

# 含环三硅氮烷的星形聚硅氧烷的合成\*

## ——环硅氮阴离子引发环硅氧烷开环聚合

毛 杰 谢择民\*\*

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 以环三硅氮锂盐( $D_3^{NLi}$ )为引发剂,成功地引发了环硅氧烷开环聚合.通过含氮量测定,利用 $^1H$ 、 $^{29}Si$  NMR 和 IR 谱以及分子量测定(GPC)和特性粘度测试,并与模型化合物进行比较,证明所得聚合物是含环三硅氮烷的星形聚硅氧烷.研究了六甲基环三硅氮锂盐引发八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )开环聚合的动力学,结果表明该聚合反应相对于  $D_4$  为一级反应,同时也比较了不同促进剂对聚合速率的影响,DMF 对聚合速率的促进作用比 diglyme 大.

**关键词** 环三硅氮烷,阴离子聚合,星形高分子,反应速度

本实验室报道过<sup>[1~3]</sup>在二甲基硅橡胶中加入一些聚硅氮烷(1%~10%)即可大大地提高它的耐温性.并研究了添加聚硅氮烷的聚二甲基硅氧烷的热降解反应动力学<sup>[4]</sup>.结果表明添加了聚硅氮烷的聚二甲基硅氧烷降解反应活化能由 152 KJ/mol 提高到 230 KJ/mol.因此,含硅氮烷的聚硅氧烷的热稳定性很高.星形高分子由于特殊的结构和物性而引起人们的极大兴趣.从而形成了以多官能团引发剂为基础和以多官能团偶联剂为基础的两大类合成方法<sup>[5]</sup>.本文使用六甲基环三硅氮锂盐为引发剂,成功地引发环硅氧烷开环聚合,把硅氮结构引入硅氧主链中,并得到了星形的聚硅氧烷高分子.

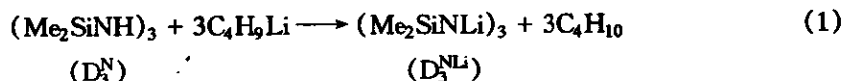
## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

**试剂:**所用的试剂都是分析纯,使用常规方法进行干燥.

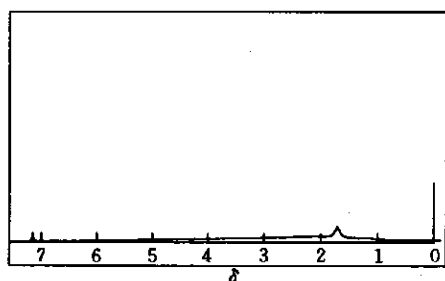
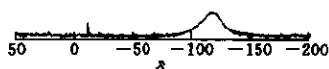
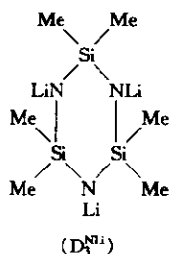
**仪器:**LC-10 凝胶色谱仪(测分子量,聚苯乙烯为标,氯仿为淋洗液),103 型气相色谱仪(测转化率),库仑滴定装置(测含氮量),乌氏粘度计(测特性粘度,甲苯溶液,25℃)

### 1.2 环三硅氮锂盐的制备



在剧烈搅拌下,把六甲基环三硅氮烷的正己烷溶液滴加到丁基锂的正己烷溶液中.此反应室温下可以很好地进行.反应 7~8 h 后,用正己烷对得到的环三硅氮锂盐进行充分洗涤(洗至洗出液经验证几乎呈中性).所得锂盐在 DMSO 中进行了 NMR 测试,所得谱图如图(1~2)

\* 1996-09-04 收稿,1996-11-20 修稿;国家自然科学基金资助项目基; \*\* 通讯联系人

Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of  $\text{D}_3^{\text{NLi}}$ Fig. 2  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectrum of  $\text{D}_3^{\text{NLi}}$ 

### 1.3 聚合反应



$$n = 3, 4 \quad (2)$$

采用本体聚合,  $\text{D}_3$  和  $\text{D}_4$  为单体. 按照阴离子聚合的条件进行严格操作. 使用 DMF 和 diglyme 为促进剂.  $\text{D}_3$  的聚合反应控制油浴温度为  $90 \sim 100^\circ\text{C}$  时, 聚合约 5h.  $\text{D}_4$  的聚合反应控制油浴温度为  $155 \sim 165^\circ\text{C}$ , 聚合时间为 12h. 使用三甲基氯硅烷为终止剂, 经过处理得到聚合物, 其表征见结果与讨论.

