

研究简报

# -氨基丙基倍半硅氧烷的水解聚合机理 研究及产物结构表征

顾哲明 谷晓昱 张军营\*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

**摘要:** 以 -氨基丙基三乙氧基硅烷( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )为原料,通过控制其水解缩聚的条件制备聚 -氨基丙基倍半硅氧烷。详细论述了聚 -氨基丙基倍半硅氧烷的水解缩合过程,推断其水解缩合的机理,并利用 FTIR、XRD 和 NMR 等手段对聚合产物进行了结构表征,确定了合成产物的结构,证明产物中存在聚倍半硅氧烷结构。

**关键词:** 多面齐聚倍半硅氧烷; 水解; 缩合

**中图分类号:** TQ316.41; TQ323.3

## 引言

倍半硅氧烷 (Silsequioxane) 是指分子结构为  $\text{RSiO}_{3/2}$  (分子中  $\text{O}:\text{Si} = 3:2$ ) 的有机硅化合物<sup>[1]</sup>, 分子中的 R 可以为 H、烷基、亚烷基、芳基、亚芳基。多面齐聚倍半硅氧烷 (Polyhedral Oligomeric Silsequioxane, POSS) 是此类化合物中最先发展和研究应用最多的一种<sup>[2]</sup>, 以 POSS 为核心来制备杂化材料, 其独特的制备方法和形成杂化材料性能优异等特点, 引起了人们极大的兴趣。

1960 年, Brown 首先报道了梯形聚苯基倍半硅氧烷的合成<sup>[3]</sup>, 之后研究人员在 Brown 研究的基础上不断合成出新的 POSS 系列产物。但是在合成中一般采用三氯硅烷进行水解<sup>[4]</sup>, 选用有毒的苯、二甲苯作为溶剂, 且产率较低难于工业化生产。本实验首次采用硅烷偶联剂为原料, 通过控制其水解缩聚的条件, 并经过纯化处理得到笼形结构的聚 -氨基丙基倍半硅氧烷。根据 IR 的分析详细探讨了硅烷偶联剂水解缩合的反应机理以及实验条件对产物结构的影响, 并通过表征说明在产物中存在具有含氮

基基团的 POSS 结构。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

-氨基丙基三乙氧基硅烷 (WD-50), 99%, 武大有机硅公司; 去离子水, 自制; 盐酸溶液 (质量分数为 36.5%), AR, 北京化工厂。

### 1.2 设备与仪器

傅立叶红外光谱, 5DXC 型, 美国 Nicolet 公司; 凝胶渗透色谱, 美国 Waters 公司; 核磁共振, AV 600Hz, 德国 Bruker 公司; X 射线衍射, D/Max, 2500 VB2 + / PC, 日本理学公司。

### 1.3 聚 -氨基丙基硅氧烷的水解缩合

在三口瓶中先加入原料 WD-50, 加入几滴盐酸溶液作为催化剂, 溶剂为环己烷, 去离子水缓慢滴加并打开搅拌, WD-50 和去离子水的质量比为 3:1, 在 60℃ 反应 72 h 后用分水器进行处理去除体系中的乙醇和水的混合物, 通过旋转蒸发去除溶剂环己烷, 最终得到白色固体产物聚 -氨基丙基硅氧烷产率为 80%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱表征

将产物聚 -氨基丙基硅氧烷和 WD-50 分别用 FT-IR 表征, 其谱图如图 1 所示。观察聚合前后产物与原料之间的结构差别。

收稿日期: 2005-12-05

基金项目: 国家自然科学基金 (20376006)

第一作者: 男, 1981 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: zhangjy@mail.buct.edu.cn

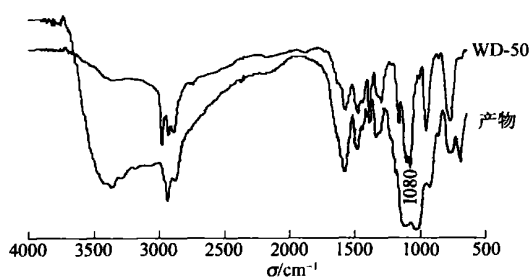
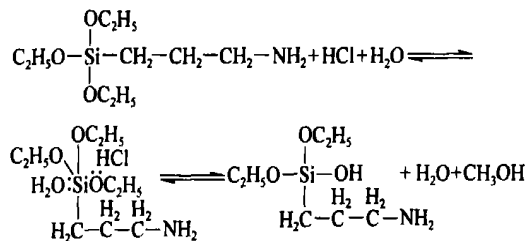


