

己内酰胺与环硅氧烷阴离子开环共聚合 II. 聚合反应过程研究*

冯建荣 王有槐

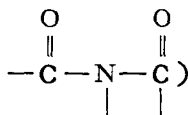
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

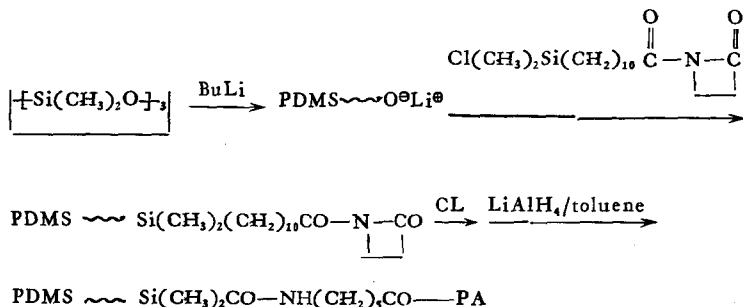
研究探讨了己内酰胺和八甲基环四硅氧烷两种完全不同的环单体的共聚合过程。在反应初期, 环硅氧烷快于己内酰胺而先聚合, 随后己内酰胺很快达高转化率。随聚合反应时间延长和环硅氧烷单体配比的增加, 共聚体中的硅氧烷含量都相应增加。研究提出并证实了聚合过程中的一些主要反应, 并由此推断了共聚产物的结构表达式。

关键词 己内酰胺、八甲基环四硅氧烷、共聚合、反应过程

己内酰胺与有机硅之间的共聚, 一般将硅氧烷制成大分子, 接上活性基(如



后成为大分子预聚体, 以此引发己内酰胺聚合制得嵌段型共聚物^[1,2,3]。Owen 和 Thompson^[2]的工作是个典型例子, 反应过程示于下式:



共聚过程比较复杂。

我们发现八甲基环四硅氧烷(以 D₄ 表示)可在己内酰胺(以 CL 表示)熔体介质、钾代己内酰胺盐催化下发生开环聚合, 当加入 CL 聚合的活化剂后, 两种单体发生了共聚合^[4]。

* 国家自然科学基金资助课题; 本刊 1989 年 7 月 17 日收到。

本文则对聚合过程及其一些主要反应作了探讨。

实 验 部 分

试剂原料、聚合过程见前文^[1]。样品削成条状以后,以水为溶剂抽提出 CL 单体和低聚体,由称重法可得己内酰胺聚合转化率。¹H-NMR 和 ²⁹Si-NMR 谱采用日本 JNM-FX100 仪器,样品经三氟乙酸酐处理后溶于 CDCl₃ 溶剂中测试。

结 果 与 讨 论

1. 共聚反应过程

要探讨环硅氧烷和己内酰胺的共聚过程、共聚产物的组成含量等,首先应解决聚合物的

溶解性问题。我们通过三氟乙酸酐对聚酰胺组分进行处理,可使聚合产物溶于 THF、CHCl₃、CH₂Cl₂ 等常规有机溶剂。采用 ¹H-NMR 积分法(图 1),将硅氧链节和酰胺链节的摩尔含量比通过测定它们分别在 0.1ppm 处的 CH₃(d) 吸收和 1.5ppm 处的 CH₂(c) 吸收来实现,按下式:

$$\frac{[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]}{[-\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{NH}-]} = \frac{d/2 \times 3}{c/3 \times 2} = \frac{d}{c}$$

c、d 分别是酰胺链节中 H_c 原子和硅

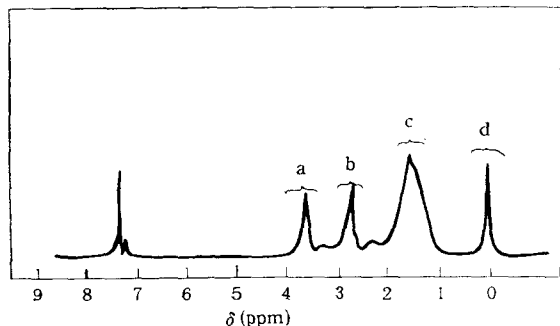


图 1 共聚物的 ¹H-NMR 谱

各峰归属为: $\frac{[-\text{COCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{N}-]}{b} \frac{[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-]}{d}$

