

## 氢封端含氢聚硅氧烷的合成与表征

王锐之<sup>a</sup>, 吴明华<sup>a,b</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:**以八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )与1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )为原料,四甲基二硅烷(HMM)为封端剂,自制的KHS为催化剂,通过阳离子开环聚合方法合成氢封端含氢聚硅氧烷(H-PMHS-PDMS-H)。研究催化剂KHS的用量、反应温度和反应时间对合成产物氢封端含氢聚硅氧烷的分子量、含氢量的影响,并利用红外光谱(FT-IR)、核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )和凝胶渗透色谱(GPC)对产物进行分析表征。结果表明:当催化剂KHS用量为2%(相对于单体质量百分数),反应温度为60℃,反应时间为8h时,产物的分子量和含氢量与设计分子理论值平均相符性达到90%以上。研究表明:采用自制催化剂KHS,通过阳离子开环聚合可以达到H-PMHS-PDMS-H的分子量和含氢量具有较好的可控性,同时反应无需通氮气保护、原料无需特殊干燥处理。

**关键词:**氢封端含氢聚硅氧烷;八甲基环四硅氧烷( $D_4$ );阳离子开环聚合;含氢量

**中图分类号:** TQ316.2      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1673-3851 (2016) 05-0769-07      **引用页码:** 091002

### 0 引言

含氢聚硅氧烷<sup>[1-3]</sup>是指末端或侧链(部分)含氢的聚硅氧烷有机高分子,末端或侧链(部分)含氢聚硅氧烷可作为生产功能聚硅氧烷改性嵌段或接枝共聚物的关键原料和重要的聚硅氧烷中间体,通过硅氢加成反应可以引入各种反应性基团,如羟基<sup>[4]</sup>、羧基<sup>[5]</sup>、环氧基<sup>[6-9]</sup>等。目前,常采用氯硅烷的水解缩合和开环聚合法(ROP)<sup>[10]</sup>制备含氢聚硅氧烷。采用甲基二氯硅烷水解缩合法生产的含氢聚硅氧烷,其摩尔质量分布较宽且水解反应不易控制,反应过程中会形成羟基,会引起反应物之间进行交联反应,使反应无法顺利进行,甚至得不到目标产物。因此生产实际中,更多的是采用ROP法制备含氢聚硅氧烷,因为反应原料环状硅氧烷较易获得、反应副产物少、且开环聚合法相对容易对产物的相对分子质量和分子构造进行控制<sup>[11-12]</sup>。ROP法制备含氢聚硅氧烷,常采用Lewis酸或质子酸作催化剂。目前,虽已有较多研究者对ROP法制备含氢聚硅氧烷进行

研究<sup>[13-15]</sup>,但是制备末端和侧链同时含氢的聚硅氧烷合成文献较少。采用常用催化剂(浓硫酸、三氟甲基磺酸)的合成反应对合成条件要求苛刻<sup>[16]</sup>,诸如原料需要进行高要求无水干燥处理、反应体系需要通惰性气体隔绝空气等,如不进行无水、无氧处理,上述反应体系容易产生凝胶产物<sup>[17]</sup>,因Si—H具有较强的还原性,由于空气和水的存在,较高的温度下易被氧化成Si—OH及Si—O—Si键;在强催化剂作用下,Si—H也可能发生水解反应,水解成Si—OH,继而缩合成硅凝胶,无法实现目标产物含氢和分子量的有效控制。为防止发生副反应,大多数研究者都进行了无水和无氧处理,如程柳军等<sup>[3]</sup>实验前采用5A分子筛干燥原料,反应体系中通氮气隔绝空气等进行处理;Gupta等<sup>[16]</sup>实验前所有原料采用真空蒸馏提纯,再用400℃干燥12h的硅胶处理数天,反应过程中通惰性气体保护。为降低体系内水份对反应的影响,文章开发了新型氢封端含氢聚硅氧烷合成的催化剂KHS,以期获得含氢量和相对分子质量可控的氢封端含氢聚硅氧烷。该催化剂可

收稿日期: 2015-10-22

作者简介: 王锐之(1989—),男,安徽蚌埠人,硕士研究生,主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者: 吴明华, E-mail: wmh@zstu.edu.cn

