光散射(GPC/MALLS)联用仪(美国 Wyatt 公司)测定,操作条件为温度 25℃,1 根色谱柱 50 nm,流速 0.5 mL/min,进样量 0.2 mL,流动相色谱级四氢呋喃.

4 聚合物结构表征

图 2 为聚合物 PKH560 和单体 KH560 的红外

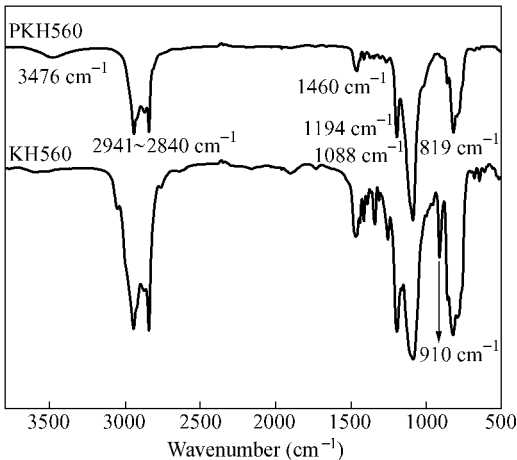


Fig. 2 FTIR spectra of PKH560 and KH560

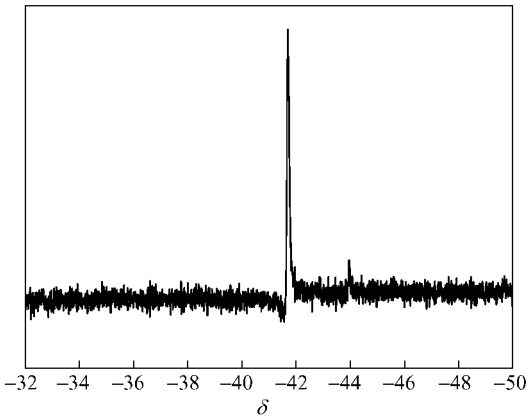


Fig. 3 ²⁹Si-NMR spectrum of PKH560

谱图.对比 PKH560 和 KH560 的红外谱图可以看出,KH560 开环聚合反应后,位于 910 cm⁻¹处环氧基团的特征吸收峰完全消失,由此证明单体 KH560 发生了开环聚合反应.在 PKH560 的红外谱图中^[19],819 cm⁻¹对应 Si-C 的伸缩振动吸收峰,1088 cm⁻¹对应 Si-O-CH₃ 的 C-O 伸缩振动吸收峰,1194 cm⁻¹对应脂肪醚 C-O-C 的 C-O 伸缩振动吸收峰,2941 ~ 2840 cm⁻¹处的双重峰为甲基、亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰,1460 cm⁻¹对应 C-H 的弯曲振动特征峰,3476 cm⁻¹是 O-H 特有的伸缩振动吸收峰,由于聚合物的分子量较大,端羟基含量相对较少,因此 O-H 的特征吸收峰较弱.聚合反应后,910 cm⁻¹处环氧基团特征吸收峰的消失,1088 cm⁻¹处 Si-O-CH₃ 的 C-O 伸缩振动吸收峰的存在,证明 KH560 发生的是开环聚合,而非水解交联.

图 3 为聚合物 PKH560 的²⁹Si-NMR 谱图.图中 δ = -41.7 为聚合物侧链-SiOCH₃ 的硅化学位移,δ = -44 为 Si-O-Si 结构中的硅化学位移.由²⁹Si-NMR 谱图可以看出聚合物 PKH560 几乎未发生水解反应,少量 Si-O-Si 交联结构的存在可能是由于后处理过程中接触到空气中的水而引起的交联.