配制一系列  $\text{D}_4$  的标准己烷溶液, 用 GC 测定其含量, 得工作曲线.

$\text{D}_4$  为单体, 控制聚合反应的温度为  $160 \pm 1^\circ\text{C}$  时, 每隔一定时间取样, 用三甲基氯硅烷进行终止, 经处理后, 用容量瓶配制己烷溶液, 然后用 GC 测定  $\text{D}_4$  的含量. 进而得到转化率. 分别使用 DMF 和 diglyme 为促进剂, 锂盐和  $\text{D}_4$  不同比例进行实验.

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响聚合反应的因素

在六甲基环三硅氮烷锂盐的合成中, 为了保证得到的完全是三锂盐, 丁基锂用量是多于理论量的. 文献大都采用将丁基锂往硅氮烷中滴加, 但我们在实验中发现, 采用这种操作, 由于硅氮烷是大量的, 首先生成一锂盐, 而一锂盐也是不溶于己烷的. 使得进一步锂化变得困难. 因此我们采用了将硅氮烷往丁基锂中滴加的操作. 由于丁基锂也能引发环硅氧烷开环聚合, 为了保证聚合反应不受丁基锂的影响, 对得到的锂盐沉淀进行充分洗涤, 除去过量的丁基锂. 得到的锂盐在氮气下是稳定的, 但一遇空气立刻剧烈燃烧. 库仑分析测定含氮量为 17% (理论值为 17.7%). 而 NMR 谱中, 氢谱和硅谱都只有一个峰 ( $^1\text{H}$ :  $\delta = 1.71$ ,  $^{29}\text{Si} = -11.11$ ), 证明得到的是六甲基环三硅氮烷的锂盐.

促进剂的使用对聚合来说是必需的, 无促进剂, 聚合反应不发生. 不同的促进剂其促进效果也不相同.

### 2.2 聚合物结构的表征

使用环三硅氮烷的锂盐为引发剂的聚合, 分子量能够控制, 分子量的大小取决于引发剂环三硅氮锂盐与聚合单体环硅氧烷的比例, 同时得到的分子量分布也很窄. 为了便于对聚合物进行表征, 本文主要对较低分子量的聚合物进行了研究.

得到的聚合物为透明的油状液体, 分子量为 1.5 万, 分子量分布为 1.19, 特性粘度为

1.6 ml/g. 使用库伦分析测定含氮量<sup>[6]</sup>. 得到的聚合物含氮量与计算值(按聚合投料量计算)基本一致(如表 1). 把聚合物的己烷溶液用乙醇进行沉淀, 沉淀后的产物, 在含氮量上、NMR 谱及 IR 谱与沉淀前都没有明显变化. 由此可以肯定, 硅氮结构是以化学键的形式与硅氧链联接, 而不是小分子的硅氮化合物以其他的物理方式与聚硅氧烷混杂在一起. 得到的聚合物是含硅氮烷结构的高分子.

所得聚合物的 NMR 谱图如图 3~4, 谱中除了有硅氧链的特征峰 d, e 外, 还出现了特征峰 a 峰(<sup>1</sup>H:  $\delta = 0.25$ )和 b 峰(<sup>29</sup>Si:  $\delta = -2.88$  烷). 我们认为 a 峰是环三硅氮以六甲基二磷氧烷为标上的甲基氢峰, b 峰是环三硅氮烷上的硅峰. 为了进一步确认这些特征峰的确是硅氮环体的峰, 我们合成了模型化合物 (I), 图(5)是 (I) 的 <sup>29</sup>Si NMR 谱, 谱中 2 号峰是环三硅氮环体上的硅峰, 这与聚合物中的 b 峰是完全一致的.