氧链节中 H_d 原子的吸收峰面积积分值。

(1) 聚合反应速度

从两种单体在等同于共聚条件下的各自均聚合速率大小可比较两者在共聚时哪个开环聚合更易进行。图 2 示出 D₄ 和 CL 各自均聚时的聚合随时间变化关系。可以看出,在反应初期(0—5min)环硅氧烷明显快于己内酰胺而先聚合,在 1 分钟内就达 60% 的转化率,随后己内酰胺达高聚合转化率。表明在本条件下 D₄ 具有很高的开环聚合活性。

(2) 共聚体组分含量随反应时间的变化

参与共聚的硅氧烷与酰胺组分的含量比随聚合时间的变化见图 3, 可以看到总的趋势是随反应时间延长,硅氧烷进入大分子共聚链的比例增大,愈到反应后期,进入共聚体中的硅氧烷部分愈为完全。

(3) 共聚体组分含量随单体配比的变化

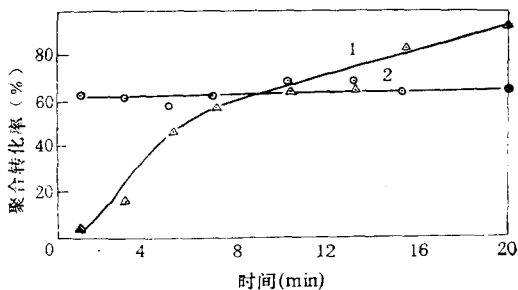


图 2 聚合转化率随时间的变化

(1) CL 均聚合 (2) D₄ 于 CL 熔体中均聚合
D₄:CL = 15wt%

当两种单体共同聚合时,随着 $D_4:CL$ 单体比例的增大,进入共聚链的硅氧烷也相应增大,见图 4。但当单体配比增至 $D_4:CL = 15-20wt\%$ 后,进入共聚链的硅氧烷成分不再有增加的趋势。我们认为这是由于有机硅组分在聚酰胺基体中具有极差的相容性,难以大量共存的缘故。

2. 共聚过程中的主要反应

在两种单体的阴离子聚合条件下,可能的反应过程如 1—6 式。

(1) 己内酰胺的均聚合反应

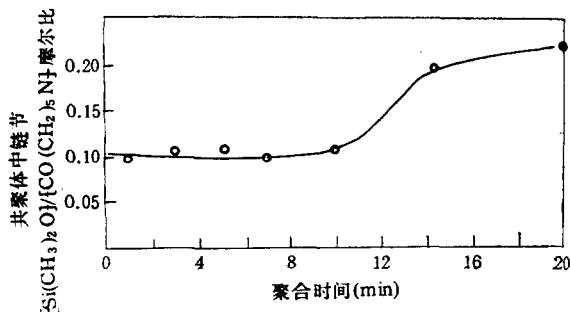


图 3 共聚体中有机硅含量随聚合时间的变化 ($D_4:CL = 15wt\%$)

