

主链含环三硅氮烷的聚硅氧烷的合成 ——环硅氮阴离子引发环硅氧烷开环聚合

范召东 谢泽民

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 在极性溶剂中合成了六苯基环三硅氮烷锂盐(P_3^{NLi})。在促进剂的作用下,此锂盐成功地引发了环硅氧烷的开环聚合。通过对聚合物的含氮量、 ^1H -NMR、 ^{29}Si -NMR 谱的测试,结果证明所得到的聚合物中含有六苯基环三硅氮烷,并研究了聚合物的分子量(GPC)与特性粘数的关系。

关键词 六苯基环三硅氮烷锂盐,阴离子聚合,聚硅氧烷

本实验室曾报道过^[1~3]在二甲基硅橡胶中加入一些聚硅氮烷(1%~10%)即可大大提高它的耐温性,其作用机理是硅氮键能消除由硅橡胶末端的 SiOH 和水所引起的硅橡胶的主链降解。作者曾用六甲基环三硅氮烷锂盐(D_3^{NLi})成功地引发了环硅氧烷的聚合^[4],但六甲基环三硅氮烷的水解稳定性不好,因而由其锂盐引发制备的含六甲基环三硅氮烷的聚硅氧烷在空气下 Si—N 键易裂解,其应用受到限制。六苯基环三硅氮烷的水解稳定性很好,含有六苯基环三硅氮烷的聚硅氧烷也将有好的水解稳定性。文献[5]中报道的六苯基环三硅氮烷锂盐的制备是在非极性溶剂中进行的,不能确保得到纯的六苯基环三硅氮烷的三锂盐,作者对六苯基环三硅氮烷锂盐的制备方法进行了改进,成功得到环三硅氮烷的三锂盐,并首次使用此锂盐成功地引发了环硅氧烷开环聚合,得到了含六苯基环三硅氮烷的聚硅氧烷。得到的聚硅氧烷由于含有六苯基环三硅氮烷结构,可能有较好的耐温性能。它也可作为添加剂,以期提高硅橡胶的耐温性。同时,这也是环硅氧烷的一种新的聚合方法。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

试剂 所用试剂均为 A. R. 级,使用常规方法进行处理和干燥^[6]。

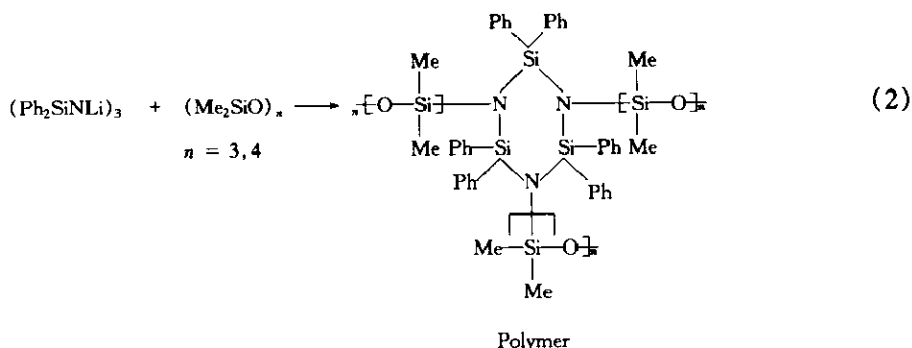
仪器 库仑滴定装置^[7](测含氮量),乌氏粘度计(测特性粘数,甲苯溶液,浓度单位为 g/mL, 30℃),凝胶色谱仪(测分子量,型号为 PL-GPC210,聚苯乙烯为标样,丁酮为淋洗剂, 40℃)。

1.2 六苯基环三硅氮烷锂盐的制备



在三口瓶中,加入六苯基环三硅氮烷和极性溶剂,如 1,4-二氧六环等,六苯基环三硅氮烷小部分溶解,开动搅拌,维持反应体系温度在 -40°C 以下,开始滴加计算量的正丁基锂正己烷溶液,反应 5~6h 后,可以见到反应体系呈透明,然后升至室温后减压除去溶剂,用正己烷对得到的六苯基环三硅氮锂盐进行充分洗涤(直至洗出液呈中性),然后减压除尽正己烷,充氮气保护。

1.3 聚合反应



采用本体或溶液聚合, D_3 或 D_4 为单体,整个过程在氮气氛下进行操作.使用 THF、Diglyme、DMSO 和乙二醇二甲醚为促进剂.例如 D_3 6.0g(0.0270mol), P_3^{NLi} 0.40g(6.57×10^{-4} mol), THF 8.0mL, 于 90°C 反应 10h, 得到聚合物, 对聚合物的处理和表征, 见结果与讨论.

