

八甲基环四硅氧烷与氨基有机硅单体的共聚合机理

罗正鸿, 詹晓力, 陈丰秋, 阳永荣, 俞鹏友

(浙江大学化工系, 杭州 310027)

摘要: 从聚合的实施方法出发, 对 D_4 (八甲基环四硅氧烷的简写, 下同) 与氨基有机硅单体的共聚合机理进行了综述。着重点为共聚反应机理。

关键词: 聚氨基硅氧烷; 反应机理; 阴离子聚合机理; 阳离子聚合机理

引言

以氨基改性聚硅氧烷(本文也称聚氨基硅氧烷)为主体的有机硅产品兼具氨基活性基团及有机硅结构, 因而兼有两种结构所表现出的性能^[1], 在轻工、化工、电子等行业得到广泛应用, 尤其在轻工行业表现得更突出。因而, 对氨基改性聚硅氧烷的研究得到很大的发展。这促使了包括对氨基改性聚硅氧烷的合成及对应的合成理论研究的发展。

聚氨基硅氧烷的主合成路线: D_4 + 含氨基官能团的有机硅单体(或 + 其它活性单体) $\rightarrow$ 聚氨基硅氧烷。以该路线而言, 主要的实施方法有本体聚合和乳液聚合。其中二者均可分为阴离子聚合和阳离子聚合两种。本体聚合是单体本身, 加入少量(甚至不加)其它介质的聚合; 乳液聚合则是单体和水(或其它分散介质)并用乳化剂配成乳液状态所进行的聚合。两种方法的聚合机理、生产特征甚至产物特性均有差异。目前, 这两种方法在工业上都有应用。本文旨在从这两种实施方法出发综述文献中有关的共聚机理, 也涉及其它有关内容如反应体系、产物体系等。

1 本体聚合

本体聚合方法的最大优点是产物纯净。正是这个优点, 本体聚合在实验室应用多于工业场合, 对单体之间共聚机理研究较深入。在这方面, 化学家们已达到如下共识^[2~4]。

(1) 共聚反应为拟均相反应体系, 对多相反应也按拟均相处理, 反应场所为催化剂表面;

(2) D_4 与氨基有机硅单体的本体共聚机制主要包括如下步骤:

(a) D_4 与氨基有机硅单体各自的聚合, 形成端部带活性基团的短链状物, D_4 为开环聚合, 氨基单体为缩合反应;

(b) 已形成的短链状物相互缩合, 形成高聚物。

在(a)、(b)过程中, 还伴随着若干的副反应, 如短链状物本身间缩合、解聚、高聚物的降解等。对 D_4 与氨基有机硅单体之间的配比, 通常前者大于后者, 如两者共聚制备氨基硅油时, D_4 /氨基有机硅单体(质量比)约为 10。因而, 共聚机制中 D_4 开环聚合显得很重要。对 D_4 中硅氧键而言, 其上的硅原子电负性小, 而氧原子电负性大; Si—O 键有 50% 的离子性, 所以 D_4 可被酸或碱引发开环聚合, 自由基开环聚合由于 Si—O 键能很高, 离子性又强, 迄今没有考虑。根据 D_4 开环聚合机制

可把本体聚合分为阴离子聚合机理和阳离子聚合机理。下面对这二种机理模型分别进行简要的介绍及评价。

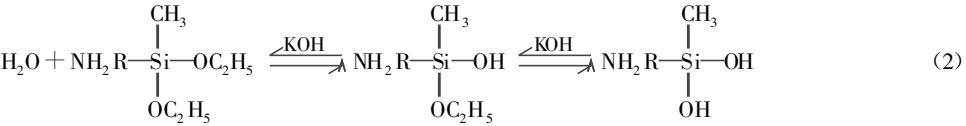
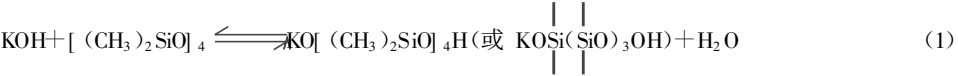
1.1 阴离子聚合机理

