

乙烯基笼型倍半硅氧烷的合成及表征

葛铁军 肖尚雄* 王 佳 何晓峰

(沈阳化工大学材料科学与工程学院塑料工程研究中心, 沈阳 110142)

摘 要 分别采用乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷为原料, 盐酸作为催化剂, 通过水解缩合反应合成了乙烯基笼型倍半硅氧烷, 探讨了温度、盐酸和去离子水的配比、溶剂用量和聚合时间对实验产率的影响。并通过红外和核磁共振氢谱/碳谱等手段对产物进行了表征。结果表明: 合成的化合物为乙烯基笼型倍半硅氧烷。同时, 热失重分析表明, 失重 5% 对应的温度在 244.1℃, 说明产物的热稳定性很高。

关键词 乙烯基笼型倍半硅氧烷, 乙烯基三甲氧基硅烷, 乙烯基三乙氧基硅烷

Synthesis and characterization of octavinyl octasilsesquioxane

Ge Tiejun Xiao Shangxiong Wang Jia He Xiaofeng

(Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang High-performance Plastic Engineering Key Laboratory, Shenyang 110142)

Abstract In the presence of hydrochloric acid as the catalyst, octavinyl octasilsesquioxane (OVPOSS) was synthesized by hydrolysis condensation reaction with vinyltrimethoxysilane and vinyltriethoxysilane as raw materials. The effects of polymerization time, temperature, the ratio of hydrochloric acid and deionized water, the amount of solvent on the yield of experimental were studied. The structure of OVPOSS was characterized by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR, the compound were proved to be OVPOSS. The temperature corresponding to 5% weight loss was 244.1℃ by TG plot. This showed that OVPOSS had a high stability to heat.

Key words octavinyl octasilsesquioxane (OVPOSS), vinyltrimethoxysilane, vinyltriethoxysilane

硅氧烷是指含有硅原子和氧原子的一类化合物的总称, 其中倍半硅氧烷是一类含有 $\text{RSiO}_{1.5}$ 结构的物质, R 为氢基、烷基、烯基等。根据结构不同, 倍半硅氧烷可分为无规结构、梯形结构、半笼形结构和笼形结构。其中, 半笼形结构和笼形结构的倍半硅氧烷化合物统称为多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)^[1-2]。它是由 Si—O—Si 键组成的立体无机骨架内核, 且外部连接有机基团的三维纳米级杂化材料, 在发光材料、介电材料、生物医学材料、耐热阻燃材料和催化剂等领域有广泛的应用^[3-5]。

由于笼型倍半硅氧烷可连接有不同的有机基团, 和聚合物之间具有良好的相容性, 以分子级分散在聚合物及生物体系中。乙烯基笼型倍半硅氧烷 (OVPOSS) 单体在合成聚合物时可以引入双键, 并且可与双键聚合物发生聚合反应, 进行聚合物改性, 因此是一类用途广泛的单体^[6-8]。国内关于 OVPOSS 合成的研究并不多见, 其中, 张万里等^[9]

以乙烯基三甲氧基硅烷为原料、乙酸乙酯为溶剂、盐酸为催化剂, 合成了 OVPOSS, 产率为 33.29%, 但反应时间长达 4d; 窦金涛等^[10]以乙烯基三乙氧基硅烷为原料, 在酸催化下通过水解缩合反应, 合成了 OVPOSS, 产率为 34.2%, 但未对反应体系进行系统分析。本研究分别采用乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷为原料, 通过改变反应体系 (变换溶剂用量、反应时间、盐酸浓度等) 得到了更高产率、更纯净的 OVPOSS, 并利用红外、核磁氢谱、核磁碳谱、热重等手段对产物进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 盐酸、乙酸乙酯、二氯甲烷、丙酮、四氢呋喃、无水乙醇, 均为分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 去离子水, 自制。

基金项目: 辽宁省高等学校创新团队项目 (LT2015022)

