

硅氮烷添加剂的水解稳定性对硅橡胶热稳定性的影响*

蒋 舰 郑知敏 彭文庆 徐彩虹 谢泽民**

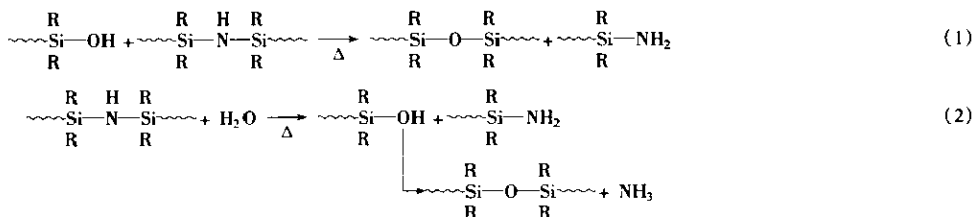
(中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 采用一种新的方法研究了硅氮烷水解反应的动力学规律,根据实验数据测出硅氮烷水解速率对硅氮烷的浓度符合一级动力学关系,计算出了几种硅氮化合物与水蒸气反应的表现活化能,结果表明硅氮烷的结构与其水解反应的表现活化能有密切的关系.硅原子或氮原子上带有较大空间位阻的基团后,其水解稳定性提高.其中六苯基环三硅氮烷 4 的水解表现活化能为 214 kJ/mol,而苯基硅氮聚合物 5 的水解表现活化能更达到 291.3 kJ/mol.添加到硅橡胶中的硅氮化合物水解表现活化能越大,即水解稳定性越高,其改进硅橡胶热稳定性的效果越好.将 4 和 5 添加到硅橡胶生胶中,350℃下老化 24 h 的热失重分别为 0.96% 和 0.6%.

关键词 硅氮烷,水解稳定性,动力学方程,硅橡胶的耐温性

硅橡胶由于其良好的耐热性能,被广泛应用于航空、航天、电子等行业,但普通的硅橡胶由于在高温下发生热降解,已不能满足人们对新材料耐温性能的要求.本实验室研究发现,在硅橡胶中

添加硅氮烷可有效的抑制端基引发的主链解扣式降解,使硅橡胶的耐温性达到 350℃^[1],其原理是硅氮烷能有效的消除硅橡胶中的微量水分和硅羟基,如反应式(1)和(2)所示:



实验证明,不同的硅氮烷添加到硅橡胶中,对改进硅橡胶的耐温性的效果不同,这可能是由于不同结构的硅氮烷水解稳定性不同造成的^[2].通过对硅氮烷水解反应动力学研究,可以了解硅氮烷的水解规律及影响水解稳定性的因素.对于某些硅氮烷的水解稳定性,前人已有相关的报道^[3-5],其研究方法都是将硅氮烷置于甲苯甲醇等溶剂与水形成的混合液中进行均相反应,用氮气将反应产生的氨气带到硼酸水溶液中吸收,然后用盐酸滴定测定产生氨气的量,根据一定时间产生氨气的量,得出硅氮烷的反应动力学规律.但由于氨气在水溶液中有相当大的溶解度,用氮气不能及时将生成的氨气完全带出,我们曾经在体系中加入氨水,要 0.5 h 以后才能用氮气带出加入氨气量的 90%.所以,以上方法不能真实的反映某一时间硅氮烷水解时产生氨气量的准确值,而只能测定不同硅氮烷的相对水解速度^[6].

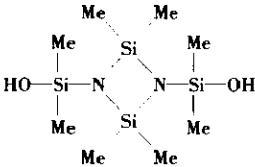
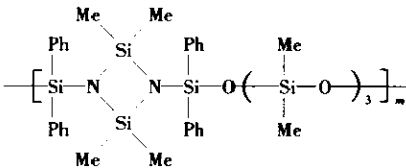
本文采用硅氮烷的自体与水蒸气反应,产生的氨气能及时被载气带走,并被蒸馏水吸收,用精确度高的库仑滴定来测定所产生氨气的量,从而确定不同温度下硅氮化合物的水解反应速度,并研究其动力学规律.根据动力学曲线计算出几种硅氮烷在一定温度下的表现速率常数 k_t 和表现活化能 E_a ,发现硅氮烷的水解速度与其结构密切相关.最后将几种硅氮烷添加到硅橡胶中,通过测定其在 350℃ 氨气下的热失重,检测了不同硅氮烷改进硅橡胶热稳定性的效果.

