

# 新型有机桥基梯形聚乙烯基硅氧烷的合成

万有志 刘英华

(北京化工大学 理学院, 北京 100029)

**摘要:** 通过“逐步偶联聚合方法”设计合成了一种含有反应性侧基的梯形聚有机硅氧烷。此合成方法采用 N,N-二(1,1-二甲基-2-羟乙基)对苯二甲酰胺(M)为模板,将具有三官能团的有机硅单体联结成梯形模板单元,然后在 N—H...O=C 型氢键作用下水解缩合,得到一种具有高规整性的梯形聚硅氧烷。通过 XRD 和<sup>29</sup>Si-NMR,对该化合物的组成和结构进行了表征。结果表明,该化合物具有规整的梯形结构。上述含有反应性侧基的梯形聚有机硅氧烷可以作为潜体进一步制备其它功能性高分子。

**关键词:** 逐步偶联聚合方法; 梯形聚有机硅氧烷; 氢键作用

**中图分类号:** O634.41

自化学家 Brown 等<sup>[1]</sup>首次报道了通过平衡缩聚法合成可溶性、梯形聚苯基倍半硅氧烷(Ph-T)以来,这种高分子由于具有梯形双链结构、不同于传统意义上的单链高分子且可溶于大多数有机溶剂等特点,这种梯形聚合物的合成一直吸引着高分子化学家的关注。Andrianov 等<sup>[2]</sup>曾试图合成具有 1,4-苯桥基梯形聚甲基硅氧烷,但只得到一种不溶性的胶状物,且没有提供表征数据。上世纪 80 年代张榕本等<sup>[3-5]</sup>首次提出了一种新的合成梯形聚有机硅氧烷的方法——“逐步偶联聚合方法”。该聚合方法反应条件温和,所得聚合物规整性高,适于合成含活性侧基的梯形聚有机硅氧烷。

本文采用“逐步偶联聚合方法”合成了一种新型的梯形聚乙烯基硅氧烷。合成梯形聚乙烯基硅氧烷的反应机理包括预胺解、控制水解和缩合。N,N-二(1,1-二甲基-2-羟乙基)对苯二甲酰胺(M)携带有两个 1,1-二甲基-2-羟乙基,可大大提高其(作为模板剂)在溶剂中的溶解性,可有效解决控制水解和缩合过程中的溶剂选择性问题。由于单体之间的氢键作用,使得在聚合时单体的排列已经具有梯形的聚集状态,故可得到一种高规整性的聚硅氧烷。聚乙烯基硅氧烷因为含有乙烯基,可以进一步发生硅氢加成反应和缩合反应等反应引入不同的功能基团,从而得到具有不同性能的功能性高分子。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙烯基三氯硅烷为工业级,北京化工厂,蒸馏后使用;四氢呋喃(THF),分析纯,北京世纪红星化工有限责任公司,用钠回流除水后蒸馏;三乙胺(TEA),用 CaH<sub>2</sub> 干燥后使用。

Bruker Vector22 型红外光谱仪(KBr 压片)(德国布鲁克公司);D/Max2 500VB2 + /pcX 射线衍射光谱仪(日本株式会社理学);Bruker AV-600 和 AV-300 核磁共振仪(德国布鲁克公司)。

### 1.2 合成

**1.2.1 对苯二甲酰氯的合成** 实验所用对苯二甲酰氯,按照文献[6]中的方法制备。

**1.2.2 单体 M 的合成** 于装有电磁搅拌的三口瓶中将 18 g (0.2 mol) 2-氨基-2-甲基-1-丙醇溶于 28 mL THF 中,并将三口瓶置于冰浴中。另称取 8.4 g (0.04 mol) 对苯二甲酰氯,溶于 42 mL THF 中,置于滴液漏斗中备用。在氩气的保护下,搅拌的同时,缓慢将对苯二甲酰氯溶液滴入三口瓶中。滴加完毕后于室温下搅拌 1 h,过滤,滤饼用水洗 3 次,干燥,用乙醇重结晶,得单体 M(10.5 g),收率为 85%。