以反相乳化缚束反应体系中水,形成反相乳液包裹水,使反应原料与水相分开,同时催化剂具有酸催化聚合作用。本文以八甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )与1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )为原料,四甲基二硅烷(HMM)为封端剂,自制的KHS为催化剂,通过阳离子开环聚合合成氢封端含氢聚硅氧烷(H-PMHS-PDMS-H)。研究了催化剂KHS的用量、反应温度和反应时间对合成产物H-PMHS-PDMS-H的分子量、含氢量的影响,优化了其合成工艺条件,并利用红外光谱(FT-IR)、核磁共振( $^1\text{H-NMR}$ )和凝胶渗透色谱(GPC)对产物进行分析表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

八甲基环四硅氧烷( $D_4$ , 99%)、四甲基二硅氧烷(HMM, 99%);均为浙江科峰化工有限公司产品,

工业级;四甲基四氢环四硅氧烷( $D_4^H$ , >99%);杭州斯隆材料科技有限公司产品,工业级;催化剂KHS:自制,为无机酸和长链有机酸的复配物。

Vertex70型傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司),FTNMR Digital核磁共振波谱仪(德国Bruker公司),Waters2414凝胶色谱仪(美国Waters公司)。

### 1.2 氢封端含氢聚硅氧烷的合成

在催化剂的作用下,以四甲基二硅氧烷(HMM)为封端剂,以八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )和1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )为合成原料,通过阳离子开环共聚合合成氢封端含氢聚硅氧烷。通过改变八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )、1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )比例合成不同含氢量和分子量的氢封端含氢聚硅氧烷,其合成反应示意图见图1所示。

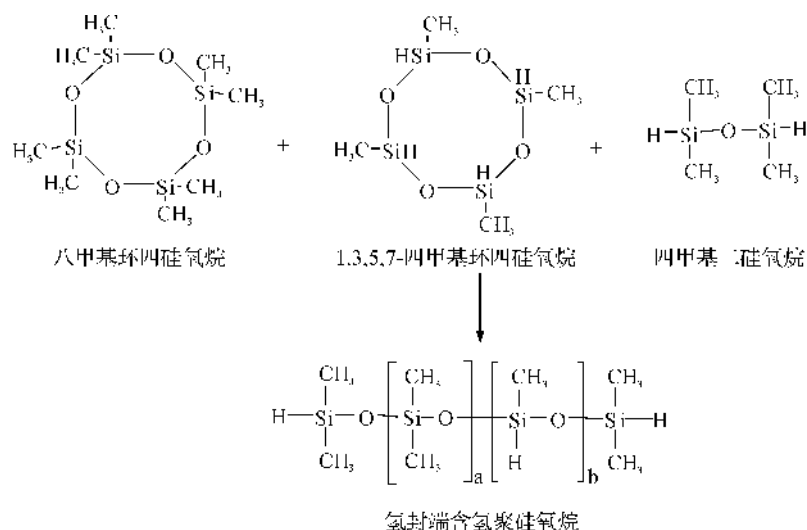


图1 氢封端含氢聚硅氧烷的合成示意图

在装有温度计、磁子搅拌器、回流冷凝管的250 mL四口烧瓶中,加入计量的 $D_4^H$ 、 $D_4$ 和HMM,加热至设定的反应温度,加入计量的催化剂,保温反应至设定时间后,冷却至室温。水洗合成物,分液水相除去大部分催化剂,然后在油相(合成物)中加入碳酸氢钠粉末搅拌、中和残留的催化剂,抽滤,得粗产物,水洗、静置分液,最后将粗产物在一定温度下减压(<0.098 MPa)蒸馏2 h,脱去低沸物,得最终产物。

