

·研究简报·

可紫外光固化的超支化聚硅氧烷合成及固化研究*

佘庆法 范晓东** 王欣 王生杰

(西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

关键词 超支化聚合物, 紫外光固化, 聚硅氧烷

同线型聚硅氧烷聚合物相比,超支化聚硅氧烷聚合物具有低粘度、高反应活性和良好的相容性等特点,其中以制备超支化的聚硅氧烷基硅氧烷和聚烷氧基硅氧烷^[1]为主.对于超支化聚硅氧烷主要是以 AB_x ($X=2\sim 6$) (其中A为双键,B为硅氢键)型单体为原料,在氯铂酸或 Pt/C 的催化下,通过硅氢加成反应一步制备,最终聚合物的端基(B)为硅氢键^[2-15],而双键则完全反应.此外也可通过含不同数目烷氧基硅烷的水解缩合制备超支化聚硅氧烷.

本文采用 AB_2 型单体在 Pt/C 催化下通过一步法合成了可紫外光引发自由基固化、端基为双键(聚合物 I)和烯丙基(聚合物 III)的超支化聚硅氧烷基硅烷以及端基为 Si-H 键(聚合物 II)的超支化聚硅氧烷.聚合物 II 再与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)通过硅氢加成反应制备了可紫外光引发离子固化的超支化聚合物(II-EP).通过 FTIR、¹H-、²⁹Si-NMR、GPC 对超支化聚合物的结构进行了表征并研究了其正离子光固化行为.

1 实验原料

甲基氢二氯硅烷,二甲基二氯硅烷,工业级,浙江新安化工集团有限责任公司提供;甲基乙烯基二氯硅烷,工业级,湖北武大有机硅新材料研究中心;溴乙烷,分析纯,天津化学试剂厂;镁粉,含量 $\geq 99\%$,上海三浦化工有限公司;甲基丙烯酸缩水甘油酯,工业级,河南洛阳恒光化工有限公司;Pt/C 催化剂,氯铂酸(Pt 为 39 wt%),分析纯,陕西开达化工有限公司;三乙胺,分析纯,天津市博迪化工有限公司;二甲氨基吡啶(DMAP),工业级,浙江金坛化工厂;乙醚,碳酸氢钠,分析纯,天津红岩化学试剂厂;安息香乙醚,工业级,上海化学试剂

厂;IHT-PI 185, IHT-PI 820,工业级,北京英力科技发展有限公司提供.以上溶剂和液体原料在使用前均经过精馏提纯.

2 仪器及测试方法

¹H-、²⁹Si-NMR 测定,采用 Bruker DM X-50 核磁共振仪测定,CDCl₃ 为溶剂,四甲基硅为内标;

FTIR 分析,将样品涂覆于溴化钾压片上,采用 WQF-31 FTIR 光谱仪测定;

GPC 测定,采用 QX-8 型 VPO 在室温下测定,THF 为流动相;

双键和环氧基转化率测定见文献^[16].

3 AB_x 型单体及超支化聚合物的合成

3.1 格氏试剂的制备 溴乙烷格氏试剂和烯丙基氯格氏试剂的制备参见文献^[17].

3.2 单氯硅烷的合成 甲基乙基乙烯基氯硅烷的合成,合成方法见文献^[18],收集 55~58℃ 馏分,得到单体(15.42 g;38%;bp,55~58℃/20 Pa).

¹H-NMR: δ 0.12~0.13 (SiCH₃), 1.42~1.46 (SiCH₂), 0.95~0.98 (—CH₂—CH₃), 5.94~5.96 (—HC=CH₂), 5.77~5.80, 6.0~6.01 (H₂C=CH—);

元素分析,理论值:C 44.28, H 8.12;实测值:C 44.05, H 8.16.

IR 1600 (—CH=CH₂), 1260 (Si—CH₃), 601 (Si—Cl).

甲基乙基氯硅烷的合成,合成及处理方法方法同甲基乙基乙烯基氯硅烷,常压收集 69~71℃ 馏分,得到单体(20.15;61.90%;bp,69~71℃/常压).

