

γ -取代丙基环四硅氧烷的合成及其与D₄的乳液共聚反应*

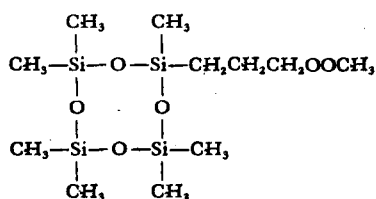
肖满超 闻孝瑶 杜作栋

(山东大学化学系)

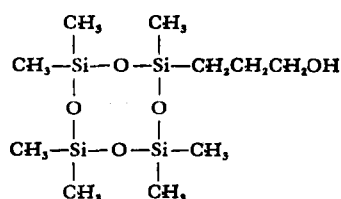
摘 要

本文合成了四种 γ -取代丙基环四硅氧烷。通过阳离子型和阴离子型乳液共聚的方法,分别使其与八甲基环四硅氧烷共聚,合成了含有 γ -羟丙基、 γ -氯丙基和 γ -乙酰氧丙基等活性碳官能团有机硅聚合物的稳定乳液;研究了乳液共聚反应过程中的单体转化率、聚合物分子量的变化以及温度、催化剂、乳化剂、取代基团等因素的影响。

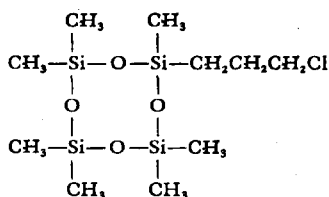
有机硅氧烷的乳液聚合是近年来发展起来的合成有机硅高聚物的新方法,用来制备在水相中高度分散的具有羟基端基的聚有机硅氧烷的稳定乳液。前人主要对于甲基硅氧烷的乳液聚合及其应用进行了研究^[1-3]。为了研究活性碳官能基有机硅氧烷的乳液聚合,我们合成了四种 γ -取代丙基环四硅氧烷:



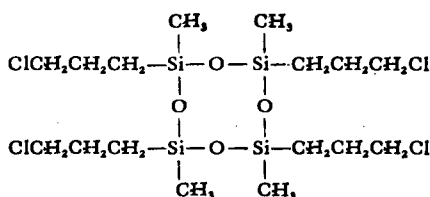
γ -乙酰氧丙基七甲基环四硅氧烷 (AD₃)



γ -羟丙基七甲基环四硅氧烷 (HD₃)



γ -氯丙基七甲基环四硅氧烷 (CD₃)



四(γ -氯丙基)-四甲基环四硅氧烷 (C₄)

D代表[(CH₃)₂SiO]链节; H代表[HOCH₂CH₂CH₂(CH₃)SiO]链节; A代表[CH₃COOCH₂CH₂(CH₃)SiO]链节; C代表[ClCH₂CH₂CH₂(CH₃)SiO]链节。

分别将它们与八甲基环四硅氧烷(D₄)一起在阳离子型和阴离子型乳化剂乳液体系中进行

* 1982年11月17日收到。

行共聚,制得了含 γ -羟丙基、 γ -氯丙基和 γ -乙酰氧丙基等活性基团的有机硅聚合物的稳定乳液。通过测定不同条件下反应的单体转化率和聚合物分子量变化,研究了温度、催化剂、乳化剂、取代链节等因素对乳液共聚反应的影响。

实 验 部 分

1. γ -取代丙基环四硅氧烷的合成

γ -羟丙基七甲基环四硅氧烷 (HD₃) 在装有搅拌器、滴液漏斗和回流冷凝器的三口瓶中放入 600 毫升乙醚、100 毫升乙醇和 600 毫升 1 N 盐酸。在冰浴冷却和搅拌下慢慢滴加 100 克 (0.5 mol) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_2\text{CH}_3)_2$, (参照文献 [4] 合成, BP = 110—118°/8, $n_D^{20} = 1.4513$), 258 克 (2.0 mol) 二甲基二氯硅烷和 200 毫升乙醚的混合液。滴完后继续搅拌一小时。分出醚层,水洗至中性。经无水硫酸钠干燥后,蒸去乙醚和 D₄。减压蒸馏得 HD₃ 32.5 克,产率 19.1%。物理常数和元素分析见表 1。红外光谱 3370 (CH_2OH)、1465 (CH_2)、1080 (SiOSi)。¹H 核磁共振谱 δ 值 (CCl_3D) 0.5 (3H, t , Si—CH₃)、1.5—1.75 (2H, m , C—CH₂—C)、2.13 (1H, s , —OH)、3.58 (2H, t , CH₂O)。