作者简介: 葛铁军 (1964-), 男, 硕士, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事高分子材料的合成与改性研究。

联系人: 肖尚雄。

1.2 OVPOSS 的制备

分别以乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷为原料,盐酸为催化剂,加入一定量的去离子水及有机溶剂通过水解缩聚的方法来合成 OVPOSS。

首先,按比例称量乙烯基三烷氧基硅烷和有机溶剂加入到三口瓶中,并在恒温水浴锅中搅拌 10min,使之混合均匀;其后,缓慢滴加一定量的盐酸和去离子水的混合液,继续搅拌,使之聚合一定的时间,等反应结束后,对其进行抽滤,得到粗产物,将产物用无水乙醇清洗 3 次,并在 60℃ 下进行烘干;然后,用二氯甲烷、四氢呋喃进行重结晶,重结晶后得到的产物放入真空干燥箱中,并在 60℃ 下烘干,称重,计算产物的产率。其中,OVPOSS 的收率 = 实际得到的 OVPOSS 的质量 / 根据原料计算所得的理论值 $\times 100\%$ 。

1.3 表征

采用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700 型,美国 Thermo Electron 公司) 对 OVPOSS 进行测试, KBr 压片; 采用超导核磁共振波谱仪 ($^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$, AVANCE 400Hz 型, 德国 Bruker 公司) 对 OVPOSS 进行测试; 采用热重分析仪 (TG, TGA-209C 型, 德国 NETZSCH 公司) 对 OVPOSS 进行测试, 氮气保护, 温度范围为 20 ~ 350℃, 升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 产物形貌分析

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为 OVPOSS 的 FT-IR 谱图。由图可知, 1109 和 592 cm^{-1} 处的吸收峰为 OVPOSS 的 Si—O—Si 的骨架特征伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动吸收峰, 证明了产物中 Si—O—Si 笼型骨架的存在; 779 cm^{-1} 处为 Si—C 的吸收峰, 证明了 Si 原子上接有有机基团; 1610 cm^{-1} 处为乙烯基中 C=C 双键的伸缩振动吸收峰, 证明了产物中乙烯基的存在; 1409、970 和 1276 cm^{-1} 处分别为 Si—CH=CH₂ 碳

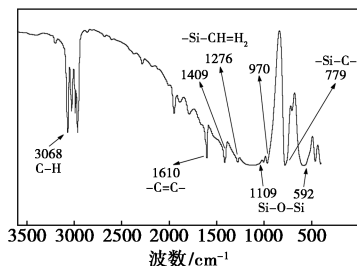


图 1 OVPOSS 的 FT-IR 谱图

氢键的面内外弯曲振动, 充分证明了乙烯基存在于笼形结构顶点处的 Si 原子上。综上, 产物中存在 OVPOSS 的结构。

2.1.2 核磁共振

OVPOSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示。由图可知, 在化学位移 $\delta = 5.87 \sim 6.16 \times 10^{-6}$ 处出现的多重峰为 OVPOSS 上乙烯基上氢原子的吸收峰, 在 $\delta = 7.27 \times 10^{-6}$ 处出现的单峰为溶剂氯仿上氢原子的吸收峰, 在 $\delta = 1.557 \times 10^{-6}$ 处的单峰为结晶水的吸收峰。谱图中未出现 Si—OH 吸收峰, 表明水解缩合反应进行得非常完全。

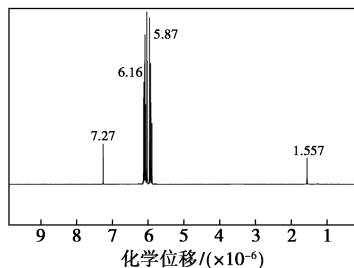


图 2 OVPOSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

OVPOSS 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图如图 3 所示。由图可知, $\delta = 137.05 \times 10^{-6}$ 、 128.70×10^{-6} 处出现的吸收峰分别为乙烯基上 $=\text{CH}-$ 和 $=\text{CH}_2$ 中碳的吸收峰, $\delta = 77.00 \times 10^{-6}$ 处为溶剂氯仿中碳的吸收峰。因此, 该合成化合物中含有一 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团, 并且所有的一 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基团的化学位移相同。