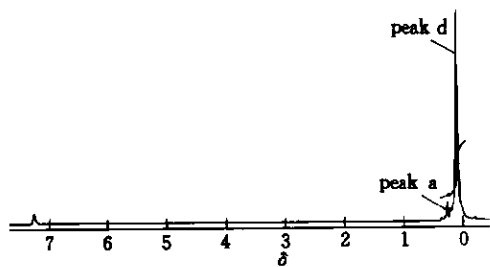


Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of polymer

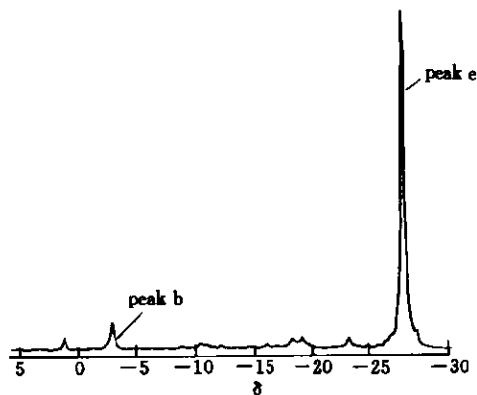
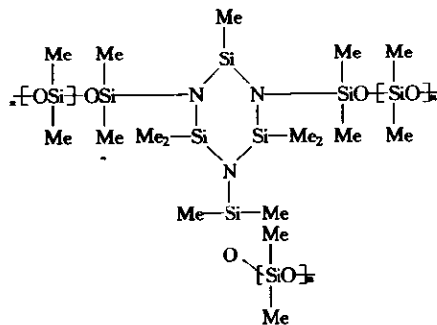


Fig. 4 <sup>29</sup>Si-NMR spectrum of polymer

聚合物的 IR 谱中(如图 6), 除了硅氧链的特征峰 f 外, 出现了特征峰 c 峰( $934\text{ cm}^{-1}$ ). 文献<sup>[7]</sup>报道了环三硅氮烷衍生物的 IR, 随着硅氮环体氮上氢被取代个数的增加, 其硅氮硅的伸缩振动峰的波数也变大. 1, 3, 5-三(三甲基硅)-2, 4, 6 六甲基环三硅氧烷的硅氮硅的伸缩振动峰在  $936\text{ cm}^{-1}$  处, 这与聚合物的 c 峰是完全一致. 因此 c 峰正是取代后的环三硅氮烷上的硅氮硅的伸缩振动峰.

Table 1 Nitrogen content in polymers

| No. | D <sub>3</sub> (g) | D <sub>3</sub> <sup>N<sub>2</sub></sup> (g) | N( % )(calculated) | N( % )(found) |
|-----|--------------------|---------------------------------------------|--------------------|---------------|
| 1   | 12.29              | 0.79                                        | 0.97               | 0.98          |
| 2   | 13.93              | 1.35                                        | 1.56               | 1.40          |
| 3   | 8.55               | 2.27                                        | 3.71               | 3.18          |
| 4   | 9.07               | 1.86                                        | 3.01               | 2.76          |

此外, 我们发现, 聚合物的这三个特征峰(a, b, c)的强度随着聚合物中的含氮量的增

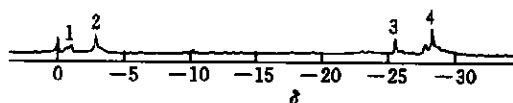
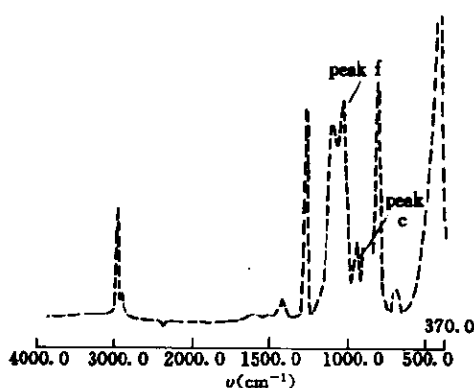
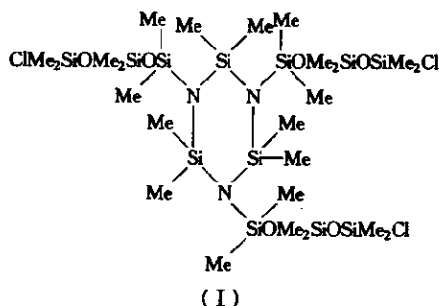
Fig. 5  $^{29}\text{Si}$ -NMR spectrum of (I)

Fig. 6 IR spectrum of polymer

加而变强, d、e、f 三个峰是硅氧链的峰, 我们使用 a 峰面积与 d 峰峰面积的比值来表示的 a 峰强度, b 峰面积与 e 峰峰面积的比值来表示 b 峰的强度, c 峰的吸收强度与 f 峰的吸收强度的比值来表示 c 的强度. 结果如表(2)

由此可以认为以上对 a、b、c 三个峰的指定都是合理的, 这三个峰的确是环三硅氮烷的氮上发生取代后所产生的峰.