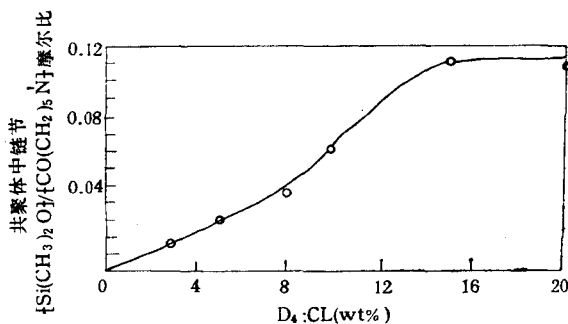
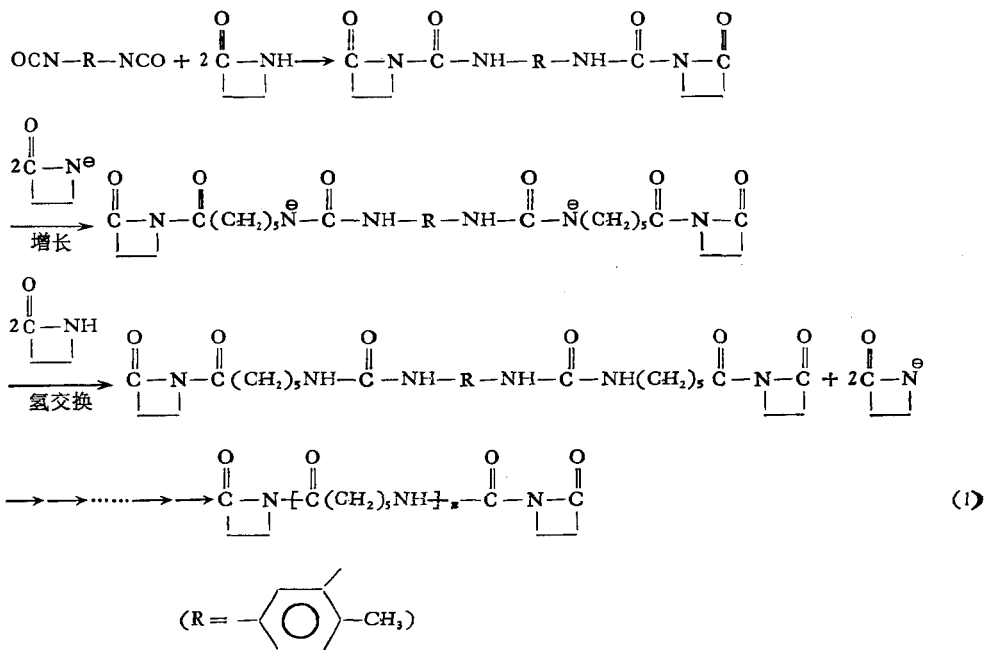


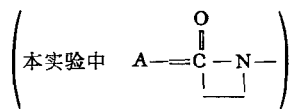
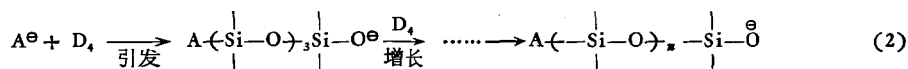
图 4 共聚体中硅氧烷含量随 D_4 单体配比的变化 (聚合反应时间 10 分钟)

反应机理已为人们所公认^[6],在本实验条件下反应示意如下:



(2) 八甲基环四硅氧烷均聚合反应

环硅氧烷的均聚合反应机理为^[7]:



这一反应由 D_4 在 CL 熔体中能被 $\text{C}=\text{O}-\text{N}^{\ominus}$ 引发聚合所证实。聚合物结构表征如图

5, 0.1ppm 处的 $\text{H}^1\text{-NMR}$ 吸收是聚合物分子中 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 的特征吸收, 1—2ppm 处的少量吸收归因于端基酰胺的亚甲基氢吸收。

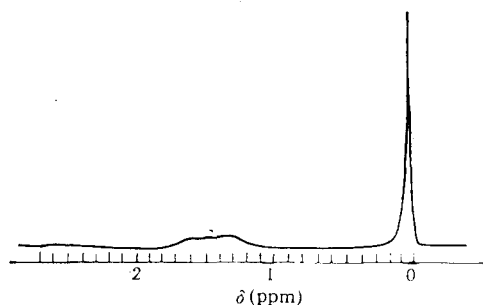


图5 D_4 聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 图

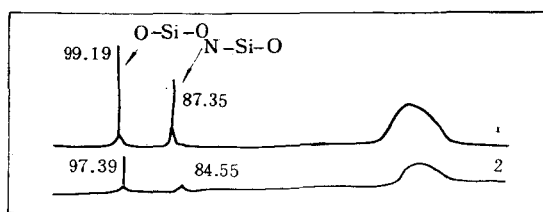


图6 共聚产物和参考样品的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱 (δ ppm)

(1) 参考样品: $\text{Et}_2\text{N}-(\text{Si}-\text{O})_n-\text{Si}-\text{NEt}_2$
 $n = 4$ (2) 共聚产物; 横座标为 $\delta(\text{ppm})$