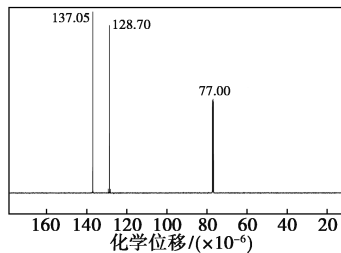


图 3 OVPOSS 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图

综上分析可知, 产物为封闭笼型结构的 OVPOSS, 且与文献数据完全一致^[11]。

2.1.3 TG 分析

OVPOSS 的 TG 曲线如图 4 所示。由图可知, OVPOSS 在 244.1℃ 时的质量损失率为 5%; 在 295.7℃ 左右失重加速。在 327.4℃ 时不再失重, 此时质量只剩下 5%。可见产物的热稳定性很好。通常键能决定其热稳定性的高低, 因此 OVPOSS 结构中 8 个顶点上的 Si—C 键会随着温度逐渐升高率先断裂, 而直链 Si—C 键通常的分解温度为 240℃ 左右; OVPOSS 在 229.1℃ 以前非常稳定, 之后开始失

重,显然此处 Si—C 键的分解温度与直链上 Si—C 键的分解温度不同,这是由于其存在于笼形结构的顶点处,与 Si 原子所连接的 3 个 O 原子封闭在笼形结构中,而剩下一个乙烯基裸露在外,因而更易于分解,比直链状 Si—C 键分解温度低,由此可进一步佐证笼形结构的存在。

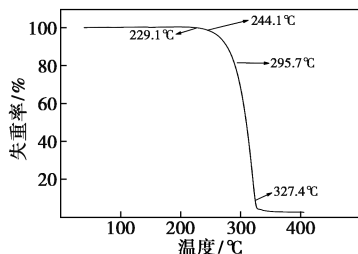


图 4 OVPOSS 的 TG 曲线图

2.2 反应条件的探讨

2.2.1 反应温度对反应物产率的影响

图 5 显示了温度对反应物产率的影响。由图可知,温度对反应物的产率有一定影响,产率随着温度的上升表现出先上升后下降的趋势。以乙烯基三甲氧基为原料,聚合温度为 30℃ 时,产物的产率达到最大值,为 28.7%;以乙烯基三乙氧基为原料,聚合温度为 45℃ 时,产物的产率达到最大值,为 31.3%。其原因是因为温度较低时,乙烯基三硅烷的水解缩聚速率较慢,聚合不完全,未完全成笼的副产物较多,而当聚合温度较高时,水解速率相对较快,水解后形成的硅醇,易形成直链状的聚硅氧烷而非笼形结构,使得产率反而降低。

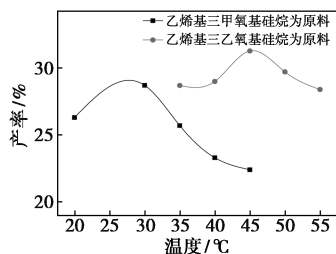


图 5 温度对反应物产率的影响

2.2.2 盐酸和去离子水比对反应物产率的影响

盐酸/去离子水比对反应物产率的影响如图 6 所示。由图可知,随着盐酸和去离子水的比例逐渐升高,即溶液的 pH 逐渐降低,反应物产率逐渐上升,但是当溶液的 pH 过低时,产率反而有下降的趋势,可见溶液的 pH 对反应物产率有一定的影响。以乙烯基三甲氧基为原料,盐酸和去离子水的配比为 1:3 时,产物的产率达到了最大值,为 28.7%;以乙烯基三乙氧基为原料,盐酸和去离子水的配比为