2 结果与讨论

2.1 六苯基环三硅氮烷三锂盐的合成

六苯基环三硅氮烷锂盐的合成,文献中采用的溶剂是正己烷.在实验中我们发现,六苯基环三硅氮烷几乎不溶于正己烷,其锂盐也不溶,所以六苯基环三硅氮烷和丁基锂在正己烷中反应很困难,很难得到纯度较高的锂盐,尤其是得不到单一的三锂盐.我们采用极性溶剂和正己烷的混合溶剂,六苯基环三硅氮烷能在其中部分溶解,而其锂盐则能全部溶解,当丁基锂过量时,能完全生成高纯度的三锂盐.反应结束后,呈透明的淡黄色溶液,室温下,减压除去溶剂,得到的六苯基环三硅氮锂盐呈白色.由于丁基锂也能引发环硅氧烷开环聚合,为了确保环硅氧烷完全由六苯基环三硅氮锂盐引发聚合,所以要隔绝空气用正己烷充分洗涤得到的白色锂盐,除去过量的丁基锂.

2.2 影响聚合反应的因素

以 D_3 为单体,六苯基环三硅氮锂盐为引发剂的反应体系,不加促进剂,即使加热至 $90 \sim 100^{\circ}\text{C}$, 加热 6h, 体系粘度无变化,这说明无促进剂聚合反应不能发生,所以促进剂的使用对聚合来说是必需的.

以 D_3 为单体,六苯基环三硅氮锂盐为引发剂的反应体系,如以 THF、Diglyme 为促进剂,室温下反应 4h 无明显变化,加热到 90°C , 反应 1h 后体系粘度才有明显变化;而以 DMSO 为促进剂,在室温下搅拌,几十秒内体系粘度就有明显变化,所以不同的促进剂其促进效果不同.促进剂对聚合反应的影响,符合环硅氧烷非平衡阴离子聚合的一般规律.

以六苯基环三硅氮烷锂盐为引发剂, DMSO 为促进剂, 单体不同时, 其聚合反应速度也不同. 以 D_3 为单体, 室温下几十秒内体系粘度有明显变化; 以 D_4 为单体, 室温下反应 2h, 体系粘度无明显变化, 只有升温至 $110 \sim 120^\circ\text{C}$, 反应 1h 体系粘度才有明显变化. 这是因为 D_3 比 D_4 的环的张力大, 故 D_3 比 D_4 聚合速度快得多, 这与以碱(如 KOH)为引发剂, D_3 比 D_4 聚合速度快得多的结论一样.

2.3 聚合物结构的表征

聚合反应完成后, 减压除去促进剂和溶剂, 加入正己烷溶解, 然后过滤, 再减压除去正己烷, 得到的聚合物为透明的粘性油状物. 聚合物的收率为 68.7%, $N\% = 0.228$. 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 如图(1)、(2)所示.

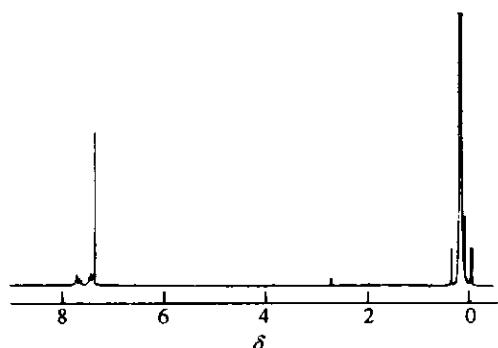


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of polymer

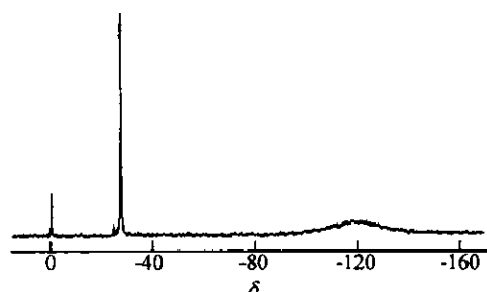


Fig. 2 $^{29}\text{Si-NMR}$ spectrum of polymer

在聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中, 有 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 的甲基氢峰, 同时还有六苯基环三硅氮烷的苯基氢峰. 在 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱中 ($\text{MM}(\delta_{\text{Si}} = 6.97)$ 为外标), 出现两个峰, 一个是 $\delta_{\text{Si}} = -27.34$, 另一个 $\delta_{\text{Si}} = -24.56$, 两者相差约 2.8, 文献值^[8] ($\text{TMS}(\delta_{\text{Si}} = 0.00)$ 为标准) $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 的 $\delta_{\text{Si}} = -21.8 \sim -22.3$, $(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3$ 的 $\delta_{\text{Si}} = -19.03$, 两者相差约 3, 与文献值比较, 前一个峰应是 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 的硅峰, 后一个峰是六苯基环三硅氮烷的硅峰. 由聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 可见, 聚合物中确实含有六苯基环三硅氮烷的结构.