**1.2.3 有机桥基梯形聚乙烯基硅氧烷(L)的合成**

在安装有机械搅拌装置和恒压滴液漏斗的 250 mL 三口瓶中加入 3.08 g (0.01 mol) 单体 M, 2.8 mL (0.02 mol) TEA 和 70 mL THF,反应在氩气保护下进行。室温条件下,搅拌的同时向反应体系中缓慢滴加乙烯基三氯硅烷的 THF 溶液(2.6 mL 乙烯基

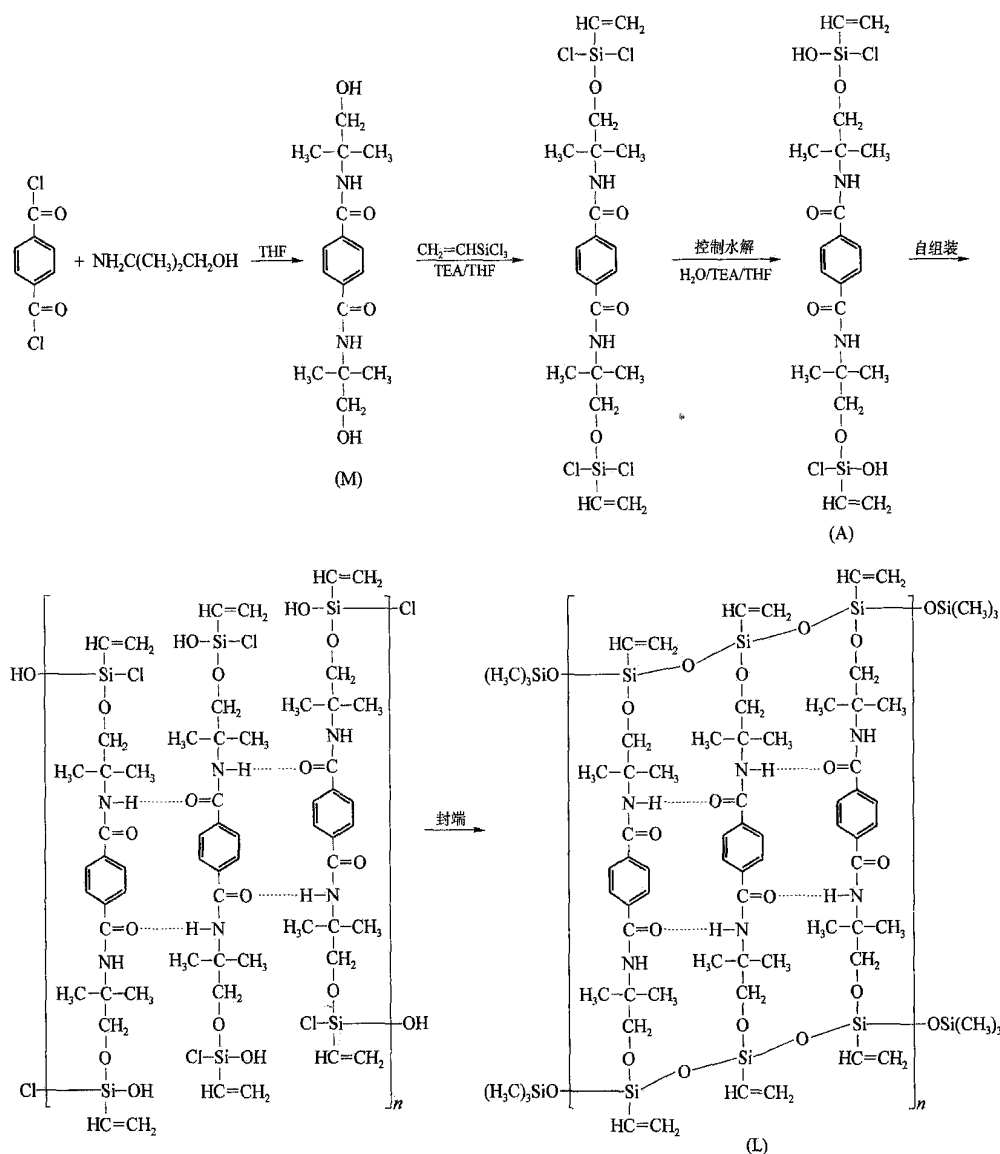
收稿日期: 2006-02-23

第一作者: 男, 1963 年生, 副教授

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

三氯硅烷/20 mL THF)。滴加完毕后于室温下搅拌 2 h,然后在 42 °C 下,12 h 内缓慢滴加 0.36 mL (0.02 mol) 水、40 mL THF 和 5.62 mL (0.04 mol) TEA 组成的混合溶液。滴加完毕后在室温下搅拌 24 h。最后为了将缩合所得聚合物封端,向三口瓶中加入

0.15 mL (0.001 mol) TEA,然后在 40 °C 向该溶液中缓慢滴加三甲基氯硅烷的 THF 溶液(0.2 mL 三甲基氯硅烷/10 mL THF)。滴加完毕后,在 40 °C 搅拌 24 h。然后过滤,将滤液浓缩,用正己烷沉淀,得白色固体,即高聚物 L。合成路线如下:



## 2 结果与讨论

### 2.1 梯形聚乙烯基硅氧烷(L)的合成

笔者选用 THF 作为溶剂是因为 THF 有相对低的介电常数。为了从三官能团的有机硅单体出发制备结构规整的梯形聚硅氧烷,中间体 A 之间存在的氢键相互作用保证了梯形结构的存在和规整。通常,溶剂的介电常数越低,溶质分子间氢键的相互作用越强<sup>[7]</sup>。为了避免破坏氢键相互作用,作者选用

THF 作为溶剂,可充分降低溶剂对氢键的干扰作用。

