

星形聚硅氧烷的热稳定性研究和结构表征*

范召东 谢择民**

(中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 含六苯基环三硅氮烷(P_3^N)的聚硅氧烷的低温性能与普通聚硅氧烷相当, 350℃, 封闭氮气中老化24h后, 含 P_3^N 聚硅氧烷的热失重比普通聚硅氧烷低4~10倍, 随聚合物含氮量增加, 其失重呈下降趋势, 最低失重为1.1%。六苯基环三硅氮烷三锂盐(P_3^{NLi})引发环硅氧烷聚合得到的含 P_3^N 聚硅氧烷的 ^{29}Si -NMR谱、IR谱和分子量(GPC)与特性粘数的关系证明其具有星形结构。

关键词 含六苯基环三硅氮烷的聚硅氧烷, 星形聚合物, 热稳定性

本实验室曾报道过^[1-3]在二甲基硅橡胶中加入一些聚硅氮烷(1%~10%)即可大大提高它的耐温性, 其作用机理是硅氮键能消除由硅橡胶末端的SiOH和水所引起的硅橡胶的主链降解。作者曾用 P_3^{NLi} 引发环硅氧烷聚合得到含 P_3^N 的聚硅氧烷^[4], 但它是由SiOH封端的。含 P_3^N 的聚硅氧烷, 由于含有Si-N结构, 可能具有好的热稳定性, 同时不影响聚硅氧烷的低温性能, 还可作为提高聚硅氧烷热稳定性的添加剂; 而且由于星形聚合物的粘度小, 故其加工性能好。本文对OSiMe₃封端的含 P_3^N 聚硅氧烷进行了恒温热失重研究, 结果表明它具有优良的热稳定性; 并通过 ^{29}Si -NMR谱、IR谱对它的结构进行了表征, 研究了它的分子量与特性粘数的关系, 证明了此聚合物具有星形结构。同时, 由 P_3^{NLi} 与MeI反应, 定量生成了模型化合物(Ph_2SiNMe)₃, 证明了 P_3^{NLi} 的高纯度和三取代结构, 这也间接证明了由 P_3^{NLi} 引发环硅氧烷聚合得到的聚硅氧烷将是以 P_3^N 为芯的三臂聚合物。

1 实验部分

1.1 试剂

试剂: OSiMe₃封端的含 P_3^N 聚硅氧烷的合成见文献[4], 以Me₃SiCl作封端剂; P_3^{NLi} 的制备见文献[4]; 甲基硅橡胶($M=56$ 万, OSiMe₃封端, 杭州永明树脂厂生产); 标准粘度硅油(中国计量研究院制备); 其余试剂均为A.R.级, 按常规方法进行处理和干燥^[5]。

1.2 DSC分析

将约10mg的聚合物通过DuPont 2100 DSC热分析仪分析其低温性能, 升温速率为10℃/min, 测试是在N₂中, -140~150℃之间进行的。

1.3 恒温热失重

将0.2000~0.3000g的聚合物(生胶)装入不锈钢小船中, 置入干净的一端封闭的直径约1.5cm, 长约25cm的玻璃管中, 然后于120℃烘2h, 取出后趁热充N₂, 直至管内空气完全被置换, 在N₂保护下封闭玻璃管, 置于350±2℃的烘箱中老化24h, 冷却后称重。

1.4 N,N,N-三甲基六苯基环三硅氮烷($P_3^{NM\epsilon}$)的制备

两口瓶配有N₂导入活塞, 冷凝管(上端配出气活塞), 电磁搅拌。在N₂保护下往反应瓶中加入 P_3^{NLi} 3.09g, THF 20mL, 搅拌溶解后, 升油浴温度至40~45℃, 然后加入MeI 1.60mL, 体系在遮光下反应10h, 由透明变成白色浑浊。

$$(\text{Ph}_2\text{SiNLi})_3 + 3\text{MeI} \xrightarrow{\text{THF}} (\text{Ph}_2\text{SiNMe})_3 + 3\text{LiI}$$
减压除去溶剂, 加入NH₃·H₂O搅拌洗涤, 然后用G4沙芯漏斗抽滤, NH₃·H₂O洗两次后再用蒸馏水洗两次, 抽滤后固体用正己烷浸泡搅拌洗涤, G4沙芯漏斗抽滤后再用正己烷洗两次, 抽干后固体转移到表面皿中真空烘箱烘12h, 收率93%。