γ -乙酰氧丙基七甲基环四硅氧烷 (AD₃) 装置与操作同上。滴加的反应物为 108 克 (0.5 mol) γ -乙酰氧丙基甲基二氯硅烷(参照文献 [4] 合成, BP = 120—124°/30, $n_D^{25} = 1.4447$)。258 克 (2.0 mol) 二甲基二氯硅烷和 200 毫升乙醚的混合物。水解物醚层洗涤后用无水氯化钙干燥。减压蒸馏得 AD₃ 67.6 克,产率 35.3%。红外光谱 1750 ($\text{C}=\text{O}$)、1460 (CH_2)、1080 (SiOSi)、1260 ($\text{Si}-\text{CH}_3$)。¹H 核磁共振谱 δ 值 (CCl_4) 0.45 (2H, t , SiCH₂)、1.35—1.70 (2H, m , C—CH₂—C)、1.88 (3H, s , $\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CH}_3$)、3.92 (2H, t , CH₂O)。

γ -氯丙基七甲基环四硅氧烷 (CD₄) 装置与操作同 AD₃。滴加的反应物为 96 克 (0.5 mol) γ -氯丙基甲基二氯硅烷(参照文献 [4] 合成, BP = 183—188°, $n_D^{20} = 1.4586$)。258 克 (2.0 mol) 二甲基二氯硅烷和 200 毫升乙醚的混合物,减压蒸馏得 CD₃ 61.5 克,产率 34.3%。红外光谱 1465 (CH_2)、1080 (SiOSi)、1260 ($\text{Si}-\text{CH}_3$)。¹H 核磁共振谱 δ 值 0.53 (2H, t , Si—CH₂)、1.58—1.84 (2H, m , C—CH₂—C)、3.33 (2H, t , —CH₂Cl)。

四(γ -氯丙基)-四甲基环四硅氧烷(C₄) 装置同上。在三口瓶中加入 200 毫升乙醚

表 1 γ -取代丙基环硅氧烷的物理常数和元素分析

化合物	沸 点	折 光 率 n_D^{20}	比 重 d_4^{20}	元 素 分 析					
				C		H		Si	
				计算值	实验值	计算值	实验值	计算值	实验值
AD ₃	102°/2	1.4175	1.0169	37.66	37.40	7.9	7.99	29.35	29.36
HD ₃	104—6°/1.5	1.4152	0.9969	35.26	34.84	8.28	8.15	32.97	32.90
CD ₃	129—130°/20	1.4217	1.0262	33.45	33.13	7.58	7.58	31.28	31.36
C ₄	194°/6	1.4632	1.1474	35.16	35.38	6.64	6.68	20.55	20.62

和 150 毫升水, 在冰浴冷却和搅拌下滴加 114 克 (0.6mol) γ -氯丙基二氯硅烷和 100 毫升乙醚的混合物。其它操作同 AD_3 。最后减压蒸馏得 C_4 27.5 克, 产率 36.3%。红外光谱 1465(CH_2)、1020($SiOSi$)、1270($Si-CH_3$)。质谱分析 546(M^+)、531(M^+-CH_3)。

2. 乳液共聚

乳液共聚体系的组份有: 水(67—77%)、单体(20—30%, D_4 + 取代环硅氧烷, 其中 γ -取代丙基硅氧链节量为 1—10%), 阳离子型乳液的乳化剂为二甲基苄基十二烷基溴化铵(2—2.5%), 催化剂为氢氧化钾(0.1—0.5%); 阴离子型乳液的乳化剂为十二烷基苯磺酸(0.1—0.25%)。

阳离子型乳液共聚: 装置同 AD_3 。加入水和乳化剂, 搅拌溶解, 再加入单体混合物, 快速搅拌 20 分钟使充分乳化, 然后加热至所需温度, 加入催化剂开始计时。控制反应温度在 $\pm 0.5^\circ C$ 。