1 实验部分

1.1 硅氮烷样品及其制备

硅氮烷样品如表 1 所示,其合成方法参照文献[3,7,8];硅橡胶生胶,110-2 型,四川晨光化工厂生产.

Table 1 Silazane samples^{*}

Silazane sample no	Structure	mp (°C)	Remarks
1	(Me ₂ SiNH) ₄	97	—
2		122.5	—
3	(MePhSiNH) ₃	115.3	—
4	(Ph ₂ SiNH) ₃	213.8	—
5		—	Mol wt: 100,000

^{*} Me: CH₃; Ph: C₆H₅

1.2 实验方法及实验装置

1.2.1 水解实验装置 实验装置见图 1.

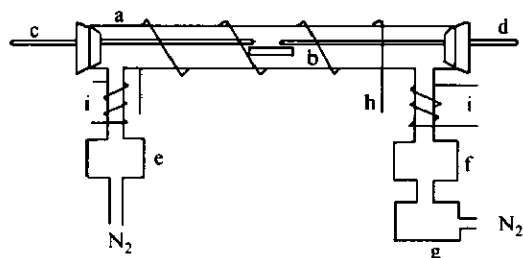


Fig. 1 Apparatus of hydrolysis

a) Thermostatic tube; b) Sample boat; c) Probe of thermostat; d) Thermometer; e) Flask with thermostatic distilled water; f) Absorption 1; g) Absorption 2; h) Resistance heater; i) Thermostatic tube (preventing condensation of water vapor)

1.2.2 水解实验原理与方法 硅氮化合物与水反应时产生氨气,因此可以用产生氨气的量来计算硅氮化合物发生水解反应的摩尔百分数^[3~5],并可用氨气产生的速度来表示硅氮烷的水解反应速度.



恒定流量(12 mL/min)的 N₂ 通过恒温蒸馏水(恒温仪控温, (30 ± 1) °C), 将水蒸气带入恒温反应管(恒温仪控温, 温度波动在 ± 1 °C 之内)中, 水蒸气与样品舟中的硅氮化合物(样品舟长 8 cm, 宽 0.8 cm, 舟中样品重为 0.05 ~ 0.1 g, 样品在舟中的厚度约为 0.1 mm)作用后产生 NH₃, NH₃ 被带入盛

有蒸馏水的吸收池中, 被蒸馏水吸收. 每隔一段时间用库仑滴定法测定吸收池水中 NH₃ 的浓度^[9], 据此计算出硅氮化合物水解的摩尔百分数 ($m\% = n_1/n_2 \times 100\%$, $m\%$: 水解摩尔百分数, n_1 : 已放出 NH₃ 的摩尔数, n_2 : 硅氮化合物全部水解放出氨气理论摩尔数).

1.2.3 硅橡胶热稳定性的测定 把硅氮化合物和硅橡胶生胶按比例混炼好, 称量 0.2 ~ 0.3 g 放在小舟中. 将装有样品胶的干净的镍制小舟放入干燥洁净的玻璃管中, 在 120 °C 下烘 2 h, 趁热通氮气 20 min, 在氮气下封管. 将封管置于 350 °C 老化炉中进行热老化, 于不同时间测定残余物的重量, 来计算降解产物的重量, 即为样品胶的热失重.

2 结果与讨论

2.1 硅氮烷水解反应的动力学方程

将一定时间硅氮烷水解的摩尔百分数用尝试法代入反应动力学方程中, 得出水解反应为一级动力学反应, 反应动力学曲线如图 2 和图 3 所示.

