

·研究简报·

杯芳烃交联聚硅氧烷热稳定性研究*

龚淑玲** 胡才仲 王 巍 孟令芝 陈远荫

(武汉大学化学与分子科学学院 武汉 430072)

关键词 杯芳烃, 聚硅氧烷, 热稳定性, 杯芳烃聚合物

聚有机硅氧烷是一类主链由硅-氧键连接而成, 侧链为有机基团的聚合物, 兼具有有机聚合物和无机聚合物的特性, 性能优异, 尤以卓越的耐高温性能而著称, 在大气中于 $-50 \sim 250^\circ\text{C}$ 可以长期使用^[1]. 为了进一步提高聚有机硅氧烷的热稳定性, 主要有以下几种方法, (1) 添加各种耐热性添加剂, 或可与聚有机硅氧烷发生交联的化合物如金属及其有机物、碳黑、聚芳胺等; (2) 主链中引入耐热性的大体积链段, 如一 $\text{CB}_{10}\text{H}_{10}\text{C}-$ 、一 C_6H_4- 等; (3) 改变侧基结构, 如引入苯基、烯基等侧基; (4) 消除端羟基的影响. 付善菊等^[2] 综述了近年来聚有机硅氧烷热稳定性研究进展.

由于杯芳烃分子中具有类似于抗氧剂的酚氧基结构, 热稳定性好、流动性低、非挥发性、分子量高和分子量可调节, 既克服了小分子量热稳定剂易挥发且耐抽提性差的缺点, 同时也克服了聚合型高分子量抗氧剂由于分子量不易控制而导致产

品性能不稳定的缺陷. Seiffarth^[3] 最早发现杯[4]芳烃可用做聚烯烃的光稳定剂以及聚烯烃和 1,2,3,4-四氢化萘的抗氧化剂. 冯亚青等^[4] 将杯[4]芳烃与聚丙烯共混, Jipa 等^[5] 将杯[4]芳烃与聚乙烯共混, 均发现杯芳烃比经典抗氧剂 246(2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚) 的抗热分解性能要好. 此外, 将受阻胺与杯芳烃复配用于有机材料的抗氧剂也已见报道^[6]. 孟令芝等^[7] 将双缩水甘油基杯[4]芳烃分别与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -乙二胺丙基三乙氧基硅烷反应, 然后再与四乙氧基硅烷共水解制备了两种有机硅树脂, 发现它们的初始热分解温度达到 480°C .

本文用 1,3-双缩水甘油基杯[4]芳烃与 *N*-(β -氨乙基)氨丙基改性硅油(化学结构式如图 1 所示)交联, 将杯芳烃以化学键键连于聚甲基硅氧烷分子链上, 得到了杯芳烃交联的聚甲基硅氧烷, 研究了其热稳定性.

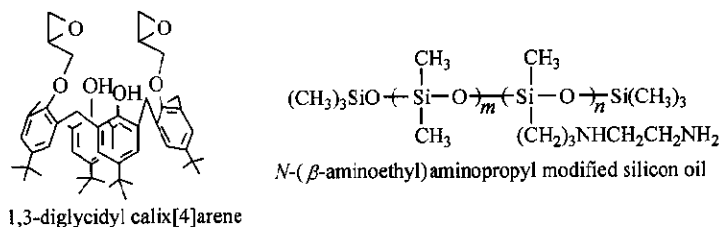


Fig. 1 Structure formula of 1,3-diglycidyl calix[4]arene and *N*-(β -aminoethyl)aminopropyl modified silicon oil

1 仪器与试剂

美国 Varian VX 300 核磁共振仪; 美国 Nicolet 360 FT-IR 红外光谱仪; 日本 Hitachi X-650 扫描电子显微镜; 德国 Netzsch STA 409C 热分析仪, N_2 气氛下测试, 升温速率 20 K/min ; 美国 Richert 7095 熔点仪; 中国 NDJ-79 型旋转式粘度计.

八甲基环四硅氧烷、*N*-(β -氨乙基)氨丙基甲

基二甲氧基硅烷、六甲基二硅氧烷, 工业品, 中国湖南省长沙凯门有机硅研究所提供, 未经处理直接使用; 对-叔丁基杯[4]芳烃、对甲苯磺酰缩水甘油酯分别参照文献[8], [9]制备; 其它试剂均为分析纯试剂.