阴离子型乳液共聚: 装置同 AD_3 。加入水和乳化剂, 溶解后再加入单体混合物, 快速搅拌 10 分钟后, 将反应瓶浸入预热的水浴中使之尽快达到所需温度, 开始计时, 控制反应温度在 $\pm 0.5^\circ C$ 。

单体转化率的测定: 参照文献[2], 采用熔烘失重法。

特性粘数的测定: 取样后用乙醇破乳, 用苯溶解聚合物, 再用甲醇沉淀。在真空烘箱中 $50^\circ/20mm\ Hg$ 处理 8 小时。以苯为溶剂, 用乌氏粘度计测定。

结果与讨论

1. 反应温度的影响

阳离子型和阴离子型乳液共聚反应可于室温到 $100^\circ C$ 内进行, 实验证明, 温度每升高约 $10^\circ C$, 反应速度便增加一倍(图 1、2)。

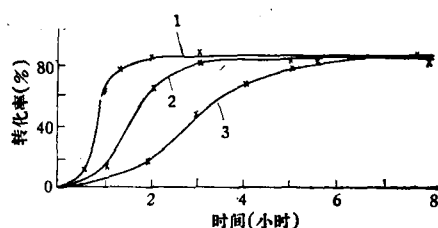


图1 阴离子型乳液共聚转化率曲线
(1% H 链节)

1, $80^\circ C$; 2, $70^\circ C$; 3, $60^\circ C$ 。

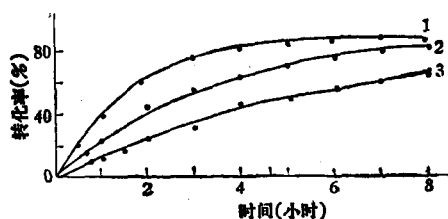


图2 阳离子型乳液共聚转化率曲线
(1% A 链节)

1, $80^\circ C$; 2, $70^\circ C$; 3, $60^\circ C$ 。

测定不同温度反应产物的特性粘数(图 3)表明, 反应初期, 温度越高分子量增加越快, 到达平衡时, 温度越高聚合物的分子量越低。温度递降实验也证实了这一点。图 4 是 1% A 链节的阳离子型乳液依次于 $80^\circ C$ 、 $70^\circ C$ 、 $60^\circ C$ 、 $50^\circ C$ 、 $40^\circ C$ 、 $30^\circ C$ 反应 48 小时后, 测得聚合物的特性粘数。

在乳液体系中, 聚合物的分子量随温度变化呈可逆变化。1% A 链节阳离子型乳液

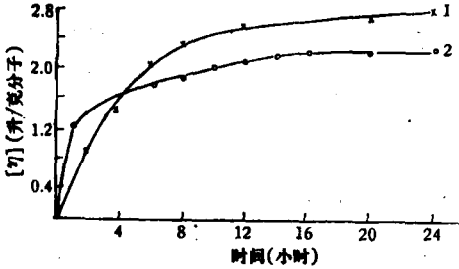


图3 阴离子型乳液聚合产物特性粘数的变化
(5% C 链节)
1, 80°C; 2, 60°C.

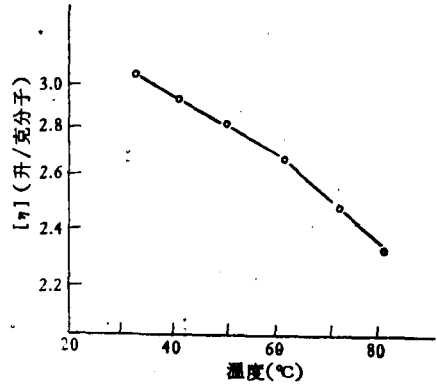


图4 阳离子型乳液共聚产物的特性粘数
与反应温度关系
(1% A 链节)

70°C 反应48小时,测得聚合物的 $[\eta]$ 为 2.60; 室温放置 30 天后 $[\eta]$ 为 3.99; 再于 70°C 反应 48 小时, $[\eta]$ 为 2.53. 说明乳液体系中的聚合物在催化剂作用下始终进行着缩合与水解断链的平衡反应,平衡随温度变化而移动.