¹H-NMR: δ 0~0.14 (SiCH₃), 1.52~1.61 (SiCH₂—), 0.93~0.96 (CH₂—CH₃) 4.62 (Si—

* 2005-04-21 收稿,2005-06-22 修稿;西北工业大学博士论文创新基金(基金号 CX200325)资助;**通讯联系人,E-mail:xfand@126.com

H);

元素分析,理论值:C 32.88, H 8.22;实测值:C 32.78, H 8.20.

IR(cm^{-1}): 1260 (Si—CH₃), 2153 (Si—H), 589 (Si—Cl).

二甲基烯丙基氯硅烷的合成:合成及处理方法同甲基乙基乙烯基氯硅烷,减压蒸馏收集 60 ~ 62℃的馏分,得到单体(18.45;44.40%; bp, 60 ~ 62℃/20 Pa)

¹H-NMR: δ 0.07 ~ 0.11 (SiCH₃), 1.89 ~ 1.92 (SiCH₂), 5.75 ~ 5.82 (—CH=CH₂), 4.66 ~ 4.68, 4.83 ~ 4.90 (H₂C=CH—);

元素分析,理论值:C 44.28, H 8.12;实测值:C 44.13, H 7.94.

IR (cm^{-1}): 1264 (Si—CH₃), 1635 (Si—CH₂—CH=CH₂), 592 (Si—Cl).

3.3 AB_x型单体的合成 甲基双(甲基乙基乙烯基硅氧基)氢硅烷(M-1)的合成步骤为向 200 mL 的三口烧瓶中加入乙醚(100 mL)、NaHCO₃(0.181 mol, 14.5 g)和水(0.11 mol, 2 mL),冰浴, 45 min 内滴加甲基乙基乙烯基氯硅烷(0.099 mol, 13.3 g)、甲基氢二氯硅烷(0.041 mol, 4.2 mL)和乙醚(20 mL)的混合物,滴加完成后升至室温搅拌 45 min. 过滤反应体系中的 NaHCO₃,用无水硫酸镁除水后倒入三口烧瓶中,然后向三口瓶中加入三乙胺(0.024 mol, 2.4 g)和 DMAP(0.57 mmol, 76 mg),室温在 15 min 内滴加甲基乙基乙烯基氯硅烷(0.024 mol, 3.2 g)和乙醚(10 mL)的混合物,搅拌 30 min 后,过滤,蒸馏除乙醚后减压蒸馏得到无色液体即为单体 M-1(5.5 g;48.96%; bp, 85 ~ 90℃/2666 Pa).

¹H-NMR: δ 0.12 ~ 0.13 (SiCH₃), 1.49 ~ 1.52 (SiCH₂CH₃), 0.82 ~ 0.89 (CH₂—CH₃), 5.65 ~ 5.71, 6.01 ~ 6.19 (—HC=CH₂), 5.94 ~ 6.0 (H₂C=CH—) 4.69 (Si—H); ²⁹Si-NMR: δ -3 (≡SiH), -36 (=SiO₂);

元素分析,理论值:C 47.65, H 9.39;实测值:C 47.51, H 9.43

IR(cm^{-1}): 1600 (Si—CH=CH₂), 1256 (Si—CH₃), 2155 (Si—H), 1083 ~ 1047 (Si—O—Si)

甲基乙基双(甲基乙基氢硅氧基)硅烷(M-2)的合成及处理方法同 M-1,减压蒸馏得到无色液体即为单体 M-2(6.5 g;47.54%; bp, 65 ~ 68℃/

2666 Pa).

¹H-NMR: δ 0.12 ~ 0.13 (SiCH₃), 1.49 ~ 1.52 (SiCH₂), 0.82 ~ 0.89 (CH₂—CH₃), 5.84 ~ 5.87 (HC=CH₂), 5.80 ~ 5.82 (H₂C=CH—), 4.47 (Si—H); ²⁹Si-NMR: δ -5(≡SiH), -34 (=SiO₂);

元素分析,理论值:C 42.69, H 10.28;实测值:C 42.55, H 10.31.