模板剂对聚合物的规整性有着重要的作用,曾有文献报道使用对苯二胺做模板剂,但对苯二胺中氢键的作用力较弱,难以形成足够强的氢键,故模板作用较弱。本反应过程中选择了单体 M 作为模板剂。与对苯二胺相比,选用单体 M 的优点是  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$  型氢键作用强于芳胺中  $\text{N}-\text{H}$  键之间的氢键作用<sup>[8]</sup>。

## 2.2 结构表征

**2.2.1 单体 M 的结构表征** 单体 M 的红外光谱如图 1 所示,  $3321\text{ cm}^{-1}$  处是 N—H 的伸缩振动峰;  $1552\text{ cm}^{-1}$  处是 N—H 的变形振动峰;  $1397$  和  $1360\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  的 C—H 变形振动峰;  $2982$ 、 $2921$  和  $2872\text{ cm}^{-1}$  处是 C—H 的伸缩振动峰;  $1642\text{ cm}^{-1}$  处是 C=O 的伸缩振动峰;  $1499$  和  $1454\text{ cm}^{-1}$  处是苯环的骨架振动;  $1057\text{ cm}^{-1}$  是 C—O 的碳氧键的伸缩振动峰。单体 M 的  $^1\text{H-NMR}$  如图 2 所示,

$\delta = 7.837$  处出现的峰是  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  的氢峰;  $\delta = 3.724$  处出现的峰是  $\text{CH}_2\text{O}$  中氢的峰;  $\delta = 1.421$  处出现的峰是  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$  中氢的峰。因为 NH 中的活泼氢发生氘代, 所以图中没有 N—H 峰出现。这几个峰的峰面积比是 1 1 3。在对所合成的中间体的结构表征中, IR 谱图显示了单体 M 的主要官能团相应的吸收峰, NMR 谱图证明了单体 M 的化学结构。