2. γ -取代丙基环四硅氧烷对乳液聚合的影响

在乳液共聚反应中,少量的取代环硅氧烷即可明显地影响反应速度和平转化率.图 5 表明,在反应初期,取代丙基环四硅氧烷的含量越高,反应速度越快.经过一段时间后,反应速度随取代丙基环四硅氧烷含量增高而减慢,其平衡转化率也降低.

3. 催化剂用量的影响

在阴离子型乳液共聚中,十二烷基苯磺酸 (DBSA) 兼为乳化剂和催化剂,用量一般为单体重量的 1—5%. 实验表明,十二烷基苯磺酸在水中的浓度以及单体在乳液中的含量在一定范围内与反应速度关系不大 (图 6). 反应速度主要取决于十二烷基苯磺酸量与单

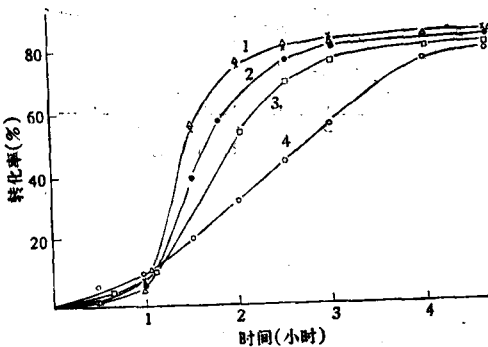


图5 不同 C 链节含量对阴离子型乳液共聚的影响
(CD₃ 与 CD₄ 共聚, 70°C)
—x— 纯 D₄; —Δ— 1% C 链节; — 3% C 链节; —□— 5% C 链节; —○— 10% C 链节.

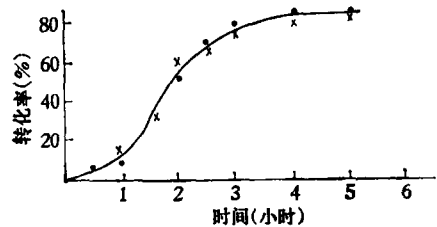


图6 反应速度取决于催化剂与单体的比值 (70°C)

DBSA 与单 体重量比	DBSA 在 水中浓度	单体在乳液 中含量(%)
—x— 0.017	0.71	30
— 0.017	0.36	17.7

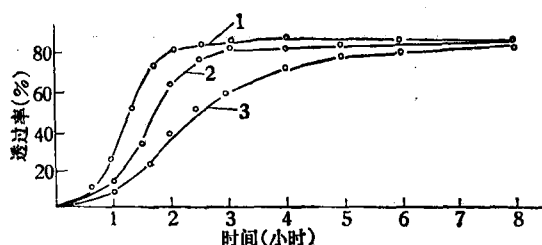


图7 十二烷基磺酸用量对1% H链节阴离子型乳液共聚的影响(70℃)

DBSA 为单体重量的(%) 1, 5; 2, 2.5; 3, 1.25.

体量的比值;比值越大反应速度越快(图7)。

在 γ -乙酰氧丙基七甲基环四硅氧烷与 D_4 的阳离子型乳液共聚中, KOH 除催化开环聚合外, 还与乙酰氧基起皂化反应, 所得到的聚合物是 γ -羟丙基甲基聚硅氧烷。对于含 A 链节 1% 的共聚反应, 70℃ 下皂化反应大约 4 小时进行完全。

4. 单体转化率与分子量的关系

把乳液共聚反应的单体转化率对聚合物的特性粘数 $[\eta]$ 作图(图 8、9)。可看出, 反应阶段转化率很快而聚合物分子量增长较慢。转化率达到 70% 后变化减慢, 分子量继续增长直到平衡。说明前一阶段是开环合成低分子量的线型齐聚物, 后一段则是环体与线型物趋于平衡, 主要反应是低分子量齐聚物彼此缩合成高分子量聚合物。

