

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.09.008

笼型十缩水甘油基倍半硅氧烷的制备与表征

孔国强,李莹,孙晓冬,尹磊,魏化震,李居影,安振河,毕卫东

(中国兵器工业集团第五三研究所,济南 250031)

摘要:以3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560)为单体,在异丙醇为溶剂、四甲基氢氧化铵(TMAH)为催化剂的体系中一步水解缩合制备出笼型缩水甘油基倍半硅氧烷(G-POSS)。采用傅立叶变换红外光谱、核磁共振波谱及基质辅助激光解吸飞行时间质谱等手段对产物进行了分析和表征。结果表明,成功地合成了高纯度的笼型十缩水甘油基倍半硅氧烷(T10)。

关键词:笼型十缩水甘油基倍半硅氧烷;一步水解缩合;分析

中图分类号:TQ264.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)09-0034-03

Synthesis and Characterization of Cage Decaglycidyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes

Kong Guoqiang, Li Ying, Sun Xiaodong, Yin Lei, Wei Huazhen, Li Juying, An Zhenhe, Bi Weidong

(Institute 53 of CNGC, Jinan 250031, China)

Abstract: Cage glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes(G-POSS) was prepared by one-step hydrolytic condensation from 3-(2,3-epoxypropoxy) propyltrimethoxysilane(KH-560) in the system of isopropyl alcohol and tetramethylammonium hydroxide (TMAH). G-POSS was characterized using FTIR, ¹H-NMR and MALDI-TOF-MS. The results show that highly purified cage decaglycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes is successfully prepared.

Keywords: cage glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes; one-step hydrolytic condensation; analysis

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为近些年发展起来的新型的三维有机-无机杂化材料,其结构简式为(RSiO_{1.5})_n,分子中R基团可以为H原子、烷基、芳基或其它有机基团, $n=6,8,10,12$ 等(对应笼形结构可以简记为T6,T8,T10,T12),主要有无规、笼型、梯型、半笼型等结构,典型结构如图1所示。

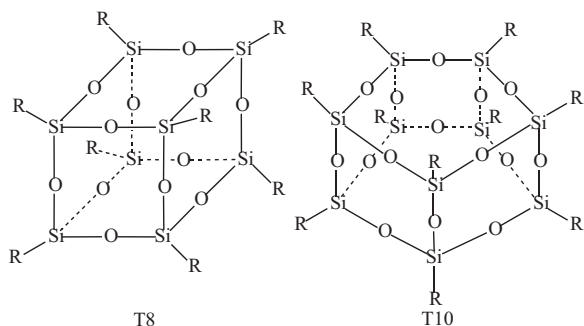


图1 笼型T8和T10的结构示意图

POSS是由Si—O—Si键组成多面体的内部无机骨架,外部连接有机基团(R)的三维纳米结构。无机骨架赋予了材料良好的热性能和力学性能,而且由于无机骨架内部形成了一个较大的空腔,使得POSS具有优异的介电性能;R基团可以分为活性有机基团和惰性有机基团,活性基团既可以进一步

和自身反应,又可以和其它单体共聚,而惰性基团则提高了POSS和聚合物、生物材料等体系的相容性。

POSS作为一类分子水平上的纳米有机无机杂化材料,其核心是硅氧组成笼型骨架结构,结构比较稳定,耐热性好。这种杂化材料不仅可以对常规树脂进行共聚或者改性,形成一种具有较高耐热性的杂化树脂^[1],而且还可改善树脂体系的力学性能^[2]以及介电性能^[3-4],大大拓宽了高分子材料的应用范围,因而近年来成为国内外学者的研究热点。

目前,笼型缩水甘油基倍半硅氧烷(G-POSS)的合成在国内外已有报道^[5-8],但合成工艺较为复杂,且产物多为倍半硅氧烷的混合物。笔者在前人研究的基础上,进一步优化合成工艺,以期得到选择性好、产物纯度高、周期短、工艺简单的制备方法。

1 实验部分

1.1 原材料

3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷(KH-560):化学纯,南京曙光化工集团有限公司;

联系人:李莹,研究员,主要从事特种功能复合材料的制备与应用研究

收稿日期:2014-07-04

四甲基氢氧化铵 (TMAH): 分析纯, 江苏如东振丰奕洋化工有限公司;

异丙醇: 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司;

甲苯: 分析纯, 山东莱阳经济技术开发区精细化工厂;

NaCl: 分析纯, 天津北方天医化学试剂厂;