可以看出, 硅氮烷的水解反应速率对硅氮烷的浓度呈一级反应, 在此基础上, 我们推导硅氮烷水解反应动力学方程的过程如下:

在硅氮烷的水解反应过程中, 对于 R₂NH(R = SiR'₃, R' 为烷基或芳基) 型硅氮烷主要发生了以下几个反应:

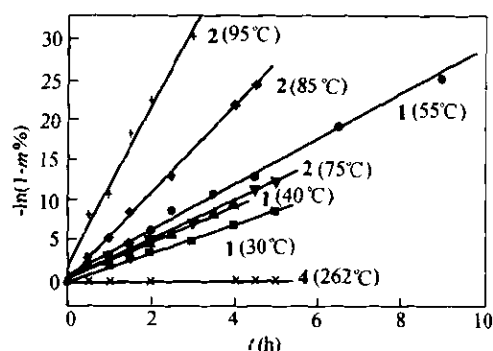


Fig. 2 Kinetic curves for the reaction of hydrolysis of silazane

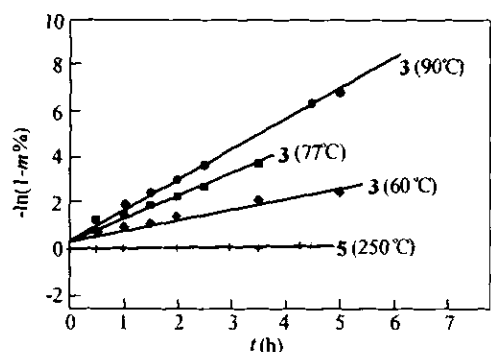
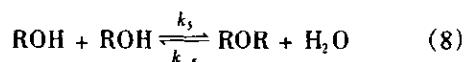
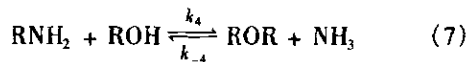
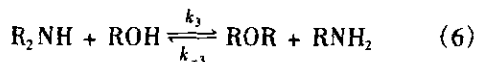
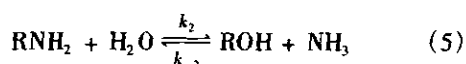


Fig. 3 Kinetic curves for the reaction of hydrolysis of silazane



氨气产生的速度可表示为:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_2[\text{RNH}_2][\text{H}_2\text{O}] - k_{-2}[\text{NH}_3][\text{ROH}] + k_4[\text{RNH}_2][\text{ROH}] - k_{-4}[\text{ROR}][\text{NH}_3] \quad (9)$$

因为在实验过程中,氨气不断被氮气带走,所以 $[\text{NH}_3]$ 很小,并且(5)式和(7)式中的逆反应在实际情况下未见发生,所以 k_{-2} 、 k_{-4} 为0,因此该表达式简化成:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} &= k_2[\text{RNH}_2][\text{H}_2\text{O}] + k_4[\text{RNH}_2][\text{ROH}] \\ &= [\text{RNH}_2] \cdot (k_2[\text{H}_2\text{O}] + k_4[\text{ROH}]) \quad (10) \end{aligned}$$

利用稳态假设,即:

$$\frac{d[\text{RNH}_2]}{dt} = 0 \quad (11)$$

可以得到

$$[\text{RNH}_2] = \frac{k_1[\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{R}_2\text{NH}][\text{ROH}] + k_{-2}[\text{ROH}][\text{NH}_3] + k_{-4}[\text{ROR}][\text{NH}_3]}{k_{-1}[\text{ROH}] + k_2[\text{H}_2\text{O}] + k_{-3}[\text{ROR}] + k_4[\text{ROH}]} \quad (12)$$

$k_{-2}[\text{ROH}][\text{NH}_3]$ 、 $k_{-4}[\text{ROR}][\text{NH}_3]$ 两项可忽略.由于(4)式和(6)式中的逆反应在实际情况下也未见发生过, k_{-1} 、 k_{-3} 也应为0,则式(12)可表示为:

$$[\text{RNH}_2] = \frac{k_1[\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{R}_2\text{NH}][\text{ROH}]}{k_2[\text{H}_2\text{O}] + k_4[\text{ROH}]} \quad (13)$$

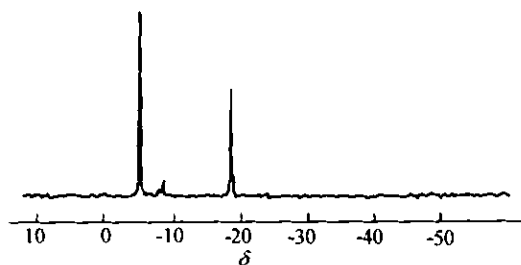
代入(10)式得到:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NH}_3]}{dt} &= k_1[\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{R}_2\text{NH}][\text{ROH}] \\ &= [\text{RNH}_2](k_1[\text{H}_2\text{O}] + k_3[\text{ROH}]) \quad (14) \end{aligned}$$