聚合物的含氮量由两种方法得到, 一是通过库仑分析得到, 二是比较聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中的苯基氢的峰面积与甲基氢的峰面积, 得到聚合物中六苯基环三硅氮烷的含量, 然后计算可以得到聚合物的含氮量, 二者数值如表 1.

Table 1 Nitrogen content in polymers

No.	N(%) (by $^1\text{H-NMR}$)	N(%) (by coulometric titration)
1	0.262	0.253
2	0.180	0.165
3	0.241	0.228
4	0.0769	0.0811
5	0.302	0.320

由上表数据可以看到,由库仑滴定法测得的聚合物含氮量与由¹H-NMR 得到的计算值能较好吻合.

由聚合物的¹H-NMR、²⁹Si-NMR 以及聚合物的含氮量分析可以得出结论,六苯基环三硅氮烷锂盐能引发环硅氧烷的开环聚合,聚合物中含有六苯基环三硅氮烷结构.

2.4 聚合物的分子量与特性粘数的关系

我们测定了聚合物的分子量与特性粘数,它们的数值和对数值列于表 2.

Table 2 The data about the average molecular weight and the limiting viscosity numbers of polymers

No.	$M_w \times 10^{-4}$	$[\eta](\text{mL/g})$	$\lg M_w$	$\lg [\eta]$
1	11.77	27.71	5.071	1.443
2	12.78	31.95	5.107	1.504
3	13.88	35.00	5.143	1.544
4	18.15	49.23	5.259	1.692

以 $\lg [\eta]$ 对 $\lg M_w$ 作图,见图 3.

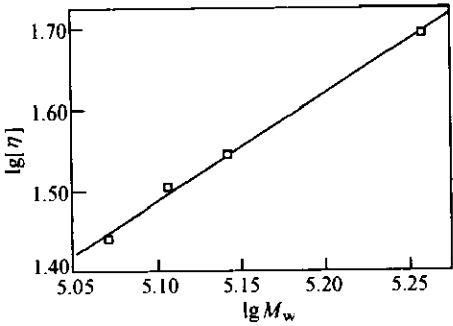


Fig.3 Plot of logarithms of the limiting viscosity numbers $[\eta]$ of the polymers in toluene at 303K against the logarithms of their weight-average molecular weight

从图 3 可见,聚合物的 $\lg [\eta]$ 与 $\lg M_w$ 呈现很好的线性关系.这说明所得到的聚合物的结构是一致的,都含有六苯基环三硅氮烷结构.

REFERENCES

1 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭), Li Qishan(李其山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (1):46 ~ 51

2 Xie Zemin(谢择民), Li Qishan(李其山), Wang Jinting(王金亭). Polymer Bulletin(高分子通讯), 1979, (4):215~223

3 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭). Special Rubber Products(特种橡胶制品), 1984, 4:1~4

4 Mao Jie(毛杰), Xie Zemin(谢择民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4):451~456

5 Walter Fink. Angew Chem, 1961, 73:467

6 Perrin D D, Armarego W L F. Purification of Laboratory Chemicals. London: Pergamon Press, 1966. 54~285

7 Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正). Analytical Chemistry(分析化学), 1993, 21(2):206~208

8 Li Ercheng(李二成), Piao Aizhi(朴爱植), Xie Zemin(谢择民), Xu Guangzhi(徐广智). Chinese Journal of Microwave and Radio-frequency Spectroscopy(波谱学杂志), 1985, 2(1):19~24

SYNTHESIS OF POLYDIMETHYLSILOXANES IN THE MAIN CHAIN CONTAINING CYCLOTRISILAZANE

FAN Zhaodong, XIE Zemin

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Although the catalytic activity of hexaphenylcyclo-trisilazane trilithium salt is much lower than that of hexamethylcyclotrisilazane trilithium salt due to the inductive and steric effect of phenyl group, the thermal and hydrolytic stability of hexaphenylcyclo-trisilazane is much higher than that of hexamethylcyclotrisilazane. By using a polar solvent, such as 1,4-dioxane, etc., hexaphenylcyclo-trisilazane trilithium salt is prepared through the reaction of hexaphenylcyclotrisilazane and n -BuLi at low temperature. Ring-opening polymerization of cyclosiloxane using hexaphenylcyclotrisilazane trilithium salt as a catalyst and THF, Diglyme or DMSO as a promoter is carried out. The polymer is characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{29}\text{Si-NMR}$, GPC limiting viscosity number measurement. Nitrogen content of the polymer is determined by means of coulometric titration. It is confirmed that the polymer contains hexaphenylcyclotrisilazane. The relation between the weight-average molecular weight and the limiting viscosity number of the polymer has been studied.

Key words Hexaphenylcyclotrisilazane trilithium salt, Anionic polymerization, Polysiloxane