

由二苯二羟硅烷与钛酸四丁酯反应 合成硅钛低聚物的研究

李 娟¹ 李运涛¹ 赵京波^{1*} 李 昊² 赵 彤²

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国科学院 化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 以二苯二羟硅烷 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为原料, 利用本体聚合法合成了一种有机硅钛低聚物, 并采用凝胶渗透色谱仪(GPC)、扫描电子能谱仪(EDS)、傅里叶红外光谱仪(FT-IR)、核磁共振仪(NMR)、质谱仪(MS)、X 射线衍射仪(XRD)、热重分析仪(TGA)等对该低聚物进行了表征。结果表明, 该低聚物由一系列分子量在 517 ~ 1248 之间的化合物构成, 有些由 Si—Ti 键连接而成, 也有些仅是二苯二羟基硅烷的低聚体。TGA 研究表明, 该低聚物在 1000 °C 氮气气氛中质量保持率为 48.9%, 具有较好的耐热性能。

关键词: 二苯二羟硅烷; 钛酸四丁酯; 本体聚合; 硅钛低聚物

中图分类号: O627.41

引 言

溶胶凝胶法可用于制备各种含有不同金属的 Me—O—Me' 氧化物材料, 如玻璃、陶瓷、光学和微电子材料等。常见的途径是由烷氧基硅烷和金属烷氧基化合物(如 Al—、Ti— 或 Zr— 的烷氧基化合物)反应而制备^[1-3]。金属烷氧基化合物, 特别是钛的烷氧基化合物可以和烷氧基硅烷或羟基硅烷缩聚反应, 生成有机硅或者“半有机半无机”聚合物^[1,4], 用作耐高温的聚合物陶瓷前体。硅钛聚合物目前主要通过溶胶-凝胶法和溶液法制备, 可用作单一的聚合物陶瓷前体及有机反应的催化剂^[5-7]。

Zeitler 等^[8]曾采用溶液聚合的方法, 以硅氧烷和钛酸酯为原料, 合成了一种特殊的聚合物 $\text{Ti}[\text{O}_5\text{Si}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_8]_2$, 认为该聚合物是由一个钛原子和两个相似的硅氧键环构成螺环结构。但溶液聚合容易受空气中水蒸汽的影响, 进而会导致 Si—Ti 键的断裂, 影响硅钛化合物的稳定性。

本文采用本体聚合法研究了二苯二羟硅烷 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 的反应, 发现由此本体聚合反应能够制备硅钛低聚物, 而非文献

报道的简单的双环化合物。采用本体聚合法还可以省去溶剂, 实验过程简便, 获得的聚合物性质稳定, 不会受空气中水蒸汽的影响。此外, 本文还采用多种表征方法对产物的结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂

二苯二羟硅烷, 质量分数 98%, Alfa Aesar 公司; 钛酸四丁酯, 分析纯, 北京金龙化学试剂有限公司; 丙酮、四氢呋喃(THF)、氯仿、丁酮、甲醇和乙醇, 分析纯, 北京化工厂。

1.2 硅钛低聚物的合成

在 100 mL 三口烧瓶中, 加入 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$, 其物质的量比分别为 2:1 和 4:1。缓慢升温到约 120 °C 时, 反应瓶中的混合物开始熔融, 继续升温到约 140 °C 时, 混合物全部熔融。此时开始搅拌, 并继续缓慢升温到 200 °C。将温度保持在 200 °C, 常压反应 2 h, 随后在 30 mm Hg 高状态下水泵减压蒸馏 3 h, 在 2 mm Hg 高状态下机械泵减压蒸馏 2.5 h, 将反应形成的丁醇等除去, 得到棕色黏稠物, 趁热取出。

1.3 测试仪器

聚合物的数均分子量、重均分子量及其分布采用 GPC515-2410 凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司)测试, 测定温度为 25 °C, 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为基准物。

收稿日期: 2010-03-01

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

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

元素分析采用 ISIS2300 型扫描电子能谱仪(英国 Link)测试。

傅里叶红外光谱(FT-IR)采用美国 Nicolet 605XB FT-IR 仪(205 型)在室温下测试,样品与溴化钾粉末混合研磨,压片。

核磁共振谱分析采用 Unity200M 超导核磁谱仪测定,溶剂为 DCCl_3 ,其中 $^1\text{H-NMR}$ 谱以四甲基硅为外标, $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱以六甲基硅醚为外标。