2 1,3-双缩水甘油基对-叔丁基杯[4]芳烃的合成

11.84 g (16 mmol) 对-叔丁基杯[4]芳烃-甲苯

包结物、2.2 g (5.4 mmol) 无水碳酸钾、500 mL 乙腈, 在 N_2 保护下回流约 0.5 h, 然后加入 8.06 g (35 mmol) 对甲苯磺酰缩水甘油酯, 继续回流 24 h. 过滤, 减压蒸去溶剂, 所得白色固体溶于二氯甲烷中, 水洗数次, 有机相用无水硫酸钠干燥. 过滤, 浓缩滤液, 硅胶柱色谱纯化(淋洗液: 二氯甲烷/乙醚 = 40/1), 得白色固体 4.7 g, 产率 35%. mp: 279 ~ 281 $^{\circ}C$; ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 300 MHz, δ): 0.98, 1.27 (s, 18H each, $t-C(CH_3)_3$), 2.96 (m, 2H, 3-GlyH), 3.02, 3.06 (m, 1H each, 3-GlyH), 3.30, 4.32 (d, 2H each, $J = 12.7$ Hz, $ArCH_2Ar$), 3.32, 4.31 (d, 2H each, $J = 12.6$ Hz, $ArCH_2Ar$), 3.54 (m, 2H, 2-GlyH), 4.05 (m, 2H, 1-GlyH), 4.26 (m, 2H, 1-GlyH), 6.81 (d, 4H, $J = 1.8$ Hz, ArH), 7.02 (d, 4H, $J = 1.8$ Hz, ArH), 7.17 (s, 2H, OH).

3 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯的合成

在装有回流冷凝管, 温度计及滴液漏斗的 250 mL 三口瓶中, 加入 11.0 g (0.1 mol) 间苯二酚和 37.0 g (0.4 mol) 环氧氯丙烷, 通 N_2 搅拌. 升温至 80 $^{\circ}C$, 缓慢滴加溶有 8.0 g (0.2 mol) NaOH 的水溶液, 反应持续 10 h. 冷却, 加入 25 mL 水, 分出有机层, 蒸馏除去未反应的环氧氯丙烷. 减压蒸馏, 得无色粘稠液体 14.5 g, 产率 65.5%. ^1H -NMR ($CDCl_3$, TMS, 300 MHz, δ): 2.68 (dd, 2H, $J = 2.4$ Hz, 4.2 Hz, $CH(O)CH_2$), 2.83 (dd, 2H, $J = 4.8$ Hz, 4.8 Hz, $CH(O)CH_2$), 3.27 (m, 2H, $ArOCH_2CH$), 3.86 (dd, 2H, $J = 5.4$ Hz, 10.8 Hz, $ArOCH_2$), 4.14 (dd, 2H, $J = 3.0$ Hz, 10.8 Hz, $ArOCH_2$), 6.46 (s, 1H, ArH), 6.48 (d, 2H, $J = 7.8$ Hz, ArH), 7.12 (dd, 1H, $J = 7.8$ Hz, 7.8 Hz, ArH).

4 *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油(A)的合成

185 g (0.625 mol) 八甲基环四硅氧烷和溶有 0.018 g (0.321 mmol) KOH 的 0.5 mL 水溶液混合物中, 缓慢通入 N_2 , 110 $^{\circ}C$ 反应 1 h, 减压蒸出水分. 冷却, 加入 14.8 g (0.072 mol) *N*-(β -氨基乙基)氨基甲基二甲氧基硅烷, 0.148 g (0.091 mmol) 六甲基二硅氧烷, 继续升温至 120 $^{\circ}C$ 搅拌反应 6 h. 减压蒸出低沸物, 得略带黄色的 *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油 201 g, 产率 95.7%. 粘度(25 $^{\circ}C$) 1200 mPa·s. 通过氨基测定计算每克聚合物中含 *N*-(β -氨基乙基)氨基的量为 3.14×10^{-4} mol.

5 杯芳烃交联聚硅氧烷膜和 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联聚硅氧烷膜的制备

将一定量 1,3-双缩水甘油基杯[4]芳烃溶于甲苯中, 加入到 25% *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油的甲苯溶液中, 搅拌均匀, 然后在铜片上涂膜. 待在室温充分晾干后于真空干燥箱(80 $^{\circ}C$)中进一步干燥固化 24 h, 分别制到双缩水甘油基杯芳烃含量为 1%、3%、5% 和 8% 的杯芳烃交联聚硅氧烷膜, 标记为 B、C、D、E.

将一定量 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯、抗氧化剂 246 溶于甲苯中, 加入到 25% *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油的甲苯溶液中, 搅拌均匀, 然后在铜片上涂膜. 待在室温充分晾干后于真空干燥箱(80 $^{\circ}C$)中进一步干燥, 得到 0.85% 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联、抗氧化剂 246 含量分别为 0 和 1.9% 的交联聚硅氧烷膜, 分别标记为 F、G.