### 1.3 表征方法

采用Vertex70型傅里叶红外光谱仪对结构进行定性分析;采用FTNMR Digital核磁共振波谱仪测定含氢量;采用Waters2414凝胶渗透色谱仪测定

数均分子量( $M_n$ )。

### 1.4 氢封端含氢聚硅氧烷含氢量的测定

采用 $^1\text{H-NMR}$ 法对含氢聚硅氧烷的含氢量进行测定,即内标法测定含氢量<sup>[18-20]</sup>。以氘代氯仿( $\text{CDCl}_3$ )为溶剂,二氧六环为内标,H-PMHS-PDMS-H的 $^1\text{H-NMR}$ 谱见图8,图中化学位移4.7附近的单峰为Si-H的峰(以A表示其积分面积);化学位移3.47的单峰为二氧六环的8个质子峰(以B表示其积分面积);化学位移0附近的峰为Si-CH<sub>3</sub>的质子峰(以C表示其积分面积)。通过面积A、B比值计算含氢聚硅氧烷的含氢量。具体计算方法如式(1)所示:

$$H = \frac{A \times W_{\text{标}} \times 8}{B \times W_{\text{样}} \times 88} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $W_{\text{标}}$  为内标物质的质量/g, $W_{\text{样}}$  为含氢聚硅氧烷样品的质量/g,8/88 为内标物质的质子数与分子量之比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化体系对氢封端含氢聚硅氧烷合成的影响

分别采用 98% 浓硫酸、三氟甲磺酸、自制的催化剂 KHS 作催化剂合成氢封端含氢聚硅氧烷,在反应原料没有无水处理以及反应体系在空气氛围条件,考察不同催化体系的反应是否顺利进行以及产物相对分子质量及其分布、含氢量等情况,并将所测的产物相对分子质量和含氢量与设计分子的理论值比

较。结果如表 1,在反应原料未进行高要求无水处理及未通氮气隔绝空气等条件反应时,采用自制的 KHS 作为催化剂反应可以顺利进行,且得到产物的含氢量、分子量等与设计分子理论值吻合较好;而采用 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或者  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  作为催化剂,反应均出现白色透明凝胶物。不同催化剂催化合成产物红外分析谱图如图 2。由图 2 对比可知,在相同投料情况下,98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、KHS 催化合成产物其主体结构均具有硅氧烷结构特征,但在 Si—H 键特征峰值  $2150\text{ cm}^{-1}$  处,只有 KHS 催化合成产物的峰值明显,表明采用自制催化剂 KHS 合成目标物,反应体系硅氢键歧化反应少,保存完好。

表 1 不同催化体系合成氢封端含氢聚硅氧烷

序号	理论组成	催化剂	H/(%) (理论值)	Mn(理论值)	Mn(实测值)	H/(%) (实测值)
1	$\text{HD}(\text{D}^{\text{H}})_5(\text{D}_4)_5\text{DH}$	KHS	0.78	2814	2681	0.74
2	$\text{HD}(\text{D}^{\text{H}})_5(\text{D}_4)_5\text{DH}$	98% $\text{H}_2\text{SO}_4$	0.78	2814	—	—
3	$\text{HD}(\text{D}^{\text{H}})_5(\text{D}_4)_5\text{DH}$	$\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$	0.78	2814	—	—

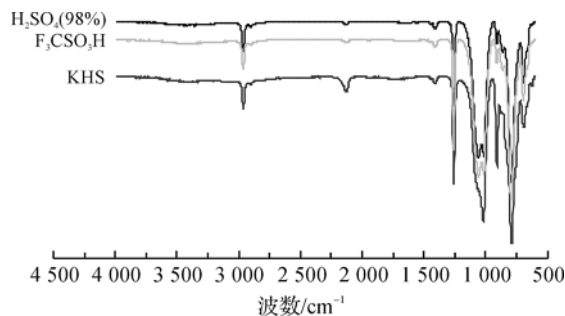


图 2 不同催化剂催化合成产物红外谱图

### 2.2 合成工艺因素对氢封端含氢聚甲基硅氧烷分子量的影响

#### (1) 催化剂用量的影响

预设目标产物的分子量在  $1500\text{ g/mol}$  左右,固定反应温度为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,分别采用 0.5%、1%、2%、5% 和 8% (单体质量分数) 的催化剂 KHS,合成氢封端含氢聚甲基硅氧烷。研究不同反应时间下,催化剂 KHS 用量对合成产物数均分子量的影响,结果如图 3 所示。