IR (cm^{-1}): 2118 (Si—H), 1596 (Si—CH=CH₂), 1258 (Si—CH₃), 1083 ~ 1057 (Si—O—Si).

甲基双(二甲基烯丙基硅氧基)硅烷(M-3)的合成及处理方法同 M-1,减压蒸馏得到无色液体即为单体 M-3(5.17 g;66%; bp, 88 ~ 90℃/2666 Pa).

¹H-NMR: δ 0.07 ~ 0.11 (SiCH₃), 1.80 ~ 1.89 (SiCH₂), 4.66 ~ 4.68, 4.83 ~ 4.93 (—CH₂—HC=CH₂), 5.74 ~ 5.82 (—CH₂—HC=CH₂), 4.68 (Si—H); ²⁹Si-NMR: δ -3 (≡SiH), -21 (=SiO₂);元素分析,理论值:C 47.65, H 9.39;实测值:C 47.32, H 9.26.

IR (cm^{-1}): 2155 (Si—H), 1627 (—CH₂—CH=CH₂), 1257 (Si—CH₃), 1084 ~ 1048 (Si—O—Si).

3.4 超支化聚合物的合成 聚合物(I)的合成是取 3 g 的 M-1 和 7 mg 的 Pt/C(*w*(Pt) = 5%)放入单口瓶中,通氮气,50℃下反应.通过 FTIR 监测反应的进程,当反应体系中无硅氢键特征吸收峰(IR:约 2150 cm^{-1})时,结束反应,一般反应时间为 4 ~ 5 h.向反应体系中加入 1 mL 的乙醚溶解后加入 50 mL 的乙腈沉淀,反复操作 3 次,最后得到的无色液体即为聚合物 I(1.20 g).

¹H-NMR: δ -0.05 ~ 0.05 (SiCH₃), 1.48 ~ 1.54 (SiCH₂CH₃), 0.80 ~ 0.92 (—CH₂—CH₃), 0.61 ~ 0.69 (Si—CH₂—CH₂—Si), 5.73 (—HC=CH₂), 5.92 ~ 6.05 (H₂C=CH—), 4.69 (Si—H);

IR(cm^{-1}): 1600 (Si—CH=CH₂), 1260 (Si—CH₃), 1100 ~ 1014 (Si—O—Si).

聚合物(II)的合成反应及处理过程基本同聚合物 I,不同的是反应进程是监测反应体系中双键的特征吸收峰(IR:1600 cm^{-1}).最后得到的聚合物 II 为无色液体(1.18 g).

¹H-NMR: δ -0.01 ~ 0.04 (SiCH₃), 0.53 ~

0.62 (SiCH₂CH₂Si), 1.12 ~ 1.16 (CH₂—CH₃), 0.81 ~ 0.93 (CH₂—CH₃), 4.58 (Si—H); IR (cm⁻¹): 2118 (Si—H), 1250 (Si—CH₃), 1098 ~ 1009 (Si—O—Si)

聚合物(Ⅲ)的合成反应及处理过程同聚合物 I, 反应通过监测体系中 1627 cm⁻¹ 处烯丙基中的双键来判断. 反应产物为无色液体或淡黄色液体 (1.5 g).

¹H-NMR: δ - 0.01 ~ 0.06 (SiCH₃), 0.75 ~ 0.86 (SiCH₂), 5.60 (—CH₂—HC=CH₂), 5.70 ~ 5.79 (—CH₂—HC=CH₂);

IR (cm⁻¹): 2155 (Si—H), 1627 (—CH₂—CH=CH₂), 1257 (Si—CH₃), 1081 ~ 1023 (Si—O—Si).

聚合物(Ⅱ-EP)的合成见文献^[14,15].

¹H-NMR: δ 0.05 ~ 0.14 (SiCH₃), 0.54 ~ 0.64 (SiCH₂CH₂Si), 0.93 ~ 0.99 (CH₂—CH₃), 1.55 ~ 1.60 (Si—CH₂CH₃), 3.90 ~ 3.95, 4.40 ~ 4.41 (CH₂CH(OCH₂)), 2.84 (CH₂CH(OCH₂)), 3.20 ~ 3.22 (CH₂CH(OCH₂));

IR (cm⁻¹): 1730 (—CO—CH₂—), 1083 ~ 1000 (Si—O—Si), 780 (CH₂CH(OCH₂)).

