

新型环环氧基笼型聚倍半硅氧烷的合成及表征

施维东¹ 胡可珍¹ 费小马² 魏 玮¹ 李小杰^{1*} 刘晓亚¹

(1.江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122;2.无锡创达新材料股份有限公司,无锡 214028)

摘 要 以乙烯基三甲氧基硅烷、四甲基二硅氧烷、烯丙基缩水甘油醚为原料,合成了乙烯基笼型聚倍半硅氧烷(POSS)和 1,1,3,3-四甲基-二硅氧烷-丙基缩水甘油醚。2 种中间体进一步反应,合成了一种新型环环氧基 POSS。利用傅里叶变换红外光谱仪、核磁共振氢谱仪表征了环环氧基 POSS 的结构,证明成功制备了产物;利用流变仪、热重分析仪研究了产物的流变行为以及热性能。结果表明,合成的环环氧基 POSS 是牛顿流体,黏度低且具有良好的耐热性。

关键词 笼型聚倍半硅氧烷,硅氢加成反应,环氧基团

Synthesis and characterization of novel epoxy-based POSS

Shi Weidong¹ Hu Kezhen¹ Fei Xiaoma² Wei Wei¹ Li Xiaojie¹ Liu Xiaoya¹

(1.School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Wuxi Chuangda Advanced Materials Co.,Ltd.,Wuxi 214028)

Abstract Vinyl trimethoxysilane, tetramethyldisiloxane and allyl glycidyl ether were used as raw materials to synthesize vinyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) and 1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane propyl glycidyl ether (TDPGE). The two intermediates were further reacted to synthesize a novel epoxy-functionalized POSS. The chemical composition of the product was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The rheological behavior and thermal properties of the product was investigated by rheometer and TGA. The results shown that the synthesized epoxy POSS was a newtonian fluid with low viscosity and good heat resistance.

Key words polyhedral oligomeric silsesquioxane, hydrosilylation reaction, epoxy group

对聚倍半硅氧烷的研究已经持续半个多世纪,最近其重新成为关注热点^[1]。聚倍半硅氧烷的化学结构遵循 $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ 的基本组成。R 是多面体分子的顶点基团,包括氢、烷基、烯基、芳基、亚芳基等^[2]。根据分子结构划分,聚倍半硅氧烷有笼型结构和非笼型结构两类。笼型聚倍半硅氧烷(POSS)通常称为多面体低聚倍半硅氧烷,其化学结构明确,具有纳米级的尺寸,在包括顶角的有机组分时,直径为 1~3nm,被认为是目前最小的 SiO_2 颗粒之一^[3]。由硅-氧($\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$)键组成的立方体 POSS 分子是研究最广泛的聚倍半硅氧烷^[4]。

与传统有机化合物不同,POSS 衍生物(如环环氧基 POSS、苯基 POSS、氨基 POSS 等)具有非挥发性、无味和环保的特点。将 POSS 衍生物引入聚合物材料中可以明显的改善材料的机械性能(如强度、模量、刚性),并降低材料在加工过程中的可燃性、

放热和黏度。改性方法适用于各种商业热塑性聚合物、高性能热塑性聚合物、热固性聚合物和其他功能性材料^[4-6]。

环环氧基 POSS 的活性基团能与氨基、羧基等基团反应,可接枝到聚合物侧链,也可参与交联网络固化。Sellinger 等^[7]利用八氢基 POSS 和烯丙基缩水甘油醚,通过硅氢加成反应,首次合成了八环环氧基 POSS。Lee 等^[8]先合成了烯丙基 POSS,再利用间氯过氧苯甲酸将双键氧化成环环氧基,制备了环环氧基 POSS。

本研究以乙烯基三甲氧基硅烷、四甲基二硅氧烷、烯丙基缩水甘油醚为原料,首先合成了乙烯基 POSS 和 1,1,3,3-四甲基-二硅氧烷-丙基缩水甘油醚(TDPGE)。2 种中间体进一步反应,合成了一种新型环环氧基 POSS。不同的有机组分会导致 POSS 的性能不同。与其他环环氧基 POSS 相比,合成的新

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助(JUSRP115A07)

作者简介:施维东(1992-),男,硕士,主要从事有机-无机杂化材料研究工作。

联系人:李小杰(1984-),男,博士,副教授,主要从事聚合物特种合成及复合材料研究工作。

型环氧基 POSS 柔性链段和有机组分比例增加。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙烯基三甲氧基硅烷(纯度 98%),上海麦克林生化科技有限公司;四甲基二硅氧烷(纯度 98%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;烯丙基缩水甘油醚(纯度 99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙酮、盐酸、乙醇、二氯甲烷、甲苯,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)(二甲苯溶液中 Pt 质量分数为 2%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。甲苯在钠丝存在下蒸馏以除去水分,其他试剂均直接使用。

核磁共振氢谱仪($^1\text{H-NMR}$, Avance III NMR 400MHz 型),瑞士布鲁克公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS50 型),赛默飞世尔科技(中国)公司;热重分析仪(TG, TGA/1100SF 型),梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;流变仪(Discovery DHR-2),美国 TA 仪器公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 TDPGE 的制备