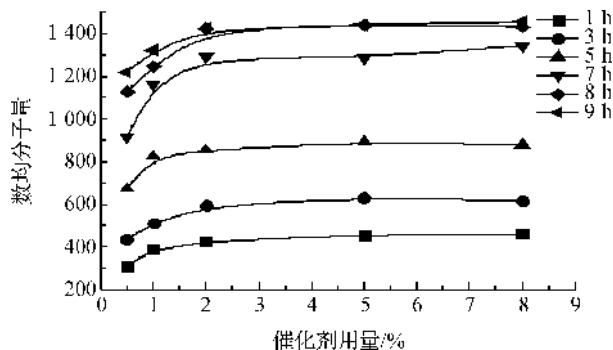


图 3 催化剂用量对合成产物数均分子量影响

由图 3 可知:随着催化剂用量的增大,合成产物数均分子量逐渐增大,并增加速度较快;当催化剂用量超过 2% 后,增加催化剂用量,合成产物的数均分子量增加不明显,说明继续增加催化剂的用量对反应影响已不大。另外,增加催化剂用量会增加后续处理难度,需要更多次水洗以及中和除去催化剂。故催化剂用量选择单体质量分数的 2% 较为适宜。

#### (2) 反应温度的影响

预设合成目标物分子量在  $1500\text{ g/mol}$  左右,固定反应时间为 8 h,催化剂 KHS 的量为单体质量分数的 2%,合成氢封端含氢聚甲基硅氧烷。研究反应温度对合成产物数均分子量的影响,结果如图 4 所示。

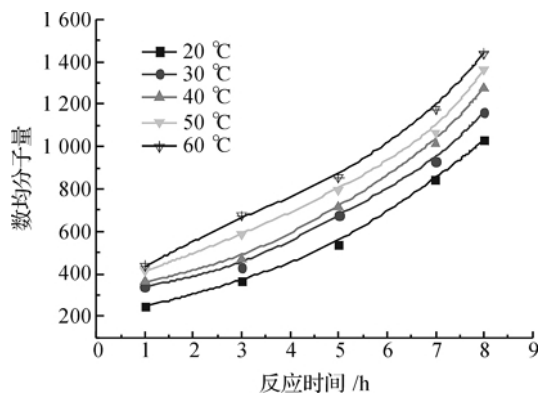


图 4 反应温度对合成产物数均分子量的影响

由图 4 可知:在实验所选择的反应温度段,随着反应温度的提高,反应物的数均分子量逐渐增大;温度越高,单位时间内反应产物数均分子量越大。这

是因为反应温度越高越有利于单体达到或超越反应所需要的活化能,反应速度快,合成产物数均分子量增加也快。但在这个反应体系中,因为封端剂二甲基四硅氧烷(HMM)在 1 atm 下的沸点为 65 °C,如果反应温度高于 HMM 的沸点,HMM 就会气化、形成蒸汽,导致参与反应的 HMM 减少,这将导致用于封端的 HMM 量不可控、反应产物分子量不可控。综合考虑,反应温度选择 60 °C 为宜。

### (3) 反应时间的影响

预设合成目标物分子量在 1500 g/mol 左右,固定反应温度为 60 °C,催化剂 KHS 的量为单体质量分数的 2%,合成氢封端含氢聚甲基硅氧烷。研究反应时间对合成产物数均分子量影响,结果见图 5。

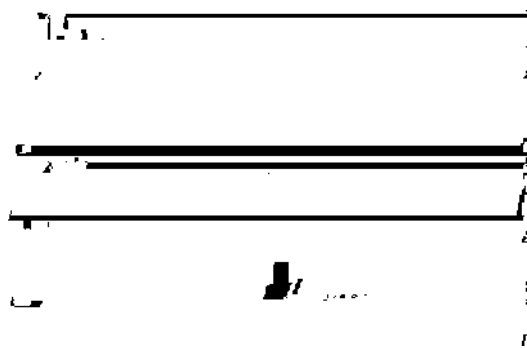


图 5 反应时间对合成产物数均分子量的影响

由图 5 可知:随反应时间的增加,合成产物数均分子量逐步增大,但增速缓慢;当反应时间 3 h 后,随反应时间的延长,合成产物数均分子量增速变大;当反应时间为 8 h 左右时,合成产物数均分子量达到较高水平;继续延长反应时间,合成产物数均分子量不再增加,表明反应基本达到平衡。这是因为,在反应开始 0~3 h 时间段,反应物形成反应活性中心,但该活性中心体会回咬,形成较大环状聚硅氧烷,故反应产物数均分子量增加较慢。随着反应时间的延长,聚硅氧烷活性中心的链长增长,聚硅氧烷活性中心体回咬、形成环状聚硅氧烷的反应趋难,回咬反应减少。因此,在 3~7 h 时间段反应产物数均分子量急剧增加。继续延长反应时间,聚硅氧烷大分子反应、聚硅氧烷小分子以及回咬的环状硅氧烷反应之间达到平衡。因此,合成产物数均分子量变化不大。故反应时间选择 8 h 较为适宜。