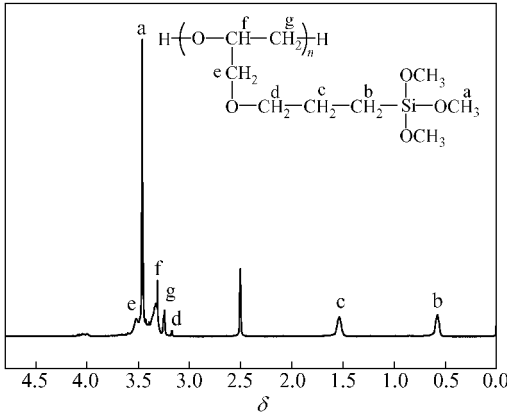


Fig. 4 ¹H-NMR spectrum of PKH560

聚合物 PKH560 和单体 KH560 的¹H-NMR 谱图如图 4、5 所示,图 4 中 PKH560 各 H 质子的化

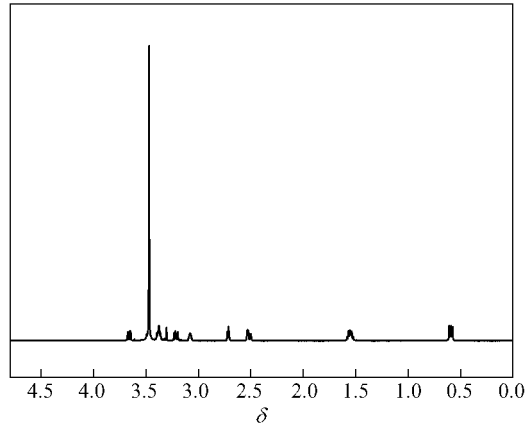


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of KH560

学位移归属为^[20], $\delta = 0.575$ ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$), 1.533 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $3.163 \sim 3.174$ ($-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), $3.242 \sim 3.252$ ($-\text{OCHCH}_2-$), $3.310 \sim 3.327$ ($-\text{OCHCH}_2-$), 3.459 ($-\text{SiOCH}_3$), 3.518 ($-\text{CHCH}_2\text{O}-$), 2.501 为溶剂峰. 图 4 中 3.459 处存在硅甲氧基 H 质子的化学位移, 说明 KH560 开环聚合中硅甲氧基未发生水解反应. 对比 PKH560 和 KH560 的 ¹H-NMR 谱图可以看出, KH560 开环聚合反应后, 位于 $\delta = 2.705 \sim 2.724, 3.081$ 处环氧基团 H 质子的化学位移完全消失, 由此证实单体 KH560 发生了开环聚合反应.

由 FTIR、²⁹Si-NMR 和 ¹H-NMR 的分析可知, DMC 可催化 KH560 开环聚合, 合成出目标产物 PKH560.

5 聚合特征的研究

DMC (用量 0.1%, 质量百分比) 催化 KH560

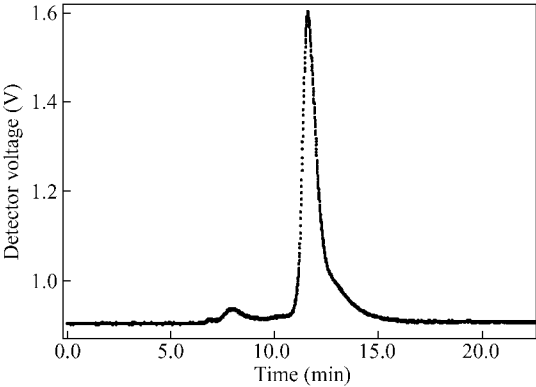
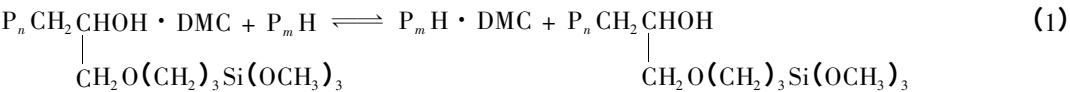


Fig. 6 GPC/MALLS trace of PKH560

开环聚合制备 PKH560, 表 1 为 GPC/MALLS 测得的不同反应时间制备出 PKH560 的分子量及其分子量分布.