TDPGE 的制备方法^[9]如下:在配有搅拌子、冷凝管的 100mL 三颈烧瓶中加入 8.4975g 烯丙基缩水甘油醚和 5mg/L 的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂(0)混合均匀。在 70℃ 条件下将 50.0000g 四甲基二硅氧烷滴加到烧瓶中,氮气保护反应 8h。反应结束后,减压蒸馏提纯产物,得到无色透明液体,产率为 75%。

1.2.2 乙烯基 POSS 的合成

乙烯基 POSS 的合成^[10]过程如下:将 100g 乙烯基三甲氧基硅烷和 1000mL 丙酮装入配有磁力搅拌器的 2L 烧瓶中,然后滴加 165g 质量分数为 37% 的盐酸溶液。将溶液于 40℃ 搅拌、回流 48h 直至烧瓶壁上观察到白色固体粉末,反应混合物变成棕色。通过离心分离得到白色粉末,用乙醇洗涤,在丙酮和二氯甲烷(体积比 3:1)的混合物中重结晶,并在真空干燥箱中于 60℃ 干燥 12h,所得产物质量为 5.7060g,产率为 10.69%。

1.2.3 环氧基 POSS 的合成

在 100mL 三口烧瓶中加入 1.1520g 乙烯基 POSS、5mL 甲苯和 5mg/L 卡斯特催化剂。然后将 3.884g TDPGE 和 5mL 甲苯混合均匀,滴加到烧瓶中,于 70℃ 氮气气氛中反应 8h。将反应溶液冷却至

室温,溶液流过中性氧化铝的柱子除去催化剂,以甲苯作冲洗液,减压旋蒸除去甲苯,得到无色透明液体产物,产率为 85%。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 TDPGE 的 FT-IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 1(a)为 TDPGE 的 FT-IR 谱图。由图可以看出:2123 cm^{-1} 处为 Si—H 的特征吸收峰;1254 cm^{-1} 处为 C—O—C 的特征吸收峰;909 cm^{-1} 处为环氧基团的特征吸收峰。图 1(b)为 TDPGE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可以看出:化学位移 $\delta=4.63\sim 4.75$ 处为 Si—H 的质子峰;化学位移 $\delta=3.05\sim 3.14$ 处为环氧基团叔碳上的质子峰;化学位移 $\delta=2.73\sim 2.83$ 处和 $\delta=2.53\sim 2.63$ 处为环氧基团亚甲基的质子峰,通过核磁氢谱积分面积之比证明成功合成了 TDPGE。

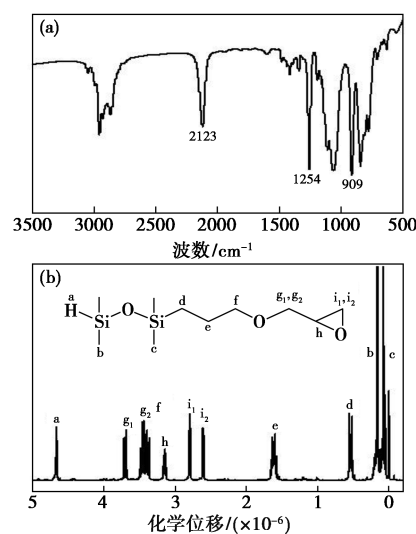


图 1 TDPGE 的 FT-IR 谱图(a)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(b)

2.1.2 乙烯基 POSS 的 FT-IR 及 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2(a)为乙烯基 POSS 的 FT-IR 谱图。由图可以看出:3067 cm^{-1} 、3027 cm^{-1} 处为 C—H 的伸缩振动吸收峰;1604 cm^{-1} 处为 C=C 的伸缩振动吸收峰;1409 cm^{-1} 、1276 cm^{-1} 处为 C—H 的变形振动吸收峰;1110 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰;779 cm^{-1} 处为 Si—C 的伸缩振动吸收峰。图 2(b)为乙烯基 POSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可以看出:化学位移 $\delta=5.86\sim 6.14$ 处为碳碳双键的质子峰,通过核磁氢谱积分面积之比证明成功制备了乙烯基 POSS。

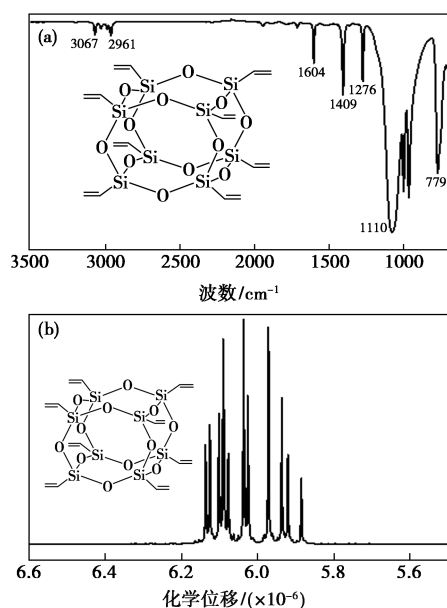


图 2 乙烯基 POSS 的 FT-IR 谱图(a)和 ^1H -NMR 谱图(b)

