

六甲基环三硅氧烷非平衡聚合的研究*

张兴华 贝建中 刘香鸾 杨亚君

(中国科学院化学研究所)

摘 要

六甲基环三硅氧烷 (D_3) 在 $C_6H_5CH_2(CH_2)_3N \cdot Si \left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right]_2$ 为催化剂, 二

甲亚砷为促进剂的情况下聚合, 得到了分子量分布窄且没有大环体的聚二甲基硅氧烷^[1]. 本文指出了反应溶液中溶解的氧会降低催化剂的活性. 在除去了溶液中的氧以后, 聚合反应速度大为加快, D_3 转化率几乎达 100%, 而且得到的聚合物是活性高分子, 可以继续聚合. 同时还研究了在除氧以后 D_3 非平衡聚合反应的特点.

采用通常的聚合方法制备有机硅聚合物时, 由于在环状和线型聚硅氧烷之间存在着平衡化反应, 因此产品中总含有 2—3% 的难以除掉的大环体. 近几年来, 文献^[2,4] 报道了以活泼的六甲基环三硅氧烷 (D_3) 非平衡聚合的方法, 得到了没有大环体的聚二甲基硅氧烷, 而且聚合物的分子量分布窄.

Lee 等^[2,3] 认为 D_3 在甲苯溶液中, 以苄基三甲基铵基双(邻苯二酚)苯基硅醇盐 $C_6H_5CH_2(CH_2)_3N \cdot Si \left[\begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \right]_2$ 为催化剂, 二甲亚砷 (DMSO) 为促进剂的聚合反应, 是

个复杂的活性阴离子聚合反应. 反应初期是引发阶段, 链增长阶段 D_3 以一级反应规律消耗, 然后反应速度减慢, 自己终止. 反应 24 小时 D_3 的转化率只有 82%. 显然这个实验结果与活性阴离子聚合反应特点相矛盾. 在活性的阴离子聚合反应中, 单体应按一级反应速度 100% 消耗掉, 可是为什么该反应的速度逐渐减慢, 最后还剩下 18% 的单体不聚合? 这个聚合体系是否还有活性?

我们发现在聚合过程中氧对催化剂起破坏作用, 排除氧的干扰以后, 聚合速度大大加快, 反应 4 个小时, D_3 转化率几乎达到 100%, 得到的聚合物是具有活性的. 在排除氧的影响后, 研究了 D_3 非平衡聚合反应的特点.

实 验 部 分

1. 原料

D_3 经分馏提纯. 催化剂按 Frye^[5] 方法制备, 测得中和当量为 471. 甲苯和 DMSO 均

* 曾在中国化学会 1980 年全国高分子学术会议上宣读, 1980 年 4 月 18 日收到.

用分子筛干燥,试剂及聚合物溶液中的水含量都用 Karl Fischer^[6] 法测定。为去除试剂中溶解的氧,在使用前必须以氮气驱氧。溶剂的氧含量用气体色谱测定 (SP-2305 型,柱长 2 米, 13X 分子筛为固定相,室温, H₂: 120 毫升/分),氧的最低检测极限为 3 ppm。

2. 聚合

在 30 毫升充高纯氮的聚合瓶中,加入 10 克甲苯和 10 克 D₃,把 0.0045 克催化剂先溶于 0.8 毫升的 DMSO 中,然后注入到聚合瓶中。反应在 60°C。电磁搅拌,氮气氛下进行。反应过程中,周期地取出聚合物溶液,测定 D₃ 转化率和聚合物的分子量及其分布。

3. D₃ 转化率和聚合物分子量及其分布的测定

将取出的聚合物溶液,稀释 10 倍,用气相色谱测定 D₃ 含量。

用 GPC 在甲苯中于 20°C 测定聚合物分子量及其分布。色谱柱由 3 根长 1 米柱子串联而成,柱内多孔硅胶孔径分别为 65 Å, 160 Å, 360 Å。为避免多孔硅胶对样品的吸附^[7],事先用 (CH₃)₃SiCl 处理掉样品的端羟基。