在水解过程中,ROH是水解反应的中间产物,它产生后又接着参与反应,水解反应过程中所做的 ^{29}Si 核磁谱图上(如图4)见不到ROH的峰,但ROH间缩聚形成的ROR($\delta = -18 \sim -20$)的峰非常明显,所以 $[\text{ROH}]$ 很小,而 $[\text{R}_2\text{NH}]$ 和 $[\text{H}_2\text{O}]$ 都很高,只要 k_3 不远大于 k_1 ,则 $k_3[\text{ROH}]$ 一项可以忽略,从而得到动力学方程为:

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_1[\text{R}_2\text{NH}][\text{H}_2\text{O}] \quad (15)$$

当我们保持蒸馏水的水温不变,使水蒸气在载气中的含量保持不变时,水解反应对于 $[\text{R}_2\text{NH}]$ 是一级反应.

Fig. 4 The ^{29}Si -NMR spectrum of $(\text{Me}_2\text{SiNH})_4$ after hydrolysis under $55^\circ\text{C}/30\text{ h}$

前面的讨论中,在 k_3 不远大于 k_1 的前提下推导出动力学方程,这个前提是合理的,本文

所求得的速率常数 k_1 (见表 2) 与反应速率常数 $k_3^{[10]}$ 没有很大的差别。

对于 R_3N 型硅氮烷, 采用同样的方法可得到动力学方程为:

$$\frac{d[NH_3]}{dt} = k[R_3N][H_2O] \quad (16)$$

2.2 硅氮烷水解反应的速率常数和活化能

有了硅氮烷水解反应的动力学曲线, 可以得到水解反应在一定温度下的反应的表现速率常数 k_1 , 从而可以通过 Arrhenius 方程来求得反应的表现活化能, 对硅氮烷水解稳定性有更加清晰的了解。根据公式:

$$E_a = \ln \frac{k_{12}}{k_{11}} \cdot R \left(\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (17)$$

由实验数据我们求得部分硅氮烷水解反应的表现活化能(见表 2)。

Table 2 The activation energy and rate constant of hydrolysis

Sample no	Temperature (°C)	k_1 (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)
1	30	0.48×10^{-3}	12.6
	40	0.57×10^{-3}	
	55	0.7×10^{-3}	
	75	1.3×10^{-3}	
2	85	2.9×10^{-3}	84.9
	95	6.4×10^{-3}	
	60	0.16×10^{-3}	
3	77	0.26×10^{-3}	27.1
	90	0.36×10^{-3}	
	Below 214	—	
4	243	0.24×10^{-5}	214
	262	1.42×10^{-5}	
	240	0.05×10^{-5}	
5	250	0.2×10^{-5}	291.3
	277	2.75×10^{-5}	

将八甲基环四硅氮烷 1、三甲基三苯基环三硅氮烷 3 和六苯基环三硅氮烷 4 三种物质的水解表现活化能进行比较, 可以看出, 4 的活化能比 3 大, 3 的活化能比 1 大, 我们认为这是随着苯基取代甲基而使空间位阻增大的结果。

N, N' -双(二甲基羟基硅基)-1, 1, 3, 3-四甲基环二硅氮烷 2 的活化能比八甲基环四硅氮烷 1 的

表现活化能大, 两种物质硅原子上的取代基都是甲基, 而且 2 比 1 的环张力大, 但 2 却比 1 稳定得多, 这可通过水解反应的机理和它们结构上的差别来解释。水解反应一般首先是水分子上的 H 原子进攻硅氮烷上的 N 原子, 发生亲电反应^[11], 而在环二硅氮烷 2 的结构中, 氮原子与三个硅原子相连, 其空间位阻大, 另外 N 的孤对电子可向三个 Si 原子离域, 减小了 N 原子的碱性, 使亲电反应难以发生。环四硅氮烷 1 的结构中 N 与两个 Si 原子相连, 另外与一个 H 原子相连, 即减小了空间位阻, 又使 N 原子的碱性大于环二硅氮烷, 所以其水解反应表现活化能小。