1:5 时,产物的产率达到了最大值,为 31.3%。其原因为,当溶液 pH 偏高时,水解速率较慢,当达到预设聚合结束时间时,实际聚合未完全反应,副产物较多。随着 pH 的降低,水解缩聚速率逐渐加快,使得产率提高,但是随着 pH 的进一步降低,水解缩聚速率过快,使得产物更倾向于形成线型结构,而形成笼形结构的产物较少,因此产率反而下降^[12-13]。

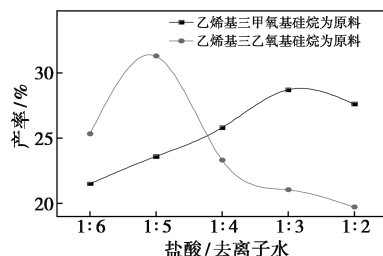


图 6 盐酸/去离子水比对反应物产率的影响

2.2.3 溶剂用量对反应物产率的影响

溶剂用量对反应物产率的影响如图 7 所示。由图可知,随着溶剂用量的增加,反应物的产率逐渐增加,随后又出现下降的趋势,说明溶剂用量对反应物产率有一定影响。以乙烯基三甲氧基为原料,乙酸乙酯为溶剂且用量为 10 倍时,产率达到最大值,为 28.7%;以乙烯基三乙氧基为原料,丙酮为溶剂且用量为 14 倍时,产率达到最大值,为 31.3%。其原因是:溶剂用量的多少会影响原料在溶剂中的分布,进而影响到原料分子间的碰撞几率,当原料浓度较大时,分子间的碰撞几率加快,使得形成线性聚硅氧烷的概率增加,但副反应也同时增多。当原料浓度较低时,原料分子间的碰撞几率降低,当达到预定聚合时间时,反应并未进行彻底。

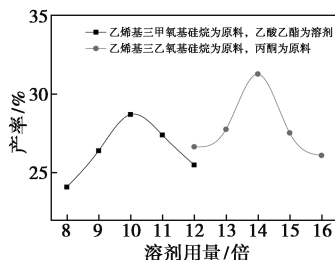


图 7 溶剂用量对反应物产率的影响

2.2.4 聚合时间对反应物产率的影响

聚合时间对反应物产率的影响如图 8 所示。由图可知,随着聚合时间的增加,反应物的产率也在逐渐增加,说明聚合时间的长短对反应物产率有一定的影响。以乙烯基三甲氧基为原料,聚合时间为 60h 时,反应物的产率达到最大值,为 28.7%;以乙烯基三乙氧基为原料,聚合时间为 40h 时,反应物的

产率达到最大值,为 31.3%。其原因是:随着聚合时间的不断增加,水解缩聚反应进行的越来越彻底,产物的产率也就越大,但无限延长反应时间可能导致副反应增多,也为后期除杂带来困难。

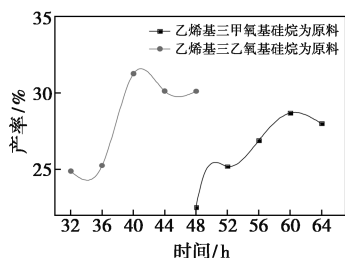


图 8 聚合时间对反应物产率的影响

3 结论

以乙烯基三甲氧基硅烷为原料,乙酸乙酯为溶剂时的最佳合成条件为: $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:3$, $V(\text{原料}):V(\text{溶剂})=1:10$,聚合温度为 30°C ,聚合时间为 60h 时,产物的产率达到最大值 28.7%;以乙烯基三乙氧基硅烷为原料,丙酮为溶剂时的最佳合成条件为: $V(\text{HCl}):V(\text{H}_2\text{O})=1:5$, $V(\text{原料}):V(\text{溶剂})=1:14$,聚合温度为 45°C ,聚合时间为 40h 时,产物的产率达到最大值 31.3%。用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}/^{13}\text{C-NMR}$ 和 TG 对合成产物结构和性质进行了表征。OVPOSS 失重 5% 对应的温度为 244.1°C 左右,证明其热稳定性很好。

参考文献

[1] 浦侃裔,范曲立,汪联辉,等. POSS 聚合物及其新进展[J]. 化

学进展,2006,18(5):609-615.