我们还研究了聚合物的分子量与特性粘度的关系, 得到  $\lg[\eta] \sim \lg M_w$  曲线(如图 7).

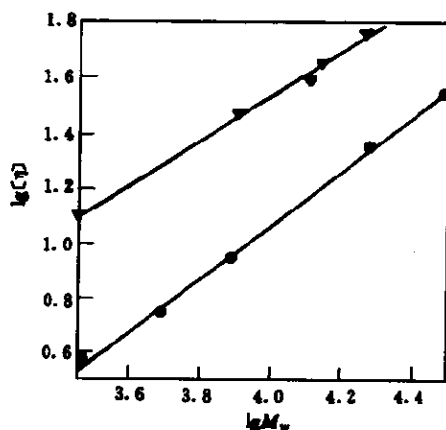


Fig. 7 Relationship between the molecular weight and intrinsic viscosity

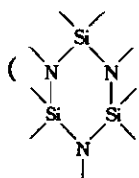
● star polymers, ▼ linear PDMS.

| No. | N(%) | strength of peak a (%) | strength of peak b (%) | strength of peak c (%) |
|-----|------|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1   | 1.1  | 5.4                    | 2.4                    | 46.2                   |
| 2   | 1.6  | 8.3                    | 4.0                    | 45.0                   |
| 3   | 2.7  | 13.0                   | 6.3                    | 49.7                   |
| 4   | 3.1  | 19                     | 7.1                    | 54.5                   |
| 5   | 4.2  | 25                     | 40                     | 58.7                   |

同时也测试了直链聚二甲基硅氧烷(羟基硅油)的分子量与特性粘度. 从图 7 中可以看出, 对两种聚合物都得到了较好的直线, 而且两直线几乎平行. 新得到的聚合物的粘度约比相同分子量的直链聚硅氧烷的粘度小三倍. 这种差异是合乎星形聚合物的分子量与粘度关系的规律.

通过以上的表征, 可以得出如下结论:

所得聚合物是以环三硅氮结构



星形高分子.

### 2.3 动力学研究

Hölle<sup>[8]</sup>曾对用  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OLi})_2$  引发  $\text{D}_3$  聚合进行了聚合动力学的研究,根据他的动力学方程和数据处理,我们对  $\text{D}_4$  的聚合进行了聚合动力学的初步研究.

$\text{D}_4$  的聚合的反应速率方程式可用下式表示:

$$-\frac{d[\text{D}_4]}{dt} = k[\text{D}_4]^1[\text{I}]^m[\text{P}]^n \quad (3)$$

$[\text{D}_4]$ :  $\text{D}_4$  的浓度; 1: 相对于  $\text{D}_4$  的反应级数;  $[\text{I}]$ : 引发剂硅氮锂盐的浓度;  $m$ : 相对于引发剂的反应级数;  $[\text{P}]$ : 促进剂的浓度;  $n$ : 相对于促进剂的反应级数.

对于每一次聚合, 引发剂、促进剂的浓度是一定的, 即  $[\text{I}]$ 、 $[\text{P}]$  为常数, 令  $k_p = k[\text{I}]^m[\text{P}]^n$ , 于是有:

$$-\frac{d[\text{D}_4]}{dt} = k_p[\text{D}_4]^1 \quad (4)$$

从图(8)可以看出, 在转化率  $X$  小于 80% 时, 所得的各点几乎在一条直线上, 因而聚合反应对  $\text{D}_4$  来说是一级的.

由式(4)积分得:

$$-\lg(1-X) = 0.4342 k_p t \quad (5)$$

根据  $-\lg(1-X) \sim t$  图, 即可求出  $k_p$ .