结果与讨论

1. 氧对聚合反应的影响

在按文献[1]条件聚合时,反应溶液逐渐出现浅棕色,而且随着时间的延长,颜色渐趋加深。这可能是发生氧化反应的结果。为观察氧化过程对聚合反应的影响,在 D₃ 甲苯溶液中溶解不同浓度的氧,进行聚合反应。结果如表 1 和图 1 所示。

表 1 反应体系中不同氧含量的聚合* 结果 (60°C)

| 编 号 | 氧的浓度 × 10 ⁴ (克分子/毫升) | 反 应 4 小 时 | | 聚合物链浓度 × 10 ⁵ (克分子/毫升) |
|-----|------------------------------------|-----------|------------------------|--------------------------------------|
| | | 溶液颜色 | D ₃ 转化率 (%) | |
| 80 | 0 | 无色 | 99 | 3.0 |
| 82 | 0.72 | 颜色极浅 | 97.3 | 2.6 |
| 85 | 1.51 | 浅褐色 | 93 | 2.1 |
| 87 | 3.13 | 棕色 | 90.3 | 2.8 |
| 115 | 5.05 | 深棕色 | 84.6 | 3.1 |

* 聚合条件: D₃ 浓度 2.0×10^{-3} (克分子/毫升); DMSO 用量 4% (重量); 催化剂浓度 0.49×10^{-6} (克分子/毫升); 反应前体系中水浓度 2.8×10^{-3} (克分子/毫升)。

表 2 氧对催化剂的作用

| 催化剂在含氧 DMSO 中存放时间(小时) | 0 | 2 | 4 | 8 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 溶液颜色 | 无色 | 浅黄色 | 浅绿色 | 深绿色 |
| D ₃ 转化 20% 所需时间 t (分) | 13 | 18.2 | 25.1 | 41 |
| 链增长速度常数 k (克分子/升 · 分) | 1.061 | 0.122 | 0.112 | 0.075 |
| 聚合物链的浓度 (× 10 ⁵ 克分子/毫升) | 2.1 | 2.1 | — | 2.2 |

氧含量增加,溶液的颜色加深,反应的诱导期延长,链增长速度减慢, D₃ 最终转化率也大大降低。

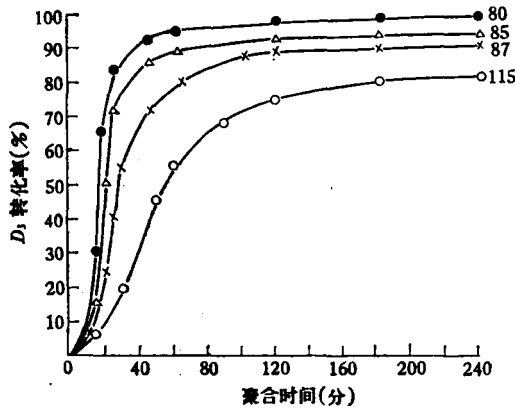


图1 氧*对聚合反应速度的影响 (*图中四条曲线的氧含量见表1)

为了进一步了解氧的作用,将催化剂分别溶于含水量相同(0.48毫克分子/毫升),以氮驱氧(氧含量低于3ppm)和用氧饱和(氧含量为 1.5×10^{-6} 克分子/毫升)的DMSO中,置于反应温度下(60°C)。于不同时间取出,加入到D₃甲苯溶液中,进行聚合反应。由表2、图2可以清楚地看出,当催化剂溶于含氧的DMSO时,随着放置时间延长,催化剂溶液颜色变深,聚合反应的诱导期愈来愈长,链增长速度愈益下降。但是在无氧的DMSO中,放置8小时,催化剂活性不变。