此机理主要反应有氨基有机硅单体先缩合制得硅氧烷低聚物与 D₄ 在碱催化剂存在下进行平衡反应,或两种单体直接在碱作用下进行平衡反应。所用的碱可以是碱金属 K, Na, Li 的氢氧化物(MOH)、季铵氢氧化物(R₄NOH)或季磷氢氧化物(R₄POH)(R=Me, Bu),属于催化剂引发机制。引发后,催化剂与硅氧烷结合转化为硅醇盐,形成活性中心,催化反应,硅醇盐是实际的催化剂。比较不同碱催化共聚反应速度,文献报道碱性越强的金属催化活性越大,反应也就越快;Jelinek^[3]得出:季铵碱>季磷碱>KOH>NaOH。以常用的KOH为例,文献^[9]介绍D₄与氨基有机硅单体共聚,在130℃条件下,反应约10h,产物中氨基氧化,过滤催化剂较难。为避免此种情况出现,可在反应体系中加入促进剂(如环己基-18-冠醚-6)^[7],由于冠醚对K⁺有着特殊的螯合作用,形成“裸”阴离子,从而使硅负离子得以活化,可使聚合反应时间缩短,反应温度降低,并且产物容易纯化,同时所得产物变化不大。下面以KOH作为共聚的催化剂来说明“阴离子聚合”机理。

反应体系组成: D₄、NH₂R—Si—(OC₂H₅)₂ (R为烷基基团)、KOH、环己基-18-冠醚6

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} \end{array}$

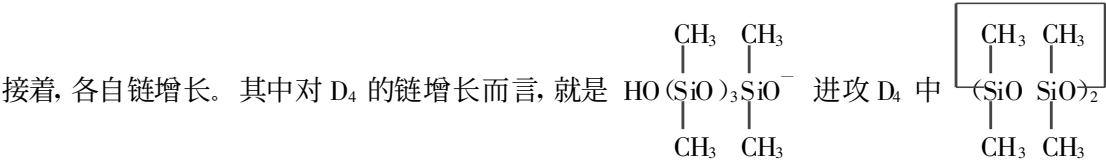
1.1.1 自由离子引发反应 首先KOH引发D₄开环,同时也引发氨基有机硅单体缩合,即有如下的链引发:



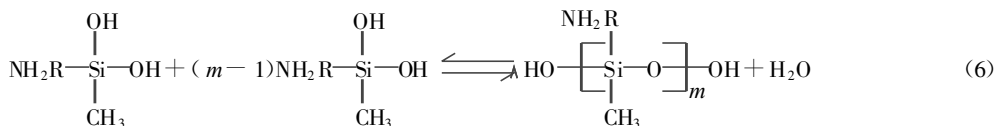
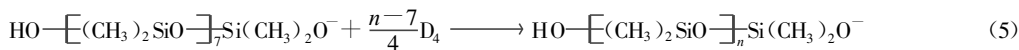
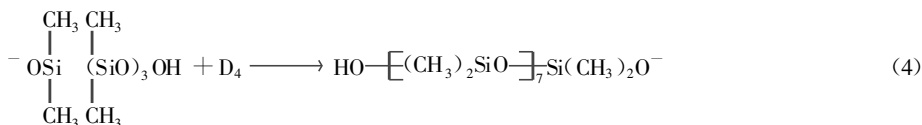
对HO—D—OK (其中 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{SiO} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 简写为D,下同)而言,“HO—D↷”(↷指HO—D—OK不包括HO—D剩余的另一端,下同)端的D—OH(与D—OK相比,前者电负性差小)不易电离,且会自缩,“↷D—OK”应为活性的一端,发生如下电离(此平衡偏向左方):



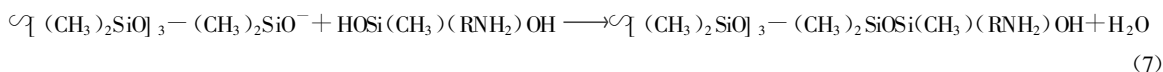
因此“↷D”这一自由阴离子便成为活性中心。该反应机制也称为自由离子反应。



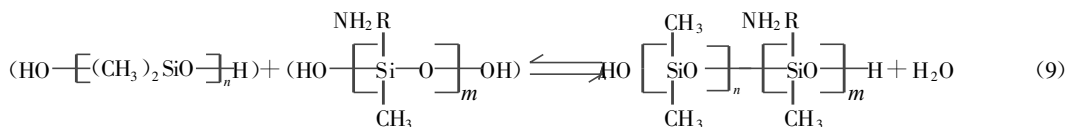
键,使D₄开环,硅氧烷链逐渐增长;对氨基单体而言,羟端基官能团间的缩合,有如下链自增长反应式:



还有链交叉增长(以下的“ ∞ ”指 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 短链状物)



然后以上短链状物相互缩合,形成聚氨基硅氧烷高聚物。



在单官能基团单体(如封端剂MM,六甲基二硅氧烷的简写)或杂质作用下反应失活,即链终止(与其它共聚反应的链终止类似,未列出)。

以上为共聚机制中主要基元反应,在各基元反应过程中伴随许多副反应。如在各活性端羟基间可能会发生分子内缩合反应;对所形成的短链状物及最后的高聚物而言,又存在解聚反应、链的重排等。因此,对整个过程甚至单独研究其中某一种反应几乎是不可能的。在建立动力学模型时,采用一些假定,可以得到 D_4 开环聚合动力学结论。借用^[8]的结论,按一级平衡聚合机理,可推出如下聚合动力学方程^[8]。

$$\ln \left[\frac{X_0}{X - X_0} \right] = K_p \cdot K^{1/2} [LE]^{1/2} \cdot t$$

式中 X_0 、 X 分别指共聚体系中 D_4 的初始、瞬时摩尔分率, K_p 、 K 分别表示聚合反应的链增长速度常数、总速率常数, L 、 E 为与平衡焓、平衡组成有关的常数,更具体的涵义见文献^[8], t 表示时间。

自由离子反应机理在解释本体聚合过程聚合物分子量随时间变化,链增长反应对引发剂的级数、反应速度与温度关系等方面很成功。但是,并没有得出量化的关系式,同时,鉴于下面的事实^[1]自由离子之说难于成功。(1)聚合物的介电常数很小,加了催化的 KOH 之后导电率仍接近于0;(2)用 K , Na , Li 之氢氧化物作催化剂,其相对反应速度分别为900:20:1,而这三种氢氧化物的电离常数的差别却没有那么大;(3)不能解释加了促进剂(如冠醚)反应速度增加的现象。

1.1.2 离子对引发反应 鉴于自由离子引发机制在解释以上事实显得不足,出现如下学说。即阴离子不是自由存在,而是与其对偶离子成对,成双对或更多的对群一起存在,再由所生成的“对偶离子-阴离子”(简图见下图)对群进攻 D_4 及氨基有机硅单体,从而发生链增长、短链状物缩合及其它副反应(与上面基本一样)。这个反应机制具有如下事实或可解释某些实验现象:(1)红外测定硅醇钾的分子量为二聚体,用硅醇钾、钠引发的反应对催化剂都是0.5级;(2)离子对存在将使得 ∞SiO^- 钝化,难以参加反应,但当在反应中有某给电子物质,如 THF 、某种冠醚等,这些物质可将金属离子

拉开或屏蔽起来,使 SiO^- 有更大自由度。即一个金属离子可配位若干个促进剂分子从而使反应大为加快。

总之,与“自由离子引发反应”相比较,“离子对引发反应”只是在引发 D_4 开环机制上与前者存在差别,在诸如链增长、缩合等方面均一样。所以1中的有关动力学方程及相关的定性结论在此通用。

1.1.3 多点配位反应 在离子对引发反应机制基础上,Chojnowski^[9]引发了一系列大小不同的环 D_x (x 为3、4、5—自然数)和长短不同的链,反应在不同的条件下进行,特别考虑了促进剂的影响,根据实验结果,作者提出了多位配位反应机制。

“对偶离子-阴离子”对群在进攻 D_4 时,以前所形成的 SiOK 端基上的 K^+ 为 D_4 中 SiO 环形包围,使得它与原来的 SiO^- 分开(见图1),以此方式进行链增长。