3.5 超支化聚合物的 UV 固化 分别称取一定量的聚合物 I, Ⅲ 和 Ⅱ-EP, 加入 4 wt% 的光引发剂 IHT-PI 185 和 IHT-PI 820 以及其它助剂, 搅拌溶解. 将样品涂敷于载玻片上放入密闭石英器皿中, 在不同氛围中固化.

4 AB₂ 型单体及超支化聚硅氧烷的合成及表征

在 AB₂ 型单体的合成过程中, 为了防止水解生成的盐酸溶于反应体系后对氯硅烷的水解以及水解后生成硅醇缩合的促进作用, 实验中采用过量的碳酸氢钠中和反应生成的盐酸以保持反应体系始终处于中性状态. 随着取代反应进行位阻作用的增强, 第一步中不可避免的生成一部分的硅醇^[13,14], 因此第二步反应中加入过量的单氯硅烷和生成的硅醇进行二次反应, 加入三乙胺和 DMAP 作为 SiOH/SiCl 缩合反应的催化剂, 三乙胺和 DMAP 作为强的亲核试剂, 均可以促进 SiOH 和 SiCl 之间的缩合反应^[18].

超支化聚合物 I、Ⅱ、Ⅲ 是通过 AB₂ 型单体分别在氯铂酸或活性 Pt/C 的催化下进行硅氢加成聚合制备的, 聚合物 I 的合成路线如图 1 所示.

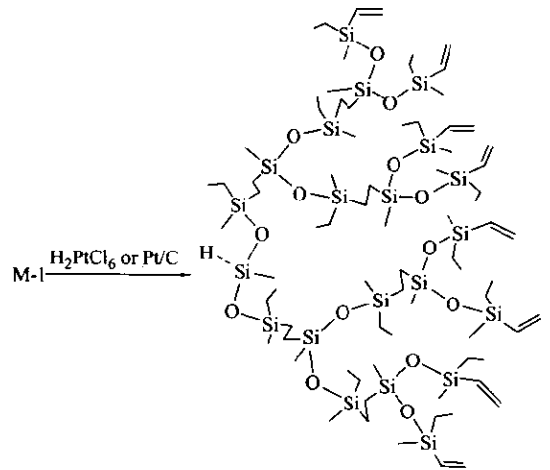


Fig. 1 Preparation of hyperbranched polymer I

反应通过 FTIR 或 ¹H-NMR 进行检测^[11], 当反应完成时, 单体 M-1 中硅氢键完全反应, 表现在红外和 ¹H-NMR 谱图上为 2155 cm⁻¹ 和 δ = 4.69 处的 Si—H 的化学位移的消失. 试验发现: 氯铂酸的催化效果高于 Pt/C 催化剂, 同样条件下, 以 FTIR 监测反应进程, Si—H 在氯铂酸催化下 4 h 就可以完全消失了, 而采用 Pt/C 要反应 5 ~ 6 h.

图 2(b) 和 (c) 分别为沉淀后的超支化聚合物 I 和从 I 中分离出来的小分子环状聚合物的 ¹H-NMR 谱图. 从图 2(b) 和 (c) 中可以发现其主要差异在于在 δ = 0.6 处 H 的化学位移, 这是环状聚合物中亚甲基中 H 的化学位移. 由 AB₂ 型单体进行聚合时, 单体分子中的 A 和 B 进行反应生成环状单体, 环状的小分子主要为 5 ~ 8 元环^[13], 这些环状分使得反应无法生成超支化大分子. 但环状聚合物和超支化聚合物溶解性有很大的不同, 超支化聚合物溶于大部分非极性溶剂, 如正己烷和醚类等, 但是不溶于极性溶剂, 如甲醇和乙腈. 利用超支化聚合物的这一特性, 可以通过沉淀的方法将反应中生成的环状小分子除去^[11,13]. 除去小分子后, GPC 测得 I 和 Ⅲ 的分子量分别为 5600 和 6300.

