

硅氮化合物在改进聚硅氧烷热稳定性中的作用*

谢泽民 王金亭 李其山

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了聚硅氧烷在硅氮化合物或二苯基二羟基硅烷、水以及它们同时存在下的热稳定性。硅氮化合物能使聚硅氧烷在 350℃ 的热稳定性大大提高; 而二苯基二羟基硅烷和水能促进硅氧烷主链的降解, 但同时有硅氮化合物存在, 这种促进作用将会消失。所以硅氮化合物能阻止由硅羟基和水引起的降解。同时也是获得耐 350℃ 聚硅氧烷的简便方法。

关键词 聚硅氧烷的热稳定性、硅氮化合物、二苯基二羟基硅烷、水

作者曾报道在硅橡胶中加入少量硅氮橡胶就能使硅橡胶在 350℃ 热空气下的稳定性大大提高^[1,2], 在 200—250℃ 的压缩变形率降低一倍多^[3]。本文通过对聚硅氧烷在氮气下的热失重, 对在热失重过程中所收集的降解产物(可挥发的硅氧烷环体)的色谱分析及对加热后残余物的分子量测定, 来验证硅氮化合物在改进聚硅氧烷热稳定性中的作用。

实 验 部 分

1. 样品及试剂

甲基硅氮橡胶按本实验室方法合成^[4]; 六苯基环三硅氮烷按 Larsson 的方法合成^[5]; 聚硅氧烷和二苯基二羟基硅烷是工业产品, 它们的名称、代号、结构式和物理常数如下:

名称	代号	结构式	常数
甲基硅氮橡胶	Si-N-1	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{Si} \searrow \\ \text{Me}_2 \end{array} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_n \text{N} - \text{O} \left(\text{SiO}_2 \right)_m \text{Me}$	$MW = 1.1 \times 10^5$
六苯基环三硅氮烷	Si-N-2	$(\text{Ph}_2\text{SiNH})_3$	$MP = 212^\circ\text{C}$
甲基硅橡胶	MS	$\left(\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Si} - \text{O} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right)_n$	$MW = 5.4 \times 10^5$

* 1986年12月12日收到。

名 称	代号	结 构 式	常 数
甲基硅油	MS ₁	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{Me}_3\text{SiO}-(\text{SiO})_n\text{SiMe}_3 \\ \\ \text{Me}_2 \end{array}$	1000c.s.
羟基硅油	MS ₂	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{HO}-(\text{SiO})_n\text{OH} \\ \\ \text{Me} \end{array}$	$MW = 4 \times 10^4$
乙烯基硅橡胶	VS	$\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{---}(\text{SiO})\text{---} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_{99.86} \text{---} \left[\begin{array}{c} \text{Vi} \\ \\ \text{---}(\text{SiO})\text{---} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]_{0.14} \right]_n$	$MW = 6.2 \times 10^7$
二苯基二羟基硅烷	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	

硅氮化合物和 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 加到硅橡胶中经炼胶机混炼后供实验用，加到硅油中是经拌匀再用。

色谱分析降介产物时所需的标准硅氧烷环体 ($\text{D}_3\text{—D}_8$, $\text{D} = \text{Me}_2\text{SiO}$)，按本实验室的方法合成^[6]。

2. 仪器

降介产物的色谱分析是用 SP-2305 型色谱仪；等速升温热失重是用 TB-2 型热天平；加热后残余物分子量的测定是用 Waters-244 型凝胶色谱仪。

3. 氮气下的热失重

a) 恒温：将装有 1g 聚硅氧烷的镍制小舟放入试管中，将此试管在 120℃ 烘 4 小时，然后趁热反复减压和充氮气。在氮气下，加入蒸馏水（或不加）。将试管弯成 90°，并封闭。将装样品的一端放入 350℃ ($\pm 2^\circ\text{C}$) 的炉中，弯管部分置于炉外用以收集降介产物，加热 24 小时后冷却切开，分别测定降介产物和残余物的重量，结果降介产物的重量等于聚硅氧烷的失重。对甲基硅橡胶 (MS) 加热后的降介产物和残余物的分子量测定结果分别列于表 1、2、3。