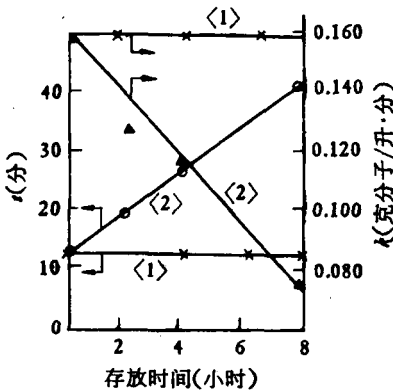


图2 催化剂的存放时间与活性的关系

1. 催化剂溶解在不含氧的DMSO中;
2. 催化剂溶解在含氧的DMSO中。

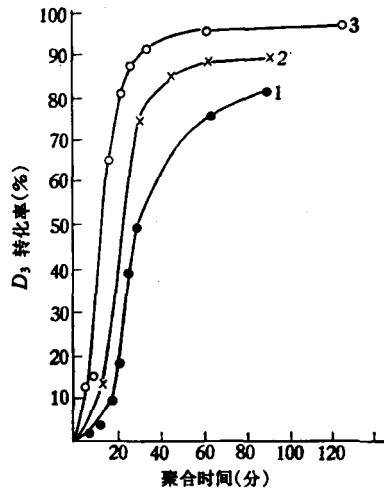


图3 D₃反应速度曲线的比较

1. 文献[1]数据;
2. 在曲线1的实验条件下,除氧后得到的结果;
3. 将曲线2实验中DMSO用量增加到4%。

上述实验说明反应溶液中的氧对催化剂起了破坏作用。我们还测试了上述各反应中生成的聚合物分子的浓度,发现尽管在聚合过程中催化剂被破坏,浓度发生变化,但是聚合物分子的浓度却一样。说明催化剂活性的变化只影响聚合物分子链的生成和生长速度,而不影响其数目。

图3中的曲线1是文献[1]上的实验结果,我们按该聚合反应的条件重复实验时,先用

氮气驱除反应溶液中的氧, 得到了曲线 2。比较曲线 1 和曲线 2 发现有明显的差别, 曲线 2 的聚合反应速度快, 链增长阶段 D_3 按零级反应规律消耗, 当 DMSO 用量增加到 4% 时, 反应 2 小时 D_3 几乎 100% 变成聚合物(曲线 3); 而曲线 1 的聚合反应速度慢, 转化率低, D_3 按一级反应规律转变为聚合物。这是由于文献 [1] 在实验中没有排除氧的影响, 在聚合过程中, 氧逐渐破坏催化剂所致。因此在研究 D_3 聚合时, 必须尽力避免氧, 才能观察到反应的真实情况。

2. 聚合反应的特性

(1) 链引发 C. L. Lee 等指出该聚合反应的链是由水引发的。反应体系中水含量越少, 引发反应速度愈慢, 反应过程中消耗掉的水的克分子数和生成的聚合物克分子数都在同一数量级^[4]。我们测试结果得到更好的对应关系(见表 3)说明每反应掉一个水分子就引发一个聚合物链。

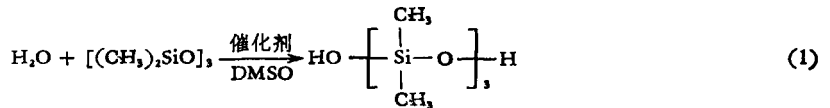


表 3 反应溶液中水浓度不同时聚合* 情况

| 编号 | 反应体系中水浓度 $\times 10^6$ (克分子/毫升) | | 反应掉的水 $\times 10^6$ (克分子/毫升) (A) | D_3 转化率 (%) | 分子量** | 聚合物浓度 $\times 10^6$ (克分子/毫升) (B) | A:B |
|-----|------------------------------------|-----|--|------------------|--------|--|------|
| | 反应前 | 反应后 | | | | | |
| 132 | 4.2 | 0.7 | 3.5 | 54 | 12,400 | 2 | 1.7 |
| 88 | 13 | 1.3 | 11.7 | 94 | 37,000 | 12 | 0.99 |
| 91 | 18.2 | 1.1 | 17.1 | 95.3 | 20,000 | 21 | 0.82 |
| 84 | 21.7 | 2.0 | 19.7 | 98 | 22,000 | 20 | 0.99 |
| 99 | 25.4 | 1.4 | 24.4 | 97 | 17,800 | 30 | 0.82 |
| 101 | 56.7 | 1.5 | 55.2 | 99 | 8,600 | 51 | 1.08 |