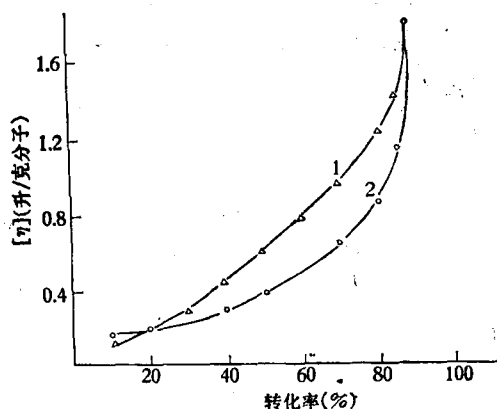


图8 阳离子型乳液共聚转化率与特性粘数的关系(1% A 链节)

—△— 60℃; —○— 80℃.

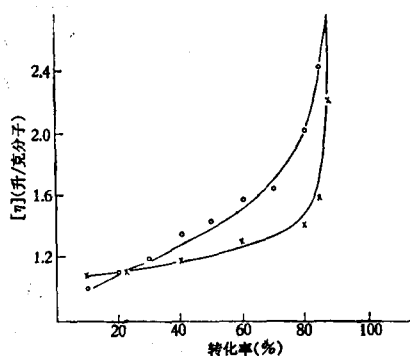


图9 阴离子型乳液共聚转化率与特性粘数的关系(1% C 链节)

—○— 60℃; —×— 80℃.

5. 乳液共聚产物的结构与化学性质

乳液共聚所得的乳液, 经处理后可得到无色透明的聚硅氧烷。对 CD_3 与 D_4 共聚及 HD_3 与 D_4 共聚所得到的聚合物进行凝胶渗透色谱分析, 在谱图上只出现一个高聚物峰。

γ -羟丙基甲基聚硅氧烷在乳液和苯溶液中是稳定的, 若没有溶剂或水份则不稳定, 室温放几天即交联。150℃加热二小时就能固化。其羟基可与许多化合物作用(表 2)。

γ -氯丙基甲基聚硅氧烷可与胺类化合物反应, 形成季铵盐。例如把 10% 氯丙基硅氧

表 2 γ -羟丙基甲基聚硅氧烷的化学反应

聚 合 物	反应试剂	反应条件	结 果
1% 羟丙基 硅氧链节聚合物	二甲基二氯硅烷	室温混合	瞬时交联
	甲苯二异氰酸酯	室温混合	瞬时交联
	均苯四甲酸酐	混匀加热	交联固化
	环硅氮烷	混匀加热	交联固化
	肉桂酰氯+吡啶	室 温	分子中引入肉桂酸 基团呈现感光交联性质

链节的聚合物与吡啶在二甲苯溶液中迴流 48 小时。反应产物的苯溶液与 AgNO_3 水溶液一起振摇,可产生 AgCl 沉淀,证明存在 Cl^- 。红外光谱中 1500cm^{-1} 和 1650cm^{-1} 处出现吡啶的吸收峰。

参 考 文 献

- [1] Hyde, J. F. and Wehrly, T. R., *US. Pat.*, 2891920 1959.
- [2] Weyenberg, D. R., et al., *J. Polym. Sci., Part C*, 1969, 27, 27.
- [3] Warson, "The Application of Synthetic Resins Emulsion", 1972.
- [4] *Ger. Offen.*, 1156073, 1963.

SYNTHESIS OF γ -SUBSTITUTED-PROPYLCYCLOTETRASILOXANES AND THEIR EMULSION COPOLYMERIZATIONS WITH OCTAMETHYLCYCLOTETRASILOXANE

Xiao Manchao, Wen Xiaoyao and Du Zuodong
(Department of Chemistry, Shandong University)

ABSTRACT

Four γ -substituted-propylcyclotetrasiloxanes have been synthesized. Emulsion copolymerizations of these cyclasiloxanes with octamethylcyclotetrasiloxane have been carried out in cationic and in anionic emulsion systems. Via these reactions, stable emulsions of organosilicon polymers which contain carbonfunctional groups such as γ -hydroxypropyl, γ -acetoxypropyl, γ -chloropropyl have been obtained.

The effects of temperature, catalyst and the amount of γ -substituted-propylcyclotetrasiloxanes in the emulsion copolymerizations have been studied.