1.5 特性粘数和分子量的测定

特性粘数由乌氏粘度计测定^[6], 甲苯作溶剂, 测定温度为30℃; 分子量由凝胶色谱仪(型号为PL-GPC210)测定, 聚苯乙烯为标样, THF为淋洗剂, 测定温度为40℃。

2 结果与讨论

2.1 含 P_3^N 结构聚硅氧烷的低温性能

含 P_3^N 结构聚硅氧烷的 T_g 和 T_m 分别为 -120°C 和 -52°C , 对比的甲基硅橡胶的 T_g 和 T_m 分别为 -116°C 和 -44°C , 这说明二者的低温性能相当. 含 P_3^N 结构聚硅氧烷保持了普通聚硅氧烷的优良低温性能.

2.2 含 P_3^N 结构聚硅氧烷的热稳定性

含 P_3^N 聚硅氧烷的恒温热失重数据如表 1.

Table 1 The weight loss of PDMS after heating for 24h at 350°C in sealed N_2 system

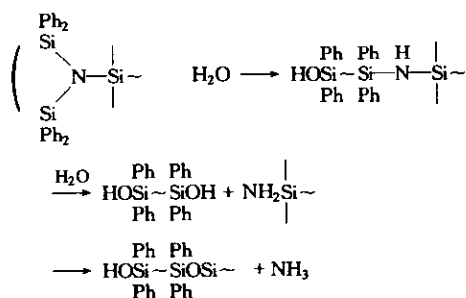
The No. of PDMS containing P_3^N	The nitrogen content* in PDMS containing P_3^N (N%)	The weight loss (%)
1	0.225	4.3
2	0.320	3.0
3	0.348	2.8
4	0.733	1.1
5	0.810	1.6
The commercial PDMS**		15.2

* The nitrogen content in PDMS containing P_3^N was determined by Coulometric titration.

** $M = 5.6 \times 10^5$

由上表数据可见, 在聚甲基硅氧烷的主链中引入六苯基环三硅氮烷结构能有效地改善聚硅氧烷的高温性能. 这种结构的聚硅氧烷与普通聚硅氧烷比较, 其失重低 4~10 倍以上. 随着聚合物含氮量的增加 (Si—N 键节含量的增加), 聚合物的热失重呈下降趋势.

体系中存在的微量水分, 350°C 时会打断普通聚硅氧烷的主链, 生成 SiOH, 引起解扣式降解, 生成低分子环硅氧烷, 导致失重, 同时分子量减小. 而含 P_3^N 的聚硅氧烷, 由于含有 Si—N 键, 高温下, 水和 SiOH 更易与 Si—N 键发生如下反应:



反应结果使 Si—N 键部分或全部转变为 Si—O 键, 环体被破坏, 生成线形聚合物, 其末端的 $\sim\text{SiPh}_2\text{OH}$ 可继续进行缩合反应生成硅氧烷. 体系中氮含量的提高意味着 Si—N 键节浓度增大, 有利于和水、硅羟基的反应, 更有效地阻止聚硅氧烷的主链降解, 使聚合物的热失重大大降低.

2.3 聚合物星形结构表征

2.3.1 六苯基环三硅氮烷三锂盐 (P_3^{NLi}) 的表征

为了合成含 P_3^N 星形聚硅氧烷, 必须先制备高纯度的 P_3^{NLi} , 我们制备的 P_3^{NLi} 的 ^{29}Si -NMR 谱只在 $\delta = -22.5$ 处出现一个单峰, 证明环上的硅原子所处化学环境相同, 制备的锂盐是三锂盐, 与六苯基环三硅氮烷 (P_3^N) 的 $\delta = -19.03^{[7]}$ 比较, 其硅峰移向高场, 这是因为 N—Li 与 N—H 相比, Li 的电负性比 H 小得多, N—Li 键是离子键, N 上的电子云密度增大, 使环上硅原子的电子云密度增加, 故硅峰向高场移动. 为进一步确定 P_3^{NLi} 是纯的三锂盐, 我们通过元素分析、NMR 谱和 IR 谱对由 P_3^{NLi} 和 MeI 反应制备的 P_3^{NMe} 进行了表征.