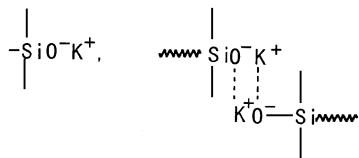


图1 对偶离子-阴离子示意图

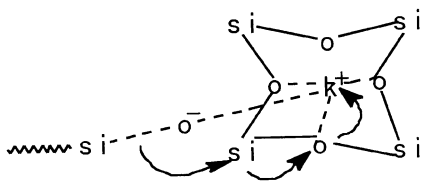


图2 多点配位形成示意图

与“对偶离子-阴离子”对群相比,在进攻 D_4 时,多点配位将降低体系的能垒并和 ΔH 降低一致。因而多点配位的形成导致反应容易进行,键的破坏和生成可同步进行。对形成多点配合的环来说,对偶离子的大小很有关系。如与冠醚对金属离子的配合相似,7或8个 Si-O 键形成的环对 K^+ 配合最为合适,故其聚合速度也大,甚至比有张力的 D_3 还大。

以上为多点配合形成过程。从以上分析可知,该反应机制与事实聚合中所附带生成的副产物(由分子间或内重排、降解反应生成)现象吻合,同时也可解释促进剂现象。

除了上面所介绍的三种引发反应机制外,在阴离子聚合模型中还有“大离子效应”,但该引发反应机制是建立在引发剂为体积大的离子基础上,该引发机制认为“大”离子的电荷分散与阴离子 SiO^- 结合比较松散,阴离子有更大的自由参与聚合,故反应速度快也不需促进剂^[1]。由于该机制基于“大体积”引发剂(嵌段高聚物如本文所指聚氨基硅氧烷等),因而目前还无法实现,这里仅稍提及。

以上所提及的各种引发机制,对 D_4 的开环仅作的是平衡化反应,即催化剂能使环体打开和增长,同时也能使硅氧烷成环及重排,由此所得的共聚物分子量不等,分子量分布宽,难以符合实际需要,可通过其他方法实现非平衡聚合。

总之,阴离子聚合机理中有多种引发机制,多限于对各自的实验现象或结果更好的解释,这些机制仍遵守阴离子共聚的普遍规律,即:快引发,慢增长,无终止。从整个共聚机理而言,除在对 D_4 开环引发机制上观点不一致,其它反应过程的“反应机理”基本一致,所得“反应机制”的动力学方程一致。也就意味着由此所得“动力学方程”也存在不足,这也是阴离子聚合模型的不足之处:

(1)由于反应机理复杂,动力学模型的前提中不可避免存在若干假定(如稳态性假定);

(2)由于反应机理复杂,目前还没有推导出表征聚合物分子量、序列分布、单元组成等参数的动力学定量结论;

(3)由于氨基有机硅单体在水中有一定溶解度,而 D_4 难溶于水,若水作前者引发剂,碱作后者

引发剂及整个反应的催化剂, 对这类存在二相的反应体系, 目前阴离子模型还不适用。

1.2 阳离子聚合机理

该机理主要反应有氨基有机硅单体首先缩合(可水解)所制得的硅氧烷低聚物与 D_4 在酸催化剂存在下进行平衡反应; 也可以是两种单体直接在酸作用下进行平衡反应。某些质子酸及 Lewis 酸及其配合物都可引发开环聚合, 以形成的阳离子为活性中心进行增长。但是, 实际上阳离子催化聚合不如阴离子催化那么方便有效, 并且就 D_4 与氨基有机硅单体共聚体系而言, 氨基有机硅单体为碱性, 会与所加入的酸性催化剂发生反应, 从而消耗酸性催化剂。因此, D_4 与氨基有机硅单体在酸性催化剂下进行共聚机制研究得较少。下面简介类似反应体系的反应机制。

第一个高分子量的 PDMS 是用浓 H_2SO_4 催化开环聚合获得的。该反应特点是起初应用的催化剂较多, 得到低分子量的聚硅氧烷。当加入小量水, 分子量快速降低, 几天后又回到高分子量。该反应机制被认为是先开环后逐步缩合使分子量增大的。但事实上仅用分子缩合不能解释在转化率不高, 催化剂用量较大时也能产生高分子量聚合物的事实。