6 膜的红外光谱分析

侧链 *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油 A、1,3-双缩水甘油基杯芳烃含量为 3% 的杯芳烃交联聚硅氧烷膜 C、1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联聚硅氧烷膜 F、含 1.9% 抗氧化剂 246 的 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联聚硅氧烷膜 G 的红外光谱图见图 2. 从图 2 可看出, A、C、F、G 的红外谱图在 3000 cm^{-1} 以下的部分较为相似, 其中 2960、1261、1096 与 1020、850 cm^{-1} 左右依次为 C—H 的伸缩振动峰, Si—CH₃ 的弯曲振动峰, Si—O—Si 伸缩振动峰, C—Si—C 伸缩振动峰, 均为强吸收峰; 1640 cm^{-1} 附近为 N—H 弯曲振动峰. 在 3000 cm^{-1} 以上部分, A 与 C、F、G 则有所不同, A 在 3350 cm^{-1} 有一宽峰, 为 N—H 伸缩振动峰; 而 C 的宽峰中心位置向高波数位移至 3441 cm^{-1} , F、G 的宽峰中心位置向高波数位移至 3420 cm^{-1} 左右, 为环氧基与氨基反应后的羟基与杯芳烃单元上或对叔丁基苯酚上的酚羟基的 O—H 伸缩振动与 N—H 伸缩振动的叠加峰.

7 膜的扫描电镜分析

在制备膜的过程中, 发现杯芳烃交联的膜 B、C、D、E 为透明膜, 而 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联聚硅氧烷膜 F、G 膜为半透明膜. 图 3 为膜 C、F 和 G 的扫描电镜图. 从 SEM 图中可以看出, C 膜表面光滑, 体系不存在明显的相分离; F 膜表面非均相, 存在相分离. 制膜过程中, 发现 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯与侧链 *N*-(β -氨基乙基)氨基改性硅油的反应速度快, 容易出现局部凝胶. G 为含有

1.9%抗氧剂 246、0.85% 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联的聚硅氧烷膜,由于体系中加入抗氧

剂 246,其 SEM 图中相分离更为严重,有团聚现象出现。

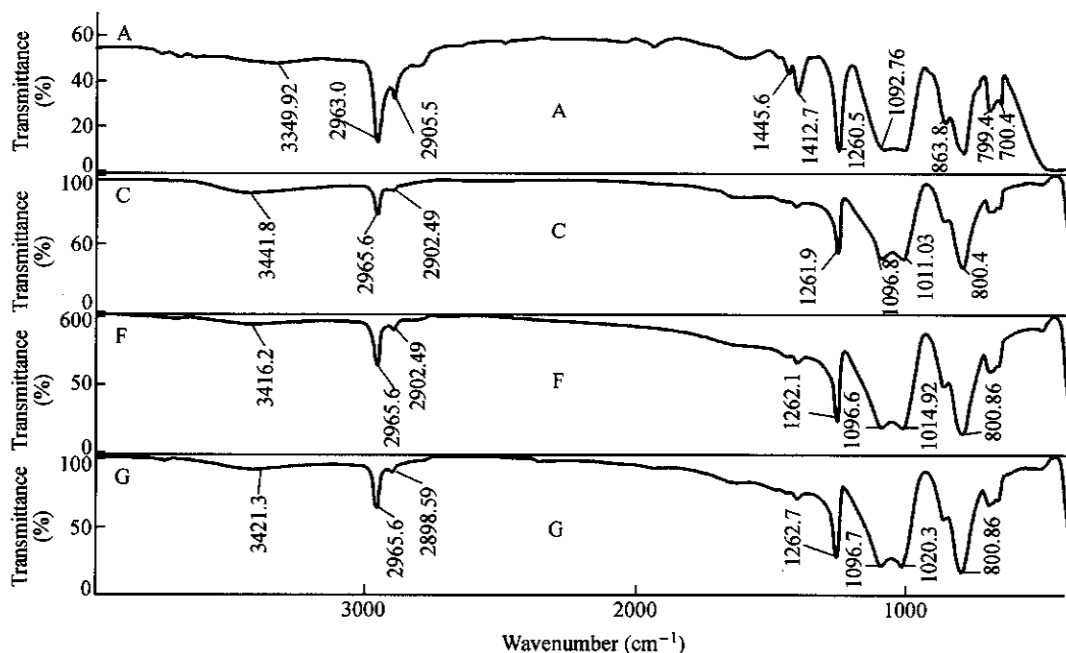


Fig. 2 FTIR spectra of *N*-(β -aminoethyl)aminopropyl modified silicon oil (A), 3% calixarene crosslinked polysiloxane C and 1,3-bis(2',3'-epoxypropoxy)benzene crosslinked polysiloxanes F, G without or with antioxidant