P_3^{NMe} 的元素分析: 元素分析结果与理论计算值非常一致, 见表 2.

Table 2 The elemental analysis of P_3^{NMe}

	C	H	N
Calcd.	73.93	6.16	6.64
Found	73.96	6.16	6.61

NMR 谱图解析: P_3^{NMe} 的 ^1H -NMR 谱中, 苯基氢峰与甲基氢峰 ($\delta = 2.20$, 单峰) 的峰面积比是 2.5:0.74, 与计算值 (30:9) 很接近. ^1H -NMR 谱上没有其它峰的出现. P_3^{NMe} 的 ^{29}Si -NMR 谱中, 只出现一个峰, 其 $\delta = -15.40$, 这说明化合物的硅原子是完全等价的, 与 P_3^N 的硅峰相比, 移向低场, 这与 P_3^{NLi} 的硅峰移动方向正好相反, 这些是由于 N 上所连基团的诱导效应造成的.

红外谱图解析: P_3^{NMe} 的红外谱图中, 1427cm^{-1} , 1112cm^{-1} , 703cm^{-1} , 740cm^{-1} 均是苯环、Si—Ph 的振动吸收峰; 1202cm^{-1} , 938cm^{-1} , 519cm^{-1} 是 Si—N—Si 的伸缩振动峰, 其中 938cm^{-1} 是 $\nu_{\text{asSi-N-Si}}$ 峰; 2929cm^{-1} , 2889cm^{-1} , 2816cm^{-1} , 1043cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 或 $\text{N}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰.

N—H 振动吸收峰在红外谱图中没有出现, 原来的 N—H 键被 N— CH_3 所取代.

从以上分析可以看出, 我们合成的模型化合

物——*N,N,N*-三甲基六苯基环三硅氮烷是纯的唯一的化合物,熔点为 248.3℃,由此证明我们合成的六苯基环三硅氮烷锂盐确实是高纯度的三锂盐,此锂盐引发环硅氮烷聚合得到的聚合物将是三臂聚合物。

2.3.2 聚合物的 ^{29}Si -NMR 谱 其图见图 1。由聚合物的 ^{29}Si -NMR 谱可见,聚合物的 ^{29}Si -NMR 谱出现三个峰,其中面积大的 a 峰 $\delta = -21.4$,这是 $(\text{SiMe}_2\text{O})_n$ 的硅峰;b 峰 $\delta = 6.3$,这归属于端基 $\sim\text{OSiMe}_3$ 的硅峰;c 峰 $\delta = -18.6$,这是六苯基环三硅氮烷的硅峰,六苯基环三硅氮烷只出现一个硅峰,这说明它的三个硅原子是完全等价的,如果聚合物是单臂或双臂,这个环的硅峰将出现裂分。b 峰的峰面积与 c 峰峰面积比是 1.00:0.965,几乎是相等的。这表明聚合物的端基硅原子数目等于环三硅氮烷的硅原子数,也就是一个聚合物分子有三个端基,故它必然是三个活性中心引发聚合的。这是聚合物具有星形结构的一个证据。