- [2] Ronald H, Maki H, Akihito S, et al. Silsesquioxanes[J]. Chem Rev, 1995, 95(21):1409-1430.
- [3] Kim G M, Qin H, Fang X, et al. Hybrid epoxy-based thermosets based on polyhedral oligosilsesquioxane: cure behavior and toughening mechanisms[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2003, 41(24):3299-3313.
- [4] Cordes D B, Lickiss P D, Pataboul F. Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes[J]. Chem Rev, 2010, 110(4):2081-2173.
- [5] 张增平,梁国正. 笼型倍半硅氧烷(POSS)合成的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(9):179-182.
- [6] Wen J Y, Wikes G L. Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach[J]. Chem Mater, 1996, 8(8):1667-1681.
- [7] Lee T W, Park O O, Hong J M, et al. Mobilities of polymer organo-clay nanocomposite electroluminescent devices[J]. Thin Solid Films, 2001, 393(3):34-35.
- [8] 范敬辉,张凯,吴菊英,等. 二步法合成乙烯基八聚笼型倍半硅氧烷[J]. 化工新型材料, 2010, 38(S1):60-62.
- [9] 张万里,陈清,陆凤英. 八乙烯基笼型倍半硅氧烷的合成[J]. 有机硅材料, 2012, 26(6):392-395.
- [10] 窦金涛,曹皎洁,李春晓,等. 笼型八乙烯基倍半硅氧烷的合成及结晶行为研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(1):1-5.
- [11] 陆方,严宝珍,胡高飞. 笼型倍半硅氧烷 NMR 的研究[J]. 波普学杂志, 2004, 21(1):57-60.
- [12] Lichtenhan J D, Hait S B, Schwab J J, et al. Process for continuous production of olefin polyhedral oligomeric silsesquioxane cages; US, 0263318A1[P]. 2006-11-23.
- [13] Lichtenhan J D, Gilman J W. Pre-ceramic additives as fire retardants for plastics; US, 6362279B2[P]. 2002-03-26.

收稿日期:2016-09-29

(上接第 66 页)

- [8] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442(7100):282-286.
- [9] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. Graphene-based polymer nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52(1):5-25.
- [10] 黄年华,王建祺. 三聚氰胺尿酸盐阻燃环氧树脂的研究[J]. 北京理工大学学报, 2004, 24(10):930.
- [11] 王会娅,黄晓东,张燕,等. 膨胀型无卤阻燃环氧树脂的制备及性能[J]. 塑料, 2009, 38(4):73-75.
- [12] 王学宝,杨守生. 三聚氰胺包覆聚磷酸铵阻燃环氧树脂的研究[J]. 塑料科技, 2010, 38(5):47-49.
- [13] 王正洲,王云,胡源. 聚磷酸铵及季戊四醇膨胀型阻燃环氧树脂的阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11):86-89.

- [14] 卢林刚,殷全明,王大为,等. 双酚 A 双(磷酸二苯酯)/聚磷酸按膨胀阻燃剂对环氧树脂阻燃性能研究[J]. 中国塑料, 2008, 22(5):38-43.
- [15] 梁淑君,许环水. 无卤阻燃聚丙烯复合材料的研究[J]. 塑料, 2009, 38(2):19-21.
- [16] Maurer O. New reactive halogen-free flame retardant system for epoxy resins[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88(1):70-73.
- [17] 洪晓东,代文娟,赵爽,等. 膨胀阻燃剂复合阻燃环氧树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(11):193-195.
- [18] 谢卫刚,赵东林,景磊,等. 石墨烯/环氧树脂复合材料的制备与力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9):129-132.

收稿日期:2016-10-21

修稿日期:2016-12-05