在硅氢加成反应中存在 α 和 β 加成, 其中以 β 为主, 但是也存在一定的 α 加成, 这可从图 2(b) 中的 ¹H-NMR 图谱中均存在 α 和 β 位 H 特征峰证实. 在图 2(b) 中, α 位加成后的甲基氢化学位移 δ = 1.1, 而 β 加成后亚甲基氢的化学位移 δ = 0.3 ~ 0.5. 通过对 α 和 β 位氢谱的积分发现, α 位加成产物约占总产物的 15% 左右.

为引入可进行紫外光阳离子引发的基团, 如

乙烯氧基、环氧基、巯基等.首先合成了端基为硅氢键的超支化聚合物 II,然后以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)通过硅氢加成反应制备了端基为环氧基团的超支化聚合物 II-EP,而在通过硅氢加成

反应制备 II-EP的过程中,同样存在着 α 和 β 加成,其中 α 加成产物在 18%左右,GPC 测定接枝前后聚合物(II 和 II-EP)的分子量分别为 6000 和 7800.

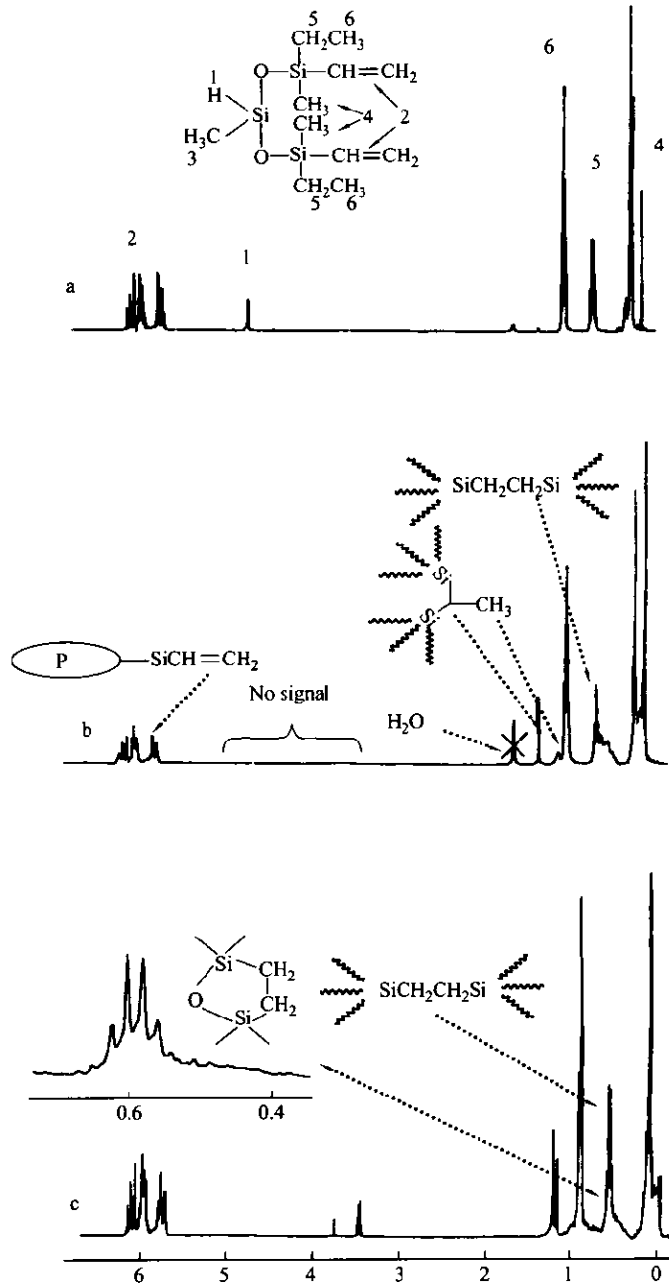


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of M-1(a), polymer I (b) and cyclic (c)