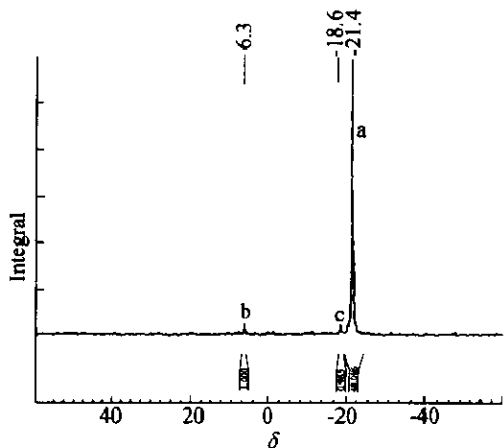


Fig. 1 ^{29}Si -NMR spectrum of PDMS containing P_3^{N}

2.3.3 聚合物的 IR 谱 聚合物的 IR 谱见图 2。

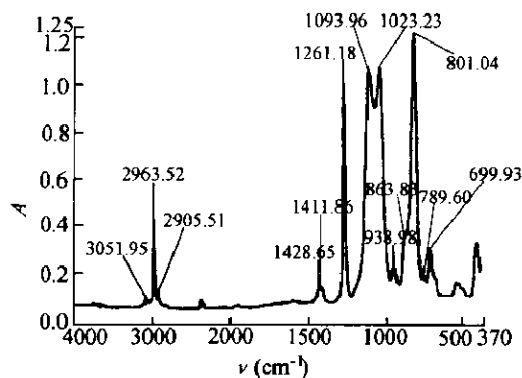
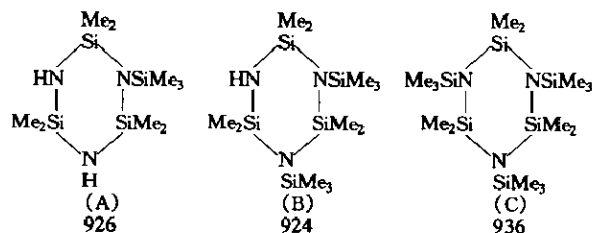


Fig. 2 IR spectrum of PDMS containing P_3^{N}

从聚合物的 IR 谱中可见, $\nu_{\text{asSi-N-Si}} = 938\text{cm}^{-1}$,这个吸收峰证明聚合物中环结构的三个 N 原子全部与 $(\text{MeSiO})_n$ 连接。文献[8]报道了如下结构的环硅氮烷及其 IR 谱中 Si-N-Si 的振动峰:

分子结构:



以上数据是 Si-N-Si 振动峰值 (cm^{-1}) 。

三取代化合物(C)的 $\nu_{\text{asSi-N-Si}} = 936\text{cm}^{-1}$ 。三取代结构的模型化合物 P_3^{NMe} 的 IR 谱中, $\nu_{\text{asSi-N-Si}} = 938\text{cm}^{-1}$,聚合物的 $\nu_{\text{asSi-N-Si}}$ 与它们一致,而且聚合物的 IR 谱中, $3300\sim 3400\text{cm}^{-1}$ 没有出现 N—H 振动吸收峰。因此,可以认为聚合物具有星形结构。

2.3.4 聚合物分子量与特性粘数的关系 由实验测得的含 P_3^{N} 聚硅氧烷和线形聚甲基硅氧烷的特性粘数和分子量数据如表 3。

Table 3 The data about the weight-average molecular weight and the limiting viscosity numbers of PDMS

Polym. No. *	$[\eta]$ ($10^{-2} \cdot \text{m}^3/\text{kg}$)	$\lg[\eta]$	$M_w (\times 10^3)$	$\lg M_w$
L1	1.084	-1.965	4.020	3.604
L2	1.386	-1.858	5.496	3.740
L3	2.580	-1.588	13.02	4.115
L4	2.875	-1.541	15.45	4.189
L5	3.298	-1.482	18.87	4.276
S1	1.030	-1.987	5.353	3.729
S2	1.120	-1.951	5.729	3.758
S3	1.450	-1.839	8.059	3.906
S4	1.840	-1.735	10.96	4.040
S5	2.604	-1.584	18.15	4.259

* L stands for linera PDMS; S stands for PDMS containing P_3^{N}

由上表数据作 $\lg[\eta] - \lg M_w$ 图,如图 3。从图 3 可见,两条直线几乎是平行的,含 P_3^{N} 聚硅氧烷的直线位于下方,这说明相同的分子量时,含 P_3^{N} 聚硅氧烷的特性粘数小。

由 Mark-Houwink 方程: $[\eta] = KM^a$, 有 $\lg[\eta] = \lg K + a \lg[M]$, 由二直线的斜率和截距分别得到线形聚二甲基硅氧烷的 $\lg K = -4.55$, K