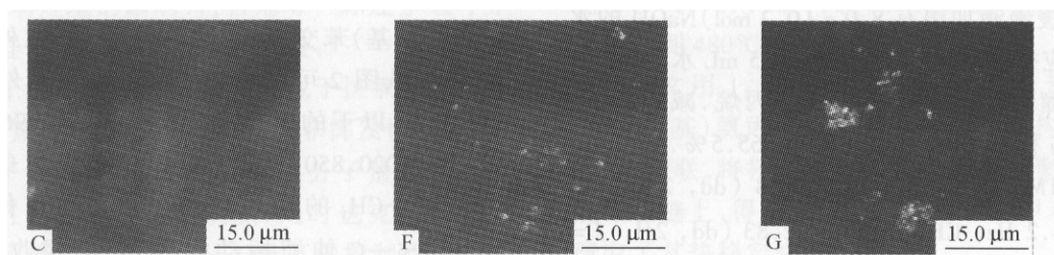


Fig. 3 SEM photographs of 3% calixarene crosslinked polysiloxane membrane C and 1,3-bis(2',3'-epoxypropoxy)benzene crosslinked polysiloxane membrane F, G without or with antioxidant

8 交联聚硅氧烷膜的热性能研究

图 4 为 *N*-(β -氨基乙基)氨基丙基改性硅油 A 和 1%、3%、5% 和 8% 杯芳烃交联聚硅氧烷 B、C、D、E 的 TG 曲线.选取失重 5% 的温度为初始分解温度. A 的初始热分解温度为 215℃,加入不同含量杯芳烃交联聚硅氧烷 B、C、D、E 的初始分解温度分别为 342、355、355、355℃,比 A 提高了 130~140℃,说明交联后聚硅氧烷的初始热分解温度大大提高. A 不含杯芳烃,从 TG 图中可以看出,其热分解分两步进行,其 DTG 图显示出现第一个最大热分解速率的温度为 391℃,出现第二个最大热分解速率的温度为 520℃,391℃时热分解速率远远大于 520℃的分解速率. B、C、D 的 TG 曲线也有 2 个台阶,它们的 DTG 曲线基本上在 390℃和

520℃处出现最大分解速率峰. B 含有 1% 的杯芳烃, TG 图中 2 个台阶较为明显, DTG 图显示 391℃时热分解速率与 520℃时热分解速率基本相当. C 中含有 3% 的杯芳烃, TG 图中第一个台阶不明显, DTG 图中 391℃时热分解速率远远小于 520℃时热分解速率.与 B 相比, C 在 390℃时热分解速率较小.这说明随着杯芳烃含量的增加,聚硅氧烷的交联度增加,热稳定性也在增加. D 含有 5% 的杯芳烃, TG 图中也出现了 2 个台阶, DTG 图中 391℃时热分解速率与 520℃时热分解速率基本相当. E 含有 8% 的杯芳烃, TG 图中也出现了一个台阶, DTG 图中也仅在 391℃时出现最大热分解速率, 520℃时热分解速率很小.这说明杯芳烃的含量太大,交联可能不太充分,聚硅氧烷的热稳定性

反而降低. 在本实验条件下, 杯芳烃的加入量为 3% 较为合适.

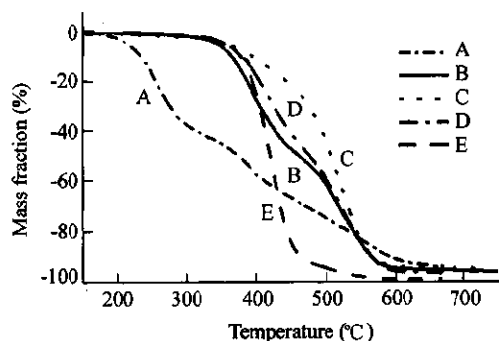


Fig. 4 TG analysis of *N*-(β -aminoethyl)aminopropyl modified silicon oil (A) and calixarene crosslinked polysiloxanes with various content of calixarene (B:1%; C:3%; D:5%; E:8%)

图 5 为 0.85% 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯(与 C 样中杯芳烃的量相同, 即可反应的环氧基数目相同)交联, 抗氧化剂 246 含量分别为 0 和 1.9% (抗氧化剂 246 的量为 C 中杯芳烃的量的两倍, 即与 C 中的酚羟基含量相同)聚硅氧烷 F、G 的 TG 曲线. F、G 的初始热分解温度均为 290°C, 它们的 TG 图中均有 2 个台阶; F、G 的 DTG 图显示第一个最大热分解速率峰分别出现在 365°C、375°C, 第 2 个最大热分解速率分别出现在

520°C、540°C. 可见抗氧化剂 246 的加入对 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联的聚硅氧烷热稳定性略有提高, 但影响不大.