Table 1 The parameters of PKH560 under various reaction times

Reaction time (h)	M_n	M_w/M_n	Conversion (%)
1	18200	1.341	33.72
2	27000	1.333	42.94
3	32900	1.331	52.36
5	43400	1.305	59.78
8	52900	1.202	69.31
11	66600	1.195	79.13
15	75900	1.147	85.36
20	76100	1.209	86.89
25	77300	1.244	87.23

Condition of polymerization: monomer : KH560 ; Catalyst : DMC ; Catalyst usage 0.1% ; Reaction temperature : 130℃

由表 1 可知, KH560 开环聚合过程中, 聚合产物分子量随反应时间的增加而增大, 当反应时间超过 15 h 后, 聚合物分子量增幅减小, 反应基本完成. 聚合物的分子量分布随反应时间的增加先减小后增大, 反应 15 h 时所得产物分子量分布最小. 这可能是由于 DMC 催化 KH560 开环聚合过程中, 诱导期的存在, 导致反应初期分子链增长不同步, 反应过程中存在活性链的活性中心与非活性链之间的交换平衡, 如式 (1) 所示 (P 表示一个 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3)\text{O}$ 链节, $\text{P}_m \text{H}$ 表示一条非活性链).

即一条非活性链经交换成为又一条活性链 ($\text{P}_m \text{H} \cdot \text{DMC}$). 随着反应的进行, 当交换反应的相

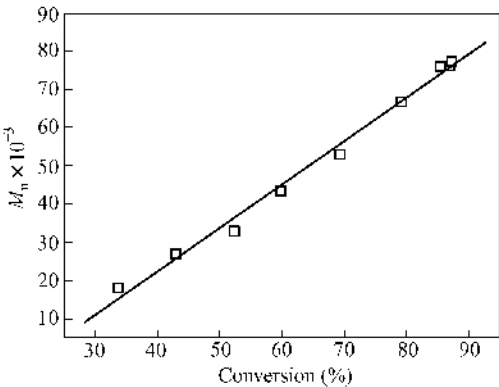


Fig. 7 Correlation of M_n versus conversion

对速度大于链增长时,聚合物的分子量分布就保持在较窄的水平.反应后期随着时间的延长副反应增多,导致产物分子量分布略有增大,但产物的分子量总体较窄,介于 1.10 ~ 1.35 之间.

图 6 为 GPC/MALLS 测定 PKH560 分子量的激光信号峰图.由图 6 可知,该峰为强度较高的尖锐单峰,表明该聚合体系中只有一个活性中心.图 7 为聚合物的数均分子量 M_n 随单体转化率的变化关系图.由图 7 可知, M_n 随单体转化率线性增加.

以上结果表明,聚合反应具有活性聚合的特征.

6 结论

以 DMC 为催化剂,可以实现 KH560 的开环聚合,合成出目标产物 PKH560.采用 GPC/MALLS 测定的 PKH560 的分子量、分子量分布与反应时间、转化率之间的关系得知聚合物的数均分子量 M_n 随单体转化率线性增加,分子量分布较窄($M_w/M_n = 1.10 \sim 1.35$),反应具有活性聚合的特征.