图1 原料 WD-50 与产物聚-氨基丙基硅氧烷的 IR 比较图

Fig. 1 IR spectra of the raw material WD-50 and poly-aminopropylsiloxane

笼型骨架的 Si—O—Si 应在  $1091\text{ cm}^{-1}$  处形成尖锐的强峰,这是区别于硅氧烷单体及其聚合物的对称双峰的特征吸收峰<sup>[4]</sup>。而从图 1 看出,本实验中原料在  $1080\text{ cm}^{-1}$  附近的尖锐双峰在产物中变成了较宽的双峰,说明原料中的 Si—O 键经过水解缩合形成了 Si—O—Si 骨架,可能有一部分形成了规整的笼型结构,但是也存在不规整的结构。这两部分的共存使其在 IR 谱图中表现既不是原料中出现的尖锐双峰,也不是规整笼型结构出现的尖锐单峰。形成此现象有可能是盐酸中的  $\text{H}^+$  首先与水分子形成带正电荷的  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,之后进攻与  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -基团相连的 Si 原子,在乙氧基推电子 and  $\text{H}^+$  的进攻作用下,原料脱除  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -形成 Si—OH,完成水解过程:



当 Si—OH 与 Si—OH 相碰发生亲核进攻,脱除

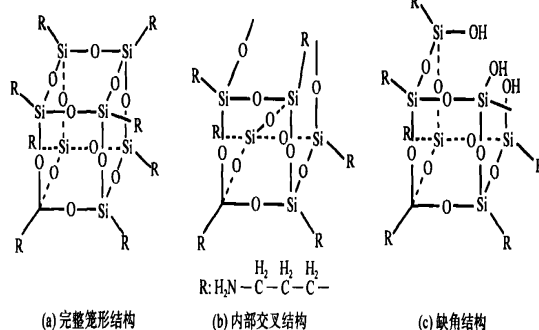


图3 产物聚-氨基丙基硅氧烷的结构图

Fig. 3 Structures of poly-aminopropylsiloxane

水分子完成缩合过程,形成 Si—O—Si 键。对于缩合反应,决定反应速率的可看作是一个硅羟基上的氧对另一个硅原子上的羟基进行亲核进攻。当硅原子上含有吸电子基团时,会降低硅羟基氧原子上的电子云密度,从而降低其亲核进攻的能力,使缩合反应的速率降低;反之如果硅原子上含有推电子基团,则会使反应加速,本反应中乙氧基为推电子基团,有利于缩合反应的进行,对形成 Si—O—Si 具有促进作用。

## 2.2 产物聚-氨基丙基硅氧烷的 $^{29}\text{Si}$ NMR 共振表征

图 2 为产物聚-氨基丙基硅氧烷的 $^{29}\text{Si}$  的核磁共振图。

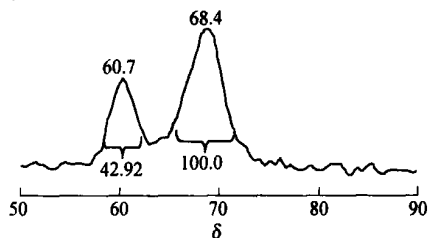


图2 产物聚-氨基丙基硅氧烷的 $^{29}\text{Si}$  NMR 图

Fig. 2  $^{29}\text{Si}$  NMR spectrum of poly-aminopropylsiloxane

水解聚合反应产物有两个峰位如图 2,分别位于 60.7 和 68.4 两处,其峰面积比即质量之比为 100.0 42.92,— $\text{C}_3\text{H}_6$ —的诱导效应和 — $\text{NH}_2$  的极性效应将 Si 引入高场 68.4 的位置<sup>[5]</sup>,但是 60.7 的位置很可能是在硅的笼形结构中出现了内部交错或者多面体缺角的现象,这可能是由于氨基的强极性作用使分子内部产生塌陷,产物可能存在两种结构(b 为内部相交结构,c 为缺角 POSS 结构),说明通过水解缩合能够合成出结构规整含氨基的 POSS,并且通过 NMR 判断产物中应该有两种含不同硅的 POSS。推断其结构大致如图 3 所示。