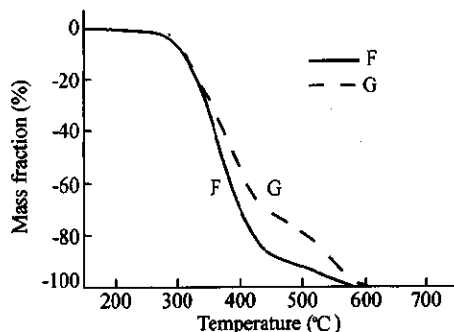


Fig. 5 TG analysis of 1,3-bis(2',3'-epoxypropoxy)benzene crosslinked polysiloxane F, G without or with antioxidant

比较 *N*-(β -氨基乙基)氨基丙基改性硅油 A、3% 1,3-双缩水甘油基杯[4]芳烃交联聚硅氧烷 C 和 0.85% 1,3-双(2',3'-环氧丙氧基)苯交联聚硅氧烷 F 的 TG 曲线发现, C、F 的初始热分解温度较之 A 分别提高 100°C、60°C, 交联后的聚硅氧烷的热稳定性高于未交联聚硅氧烷, 且杯芳烃交联聚硅氧烷的热稳定性最高, 说明杯芳烃的引入可提高聚硅氧烷的热稳定性.

REFERENCES

- 1 Wu Senji(吴森纪). *Organosilicon and its Applications(有机硅及其应用)*. Beijing(北京): Science and Technical Documents Publishing House(科学技术文献出版社), 1990. 14 ~ 23
- 2 Fu Shanju(付善菊), Han Zhewen(韩哲文), Wu Pingping(吴平平). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 2001, 1: 41 ~ 47
- 3 Seiffarth K, Schulz M. *Polymer Degradation and Stability*, 1989, 24: 73
- 4 Feng Yaqing(冯亚青), Zhou Lishan(周立山), Li Xifeng(李熙凤), Hong Xuechuan(洪学传), Cui Yongyan(崔永岩). *China Plastics(中国塑料)*, 2001, 15(3): 40 ~ 42
- 5 Jipa S, Zaharescu T, Setnescu R, Setnescu T, Dumitru M, Gorghiu L M, Mihalcea I, Bumbac M. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80: 203 ~ 208
- 6 Feng Yaqing(冯亚青), Zhou Lishan(周立山), Hong Xuechuan(洪学传), Li Xifeng(李熙凤), Dong Ning(董宁), Cui Yongyan(崔永岩). *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 2001, 8: 618 ~ 622
- 7 Meng L Z, Huang H, He Y B, Chen Y Y, Wang H. *J Appl Polym Sci*, 2001, 80(1): 58 ~ 64
- 8 Klunder J M, Onami T, Sharpless K B. *J Org Chem*, 1989, 54: 1295 ~ 1304
- 9 Gutsche C D, Iqbal M. *Org Synth*, 1990, 68: 234 ~ 236

STUDY ON THE THERMAL STABILITY OF CALIXARENE CROSSLINKED POLYSILOXANES

GONG Shuling, HU Caizhong, WANG Wei, MENG Lingzhi, CHEN Yuanyin

(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072)

Abstract The calixarene crosslinked polysiloxanes were obtained by crosslinked *N*-(β -aminoethyl)aminopropyl modified silicon oil with 1,3-diglycidyl calix[4]arene. Their structures were characterized by infrared spectra and scanning electron microscopy. The thermal degradation behaviour of the calixarene crosslinked polysiloxanes with various content of calixarene under a nitrogen atmosphere was investigated by using thermogravimetry (TG), it showed that all the crosslinked polysiloxanes exhibited two-stage decomposition, the first decomposition peak was at about 391 °C and the second was at about 520 °C, the ratio of the two fastest weight loss rates was varied with the content of calixarene. Under our experimental conditions, the calixarene crosslinked polysiloxane with 3% content of calixarene had the lowest rate of degradation during the first stage of decomposition. The thermal stability of calixarene crosslinked polysiloxanes was enhanced compared with that of *N*-(β -aminoethyl)aminopropyl modified silicon oil and 1,3-bis(2',3'-epoxypropoxy)benzene crosslinked polysiloxane.

Key words Calixarene, Polysiloxane, Thermal stability, Calixarene polymers