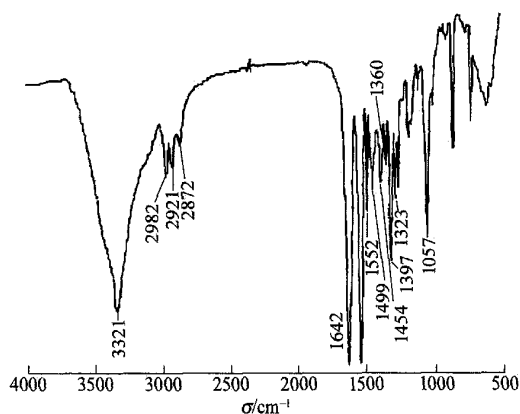


图 1 单体 M 的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of monomer M

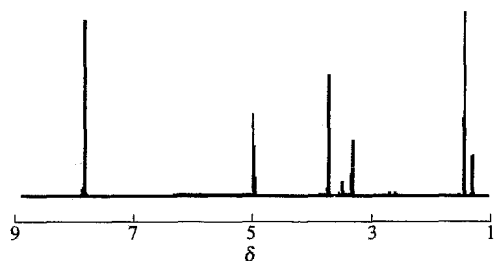


图 2 单体 M 的  $^1\text{H-NMR}$

Fig. 2  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of monomer M

**2.2.2 L 的结构表征** L 的  $^{29}\text{Si-NMR}$  (见图 3) 共有两个峰。其中化学位移  $\delta = -79.858$  处的较高的峰代表梯形结构中缩合完全的硅原子, 此峰的半峰宽是 2.5, 而化学位移  $\delta = -70.912$  处的小峰代

表缩合不完全含 Si—OH 基缺陷结构中的硅原子或端基中的硅原子。

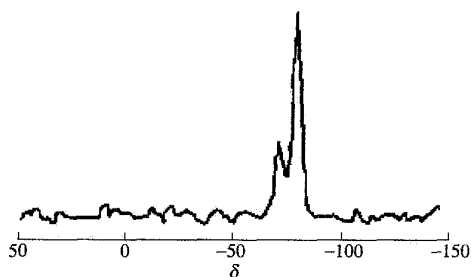


图 3 高聚物 L 的  $^{29}\text{Si-NMR}$

Fig. 3  $^{29}\text{Si-NMR}$  spectrum of polymer L

L 的 XRD 图 (见图 4) 中有两个不同的衍射峰, 位于  $9.72^\circ$  的衍射峰代表梯形分子链之间的宽度, 峰形窄而尖, 说明高聚物 L 的高分子骨架具有较强的刚性。位于  $22.82^\circ$  的第二个衍射峰反映高分子链的平均厚度, 峰形比较弥散。

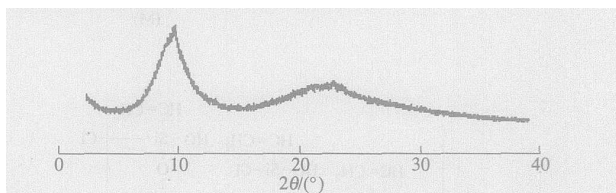


图 4 高聚物 L 的 XRD 图

Fig. 4 XRD pattern of polymer L

## 3 结论

利用“逐步偶联聚合方法”合成了一种新型的有机桥基梯形聚乙烯基硅氧烷 (L)。高聚物 L 因为有反应性侧基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ) 在构筑新型的功能材料方面有潜在的用途。尽管有一些结构缺陷, 但是  $^{29}\text{Si-NMR}$  和 XRD 表征结果证明其中梯形是主要结构。结构的规整性主要归因于单体 M 能形成足够的氢键。

## 参 考 文 献

- [1] Brown J F, Vogt J H, Katchman A, *et al.* Double chain polymers of phenylsilsesquioxane [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82:6294.
- [2] Andrianov K A, Tsvetkov V N, Vitovskaya M G, *et al.* Preparation and characterization of the phenylsilsesquioxane [J]. *Vysokomol Soedin*, 1960, 2: 1099.
- [3] Liu C Q, Liu Y, Feng J, *et al.* Synthesis and characterization of two novel functional ladderlike polysilsesquioxanes for nonlinear optical response [J]. *Re-*