5 超支化聚合物的固化行为

图 3(a、b、c)分别为聚合物 I、III 和 II-EP 在不同氛围中和采用光促进剂等条件下双键和环氧基团转化率随时间的变化曲线.从图 3 中发现对于以自由基机理固化的聚合物(I 和 III)来说,聚合物 I 在空气中 780s 时双键转化率达 51%,而在

氮气中 170s 就可以达到 63%;不同氛围对聚合物 III 的双键转化率影响更大,其双键转化率由空气中 140s 时的 82%提高到氮气中 80s 时的 84%,对双键的转化率略有提高.而对于光引发离子聚合的超支化聚合物 II-EP,在氮气氛围中环氧基的转化率同样有所升高,由 70s 时的 62%提高到

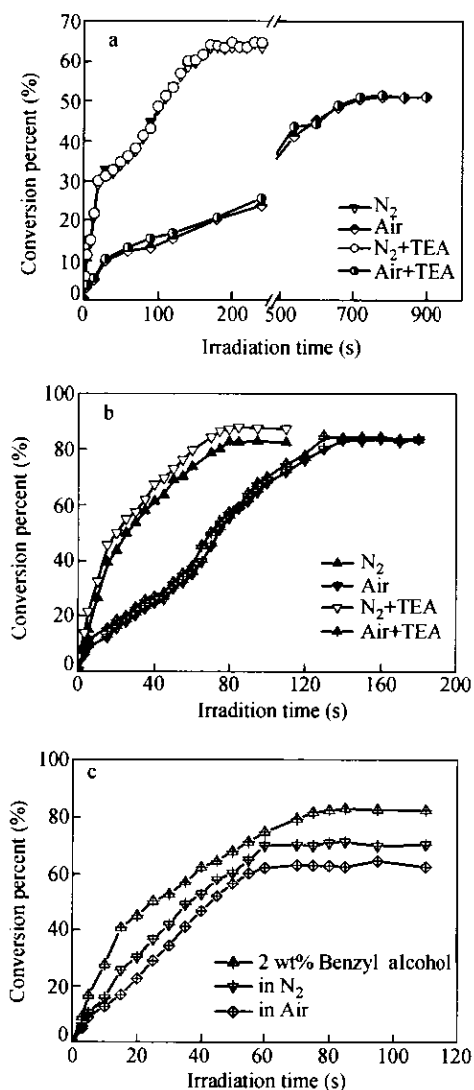


Fig. 3 UV-curing CP versus irradiation time for the different hyperbranched polymers

a) Polymer I-4 wt% IHT-PI 185; b) Polymer III-4 wt% IHT-PI 185; c) Polymer II-Ep-3 wt% IHT-PI 820

65s 时的 70%。二者的不同主要是对于自由基固化体系通入氮气排除了固化体系中的氧气,提高

了双键的转化速率。对于紫外光引发正离子固化机理,光敏剂受紫外光引发既可生成超强酸,又产生活性自由基,但是在水汽或强碱等亲核试剂的存在条件下可与阳离子活性中心稳定结合,从而降低了环氧基的转化率。通入氮气,排除了反应体系中的水汽从而提高了环氧基的转化率和转化速率。

对于聚合物 I 和 III,加入适量的光促进剂三乙胺可以提高双键的转化率。从图 3 (a 和 b)中可看出加入三乙胺后对于聚合物 I 空气氛围中双键转化率为 720s 为 51%,而不加三乙胺时 720s 双键转化率为 50%,二者差别很小;加入三乙胺后在氮气氛围中双键的转化率也不明显;而对于聚合物 III,加入三乙胺后无论是在双键转化率还是反应速率方面均有较大提高。究其原因,这可能是由于聚合物 I 中的碳碳双键与之相连的是硅原子,而聚合物 III 中与碳碳双键相连的是碳原子,由于乙烯基受到 Si 原子的 d 轨道作用而降低了反应活性。而加入三乙胺后,三乙胺中与氮原子相连的甲基或者亚甲基对气-液相界面中的氧气有强烈的吸附作用,极大的降低了界面间氧气的浓度,从而实现了阻聚作用,提高了双键的转化率。但是对于聚合物 I,由于双键本身的反应活性比较低,即使加入了三乙胺作为促进剂,其效果也不明显。