苯基硅氮橡胶 5 的活化能在这几种物质中最大, 可能是因为苯基硅氮橡胶聚合物中高分子链卷曲的螺旋结构使空间效应增大, 硅氮键受到很大的屏蔽, 使水分子进攻硅氮键的机率减小。

我们将这几种硅氮化合物添加到硅橡胶中, 350℃ 氮气中其热失重实验结果如表 3 所示。

Table 3 Weight loss of silicone rubber under N₂ at 350℃

PHR of added silazanes	Weight loss	
	Aging for 12 h	Aging for 24 h
Silicone rubber without any silazane	5.6%	8.8%
1 (1 PHR)	2.9%	5.7%
2 (1 PHR)	1.0%	1.4%
3 (1 PHR)	1.3%	1.5%
4 (1 PHR)	0.56%	0.96%
5 (1 PHR)	0.6%	0.6%

由表 3 可以看出, 这几种硅氮烷添加到硅橡胶中后在 350℃ 的热失重按 1、3、2、4、5 的顺序递减, 说明这几种硅氮烷添加剂对提高硅橡胶的热稳定性的效果是递增的; 而由表 2 可知, 硅氮烷水解反应活化能大小的顺序是 5 > 4 > 2 > 3 > 1。可见硅氮添加剂对硅橡胶热稳定性改进的效果与它们的水解稳定性密切相关。苯基硅氮橡胶 5 和六苯基环三硅氮烷 4 的添加效果最好。

REFERENCES

- 1 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭). Special Rubber Products(特种橡胶制品), 1984, (4): 1~4
- 2 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭), Li Qishan(李其山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, (1): 46~51
- 3 Breed L W, Elliott R L. Inorganic Chemistry, 1964, 3: 1622~1627
- 4 Ronald M P. J Org Chem, 1961, 26: 232~236

- 5 William L B. J Phy Chem, 1969, 73: 3718 ~ 3721
- 6 Wang Jinting(王金亭), Xie Zemin(谢择民). Polymer Communications(高分子通讯), 1986, (1): 62 ~ 64
- 7 Xie Zemin(谢择民), Li Qishan(李其山), Wang Jinting(王金亭), Xie Zushou(谢祖寿). Gaofenzi Tongxun(高分子通讯), 1979, (4): 215 ~ 223
- 8 Larsson E, Bjellerup L. J Am Chem Soc, 1953, 75: 995 ~ 997
- 9 Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正), Peng Libing(彭立兵), Zheng Jun(郑军), Yao Yanbin(姚燕斌), Li Guangliang(李光亮). Analytical Chemistry(分析化学), 1993, 21(2): 206 ~ 208
- 10 Wang Qingzheng(王清正), Xie Zemin(谢择民), Shi Tong(师彤), Wang Jinting(王金亭), Li Guangliang(李光亮). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1996, (5): 596 ~ 600
- 11 Fink W. Angew Chem Internat Edit, 1966, 5: 760 ~ 766

INFLUENCES OF HYDROLYSIS STABILITY OF SILAZANE ADDITIVES ON THERMAL STABILITY OF SILICONE RUBBER

JIANG Jian, ZHENG Zhimin, PENG Wenqing, XU Caihong, XIE Zemin

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A new method was applied to study kinetics of hydrolysis reactions of silazane compounds, which were used as additives in silicone rubbers to improve their thermal stability. It was shown that the hydrolysis reaction was a first-order reaction versus the concentration of the silazane compound. Activation energy (E_a) was calculated for reactions of several silazane compounds with water vapor. It was indicated that activation energy of hydrolysis was closely related with the structure of the silazane compound. The hydrolysis stability would increase when groups around silicon atom or nitrogen atom were of high steric hindrance. Hydrolysis activation energy of hexaphenylcyclotrisilazane **4** was 214 kJ/mol, and that of polymer **5** which contained cyclodisilazane in backbone was 291.3 kJ/mol. Thermal stability of silicone rubber could be improved more effectively when silazanes with higher E_a were used as additives. The weight loss of silicone rubber with compound **4** and **5** as additive was 0.96% and 0.6%, respectively, when aged under 350°C for 24 h.

Key words Silazane, Hydrolysis stability, Kinetics equation, Heat resistance of silicone rubber