综上分析,氢封端含氢聚硅氧烷的合成优化工艺条件为:催化剂用量为单体质量分数的 2%,反应温度为 60 °C,反应时间为 8 h。

## 2.3 氢封端含氢聚硅氧烷结构表征与含氢量的测定

### (1) 氢封端含氢聚硅氧烷的 FT-IR 分析

采用 Vertex70 型傅立叶红外光谱仪对反应原料及合成产物氢封端含氢聚硅氧烷进行红外分析,结果如图 6 所示。

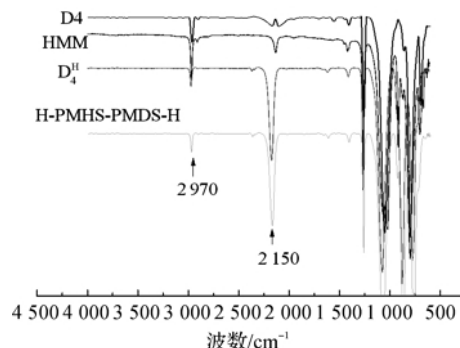


图 6 合成原料及合成产物的红外谱图

由图 6 可以看出,2970  $\text{cm}^{-1}$  和 2905  $\text{cm}^{-1}$  为  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰;1410  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  不对称变形振动吸收峰;1262  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  对称变形振动吸收峰;1095  $\text{cm}^{-1}$  和 1032  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  伸缩振动吸收峰;802  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{C}$  不对称伸缩振动吸收峰;696  $\text{cm}^{-1}$  处为  $\text{Si}-\text{C}$  对称伸缩振动吸收峰。对比合成原料及产物的红外谱图,硅氧烷的特征峰的位置基本相同,说明氢封端含氢聚硅氧烷产物具有硅氧烷的基本结构。对于氢封端含氢聚硅氧烷,其在 2150  $\text{cm}^{-1}$  处和 912  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的  $\text{Si}-\text{H}$  的变形振动特征吸收峰。从图中可以看出,原料  $\text{D}_4$  中无  $\text{Si}-\text{H}$  键的谱图特征峰(2150  $\text{cm}^{-1}$  处);HMM、 $\text{D}_4^{\text{H}}$  含有  $\text{Si}-\text{H}$  键,在图中 2150  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的特征峰;合成产物在特征峰值 2150  $\text{cm}^{-1}$  处也有明显的特征峰,说明合成产物分子上具有硅氧烷结构和丰富的硅氢键结构。

### (2) 氢封端含氢聚硅氧烷的 GPC 分析

采用 Waters2414 凝胶渗透色谱仪测定氢封端含氢聚硅氧烷的分子量,流动相为四氢呋喃,以窄分布聚苯乙烯为标样作校正曲线,测定结果如图 7 所示。

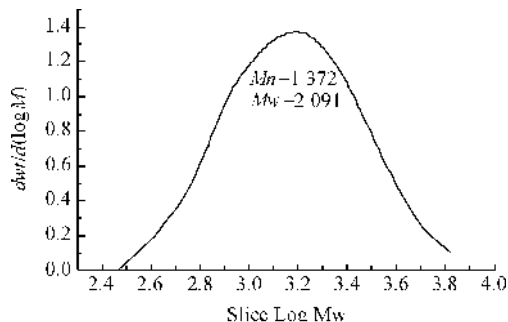


图 7 氢封端含氢聚硅氧烷的 GPC 曲线



从图 7 合成产物 GPC 测试结果可知, H-PMHS-PDMS-H 的数均分子量  $M_n$  为 1372 g/mol, 重均分子量  $M_w$  为 2091 g/mol, 分子量分布比较集中, 目标产物——设计分子理论分子量为 1558 g/mol, 结果表明合成的氢封端含氢聚硅氧烷的分子量与分子设计理论分子量较接近。