质谱(MS)分析, N_2 气氛下采用 Waters Quattro Premier XE 串联四级杆质谱仪。

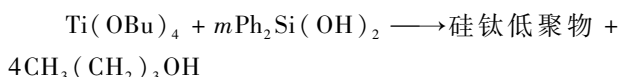
X 射线衍射(XRD)采用日本理学 D/Max 2500VB2 + /PC 转靶 X 射线衍射仪测试。

热失重(TGA)分析采用 Netzsch STA409PC 热重分析仪进行测试,测试温度:0 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,流速为 50 mL/min ;空气下采用马弗炉,型号为 KSW-5-12A(天津中环实验电炉有限公司)。

2 结果与讨论

2.1 硅钛低聚物的分子量

采用二苯二羟硅烷 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 与钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$,在 140 ~ 200 $^{\circ}\text{C}$ 间进行常压、减压本体共聚合反应,可获得硅钛低聚物。反应如下:



低聚物在高温时为易流动的棕色液体,冷却后为黏稠物,几天后变硬,成为棕色固体物质。该类低聚物溶于丙酮、四氢呋喃、甲苯、氯仿和丁酮,但是在甲醇和乙醇中不溶。

GPC 分析表明,物质的量比为 2:1 的硅钛低聚物的数均分子量是 680,重均分子量是 950;物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物的数均分子量是 660,重均分子量是 830。

2.2 硅钛低聚物的结构

2.2.1 红外光谱

由不同硅钛物质的量比合成的硅钛低聚物的 FT-IR 如图 1 所示。在红外谱图上有属于硅的 3 个典型峰 1130、1085 和 995 cm^{-1} ,其中 1130 和 1085 cm^{-1} 是不对称 Si-O-Si 键伸缩振动峰,995 cm^{-1} 是对称 Si-O-Si 键伸缩振动峰。另外,在 926 cm^{-1} 处也可以看到 1 个较强的峰,这个峰可能是 Si-O-Ti 键中与钛原子相连的 Si-O 振动峰^[9-11]。苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动特征峰在 1430

cm^{-1} 处,3063 cm^{-1} 是位于苯环上的 C-H 伸缩振动峰。位于 2914 cm^{-1} 处的峰为低聚物中残留丁氧基上的 C-H 伸缩振动峰。3400 cm^{-1} 处的宽吸收峰为 OH 伸缩振动吸收峰。 Ti-O-Ti 键特征吸收峰在 701 cm^{-1} ,这可能是部分钛酸四丁酯发生自聚所致。因此,由 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 反应形成的低聚物中含有基团:苯环、 Si-O-Si 、 Si-O-Ti 、 Si-OH 和丁氧基。

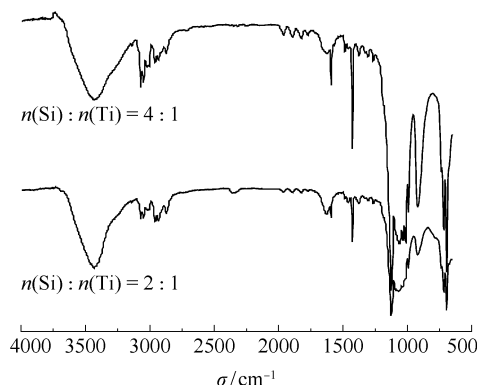


图 1 硅钛低聚物不同物质的量比的红外谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of polytitanosiloxanes with different molar ratios of silicon to titanium

2.2.2 核磁共振

图 2、图 3 分别是硅钛低聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱。在图 2 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中,出现的质子峰有: $\delta = 6.86 \sim 7.59$ ($-\text{C}_6\text{H}_5$); $\delta = 3.28 \sim 3.76$ ($-\text{OCH}_2-$); $\delta = 1.12 \sim 1.54$ ($-\text{CH}_2-$); $\delta = 0.79 \sim 1.10$ ($-\text{CH}_3$),说明低聚物中有苯环和烷氧基存在,钛酸四丁酯没有反应完全,低聚物中有丁氧基的残留。在图 3 的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 谱图中,根据文献[1,3]可知, $\delta = -33.511$ 是没有反应的二苯二羟硅烷所致; $\delta = -39.17$ 是链状八苯基四硅氧烷末端的硅原子 $\text{Si-O-Si-O-Si-O-Si-OH}$ 所致; $\text{Ti-O}\cdots\text{Si}$ 和 $\text{Ti-O-Si-O-Si-O-Si-OH}$ (四硅氧烷)分别