综合文献, 有如下的反应机理^[1]。

李光亮提出两种并行的链增长模式(开始是以 D_3 为单体)。(1) 催化剂 AH 加到 D_4 之后生成一活性中心 ADH_3 , 以后 D_4 逐一加到活性中心上, 使得链增长, 同时分子内又会头尾作用而脱环; (2) 加成引发后生成的 AD_4H 在分子间首尾缩合得以链增长。当在反应体系中加入氨基有机硅单体时, 氨基单体上的氨基集团和酸生成盐式结构使酸失去催化剂作用, 最终得不到所需的共聚产物。只有当酸过量时, 才会按上面二种模式引发、链增长进行聚合反应。

总之, 阳离子模式下, 单纯对 D_4 可以进行聚合反应, 其聚合机理符合通常的阳离子聚合机理。当加入氨基单体时, 由于单体明显的碱性会与酸发生中和反应, 只有在酸过量情况下才能继续进行 D_4 引发, 聚合。

2 乳液聚合

单体和介质(指水)在乳化剂乳化下进行的共聚合, 称为乳液共聚。本方法的优点有体系散热方便, 提高反应速率及分子量可同时进行, 产物可直接应用。不足处为产物不纯净。即使如此, 该方法在工业上广受推崇。自 Hydq 申请的专利^[10] 公布以来, 有机硅氧烷乳液聚合的文献逐渐出现。在介绍有关文献前有如下说明:

(1) 本体系主要有水、乳化剂(根据它可分为阳离子及阴离子乳液共聚)、 D_4 、氨基有机硅单体;

(2) 共聚体系在阴离子表面乳化剂作用下乳液聚合效果, 参见 1.2 节“阳离子共聚模型”中分析。在本体系中不适宜阴离子乳液聚合。本体系适宜的乳液聚合指阳离子乳液聚合或阳离子/非离子乳液聚合。

2.1 乳液聚合体系的物理模型

40 年代后期, Harkins^[11] 提出了关于乳液聚合的定性理论, 这是近代关于乳液聚物理模型的基础。因这些物理模型当时所用的单体几乎都是烯烃及衍生物, 所以不能完全应用到本体系中。即使如此, 那些物理模型仍然成为现在综述中所提及“模型”的基石。综合文献, 其中有关物理模型的主要观点(根据聚合过程说明)如下。

(1) 当在水中加入乳化剂时, 乳化剂以两种形式存在即: 以单分子形式溶于水中, 为真溶液; 当乳化剂浓度大于 CMC 时, 以胶束形式存在于水中;

(2)向体系加入单体(D₄和氨基有机硅单体)以后,单体存在形式如下:以单分子溶于水中,形成真溶液(其中D₄难溶于水,而氨基有机硅单体溶解性好于D₄,但也不大);在搅拌作用下,各自形成单体液滴(因为D₄、氨基有机硅单体并不互溶);吸引到胶束中或表面。此情况下,以“真溶液”存在的乳化剂也有部分吸附到单体液滴表面上。

(3)当体系单体为D₄与易水解的氨基有机硅单体时(如氨基烷基甲基二乙氧基硅烷),则在伴随(2)的同时,氨基单体会引发(水解)生成硅醇,生成的硅醇也有部分吸附在胶束表面上。

(4)当在体系中加入催化剂(如NaOH),碱与胶束表面的乳化剂发生离子交换,从而生成位于增溶胶束表面的季铵碱,在该季铵碱的引发下,胶束中或表面的D₄水解开环,形成活性中心,接着进行链增长,缩合等反应;氨基单体也出现类似的行为。在发生以上过程时,胶束中单体减少,则单体液滴中单体可通过水介质扩散进入胶束,最后甚至以“真溶液”存在形式的单体也会扩散进入胶束(图2)。