无水硫酸镁: 分析纯, 天津大茂化学试剂厂。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum 400 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$) 仪: UNITYINOVA 300 型, 美国 Varian 公司;

基质辅助激光解吸飞行时间质谱 (MALDI-TOF-MS) 仪: BIFLEX III 型, 美国 Bruker Daltonics 公司。

1.3 G-POSS 的合成

在 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 100 mL 异丙醇和 10 g TMAH 水溶液 (质量分数为 5%), 搅拌混合均匀后向上述溶液中滴加 30 g KH-560 与 15 mL 异丙醇的混合溶液, 滴加速度为 5 mL/min, 恒定搅拌速度, 控制反应温度在 $0\sim 5^\circ\text{C}$, 水解缩聚 12 h。反应完成后减压蒸馏脱除异丙醇得到浅黄色粘稠液体, 加入 125 mL 甲苯, 将得到的液体全部溶解后加入少量饱和 NaCl 水溶液萃取 2~3 次, 分出甲苯层加入无水硫酸镁干燥, 抽滤除去无水硫酸镁, 将所得滤液进行减压蒸馏得到 15.2 g 无色粘稠液体, 即为最终产物 (G-POSS), 产率为 72%。

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 将试样溶于丙酮后涂在 KBr 压片上, 真空除去溶剂后进行 FTIR 扫描;

$^1\text{H-NMR}$ 分析: 溶剂为 CDCl_3 , 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 在 300 MHz 下进行核磁共振测定;

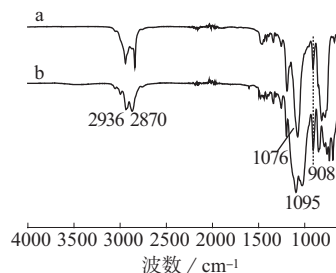
MALDI-TOF-MS 分析: 将试样溶于适量的基质溶液后滴加在样品靶上, 待溶剂挥发, 样品结晶后送入质谱仪, 进行质谱分析, 累加 10~50 次单次扫描信号得到质谱图。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 2 为 KH-560 和 G-POSS 的 FTIR 谱图。图 2b 中 1095 cm^{-1} 处为 Si—O—Si 骨架的伸缩振动吸收峰, 与图 2a 中 1076 cm^{-1} 处对应的 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰具有明显的区别, 说明反应的实质是 Si—O—C 到 Si—O—Si 的转变; 图 2a 和图

2b 中都有 908 cm^{-1} 处对应的环氧基团的特征吸收峰^[9]。由此可见, 在反应过程中环氧基团没有开环; $2936, 2870\text{ cm}^{-1}$ 处为脂肪链 CH_2 的伸缩振动吸收峰; 在 3450 cm^{-1} 左右没有出现 Si—OH 的宽吸收峰, 说明原料 KH-560 中的 Si—O— CH_3 水解后形成的 Si—OH 继续完全缩合形成了 Si—O—Si 键, 水解缩聚反应完全, 没有水解完成后缩合不完全的硅醇。



a—KH-560; b—G-POSS

图 2 KH-560 和 G-POSS 的 FTIR 谱图

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 3 给出了 G-POSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱。 $\delta=0.63$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 1.65 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 2.57 和 2.77 [$\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, 2H], 3.13 [$\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$, 1H], 3.33~3.37 和 3.69~3.73 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$, 2H), 3.39~3.46 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, 2H)。以上 8 个峰的积分面积分别为 1.96, 2.00, 1.02, 1.02, 1.03, 1.04, 1.05, 2.00, 即 1 号 H 到 6 号 H 的峰积分面积近似为 2:2:2:2:1:2。由上述数据可以看出, 产物 G-POSS 中含有 3-(2,3-环氧丙氧)丙基支链和环氧基团, 说明在反应过程中这两个基团没有被破坏。另外, 在 $\delta=1.9$ 处没有 Si—OH 的特征吸收峰, 可以判断原料 KH-560 中的 Si—O— CH_3 水解后形成的 Si—OH 继续完全缩合形成了 Si—O—Si 键, 没有水解完成后缩合不完全的硅醇。

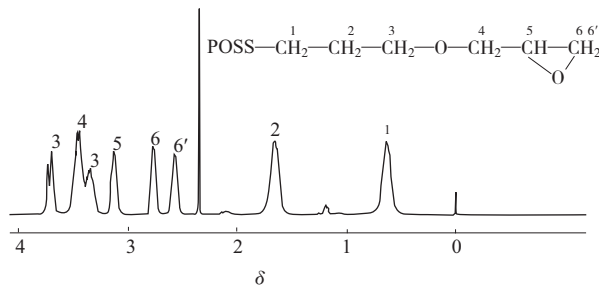


图 3 G-POSS 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

2.3 MALDI-TOF-MS 分析

完整笼型的 G-POSS 的分子式可以表示为 $\{[\text{CH}_2(\text{O})\text{CH}]-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}-\text{O}_{1.5}\}_n$, 其理