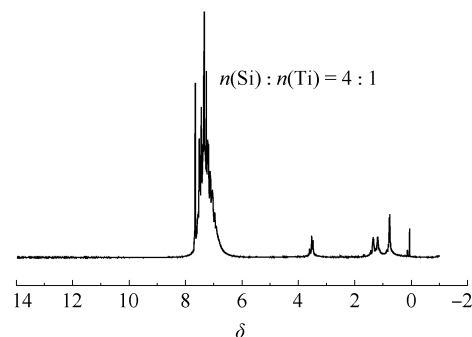


图 2 硅钛低聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the polytitanosiloxanes

对应 $\delta = -40.68$ 和 $\delta = -45.89$ 。 $\delta = -43.338$ 是环状或链状聚合物中硅的化学位移。

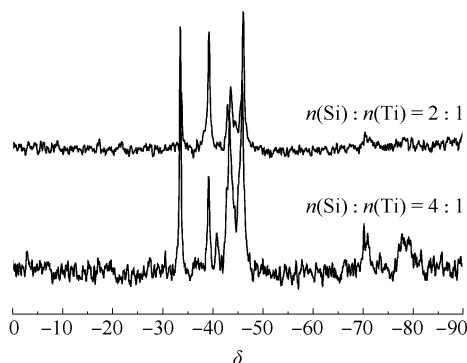


图 3 不同物质的量比硅钛低聚物的 ^{29}Si -NMR 谱图

Fig. 3 ^{29}Si -NMR spectra of polytitanosiloxanes with different molar ratios of silicon to titanium

2.2.3 质谱图分析

图 4 是硅钛物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物的质谱图。由于该质谱为点喷雾离子源,因此质谱图中仅出现化合物的分子离子峰,及其与质子、锂、钠、钾结合的峰。根据红外谱图、核磁共振谱图以及质谱分析,推断出质谱图中部分分子离子峰相应结构。表 1 列出了质谱峰与相应结构之间的对应关系。

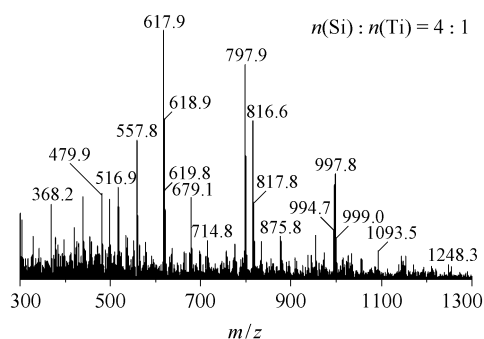


图 4 硅钛低聚物的质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of the polytitanosiloxane

由表 1 可见,其中分子离子峰位于 617.9 和 997.8 处分别对应于 $(\text{SiPh}_2-\text{O})_3$ 和 $(\text{SiPh}_2-\text{O})_5$, 为环状的硅氧烷结构;位于 816.6 处的对应于二苯二羟基硅烷的线型四聚体。它们都是由于钛酸四丁酯催化二苯二羟基硅烷聚合而形成的^[1]。其他化合物为硅钛化合物的低聚体,其中位于 679.1 处的为链式结构,516.9,557.8,714.8 和 1248.3 处对应单环状结构,1093.5 处对应于 1 个双环状的化合物,它们都由钛酸四丁酯与二苯二羟基硅烷反应而得到,说明本体聚合反应比较复杂,形成结构复杂的

混合物。同时有些化合物中还带有丁氧基基团,表明丁氧基基团未完全反应。

表 1 质谱峰与各结构的对应关系

Table 1 Relationship of MS peaks to the structure of the polytitanosiloxanes

m/z	峰的类型	相对强度/%	对应结构
516.9	$M + 23$		
557.8	$M + 7$	56	
617.9	$M + 23$	100	$(\text{SiPh}_2-\text{O})_3$
679.1	M		$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{Ti}-\text{O}-(\text{SiPh}_2-\text{O})_2\text{H}$
714.8	$M + 23$		
816.6	$M + 7$	62	$\text{HO}-(\text{SiPh}_2-\text{O})_4\text{H}$
997.8	$M + 7$		$(\text{SiPh}_2-\text{O})_5$
1093.5	$M + 23$	11	
1248.3	$M + 1$	8	