### (3) 氢封端含氢聚硅氧烷含氢量的测定

设计目标产物分子其理论含氢量为 0.385%, 核磁内标测定结果如图 8 所示。

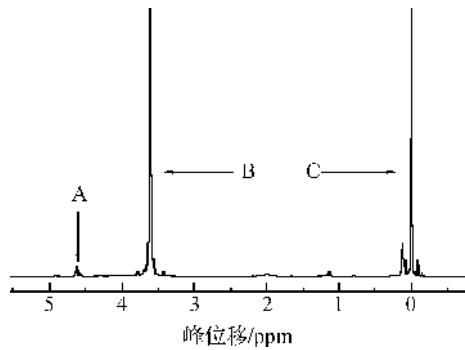


图 8 合成产物的二氧六环内标核磁谱图

采用上述优化工艺合成目标产物, 并按 1.4 的方法来测定合成产物的核磁谱图, 并按相应的公式计算含氢量, 测得含氢量是 0.379%。结果表明合成产物含氢量与目标产物分子设计的理论含氢值比较接近。结合上述产物分子量测试结果, 研究表明合成产物的结构与设计分子结构相吻合。

### 2.4 H-PMHS-PDMS-H 合成可控性研究

为了验证以自制 KHS 为催化剂, 通过阳离子开环聚合, 采用上述优化的合成工艺是否可以达到 H-PMHS-PDMS-H 的分子量和含氢量可控合成, 我们设计如下实验: 预设不同相对分子量的合成目标物, 配比不同的原料比, 采用上述优化的合成工艺条件, 以 KHS 为催化剂, 合成五种不同相对分子量和含氢量的氢封端含氢聚硅氧烷。采用 FT-IR 对合成产物结构进行定性分析, 如图 9 所示; 采用核磁内标法对合成产物含氢量进行定量计算, 并与设计分子理论值比较, 结果如图 10 所示。从图 9 可以得出不同结构组成的氢封端含氢聚硅氧烷, 其结构组

成基本相似, 差别在于 2150  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值, 该处为 Si—H 的特征峰。在图 9 中, 随着  $D_4^H$  用量增加, 产物在 2150  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰值增大, 表明产物含氢量增加。在图 10 中, 随着分子结构中含氢量的增加, 其 Si—H 位移在 4~6 附近的峰值增大, 由此可以定性说明合成产物分子含氢量的增加。通过核磁内标法计算, 产物含氢量的结果如表 2, 实际测定值与设计分子理论值有较好的相符性, 平均值达到 93.3%。表 3 是合成不同组成 H-PMHS-PDMS-H 的数均分子量, 实际测定值与设计分子理论值平均相符性达到 94.1%。可见在此工艺条件下, 得到合成物的相对分子质量和含氢量与其设计分子理论值基本一致。结果表明: 以 KHS 为催化剂, 采用上述优化的合成工艺合成 H-PMHS-PDMS-H 分子量和含氢量具有较好的可控性。