* 聚合温度 60°C, 聚合时间 4 小时, D_3 和催化剂浓度, DMSO 用量均同表 1。

** 分子量是 GPC 测得峰值分子量。

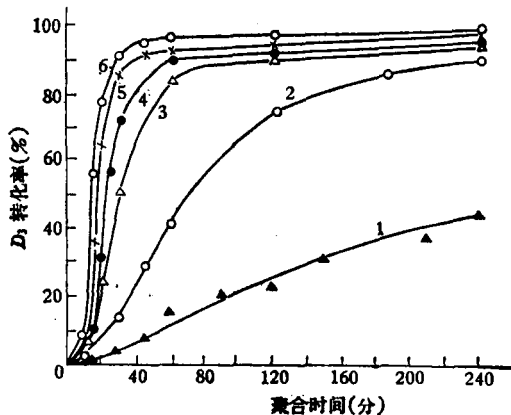


图 4 含水量对聚合速度影响反应体系含水量如下:

1. 2.0×10^{-6} (克分子/毫升);
2. 5.7×10^{-6} (克分子/毫升);
3. 13×10^{-6} (克分子/毫升);
4. 18.2×10^{-6} (克分子/毫升);
5. 21.7×10^{-6} (克分子/毫升);
6. 57×10^{-6} (克分子/毫升)。

如果引发反应确是按式(1)进行的话,那么在聚合反应引发阶段结束时,再加入 D_3 , D_3 应在引发的链上增长,而不再和水进行开环反应,因此 D_3 转化率对反应时间作图,将是一条通过原点的直线.图5是在聚合反应分别进行20分钟、90分钟后再加入 D_3 的聚合结果.证明上述的引发机理是正确的.

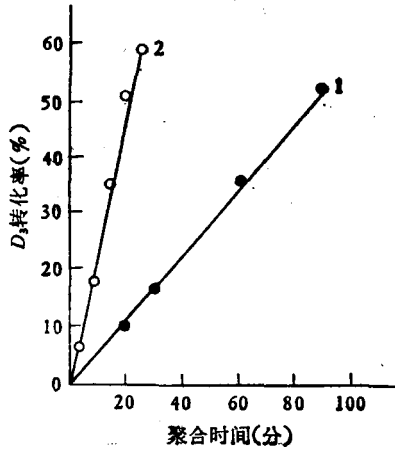


图5 没有诱导期的 D_3 聚合反应

1, 聚合20分钟后加入 D_3 的聚合反应; 2, 聚合90分钟后 (D_3 已反应掉97%) 后再加入 D_3 的聚合反应.

(2) 链增长 从表4看出,在反应过程中,聚合物浓度保持不变,分子量逐渐长大,而且分子量分布窄.这说明在聚合物链增长前,链的引发已经结束,并且每个已引发的链的增长速度也相同.图6和图7进一步说明链增长的历程是:

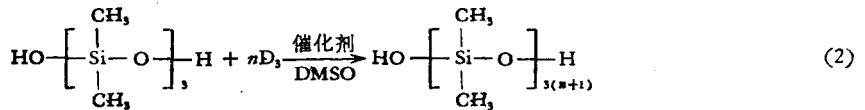


表4 一个典型的链增长反应(60°C)

| 反应时间(分) | D_3 转化率(%) | GPC 测 (V_r) | M_w | M_w/M_n | 聚合物浓度 $\times 10^5$ (克分子/毫升) |
|---------|--------------|-----------------|--------|-----------|---------------------------------|
| 20 | 58.1 | 41.3 | 8,300 | 1.04 | 3.1 |
| 30 | 82.2 | 39.6 | 12,300 | 1.05 | 2.9 |
| 45 | 89.2 | 39.4 | 12,700 | 1.10 | 3.1 |
| 60 | 91.8 | 39.2 | 13,400 | 1.19 | 3.0 |
| 120 | 93.7 | 39.1 | 13,800 | 1.25 | 3.0 |

即 D_3 逐次加到聚合物链上去.在反应后期,聚合物的 GPC 图(图6e)上出现了双峰,而且前面的小峰的分子量是主峰的分子量的两倍,这说明聚合物链之间发生了缩合反应.