按照 NMR 给定的质量比计算 a, b 两种结构的摩尔比, 设定 a 为  $x$  (mol), b 为  $y$  (mol), 根据质量比求出  $x/y$ , 由  $(8x + 4y)/2y = 100/42.92$  得到  $x/y = 0.081$  即 a 与 b 的摩尔比为 0.081 : 1。

同理求出 a 与 c 的摩尔比为 0.372 : 1。总体上来看结晶良好的含胺基 POSS 含量较少, 而内部硅原子互连或者 POSS 缺角的无定型成分居多, 这与文献[6]中报道的含氨基 POSS 产生分子塌陷的现象相吻合。

### 2.3 产物聚 $\gamma$ -氨基丙基硅氧烷的 XRD 分析

XRD 谱图(图 4)中出现 1, 2 两个独立且比较尖锐的衍射峰, 晶面距  $d_1 = 1.11275$  nm;  $d_2 = 0.41810$  nm, 谱图中峰形不尖锐并且有很多毛刺, 说明产物中既存在规整的晶体结构又有无定形、晶粒很小的结晶物, 也就是内部交错和多面体缺角的现象, 这与 NMR 的结果是一致的。

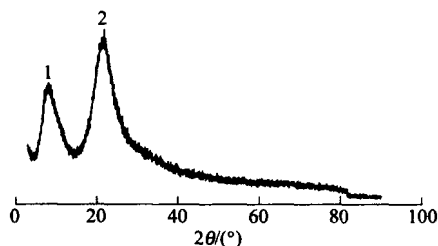


图 4 产物聚  $\gamma$ -氨基丙基硅氧烷的 XRD 图

Fig. 4 Powder XRD pattern of poly- $\gamma$ -aminopropylsiloxane

## 3 结论

通过 FTIR、NMR 以及 XRD 的表征证明: 通过控制硅烷偶联剂的水解缩合, 可以制备出结构规整的含氨基的 POSS 结构的产物, 其中也包括类似笼形的不完整结构的产物。总的来讲产物中规整结构的含量还比较少, 产率较低, 有待进一步优化实验条件, 对产物纯化以提高 POSS 结构的含量和产率。

### 参 考 文 献

- [1] Baney RH, Itoh M, Sakakibara A, *et al.* Silsesquioxanes [J]. Chem Rev, 1995, 95: 1409 - 1430.
- [2] Fu B X, Yang L, Somani R H. Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 2727 - 2739.
- [3] Brown J F, Vogt L H, Katchman A, *et al.* Double chain polymers of phenylsilsesquioxane [J]. J Amer Chem Soc, 1960, 82: 6194.
- [4] 袁长友, 胡春野. 笼形八聚(五甲基二硅氧)倍半硅氧烷[J]. 有机硅材料, 2001, 15(2): 1 - 4.
- [5] 陆方, 严宝珍, 胡高飞. 笼形倍半硅氧烷 NMR 的研究[J]. 波谱学杂志, 2004, 21(1): 57 - 60.
- [6] Li G Z, Wang L C, Ni H L, *et al.* Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review [J]. J Inorg Organomet Polym, 2001, 11: 123 - 154.

## Mechanistic study of the hydrolytic oligomerization of $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane and characterization of the products

GU Zheng-ming GU Xiao-yu ZHANG Jun-ying

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The use of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane to prepare poly- $\gamma$ -aminopropyl-substituted polyhedral oligomeric silsesquioxanes by hydrolysis and condensation is reported in this paper. The hydrolysis and condensation reaction pathways are discussed in detail. The products were characterized by FTIR, XRD, and NMR. The presence of the polyhedral oligomeric silsesquioxane moiety was demonstrated in the products. A reaction mechanism is also proposed.

**Key words:** polyhedral oligomeric silsesquioxane; hydrolysis; condensation