2.3 硅钛低聚物的热性能

2.3.1 N_2 下硅钛低聚物的热分解

图 5 是不同物质的量比的硅钛低聚物在 0 ~ 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的热失重曲线。由图 5 可得,在 N_2 环境下随着温度升高该低聚物失重可以大致分为 3 个阶段:在 270 ~ 300 $^{\circ}\text{C}$ 出现了 1 个宽的吸热峰,伴随相应质量损失,主要为一些结合水和未反应的钛酸四丁酯的失去;317 ~ 401 $^{\circ}\text{C}$ 出现了 1 个较宽的吸热峰,而对应质量有明显损失,主要为相对较弱的化学键的断裂,以小分子的形式逸出;在 401 ~ 553 $^{\circ}\text{C}$ 出现了更宽的吸热峰,质量损失较大,主要为一些苯环等相对较强的化学键的断裂。同时从图 5 中可以明显看出,物质的量比为 2:1 的硅钛低聚物在 150 $^{\circ}\text{C}$ 出现失重并开始热分解,在 300 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率为 85.2%,在 600 $^{\circ}\text{C}$ 时质量保持率为 50.4%,在 1000

℃时质量保持率为 45.4% ;物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物 200 ℃ 才出现热失重,在 230 ℃ 开始热分解,在 300 ℃ 时质量保持率为 91.5% ,在 600 ℃ 时质量保持率为 54.4% ,在 1000 ℃ 时质量保持率为 48.9% 。说明 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 合成的硅钛低聚物具有良好的耐热性能,并且在惰性气氛中硅钛物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物比硅钛物质的量比为 2:1 的硅钛低聚物耐热性能好。

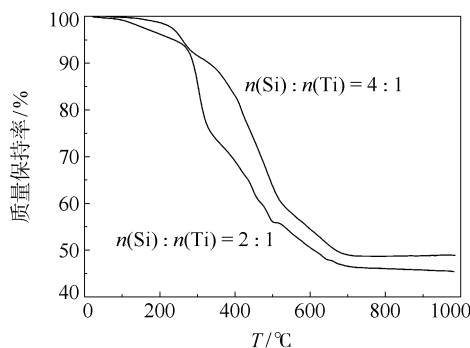


图 5 不同物质的量比硅钛低聚物的 TG 图

Fig. 5 Thermogravimetric curves of polytitanosiloxanes with different molar ratios of silicon to titanium

2.3.2 空气下硅钛低聚物的热分解

将不同硅钛物质的量比的低聚物放入马弗炉中,在 1100 ℃ 煅烧不同时间后低聚物的质量残留率如表 2 所示。

表 2 不同物质的量比硅钛低聚物在 1100 ℃ 煅烧不同时间后的质量残留率

Table 2 Residual percentage of polytitanosiloxanes with different molar ratios after calcination at 1100 ℃

$n(\text{Si}): n(\text{Ti})$	质量残留率/%		
	15 min	30 min	60 min
2:1	39.98	34.46	33.49
4:1	40.11	35.83	34.17

由表 2 得知,在空气环境下,硅钛物质的量比为 2:1 的硅钛低聚物煅烧 15、30 和 60 min 的质量残留率分别是 39.98% ,34.46% ,33.49% ;硅钛物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物煅烧 15、30 和 60 min 的质量残留率分别是 40.11% ,35.83% ,34.17% 。说明后者的耐热性能较好,增加硅含量可以提高低聚物的耐热性。

2.4 硅钛低聚物马弗炉煅烧后的结构

2.4.1 元素分析

表 3 为硅钛低聚物经 1100 ℃ 马弗炉煅烧 60 min

后的元素组成情况。由表 3 可看出,经 1100 ℃ 空气气氛中煅烧 60 min 后,物质的量比为 2:1 的硅钛低聚物残留物的元素组成为:Ti:11.95% ;Si:14.74% (原子分数),其 $n(\text{Ti})/n(\text{Si}) = 1/1.23$,该残留物中每 1 个钛原子可能对应 1 个硅原子。物质的量比为 4:1 的硅钛低聚物残留物的元素组成为:Ti:6.95% ;Si:19.68% (原子分数),其 $n(\text{Ti})/n(\text{Si}) = 1/2.8$,该残留物中每 1 个钛原子约对应 3 个硅原子。两种低聚物经煅烧后的残留物中 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 的物质的量比都有一定程度的升高,可能是由于低聚物在热处理过程中发生了一定程度的硅流失所导致的结果,原有的 $n(\text{Ti})/n(\text{Si})$ 分别为 1:2 和 1:4。

表 3 不同物质的量比硅钛低聚物 1100 ℃ 煅烧后的元素组成

Table 3 Elemental composition of polytitanosiloxanes with different molar ratios of silicon to titanium after calcination at 1100 ℃