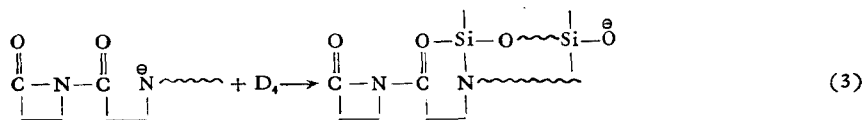
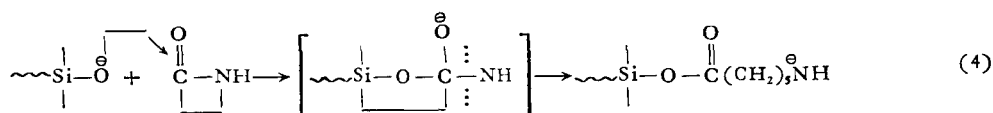
(3) 酰胺阴离子对 D_4 单体进攻

图6证实了反应(3)的存在。 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱既出现 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 的吸收, 亦出现 $\text{N}-\text{Si}-\text{O}$ 的吸收。

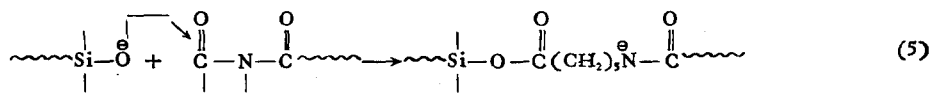
(4) 硅氧阴离子对内酰胺环的进攻



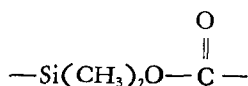
我们的实验结果没有发现这一反应。当 D_4 在 CL 熔体中进行碱开环聚合时, 虽 CL 大量存在, 却几乎只有 D_4 本身的开环聚合得到有机硅, 而没有 CL 的开环进入聚合链。聚

合物表征见图 5, 几乎只有 $\sim\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 在 0.1ppm 处的吸收。

那么, $\sim\text{Si}-\text{O}^-$ 能否打开开环活性很大的酰化己内酰胺环呢? 如(5)式



显然, 这一反应会破坏酰亚胺结构, 从而导致己内酰胺本身聚合的失活。而我们的实验证明己内酰胺能正常聚合。将共聚体系中的己内酰胺聚合转化率~时间关系与均聚体系相对照, 可看到两者聚合反应速度几乎一致, 如图 7。另一方面, 聚合物没有



的甲基氢在 0.3ppm 处的 $^1\text{H-NMR}$ 吸收。因此, 硅氧阴离子打开己内酰胺环的上述两个反应在本实验条件下没有发生。

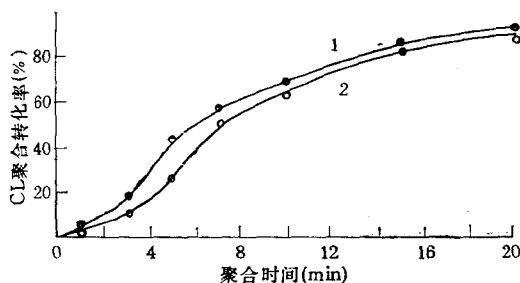


图 7 己内酰胺聚合转化率
(1) 均聚体系 (2) $\text{D}_4\text{-CL}$ 共聚体系

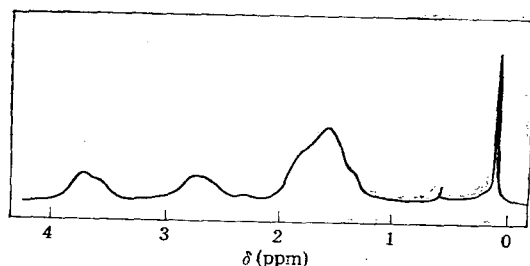


图 8 聚合体的 $^1\text{H-NMR}$ 图(用 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 处理, 溶于 CDCl_3)

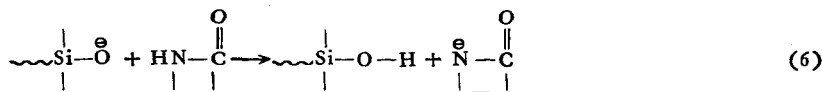
(5) 硅氧阴离子与内酰胺单体的氢交换反应

由前所述, 当 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}^- \\ | \\ \text{---} \end{array}$ 打开 D_4 环时消耗了 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{N}^- \\ | \\ \text{---} \end{array}$, 而生成的 $\sim\text{Si}-\text{O}^-$ 却不能打开