3. 聚合物链的活性

反应4小时后, D_3 几乎100%转化成聚合物,说明聚合物链是有活性的.为进一步证明这一问题,当聚合4小时, D_3 转化了99%时,再加入新的 D_3 甲苯溶液,4小时后

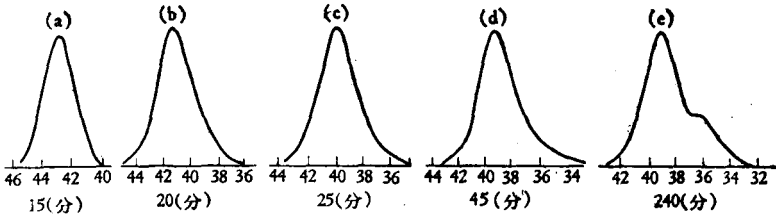


图6 反应过程中聚合物的 GPC 图

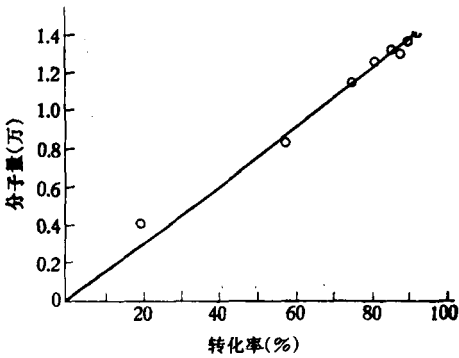
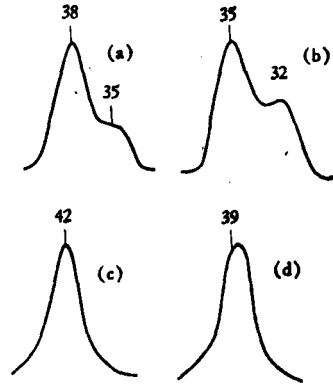
图7 D_3 转化率对聚合物分子量图

图8 在活性的聚合物链上进行 D_3 聚合反应的 GPC 图
 (a) 聚合 4 小时, D_3 转化了 99% 得到的聚合物; (b) 在聚合物 (a) 上加入新的 D_3 , 又聚合 4 小时得到的聚合物; (c) D_3 反应掉 73% 得到的窄分布的聚合物; (d) 在聚合物 (c) 上, 再加入 D_3 聚合 1 小时后, 得到的聚合物。

D_3 又反应掉 94%。而且 GPC 图证明 [图 8 (a) (b)], 新加的 D_3 是在原来的聚合物链上增长的。如果在没有产生羟基缩合反应以前加入新的 D_3 , 则可得到窄分布的聚合物 [图 8 (c) (d)]。预期采用这种方法可以制备具有规整结构的嵌段共聚物。

参 考 文 献

- [1] Lee, C. L., Johunson, O. K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Ed, 14, 729—42 (1976).
- [2] Lee, C. L., Frye, C. L., Johunson, O. K., *Polym. Preprints*, 10(2), 1361—7 (1969).
- [3] Lee, C. L., Marko, O. W., Johunson, O. K., *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, Ed., 14, 743—58 (1976).
- [4] Hölle, H. J., Lennen, B. R., *Eur. Polym. J.*, 11(9), 663 (1975).
- [5] Neth. Appl., 6504,584 (1965); *Chem. Abstr.*, 64, 8236b (1966).
- [6] Kellum, G. E., Smith, R. C., *Anal. Chem.*, 38, 67 (1966).
- [7] 杨亚君, 贝建中, 张兴华, 高分子通讯 No. 6, 346—51 (1980).

STUDIES ON THE NONEQUILIBRIUM POLYMERIZATION OF HEXAMETHYL CYCLOTTRISILOXANE

Zhang Xinghua, Bai Jianzhong, Lu Xingluan, Yang Yajun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The polydimethylsiloxane with a very narrow molecular weight distribution and free of macrocyclics was synthesized by polymerization of hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) in toluene with benzyltrimethylammonium bis (*o*-phenylenedioxy) phenylsiliconate as a catalyst and dimethyl sulfoxide (DMSO) as a promoter. Oxygen must be excluded, otherwise it would lower the reactivity of the catalyst. As oxygen is removed from the reaction system, the rate of the polymerization is obviously increased and D_3 can be converted to polymer approximately to 100 percent. The polydimethylsiloxane thus obtained is a living polymer. Characteristics of the nonequilibrium polymerization of D_3 in the absence of oxygen were investigated.