REFERENCES

- 1 Robert J H, Livigni R A. Kinet Technol, 1973, 128 : 208 ~ 213
- 2 Huang Yijun(黄亦军), Qi Guorong(戚国荣), Feng Linxian(封麟先). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2002, (3) : 271 ~ 276
- 3 Zhang X H, Hua Z J, Chen S, Liu F, Sun X K, Qi G R. Applied Catalysis A : General, 2007, 325 : 91 ~ 98
- 4 Wu L Ch, Yu A F, Zhang M, Liu B H, Chen L B. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92 : 1302 ~ 1309
- 5 Kim Il, Anas K, Lee S H, Ha Ch S, Park D W. Catalysis Today, 2008, 131 : 541 ~ 547
- 6 Lee S H, Byun S H, Baek S T, Seo H S, Park D W, Ha Ch S, Kim Il. Catalysis Today, 2008, 132 : 170 ~ 177
- 7 Huang Yijun(黄亦军). Study on Ring-opening Polymerization of Alkylene Oxide Catalyzed by Double Metal Cyanide Complex Catalyst(双金属氰化物络合物催化环氧烷烃开环聚合的研究). Doctoral Dissertation of to Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2002
- 8 Hua Zhengjiang(华正江), Chen Shang(陈上), Fang Zuo(方佐), Qi Guorong(戚国荣). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (4) : 551 ~ 555
- 9 Cheng Shang(陈上). Study on Copolymerization of Epoxide and Carbon Dioxide Catalyzed by Double Metal Cyanide Complex Catalyst(双金属氰化物络合物催化环氧化物与 CO_2 共聚反应研究). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士学位论文), 2005
- 10 Li L J, He B B, Chen X. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106 : 3610 ~ 3616
- 11 Tian M, Liang W L, Rao G Y, Zhang L Q, Guo C X. Composites Science and Technology, 2005, 65 : 1129 ~ 1138
- 12 Zhang H J, Zhang Z Z, Guo F, Liu W M. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(1) : 115 ~ 122
- 13 Lv F T, Gao L N, Ding L P, Jiang L L, Fang Y. Langmuir, 2006, 22 (2) : 841 ~ 845
- 14 Lin S, Yao G P, Qi D W, Li Y, Deng C H, Yang P Y, Zhang X M. Analytical Chemistry, 2008, 80 (10) : 3655 ~ 3665
- 15 Plinio I, Giovanna B. Chemistry of Materials, 2000, 12(12) : 3726 ~ 3732
- 16 Xi Hongxia(奚红霞), Li Zhong(李忠), Liang Zhaoxi(梁兆熙). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000, (6) : 757 ~ 762
- 17 Li Laisheng(李来生), Da Shilu(达世禄), Feng Yuqi(冯钰琦), Liu Min(刘敏). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2005, 26(2) : 241 ~ 243
- 18 Sha Pengyu(沙鹏宇), Liu Yan(刘岩), Xie Lei(谢雷), Cui Zhanchen(崔占臣). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2007, 28(11) : 2205 ~ 2209
- 19 Meng Lingzhi(孟令芝), Gong Shuling(龚淑玲), He Yongbing(何永炳). The Organic Spectrum Analysis(有机波谱分析). Wuhan(武汉) : Wu Han University Press(武汉大学出版社), 2003. 214 ~ 231
- 20 Zhu Huaiwu(朱淮武). The Spectrum Analysis of Organic Molecule(有机分子结构波谱解析). Beijing(北京) : Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 255 ~ 259

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY- γ -GLYCIDOXYPROPYLTRIMETHOXYSIANE

WANG Yanli, FAN Xiaodong, WANG Jingxia, CHENG Guangwen, LÜ Xiaoyan, ZHANG Meng

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

Abstract A double metal cyanide complex catalyst (DMC) was used to catalyze the ring-opening polymerization of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, and homopolymers PKH560 with regular structure were obtained. The molecular structure of the polymer was analyzed and characterized by FTIR, ^{29}Si -NMR and ^1H -NMR. It was found that DMC can successfully catalyze the ring-opening polymerization of γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane, and polymers of high molecular weight were obtained. The number average molecular weight was greater than 10000, and the molecular weight distribution index was between 1.10 and 1.35, both of which were measured by gel permeation chromatography/multi-angle laser light scattering (GPC/MALLS). By varying reaction time, the polymers with different number average molecular weight were obtained. The results of GPC/MALLS show that the number average molecular weight of polymers and the monomer conversion present a linear growth relationship, and the molecular weight distribution of polymers is also narrow (M_w/M_n is between 1.10 and 1.35), which indicate that the polymerization has a characteristic of living polymerization.

Keywords γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane, Double metal cyanide complex, Ring-opening polymerization, Living polymerization