酰胺环而催化内酰胺开环聚合, 这势必会造成 CL 聚合反应速度的下降。但图 7 示出的

结果并非如此。根据内酰胺聚合反应机理给予我们的启示,我们推断 $\sim\text{Si}-\text{O}^-$ 亦类似于

$\sim\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_5\text{N}^-$ 那样与 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}$ 发生了氢交换反应再生 $\text{C}(=\text{O})-\text{N}^-$, 如(6)式:



在较大硅氧烷含量的聚合体的 $^1\text{H-NMR}$ 谱(图 8)中可看到 0.5ppm 处的微小吸收

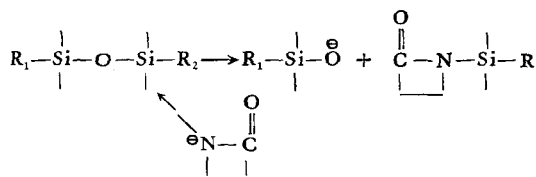
峰,在这一位置的吸收只属于 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CF}_3$ 结构。显然,这是由(6)式所生成的

$-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{H}$ 在用 $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 处理时所形成。

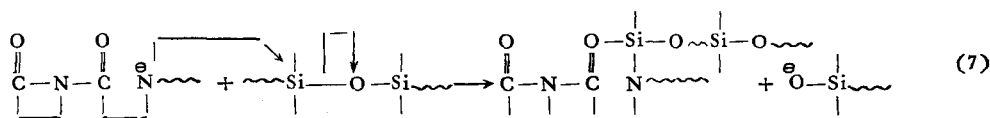
(6) N^- 对硅氧烷链的进攻

按反应 1—5,尤其是反应 2 和 5,硅氧烷必以均聚物形式大量存在,这与我们测得的 D_4 大多参与共聚不很符合^[4]。

P. M. Lefebvre 等^[2]曾推断在内酰胺阴离子聚合条件下的硅氧烷链存在如下反应:

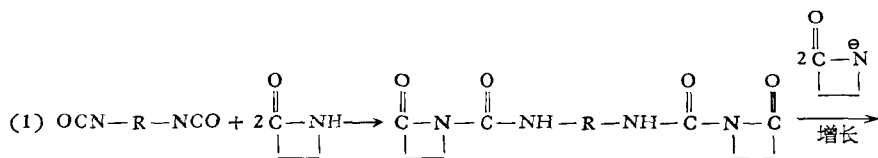


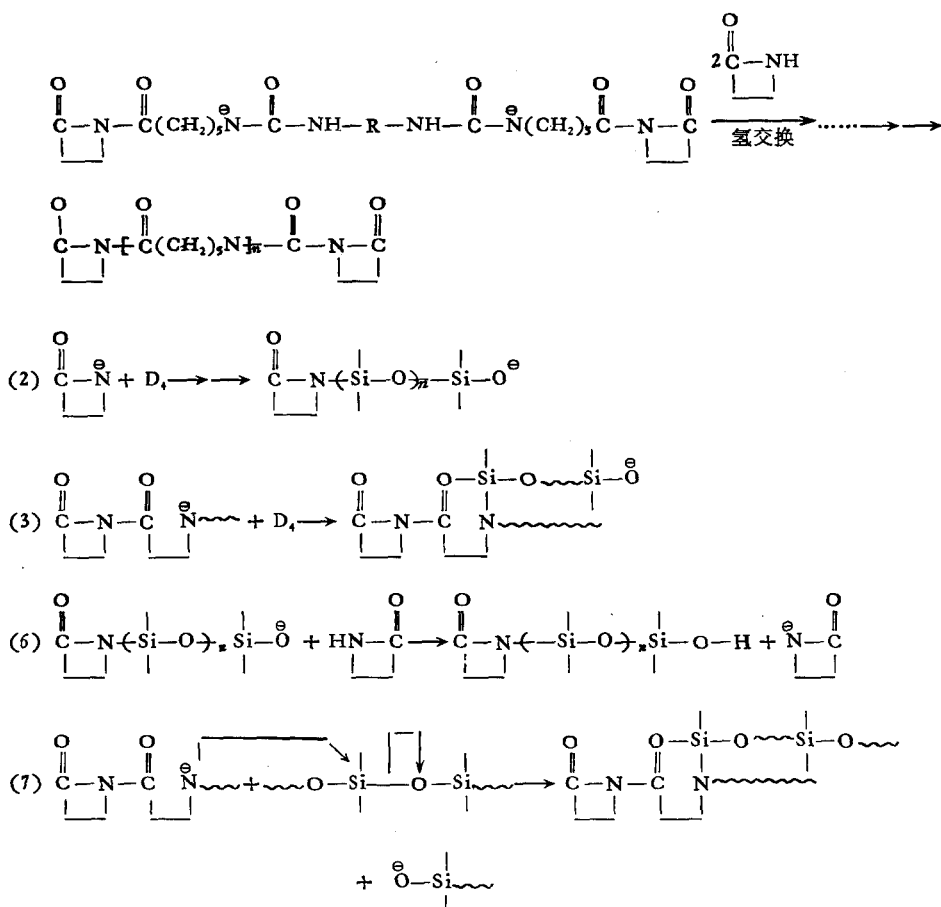
类似地,在 $\text{D}_4\text{-CL}$ 共聚过程中,我们认为失活的硅氧烷链易受 N^- 的亲核进攻