- active & Functional Polymers, 2001, 46: 213 - 223.
- [4] Ji S X, Xu H, Zhou X S, *et al.* Preparation of a new ladderlike oligosilsesquioxane with lateral aryl ester group [J]. Reactive & Functional Polymers, 2001, 50: 23 - 31.
- [5] Li Z, Cao X Y, Xu H, *et al.* Synthesis and characterization of reactive ladderlike polyallylsilsesquioxane and polyvinylsilsesquioxane [J]. Reactive & Functional Polymers, 1999, 39: 1 - 7.
- [6] 杨曼丽, 吴玮琳, 叶文法, 等. 相转移催化法快速合成对苯二甲酰氯[J]. 化学试剂, 2004, 26(5): 311.
- [7] Li H, Liu C Q, Guo G Q, *et al.* Self-assembling directed synthesis of a novel terephthalamide-bridged ladderlike polysiloxane [J]. J Polym Sci, Part A, 2002, 8: 3161 - 3170.
- [8] Sun J, Tang H D, Jiang J Q, *et al.* H-bonding assisted template synthesis of a novel ladder-like organo-bridged polymethylsiloxane [J]. Polymer, 2003, 44: 2867 - 2874.

## Synthesis of a novel organo-bridged ladderlike poly(vinylsiloxane)

WAN You-zhi LIU Ying-hua

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** A novel ladderlike polysiloxane with a reactive side group was synthesized via stepwise coupling polymerization. During the reaction, the coupling agent N,N-di(1,1-dimethylethanol)-terephthaloyl amide (abbreviated as M) is believed to act as a template which enables silane molecules to form a ladderlike supramolecular intermediate through amido H-bonding interactions, followed by further condensation to form amide-bridged ladderlike polysiloxanes. The structure of the polymer was characterized by X-ray diffraction and  $^{29}\text{Si}$ -NMR. The data show that the polymer has an ordered ladderlike molecular structure. The title polymer, ladderlike polysiloxane with grafted reactive groups is a very promising and potential precursor for the preparation of new functional polymers.

**Key words:** stepwise coupling polymerization; ladderlike organo-polysiloxane; H-bonding interaction

## 下期预告

- |                                |      |  |      |
|--------------------------------|------|--|------|
| 气扫式膜蒸馏用于脱除水中氨的分离性能研究           | 丁忠伟等 | 基于 OPC 和 IMC 的先进控制及其应用                   | 姜景杰等 |
| 零价铁降解邻氯苯酚的动力学研究                | 黄斌等  | 活性炭吸附二氧化碳性能的研究                           | 张丽丹等 |
| 超临界 CO <sub>2</sub> 萃取毛竹叶中的叶绿素 | 吴浩等  | 聚己内酯-b-聚乙二醇大分子单体的酶催化合成及其                 |      |
| 不同水生植物对系统中磷分配的影响               | 郭万喜等 | 原子转移自由基聚合                                | 刘瑞雪等 |
| HSB 菌液处理高浓度焦化废水                | 胡中豪等 | 前处理对 CdS 敏化 TiO <sub>2</sub> 纳晶复合半导体电极光电 |      |
| 固定化玫瑰微球菌发酵产海藻糖合成酶系             | 张欣等  | 化学性能的影响                                  | 王美容等 |
| 粘红酵母处理味精废水的研究                  | 张志红等 | 反应精馏过程的一种数值模拟方法                          | 王玉花等 |
| 端基硅氧烷化聚己二酸-缩二乙二醇酯的制备及其         |      | Béard 系统中偏微分算子的性质研究                      | 段艳丽等 |
| 固化反应                           | 董晶泊等 | 扰动 KdV 方程解的先验估计                          | 仝雅娜等 |
| PET/AN 接枝膜阻氧性能的研究              | 朱建武等 | 新的基于中国剩余定理的公钥叛逆者追踪方案                     | 杨晨等  |
| 天冬氨酸与谷氨酸共聚反应研究                 | 朱凌等  | 17-雌二醇及结构类似物与功能单体相互作用的研究                 | 朱秋劲等 |
| 丙烯酸甲酯对羧基氯丁胶乳聚合体系的影响            | 李德永等 | 槽道热管压扁度对传热的影响                            | 陶汉中等 |
| 波纹管对高黏度介质的强化传热研究               | 肖金花等 | 传感器输出时间序列的实时小波滤波方法                       | 刘志成等 |
| 离散求和法应用于空气弹簧 ANSYS 多步分析        | 李锋祥等 |  |      |
| 管式聚合反应温度分布的 PI 控制器设计           | 马娜等  |  |      |