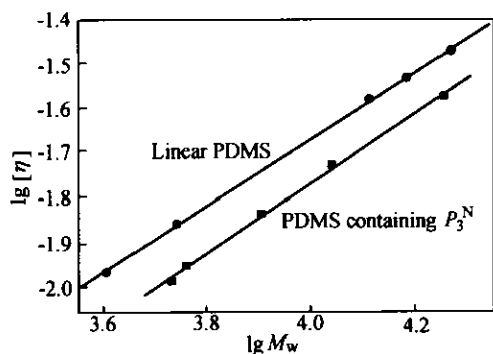


Fig. 3 The relationship between $\lg[\eta]$ and $\lg M_w$ of linear PDMS and PDMS containing P_3^N

$= 2.82 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, $\alpha = 0.72$; 星形聚二甲基硅

氧烷的 $\lg K = -4.79$, $K = 1.62 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$, $\alpha = 0.75$.

相同结构聚合物, 星形结构的特性粘数比线形的小. 由聚合物的分子量与特性粘数的关系图可证明: 含 P_3^N 聚硅氧烷是具有星形结构的聚合物.

由聚合物的恒温热失重数据、 ^{29}Si -NMR 谱、IR 谱和分子量 (GPC) 与特性粘数的关系可以证明: 合成的由 OSiMe_3 封端的具有星形结构的聚硅氧烷, 由于含有六苯基环三硅氮烷结构, 它能消除残存的水和硅羟基引起的主链降解, 具有高的热稳定性, 与不含 Si-N 键的普通聚硅氧烷相比, 其热失重大大减小.

REFERENCES

- 1 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
- 2 Xie Zemin(谢择民), Li Qishan(李其山), Wang Jinting(王金亭). Polymer Bulletin(高分子通讯), 1979, (4): 215~223
- 3 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭). Special Rubber Products(特种橡胶制品), 1984, (4): 1~4
- 4 Fan Zhaodong(范召东), Xie Zemin(谢择民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (6): 704~708
- 5 Perrin D D, Armarego W L F. Purification of Laboratory Chemicals. London: Pergamon Press, 1966. 54~285
- 6 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈惟孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 174~182
- 7 Li Ercheng(李二成), Piao Aizhi(朴爱植), Xie Zemin(谢择民), Xu Guangzhi(徐广智). Chinese Journal of Microwave and Radio-frequency Spectroscopy(波谱学杂志), 1985, 2(1): 19~24
- 8 Fink W. Helv Chim Acta, 1969, 52: 2261

STUDIES ON THE THERMAL STABILITY AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF STAR POLYSILOXANE

FAN Zhaodong, XIE Zemin

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

Abstract The low temperature properties of polydimethylsiloxane (PDMS^N) containing hexaphenylcyclotrisilazane(P_3^N) and the commercial PDMS were comparable according to their DSC data. The glass transition temperature of PDMS^N was -120°C . After heating for 24 hours at 350°C in a sealed N_2 system, the weight loss of PDMS^N was 4~10 times lower as that of the commercial PDMS, and decreased with increasing its nitrogen content, thus, its least weight loss was 1.1%. The ^{29}Si -NMR spectra, IR spectra and the relationship between the molecular weight (by GPC) and limiting viscosity number of PDMS^N, which was synthesized through the polymerization of cyclosiloxane with trilitium salt (P_3^{NLi}) of hexaphenylcyclotrisilazane as an initiator, demonstrated that PDMS^N was a star polymer. Also, N,N,N -trimethylhexaphenylcyclotrisilazane, which was prepared quantitatively through the reaction of P_3^{NLi} and MeI in the polar solvent, was characterized by the elemental analysis, ^1H -NMR and ^{29}Si -NMR spectra, IR spectra. The star polymer nature of PDMS^N was also proved indirectly by the characterization of N,N,N -trimethylhexaphenylcyclotrisilazane.

Key words Polydimethylsiloxane containing hexaphenylcyclotrisilazane, Star polymer, Thermal stability