反应(7)式的存在会使反应起始时易均聚生成的硅氧烷链断裂,受 N^- 的进攻均匀地分布连接于内酰胺 N 原子上,从而进入共聚链。越到反应后期,参与共聚的硅氧成分越多(如图 3)。同时避免了宏观分相,动态力学谱和扫描电镜图表明了这一点^[4]。

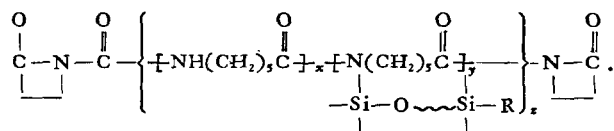
综上所述,我们提出共聚过程的几个主要反应如下:





有趣的是,无论(3)(7)式,由于内酰胺聚合活性中心的特殊性, N^- 不在末端上,因此硅氧烷只能在内酰胺侧旁以 $\text{Si}-\text{N}$ 键的形式接到内酰胺链节上,因此形成以内酰胺为主链、以硅氧烷为支链的接枝型共聚物。而且,硅氧烷接到 N 上后并不破坏内酰胺增长链端的酰亚胺结构,因此不影响己内酰胺本身的聚合,这为图 7 的实验所证实。

由此推断共聚物结构如下:



参 考 文 献

- [1] Owen, M. J., Thompson, J., *Brit. Polym. J.*, 1972, 4, 297.
- [2] Lefebvre, P. M., Jerome, R. and Teyssie, P., *Makromol. Chem.*, 1982, 183, 2453.
- [3] Policastro, P. P., Hernandez, P. K., *Polym. Bulletin*, 1986, 16, 43.
- [4] 冯建荣、王有槐, 高分子合成聚合反应与机理学术论文报告会预印集(1988, 南京), P209.
- [5] 冯建荣、王有槐, 高分子学报, 1990(2), 193.
- [6] Sekiguchi, H., in "Ring Opening Polymerization", Vol.2, Chap. 12, ed. by Ivin, K. J. and Saegusa, T., 1984.

- [7] Wright, P. V., in "Ring Opening Polymerization", Vol. 2, Chap. 14, ed. by Ivin, K. J. and Saegusa, T., 1984.

STUDY ON THE REACTION COURSE OF COPOLYMERIZATION OF CAPROLACTAM WITH CYCLIC SILOXANE

FENG Jianrong and WANG Youhuai

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

ABSTRACT

The process of copolymerization of caprolactam (CL) with octamethyl cyclotetrasiloxane (D_4) has been investigated. In the course of polymerization of CL and D_4 , D_4 polymerized rapidly at first, then CL continued to polymerize and attained the high conversion of above 85%. The content of siloxane component in the copolymer chain extended with the reaction time and with increase of the monomer ratio of D_4 . The main reactions in the polymerizing process was proposed and the structure of copolymer was suggested.

Key words Caprolactam, Octamethyl cyclotetrasiloxane, Copolymerization, Reaction course