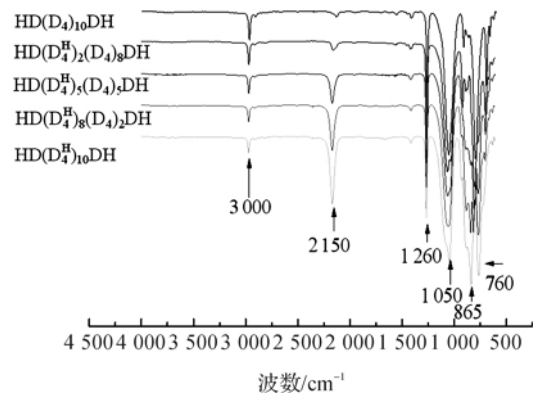


图 9 不同组成的红外谱图

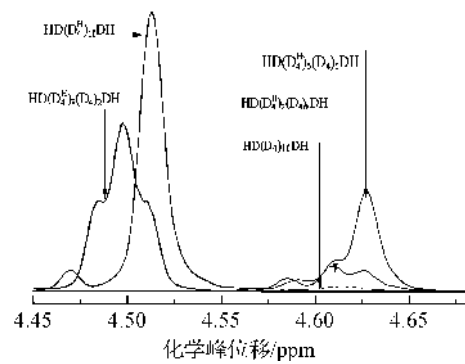


图 10 不同组成的核磁谱图

表 2 不同原料配比合成氢封端含氢聚硅氧烷的含氢量

$D_4^H/D_4$	理论组成	H/% (理论值)	H/% (实测值)	相符性(实测值/理论值)/%	平均相符性/%
10/0	HD( $D_4^H$ ) <sub>10</sub> DH	1.66	1.61	96.7	93.3
8/2	HD( $D_4^H$ ) <sub>8</sub> ( $D_4$ ) <sub>2</sub> DH	1.28	1.24	96.9	
5/5	HD( $D_4^H$ ) <sub>5</sub> ( $D_4$ ) <sub>5</sub> DH	0.78	0.74	94.9	
2/8	HD( $D_4^H$ ) <sub>2</sub> ( $D_4$ ) <sub>8</sub> DH	0.34	0.31	91.2	
0/10	HD( $D_4$ ) <sub>10</sub> DH	0.06	0.052	86.7	

表3 不同原料配比合成氢封端含氢聚硅氧烷的数均分子量

$D_4^H/D_4$	理论组成	$\overline{M}_n$ (理论值)	$\overline{M}_n$ (实测值)	相符性(实测值/ 理论值)/%	平均相符性/%
10/0	HD( $D_4^H$ ) <sub>10</sub> DH	2534	2368	93.5	94.1
8/2	HD( $D_4^H$ ) <sub>8</sub> ( $D_4$ ) <sub>2</sub> DH	2646	2475	93.6	
5/5	HD( $D_4^H$ ) <sub>5</sub> ( $D_4$ ) <sub>5</sub> DH	2814	2681	95.3	
2/8	HD( $D_4^H$ ) <sub>2</sub> ( $D_4$ ) <sub>8</sub> DH	2982	2746	92.1	
0/10	HD( $D_4$ ) <sub>10</sub> DH	3094	2948	95.3	

### 3 结 论

以四甲基二硅烷(HMM)、八甲基环四硅氧烷( $D_4$ )与1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷( $D_4^H$ )为原料,自制的KHS为催化剂,采用阳离子开环聚合法合成H-PMHS-PDMS-H。当催化剂KHS用量为2%,反应温度为60℃,反应时间为8h,合成产物相对分子质量、含氢量与设计目标分子理论值的平均相符性达到90%以上,表明以自制的KHS为催化剂,通过阳离子开环聚合,采用该工艺条件,H-PMHS-PDMS-H的分子量和含氢量具有较好的可控性,同时反应无需通氮气保护、原料无需特殊干燥处理。

#### 参考文献:

- [1] 王超,马疆,霍金灵,等.端氢基聚硅氧烷的应用研究进展[J].有机硅材料,2011,25(1):50-53.
- [2] 白雪,李季,赵晓璐,等.含氢聚硅氧烷的最新研究进展[J].有机硅材料,2014,28(6):465-468.
- [3] 程柳军,刘琼琼,杨林,等.含氢聚甲基硅氧烷的合成与表征[J].高分子材料科学与工程,2014,5:006.
- [4] BINET C, DUMONT M, FITREMANN J, et al. Hydrosilylation of Polymethylhydrogenosiloxanes in the Presence of Functional Molecules Such as Amines, Esters or Alcohols [M]//Silicon Based Polymers. Springer Netherlands,2008:135-151.
- [5] LIN F, SONG M, HE Z, et al. Synthesis and structural characterization of methacrylicacidodecyl acrylate-graft-poly (methylhydrosiloxane) by hydrosilylation[J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,107(6):3773-3780.
- [6] WANG W. Synthesis and characterization of UV-curable polydimethylsiloxane epoxy acrylate [J]. European Polymer Journal,2003,39(6):1117-1123.
- [7] 马宗斌,解光明,杨成.含环氧基团聚硅氧烷的硅氢加成合成反应研究[J].热固性树脂,2007,22(2):16-18.
- [8] 宋彩雨,李坚辉,张斌,等.含环氧基有机硅氧烷的研究进展[J].化学与粘合,2015(2):132-137.
- [9] 于雪松,黄慧,毛连山.环氧基改性聚硅氧烷的合成与表征[J].能源化工 ISTIC,2015,36(2).