对于正离子固化的聚合物 II-EP,加入了促进剂 4-甲氧基苄醇,从图 3 (c)中可以看出,加入 4-甲氧基苄醇后,不但提高了环氧基的转化率,由原来的 70s 时的 70% 提高到 75s 时的 82%,而且提高了环氧基的转化速率。对于 4-甲氧基苄醇的促进作用,同时存在这两种互补的促进机理——单体活化机理和自由基引发端主链光敏剂机理^[19-21]。

REFERENCES

- Kim C, Kim H. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3287 ~ 3293
- Cuadrado I, Casado C M, Alonso B, Moran M, Losada J, Belsky V. J Am Chem Soc, 1997, 119, (9): 7613 ~ 7614
- Whitmarsh C K, Interrante L V. Organometallics, 1991, 10: 1336 ~ 1348
- Fry B E, Guo A, Neckers D C. J Organomet Chem, 1997, 538: 151 ~ 160
- Yao J Z, Son D Y. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1999, 37: 3778 ~ 3804
- Mathias L J, Carothers T W. J Am Chem Soc, 1991, 113: 4043 ~ 4046
- Mathias L J, Carothers T W, Bozen R M. Polym Prepr, 1991, 32: 633 ~ 639
- Uchida H, Kabe Y, Yoshino H, Kawamata A, Tsumuraya T, Masamune S. J Am Chem Soc, 1990, 112: 7077 ~ 7079
- Morikawa A, Kakimoto M, Imai Y. Macromolecules, 1991, 24: 3469 ~ 3474

- 10 Monikawa A, Kakimoto M, Imai Y. *Macromolecules*, 1992, 25: 3247 ~ 3253
- 11 Muzafarov A M, Golly M, Moller M. *Macromolecules*, 1995, 28: 8444 ~ 8446
- 12 Muzafarov A M, Rebrow E A, Moller M, Kenneth P. *Macromol Symp*, 1996, 102: 35 ~ 41
- 13 Miravet J F, Frechet M J. *Macromolecules*, 1998, 31: 3461 ~ 3465
- 14 Gong C G, Frechet M J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 2970 ~ 2978
- 15 Gong C G, Frechet M J. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem* 1999, 37: 3193 ~ 3199
- 16 Kou Huiguang(寇会光), Shi Wenfang(施文芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (5): 554 ~ 558
- 17 Liao Xuewei(廖学巍), Shi Baochuan(史宝川), Zhang Maogen(张茂根). *Organosilane Materials(有机硅材料)*, 2004, 14(5): 1 ~ 3
- 18 Li Guangliang(李光亮). *Organosilane Polymer Chemistry(有机硅高分子化学)*. First ed(第1版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1992. 38 ~ 46
- 19 Penczek S, Kubisa P, Matyjaszewski K, Szmanski R. *Pure Appl Chem*, 1984, 1(1): 140 ~ 152
- 20 Kubisa P. *Makromol Chem Macromol Symp*, 1988, 13: 203 ~ 208
- 21 Crivello J V, Ortiz R A. *J Polym Sci: Part A: Polym Chem*, 2002, 40: 2298 ~ 2302

SYNTHESIS AND CURING BEHAVIORS OF UV CURABLE HYPERBRANCHED POLYSILOXANE

SI Qingfa, FAN Xiaodong, WANG Xin, WANG Shengjie

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Two UV curable hyperbranched polysiloxanes (I and III) containing vinyl and allyl end groups and an UV cationic curable hyperbranched polymer II-Ep with epoxy end groups, were synthesized *via* the polyhydrosilylation using AB₂ type monomers. All hydrosilylation reactions were catalyzed by Pt/C or chloroplatinic acid. Three AB₂ type monomers were synthesized *via* hydrolyzation of functional chlorosilane prepared by using Grignardeagents, and dichlorosilane. The molecular structures of the polymers were characterized by ¹H-, ²⁹Si-NMR, FTIR and GPC, and the UV-curing behaviors of polymers in different atmospheres and different photoaccelerators were also investigated.

Key words Hyperbranched Polymer, UV curing, Polysiloxane