根据  $k_p$  所对应的  $[\text{I}]$ 、 $[\text{P}]$ , 作  $k_p \sim [\text{I}]^m[\text{P}]^n$  曲线. 对于 DMF 为促进剂, 只有当  $m=1$ 、 $n=3$  时,  $k_p \sim [\text{I}]^m[\text{P}]^n$  图才可得到较好的直线, 如图(9); 而 diglyme 为促进剂时, 只有当  $m=1$ 、 $n=2.5$ ,  $k_p \sim [\text{I}]^m[\text{P}]^n$  图才可得到较好的直线, 如图(10).

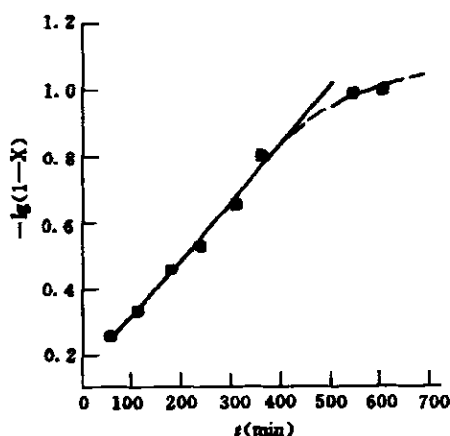


Fig. 8  $-\lg(1-X) \sim t$

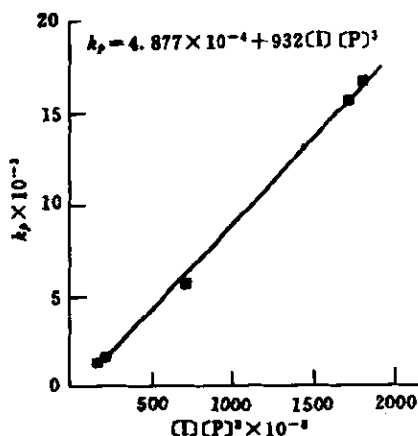


Fig. 9  $k_p \sim [\text{I}][\text{P}]^3$  (DMF as promoter)

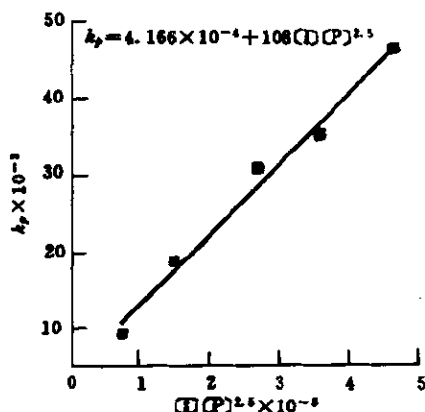


Fig. 10  $k_p \sim [\text{I}][\text{P}]^{2.5}$  (diglyme as promoter)

由此求得, 对于 DMF,  $k = 2.1 \times 10^3/\text{min}$ ; 对于 diglyme,  $k = 2.5 \times 10^2/\text{min}$ .

## 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, 2: 46~51
- 2 Xie Zemin(谢择民), Li Qishan(李其山), Wang Jinting(王金亭), et al. *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 Wang Yi(王一), Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正), et al. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1996(2), 4: 202~209
- 5 Takuya O, et al. *Macromol Chem Phys.* 1994, 195: 1973~1983
- 6 Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正), Peng Libin(彭立斌), et al. *Analytical Chemistry*(分析化学), 1993, 21(2): 206~208
- 7 Fink W *Helv. Acta Chim.* 1969, 52: 2261
- 8 Hölle H J, Lehnen B R. *Eur Polym J*, 1975, 11: 663~667

## SYNTHESIS OF STAR-SHAPED POLYDIMETHYLSILOXANES CONTAINING CYCLOTTRISILAZANE CORE

MAO Jie, XIE Zemin

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

**Abstract** Polymerization of cyclosiloxane initiated by cyclotrisilazane trilithium salt is successfully carried out. The polymer is characterized by NMR, IR, GPC and viscosity measurement. It is confirmed that the polymer is star shaped polymer. The study of kinetics of polymerization shows that reaction order with respect to  $D_4$  is 1. The promoter DMF has a stronger effect on polymerization than diglyme.

**Key words** Anionic polymerization, Cyclotrisilazane, Star-shaped polymer, Kinetics