$n(\text{Si}):$ $n(\text{Ti})$	$x/\%$			
	C	O	Si	Ti
2:1	7.47	65.84	14.74	11.95
4:1	12.99	60.38	19.68	6.95

2.4.2 红外光谱

图 6 为硅钛低聚物经 1100 ℃ 马弗炉煅烧 60 min 后的红外谱图。其中 1090 cm^{-1} 是不对称 Si—O—Si 键伸缩振动峰, 943 cm^{-1} 处的峰是 Ti—O—Si 中的 O—Si 伸缩振动峰, 3428 cm^{-1} 的宽吸收峰为 OH 伸缩振动峰, Ti—O—Ti 键特征吸收峰在 799 cm^{-1} [9-11]。此图与图 2 相比,苯环的特征峰明显消失, Si—O—Si、Si—O—Ti、Si—OH 的峰型更加突出,说明在 1100 ℃ 空气气氛中煅烧 60 min 后,硅钛低聚物的结构中苯环被氧化脱除了, Si—O—Si、Si—O—Ti、Si—OH 等键在高温中仍完整保存下来,这对耐高温有机树脂非常有利。

2.4.3 X 射线衍射谱图

图 7 为硅钛低聚物经 1100 ℃ 马弗炉煅烧 60 min 后残留物的 XRD 谱图。由此谱图可以得知物质的量比为 2:1 和 4:1 的硅钛低聚物均在 2θ 为 27.3° (110)、 36.0° (101)、 41.1° (111)、 54.1° (211)、 56.5° (220)、 62.7° (002) 和 69.0° (112) 出现二氧化钛金红石特征峰 [12-13]。在 2θ 为 21.8° 处出现了一个大漫包(或称为馒头峰),这可能对应于无定形的二氧化硅,或无定形二氧化硅和无定形二氧化钛的

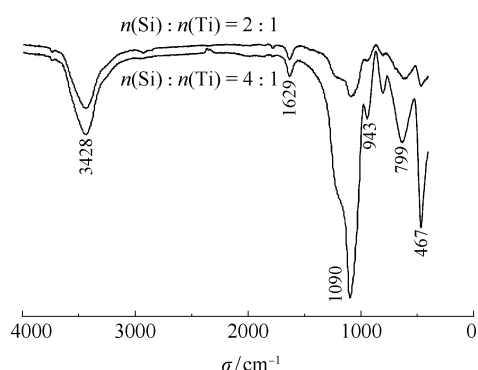


图6 不同物质的量比硅钛低聚物 1100 °C 煅烧后的红外谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of polytitanosiloxanes with different molar ratios of silicon to titanium after calcinations at 1100 °C

混合物。说明硅钛低聚物在马弗炉中经 1100 °C 煅烧 60 min 以后,残留物主要是由二氧化钛晶体颗粒与无定形的二氧化硅、游离碳等构成。

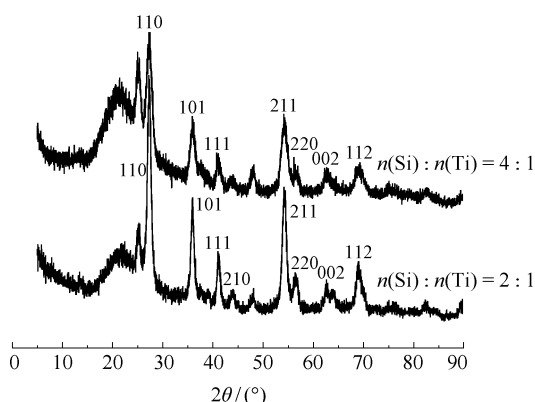


图7 不同物质的量比硅钛低聚物 1100 °C 煅烧后的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of polytitanosiloxanes with different molar ratios after calcination at 1100 °C

3 结论

(1) 利用二苯二羟硅烷 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 和钛酸四丁酯 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 为原料,进行本体聚合,得到的低聚体成分复杂。有些纯粹是由于钛酸四丁酯催化二苯基二羟基硅烷自聚形成的环状低聚体和线型低聚体;有些是硅钛聚合物,既有线型结构,也有单环或双环结构。所得产物不是仅由某种单一螺环化合物构成。

(2) 硅钛低聚物具有较好的耐热性。经 1100 °C 马弗炉热解后为块状或粉末状,热解产物由二氧

化钛晶体颗粒与无定形的二氧化硅、游离碳等构成。

参考文献:

- [1] Hoebbel D, Reinert T, Schmidt H. ^{29}Si NMR Investigation of Condensation Reactions of Diphenylsilanediol in Presence of Ti-, Zr-, Al-, Sn- and Si-Alkoxides [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996, 7(3): 217-224.
- [2] Emili M, Incoccia L, Mobilio S. Structural Investigations of $\text{TiO}_2\text{—SiO}_2$ Glassy and Glass-Ceramic Materials Prepared by the Sol-Gel Method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1985, 74(1): 129-146.
- [3] Hoebbel D, Reinert T, Schmidt H. ^{29}Si and ^{17}O NMR Investigations on Si—O—Ti Bonds in Solutions of Diphenylsilanediol and Titanium-Tetra-Isopropoxide [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1996, 6(2): 139-149.
- [4] Dire S, Babonneau F, Carturan G, et al. Synthesis and Characterization of Siloxane-Titania Materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 147/148: 62-66.
- [5] Davis P, Murugavel R. Recent developments in the chemistry of molecular titanosiloxanes and titanophosphonates [J]. Synth React Inorg, Met-Org, Nano-Met Chem, 2005, 35(8): 591-622.
- [6] Murugavel R, Davis P, Shete V S. Reactivity Studies, Structural Characterization, and Thermolysis of Cubic Titanosiloxanes: Precursors to Titanosilicate Materials Which Catalyze Olefin Epoxidation[J]. Inorg Chem, 2003, 42(15): 4696-4706.
- [7] Gunji T, Kasahara T, Abe Y, et al. Preparation of ceramics from cyclic metallocsiloxane compounds as precursors[J]. Mater Technol (Tokyo), 2000, 18(3): 79-85.
- [8] Zeitler V A, Brown C A. The Reactions of Triphenylsilanol and Diphenylsilanediol with Some Titanium Esters [J]. Journal of the American Chemical Society, 1957, 79(17): 4618-4621.
- [9] Zeitler V A, Brown C A. The Infrared Spectra of Some Ti—O—Si, Ti—O—Ti and Si—O—Si Compounds[J]. Journal of Physical Chemistry, 1957, 61(9): 1174-1177.
- [10] Lafond V, Mutin P H, Vioux A. Control of the Texture of Titania-Silica Mixed Oxides Prepared by Nonhydrolytic Sol-Gel[J]. Chemistry of Materials, 2004, 16(25): 5380-5386.
- [11] Sun D H, Huang Y, Han B X. Ti—Si Mixed Oxides Prepared by Polymer in Situ Sol-Gel Chemistry with the

- Aid of CO₂ [J]. Langmuir, 2006, 22 (10): 4793 – 4798.
- [12] 陈琦丽, 唐超群, 肖循. TiO₂ 纳米微粒的溶胶-凝胶法制备及 XRD 分析[J]. 材料科学与工程, 2002, 20 (2): 224–226.
- Chen Q L, Tang C Q, Xiao X. Sol-Gel Preparation Method and XRD Study of TiO₂ Nanoparticles [J]. Materials Science & Engineering, 2002, 20 (2): 224 – 226. (in Chinese)
- [13] 梅燕, 梁慧峰, 胡章记. 用电镜及 XRD 衍射仪表征不同晶型的纳米 TiO₂ 粉末[J]. 现代仪器, 2002 (4): 25–28.
- Mei Y, Liang H F, Hu Z J. Characterization of nanometer TiO₂ in different crystal structure by TEM and XRD [J]. Modern Instruments, 2002 (4): 25–28. (in Chinese)

Synthesis of polytitanosiloxanes by reaction of diphenylsilanediol with tetrabutoxytitanium

LI Juan¹ LI YunTao¹ ZHAO JingBo¹ LI Hao² ZHAO Tong²

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: Polytitanosiloxanes have been synthesized by reaction of diphenylsilanediol with tetrabutoxytitanium in a bulk polymerization system. The oligomers were characterized by gel permeation chromatography (GPC), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), mass spectrometry (MS), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA) methods. The results show that the oligomers were composed of a series of compounds with molecular weights in the range 517 – 1248. Some of the oligomers were oligo-polytitanosiloxanes, and some were just oligomers of diphenylsilanediol. The TGA study showed that the residue after heating the oligomers to 1000 °C in a nitrogen atmosphere was about 48.9% and that they had good thermal resistance.

Key words: diphenylsilanediol; tetrabutoxytitanium; bulk polymerization; polytitanosiloxane