(5)随着短链状物的增多,位于胶束表面的短链状物之间可能发生缩合。

(6)当单体消耗完毕或聚合过程发生胶束聚并现象则可能导致聚合反应结束。

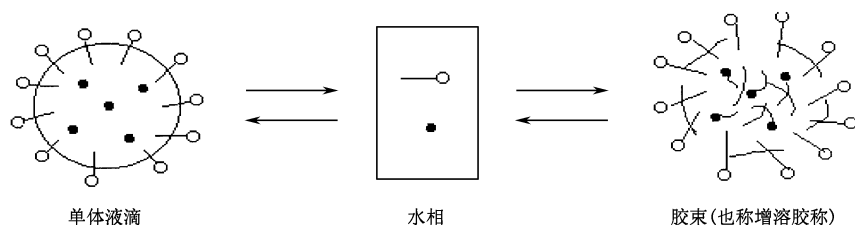


图3 单体在三种存在状态下的平衡

以上物理模型可以定性解释D₄与氨基有机硅单体乳液共聚现象,也为实验结果所证实。按照此物理过程可把乳液共聚分为五个阶段:(1)分散阶段;(2)引发阶段;(3)链增长阶段;(4)缩合阶段;(5)聚合反应完成阶段。而这五个阶段一定程度上反映乳液共聚的反应机理。

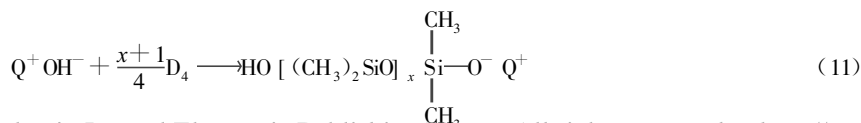
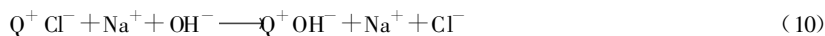
从上面可知模型中共聚合的主要反应场所为胶束粒,即在其表面引发,甚至反应。对于真溶液及单体液滴中所发生的聚合反应没考虑,在传统的乳液聚合^[9]物理模型中可以这样处理,因为它们为自由基引发机制,自由基进入真溶液甚至单体液滴中概率很小。但在本体系这么考虑值得怀疑,一则因为非自由基引发机制,为离子共聚反应,氨基单体可直接由水引发;二则氨基单体以真溶液及液滴存在的比例不能忽略(与胶束相比)。

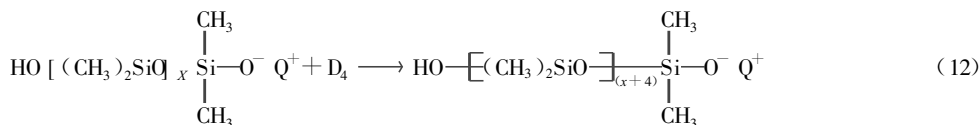
2.2 乳液聚合体系的反应机理

仍然按照上面所阐明的物理模型有若干的反应机理,综合起来基本一致。仅是在因素考察上偏重点不一样。下面仅列出不同之处(与本体聚合相比)。

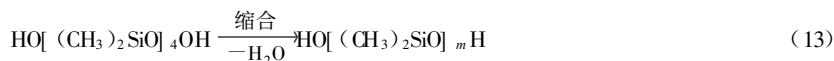
聚合体系:十二烷基二甲基苄基氯化铵(QBr)、NaOH、H₂O、两种单体与本体聚合一样

首先为OH⁻与乳化剂的交换反应,D₄在胶束表面开环聚合(x为链长数,正整数):





D₄ 除了上面的加成反应外, 还有如下的缩合反应:



式(12)、(13)发生竞争反应, 并且可相互缩合。

对氨基有机硅单体则发生水解反应, 同时有链增长、缩合反应(除了反应场所外, 反应机制与本体反应一样)。

当单体反应完全, 或两胶束发生聚并, 共聚反应结束。实际工业中, 为控制产物分子量通常在反应体系中加入封端剂, 这样也能终止共聚反应。

以上反应机制与本体聚合相差不大, 但反应场所不一样, 本体聚合在催化剂表面进行, 而乳液聚合主要在胶束中或表面进行; 乳液聚合中真正起催化剂作用的是季铵盐, 因而碱将发生方程式(1)的离子交换作用, 而本体聚合中针对碱的引发作用有不同的引发机制。