论分子量为 $167.2n$, 因此 T8, T10, T12 的分子量分别为 1337, 1672, 2006。由于 G-POSS 在测试过程中, 其笼型分子外挂了一个 Na^+ , 因此 T8, T10, T12 的 G-POSS 在质谱图中的位置分别为 1359, 1694, 2028。图 4 为 G-POSS 的 MALDI-TOF-MS 谱图。从图 4 可以看出, G-POSS 的 m/z 峰值为 1693.9, 对应结构为 T10, 而且从图中看不到其余离子峰。由此可以看出, 通过此方法制备出的产物为高纯度的笼型十缩水甘油基倍半硅氧烷。

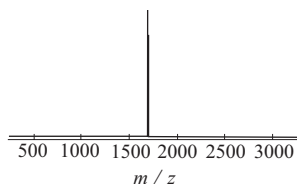


图 4 G-POSS 的 MALDI-TOF-MS 谱图

3 结论

(1) 利用 3-(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷在异丙醇中一步水解缩合可以合成出具有笼型结构的倍半硅氧烷 (G-POSS)。

(2) 通过 FTIR, $^1\text{H-NMR}$ 及 MALDI-TOF-MS 分析表明, 合成出的 G-POSS 为高纯度的笼型十缩水甘油基倍半硅氧烷。

参考文献

- [1] Rakesh S, Sakthi Dharan C P, Selladurai M, et al. Thermal and mechanical properties of POSS-cyanate ester / epoxy nanocomposites[J]. High Performance Polymers, 2013, 25(1):87-96.
- [2] 王笃政, 于娜娜. 多面体低聚倍半硅氧烷的最新研究进展 [J]. 有机硅材料, 2011, 25(4):279-283.
- [3] Verker R, Grossman E, Eliaz N. Erosion of POSS-polyimide films under hypervelocity impact and atomic oxygen: The role of mechanical properties at elevated temperature[J]. Acta Materialia, 2009, 57(4):1112-1119.
- [4] Yu Bian, Mijovic J. Effect of side chain architecture on dielectric relaxation in polyhedral oligomeric silsesquioxane / polypropylene oxide nanocomposites[J]. Polymer, 2009, 50(6):1541-1547.
- [5] Liu Yonghong, Zheng Sixun, Nie Kangming. Epoxy nanocomposites with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Polymer, 2005, 46(25):12016-12025.
- [6] 孙华伟, 张凯, 陈梅红, 等. γ -缩水甘油醚氧丙基倍半硅氧烷的制备与表征 [J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(1):21-23.
- [7] 蒋超杰, 高俊刚, 张学建. 笼型倍半硅氧烷环氧树脂的合成与表征 [J]. 热固性树脂, 2007, 22(1):5-8.
- [8] 王文平, 江航. 多分散 POSS / 环氧树脂复合材料的制备及性能研究 [J]. 化工新型材料, 2013, 41(2):36-38.
- [9] Liu Yonghong, Meng Fanliang, Zheng Sixun. Poly(4-vinylpyridine) nanocrosslinked by polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Macromolecular Rapid Communication, 2005, 26(11):920-925.
- [10] Wang Duzheng, Yu Nana. Review on the latest research development in polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. Silicone Material, 2011, 25(4):279-283.
- [11] Sun Huawei, Zhang Kai, Chen Meihong, et al. The synthesis and characterization of the cage epoxy polyhedral oligomeric silsesquioxanes[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2011, 19(1):21-23.
- [12] Jiang Chaojie, Gao Jungang, Zhang Xuejian. Synthesis and characterization of silsesquioxanes cage epoxy resin[J]. Thermosetting Resin, 2007, 22(1):5-8.
- [13] Wang Wenping, Jiang Hang. Study on preparation and properties of polydisperse-POSS / epoxy resin composites[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(2):36-38.

优惠销售 2000 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000 ~ 2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 350 元 / 套。

2. 2000 ~ 2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元 / 盘。本光盘除收录上述 15 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编: 250031

电 话: (0531)85878223 85878057 85878278

传 真: (0531)85947355

银行汇款

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐 号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>