- [10] 夏勇,曹都,祁争健,等.八甲基环四硅氧烷开环聚合反应机理及动力学研究进展[J].聚氨酯工业,2014,29(2):9-12.
- [11] TENG C J, WEBER W P, CAI G. Acid and base catalyzed ring-opening polymerization of 2, 2, 4, 4, 6, 6-hexamethyl-8, 8-diphenylcyclotetrasiloxane [J]. Polymer,2003,44(15):4149-4155.
- [12] CAI G, WEBER W P. Synthesis and chemical modification of poly (divinylsiloxane) [J]. Polymer, 2002,43(6):1753-1759.
- [13] SAXENA A, MARKANDAY M, SARKAR A, et al. A systematic approach to decipher the microstructure of methyl hydrosiloxane copolymers and its impact on their reactivity trends [J]. Macromolecules, 2011, 44 (16):6480-6487.
- [14] MAISONNIER S, FAVIER J C, MASURE M, et al. Cationic polymerization of 1, 3, 5, 7-tetramethylcyclotetrasiloxane in aqueous emulsion. Part I. Preliminary results[J]. Polymer nternational, 1999,48(3):159-164.
- [15] PALAPRAT G, GANACHAUD F, MAUZAC M, et al. Cationic polymerization of 2, 4, 6, 8-tetramethylcyclotetrasiloxane processed by tuning the pH of the miniemulsion[J]. Polymer, 2005, 46 (25): 11213-11218.
- [16] GUPTA S P, MOREAU M, MASURE M, et al. Cationic polymerization of 1, 3, 5, 7-tetramethylcyclotetrasiloxane initiated by trifluoromethanesulphonic acid[J]. European polymer journal,1993,29(1):15-22.
- [17] 孙江,伊港,张海雷,等.含氢硅油生产中凝胶物的组成及产生原因分析[J].有机硅材料,2014,28(2):114-116.
- [18] 商春燕,袁慎峰,尹红,等.1HNMR测定含氢聚硅氧烷含氢量及分子量[J].光谱实验室,2011,28(3):1287-1292.
- [19] 李春静,田莉瑛,吕静,等.含氢聚硅氧烷和聚醚聚硅氧烷中含氢量的测定[J].日用化学工业,2014,44(005): 292-294.
- [20] 方芳,高慧莲,张海婴.含氢聚硅氧烷活泼氢含量的测定[J].印染助剂,2013,30(12):45-47.

## Synthesis and Characterization of $\alpha,\omega$ -Dihydrogen-Poly(Dimethyl-Hydrogenmethyl)Siloxane

WANG Ruizhi<sup>a</sup>, WU Minghua<sup>a,b</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing and Finishing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In this paper, octamethylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ) and 1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane ( $D_4^H$ ) were used as the raw materials, HMM was applied as the end-capping reagent, and KHS was adopted as the catalyst to synthesize  $\alpha,\omega$ -dihydrogen-poly(dimethyl-hydrogenmethyl)siloxane (H-PMHS-PDMS-H). The effects of catalyst dosage, reaction temperature and time on the molecular weight and the hydrogen content of synthesized product were investigated. The product was characterized by FT-IR,  $^1H$ -NMR and GPC. The results show molecular weight and hydrogen content of the product 90% conform to theoretical values under the following conditions: KHS dosage 2% (relative mass to the monomer), reaction temperature 60 °C, reaction time 8 hours. The research shows that molecular weight and hydrogen content of H-PMHS-PDMS-H can be well controlled with the self-manufactured catalyst KHS at the optimal synthesis condition through ring-opening cationic polymerization, and at the same time the reaction does not need nitrogen protection. The raw materials do not need special drying treatment.

**Key words:**  $\alpha,\omega$ -dihydrogen-poly(dimethyl-hydrogenmethyl)siloxane; octamethylcyclotetrasiloxane ( $D_4$ ); cationic ring-opening polymerization; hydrogen content

(责任编辑:唐志荣)