2.1.3 环氧基 POSS 的 FT-IR 及 ^1H -NMR 分析

图 3(a)为环氧基 POSS 的 FT-IR 谱图。由图可以看出: 1409cm^{-1} 处为 C—H 的变形振动吸收峰; 1110cm^{-1} 处为 Si—O—Si 的伸缩振动吸收峰; 909cm^{-1} 处为环氧基团的特征吸收峰。通过红外光谱监测反应过程,发现随着反应时间的延长, TDPGE 中 2123cm^{-1} 处的 Si—H 特征吸收峰减弱, 乙烯基 POSS 中 1604cm^{-1} 处的碳碳双键特征吸收峰也逐渐减弱, 反应 8h 后 2 个特征吸收峰完全消失, 证明反应完成。图 3(b)为环氧基 POSS 的 ^1H -NMR 谱图。通过对比产物环氧基 POSS、中间体 TDPGE 和乙烯基 POSS 的 ^1H -NMR 谱图,发现

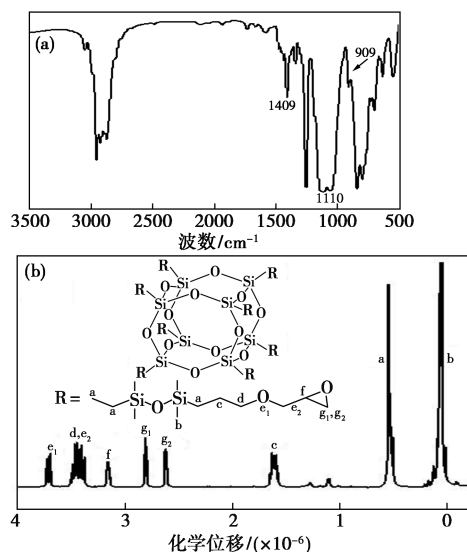


图 3 环氧基 POSS 的 FT-IR 谱图(a)和 ^1H -NMR 谱图(b)

TDPGE 中化学位移 $\delta=4.63\sim 4.75$ 处 Si—H 的质子峰和乙烯基 POSS 中化学位移 $\delta=5.86\sim 6.14$ 处 C=C 的质子峰消失, 环氧基 POSS 中化学位移 $\delta=0.48\sim 0.50$ 处与硅相连的亚甲基的质子峰面积增加, 通过核磁氢谱积分面积之比证明成功制备了环氧基 POSS。

2.2 环氧基 POSS 黏度分析

环氧基 POSS 含有刚性内核、8 条柔性臂, 分子内及分子间不存在氢键作用。流变仪测试结果表明, 随着剪切速率的提高, 环氧基 POSS 黏度基本不变, 呈牛顿流体现象。 25°C 条件下环氧基 POSS 黏度为 $0.24\sim 0.27\text{Pa}\cdot\text{s}$, 远低于 E51 等常用环氧树脂的黏度 ($10\sim 16\text{Pa}\cdot\text{s}$)。因此, 合成的环氧基 POSS 在基体树脂中具有较好的分散性, 在基体树脂中可能会达到分子级分散的效果。

2.3 TG 分析

图 4 为环氧基 POSS 的 TG 曲线图。由图可知: 环氧基 POSS 在 227.83°C 之前非常稳定; 但随后开始慢慢失重, 质量损失率为 5.01% 时对应的温度为 373.33°C ; 在 400°C 左右失重加速, 在 472.66°C 时质量损失率为 50% ; 当温度达到 550°C 时, 环氧基 POSS 分解稳定, 质量损失率为 70% 。一般键能越大, 热稳定性越高, Si—O、C—C、Si—C 共价键的键能分别为 422.5kJ/mol 、 347kJ/mol 、 $334.7\sim 242.7\text{kJ/mol}$ 。因此, 当温度升高时, 首先是环氧基发生断裂, 质量损失率为 5.01% ; 继续升高温度, 外侧的有机组分断裂分解; $472.66\sim 550^\circ\text{C}$ 时与硅原子相连的甲基和亚甲基的断裂分解; 最终质量损失率为 68.76% 。

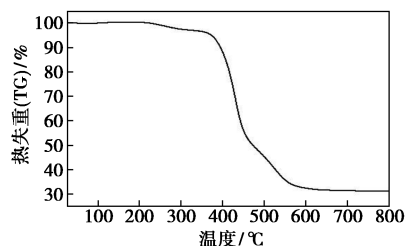


图 4 环氧基 POSS 的 TG 曲线图

3 结论

利用乙烯基三甲氧基硅烷、四甲基二硅氧烷、烯丙基缩水甘油醚, 通过水解缩合及硅氢加成反应合成了一种新型环氧基 POSS。这种新型环氧基 POSS 具有刚性内核, 8 条柔性臂, 末端带有反应性环氧基团, 在耐热和高强度复合材料领域应用潜力大。

(下转第 92 页)