虽然本体聚合与乳液聚合在反应机制上相差不大, 但由于物理模型的不一致, 导致二者动力学方程迥异。

2.3 乳液聚合体系的动力学方程

建立在2.1、2.2所述基础上, 针对D₄与氨基有机硅单体乳液共聚的动力学方程未见报道。可能的原因是对共聚体系而言, 机理太过复杂, 从机理可以看出各基元反应为随机过程, 应服从一定的概率分布, 从这个角度出发要得出某些定量的动力学方程已超出了高分子化学家的范围。但是建立在传统乳液聚合体系的动力学理论及方程虽然落后于实际应用, 近一些年来有了很大的发展。

相应的动力学方程是按反应过程进行解释。其原则是在本体聚合的基础上加以考虑物理模型中涉及的与反应速度有关量的变化情况, 其中主要是单体的浓度。而在乳液聚合过程中, 影响单体浓度的因素有胶束生成速率、表面积(与单体的吸附量有关)、水中阻力(影响单体的扩散速度)等等。由对这些因素的考察, 在传统乳液聚合体系中就出现了许多的动力学模型^[11]。Min 和 Ray^[12]在总结前人工作基础上提出了一个综合性的、详尽的乳液聚合数学模型, 该模型包括体系中各种物料的平衡, 用它可预计乳胶粒尺寸及其分布, 所生成聚合物分子量及分子量分布以及时间-转化率依赖关系。虽然这些动力学模型适用的体系与本体系不一样, 但思路可借鉴。

3 结 语

(1)D₄与氨基有机硅之间的共聚有多种方法, 其中本体聚合所产生的聚合物纯净而适于在实验室中进行动力学研究, 该方面的动力学研究取得了一定的成果; 乳液聚合在工业上广为采用, 但理论研究滞后于实际应用。

(2)以上所谈及的若干模型, 所经历的基元反应基本一样, 类似于传统离子型反应, 但并非离子型共聚反应。

(3)就以上所提及的共聚反应机理而言, 不管模型如何, 也不管所属的制备方法是哪种, 各基元反应发生的概率符合最可几分布, 化学反应具有随机性质。因此可考虑利用 Monte Carlo Simulation 来解决其中的动力学方程问题(如进行聚合物分子量、反应速度-时间、共聚物单元组成的模拟)。

(下转第74页)

Double Percolation Phenomenon in Electrical Conductive Composites and its Application

LEI Zhong-li¹, Qi Chang-mou¹, MENG Ya-xin², LIU Chang-hai²

(1. Jilin University, Changchun 130026, China; 2. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xian 710024, China)

Abstract: Forming mechanism of double percolation phenomenon in electrical conductive composites, distribution of carbon black particles and its application were reviewed.

Key words: Double percolation; Electrical conductive composites; Application

(上接第 44 页)

参考文献:

- [1] 李光亮. 有机硅高分子化学. 北京: 科学出版社, 1999.
- [2] Billmyer F W. Textbook of Polym.Sci, 1984, 34: 101.
- [3] Saam J C. Macromol, 1989, 22: 2111.
- [4] Fish P. Polym Preprint, 1990, 31(1): 36.
- [5] Jelinek M J. Polym Sci Part C, 1967, 16: 669.
- [6] 黄文润. 有机硅材料及应用, 1998, (5): 16~ 18.
- [7] 黄文润. 有机硅材料及应用, 1998, (6): 15~ 17.
- [8] 李光亮. 有机硅高分子化学. 北京: 科学出版社, 1999: 44.
- [9] Chojnowski J. Makromol Chem, 1977, 178: 1005.
- [10] Hydy J F, Wehrly J R. USP 2, 891, 920, 1959.
- [11] Harkins P. J Polym Sci Chem, 1982, 20(12): 3351.
- [12] Min K W, Ray W H. Macromol Sci. Revs Macromol Chem, 1974, C11(2): 177.

Copolymerization Mechanism of Octamethycyclotetrasiloxane and Amio-organsilicone Monomer

LIU Zhen-hong, Zhan Xiao-li, CHEN Hong-qiu, Yang Yong-rong, YU Peng-you

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Copolymerization Mechanism of Octamethycyclotetrasiloxane and Amio-organsilicone monomer was summarized from the preparation technique in the text. The copolymerization reaction mechanism was emphasized.

Key words: Amio-Polyorganosiloxane; Reaction mechanism; Negative ion copolymerization mechanism, Positive ion copolymerization mechanism