b) 等速升温热失重：称取甲基硅橡胶和甲基硅氮橡胶及它们的混合胶各 50mg，进行等速升温热失重，其失重曲线如图 1 所示。

表 1 聚硅氧烷在 350℃、24 小时氮气封管下的热失重

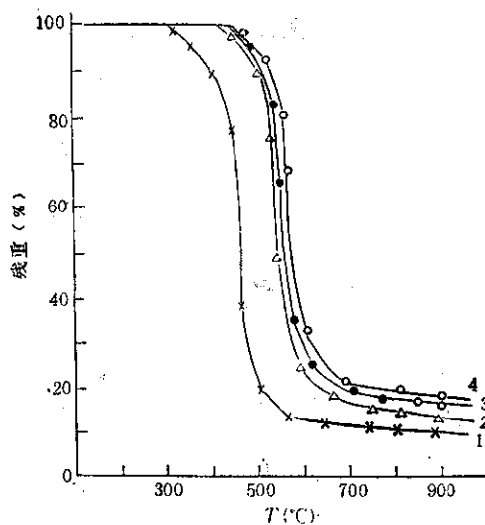
实验号	聚硅氧烷	加入硅氮化合物的		失重 (%)	实验号	聚硅氧烷	加入硅氮化合物的		失重 (%)
		类型	份数				类型	份数	
1	MS	Si-N-1	0	15	7	MS	Si-N-2	5	1.8
2	MS	Si-N-1	0.5	4	8	MS ₁	Si-N-2	0	17
3	MS	Si-N-1	1	1.8	9	MS ₁	Si-N-2	10	2.0
4	MS	Si-N-1	5	1.6	10	MS ₂	Si-N-1	0	28
5	MS	Si-N-1	10	1.5	11	MS ₂	Si-N-1	10	3.0
6	MS	Si-N-1	50	1.5					

表 2 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, H_2O 和 Si-N-2 对 VS 在 350°C 、24 小时氮气封管下的失重影响

实验号	加 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 的份数	加 H_2O 的份数	加 Si-N-2 的份数	失重 (%)	实验号	加 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 的份数	加 H_2O 的份数	加 Si-N-2 的份数	失重 (%)
1*	0	0	0	26	6	0	0.3	5	3.0
2*	0	0	5	1.8	7	1	0	0	28
3	0	0	0	14	8	5	0	0	65
4	0	0	5	1.7	9	5	0	5	20
5	0	0.3	0	59	10	5	0	10	2.5

* 未经 120°C 除去吸附水就进行氮气下封管表 3 MS 在 350°C 氮气下, 加热 24 小时降介产物(硅氧烷环体)的百分组成和残余物的分子量

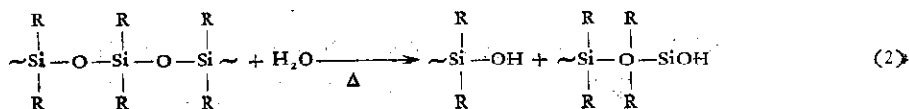
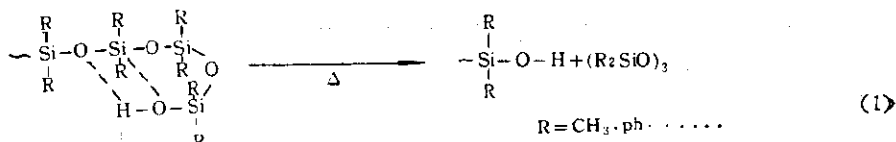
加 Si-N-1 的份数	D_3 — D_8 的百分组成						分子量(万)	
	D_3	D_4	D_5	D_6	D_7	D_8	加热前	加热后
0	52.5	15.4	4.6	14.6	9.1	3.3	54	17.6
5	34.8	10.8	17.2	20.0	11.9	5.2		67.2

图 1 在氮气下的失重曲线(升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$)

1. MS; 2. 加 10 份 Si-N-1 的 MS; 3. 加 50 份 Si-N-1 的 MS; 4. Si-N-1

结 果 与 讨 论

由于聚硅氧烷中的硅氧键极性高, 其主链又是柔性的螺旋结构, 在高于 300°C 时, 聚硅氧烷在硅羟基和水的作用下易发生主链降介, 如:

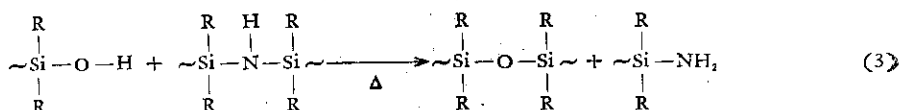


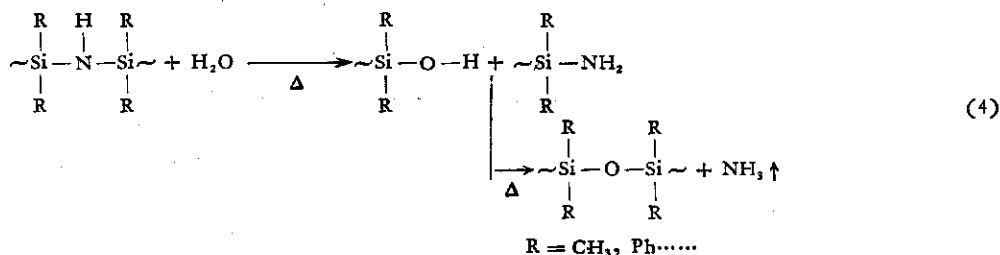
这是连续降介反应过程, 结果使聚硅氧烷分子量降低和造成严重失重, 影响它们更广泛的应用。为了阻止这种降介, 人们找到了两个主要方法: 一是在主链中引入体积庞大的基团来提高聚硅氧烷主链的刚性^[7,8]; 二是在主链中用杂原子部分代替硅原子^[7,8], 或反复用三甲基硅氧基 ($\text{Me}_3\text{SiO}-$) 对聚硅氧烷进行封端^[9], 来降低末端硅羟基的活性或除去它。这些改性的聚硅氧烷在惰性气氛下的确具有更高的热稳定性, 但不幸的是在热空气下或加入二氧化硅填料后, 它们当中的大多数就失去了高热稳定性的优越性, 只有碳硼烷硅橡胶^[10]和硅氮橡胶^[4]才能耐 350°C 以上的高温, 但它们合成时很困难或较困难, 所以对实际应用来说还不够理想。

我们知道, 聚硅氧烷在氮气下的热失重取决于主链的降介程度, 从表 1、2 可以看到, 加了硅氮化合物的聚硅氧烷失重约降低 10 倍, 这说明聚硅氧烷主链稳定性提高了。

硅氮橡胶 Si-N-1 是刚性较大的聚硅氧烷 ($T_g = -32^\circ\text{C}$)^[4], 在高温时 Si-N-1 有可能和聚硅氧烷发生链之间的交换, 导致聚硅氧烷的主链刚性提高, 但要加入大量 Si-N-1 才有这种作用。表 1 的实验 2—6 表明, 不管 Si-N-1 加 50 份还是加 10、5、1 份的甲基硅橡胶 MS 的失重几乎完全一样, 即使加 0.5 份也有很好的效果。另外, 实验 7、9 和表 2 中的实验 2、4 都表明, 聚硅氧烷中加入低分子的六苯基环三硅氮烷 Si-N-2 和 Si-N-1 具有同样的效果。从图 1 也可以看到加 50 份和 10 份 Si-N-1 的 MS 失重曲线几乎完全重叠。所以不可能是主链刚性提高的结果。

从硅羟基和水存在下来看硅氮化合物的作用: 表 1 实验 8、10 所示, 羟基硅油要比甲基硅油的失重大很多; 表 2 实验 1、3 的乙烯基硅橡胶 VS 没有在 120°C 除去吸附水的要比除去吸附水的失重大得多, 而实验 5、7、8 又表明, 经过 120°C 除去吸附水后, 重新加入水或 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ (高温时它会部分分解生成水) 的 VS 失重又迅速增大, 增加失重的量取决于水和 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ 的加入量。这些都表明硅羟基、水能促进聚硅氧烷主链的降介。但是在有足够量的硅氮化合物存在下, 上面所述的硅羟基和水的影响都可消失, 而且其失重同样可以降得很低, 如表 1 和表 2 中的相应实验所示。所以硅氮化合物在改进聚硅氧烷热稳定性中可能起了除去硅羟基和水的作用。其反应大致可用下式表示:

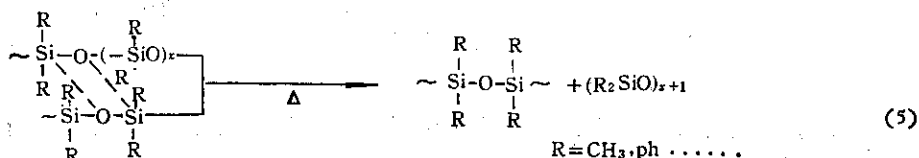




反应结果不仅除去了引起主链降介的硅羟基和水,而且生成了稳定的硅氧烷,至于生成的氨气,有人证明如没有质子给予体存在时,氨不能打断硅氧链^[17]。

从聚硅氧烷加热后的残余物分子量变化和降介产物的百分组成,来看硅氮化合物的作用:从表3可以看到,加了 Si-N-1 的 MS,残余物分子量由 54 万增至 67.2 万,相反未加 Si-N-1 的则由 54 降为 17.6 万,这一事实的确表明硅氮化合物和 MS 发生了反应(3)和(4)那样的反应。

众所周知,线形聚硅氧烷主链发生降介,有两种降介方式,一是按反应(1)那种所谓解扣式;二是所谓无规降介,如下式所示:



Родэ 和 Андрианов^[12,13] 等人曾指出以硅羟基封端的线形聚甲基硅氧烷的降介主要按反应(1)进行,降介产物主要是六甲基环三硅氧烷 (D_3);而完全以三甲基硅氧基 ($\text{Me}_3\text{Si-O-}$) 封端的则主要按反应(5)进行,降介产物主要是大环体硅氧烷,并且 TGA 显示开始失重温度要高 100°C 左右。表3结果表明,未加 Si-N-1 的 MS 降介产物主要是 D_3 ;而加入 Si-N-1 的 MS 降介产物主要是大环体。另外从图1也可以看到,加入 Si-N-1 的 MS 开始失重温度要高 100°C 以上。所以这时 MS 的降介似乎是以无规降介的方式进行。这从另一方面证明 Si-N-1 起了除去硅羟基的作用。

综上所述,由于硅氮化合物起了除去硅羟基和水的作用,使得聚硅氧烷难以发生反应(1)和(2)的那种降介,只能发生反应(5)的那种无规降介,所以在硅氮化合物存在下,聚硅氧烷具有更高的热稳定性,这也是获得耐 350°C 聚硅氧烷的简便方法,这将会有实际应用价值。

致谢 分子量测定由杨亚君同志完成,谨表谢忱。

参 考 文 献

- [1] Xie Zemin, Li Qishan, Wang Jinting, *Kexue Tongbao*, 1981, 26, 988.
- [2] 谢泽民、李其山、王金亭,特种橡胶制品, 1981, 2(2), 1.
- [3] 王金亭、谢泽民,特种橡胶制品, 1981, 2(6)17.
- [4] 谢泽民、李其山、王金亭、谢祖寿,高分子通讯, 1979(4), 215.
- [5] Larsson, E., Bjellerup, L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 995.

- [6] 李其山、谢择民, 高分子通讯, 1986(3), 208.
- [7] Голдобекий, Е. А., Кузьм инский, А. С., *Каучук и Резина*, 1979 (1), С. 24.
- [8] Голдобекий, Е. А., Донцов, А.А., *Каучук и Резина*, 1980, (4), 42.
- [9] Thomas, T. H., Hendrick, T. C., *J. Polym. Sci., A-2* 1969, 7, 537.
- [10] Schreder, H. A., *Rubber Age*, 1969, 101(2), 58.
- [11] Voronkov, M. G., et al., "Siloxane Bond: Physical Properties and Chemical Transformation", Consultants Bureau, New York, 1978, p78.
- [12] Родэ, В. В., Верхотин, М. А., Рафиков, С. Р., *Высокомолекулярное Соединение*, А 1969, 11, 1529.
- [13] Андриянов, К. А., et al., *Высокомолекулярное Соединение*, А 1969, 11, 2030.

ROLE OF SILICON-NITROGEN COMPOUND IN IMPROVING THERMAL STABILITY OF POLYDIORGANOSILOXANES

XIE Zemin, WANG Jinting and LI Qishan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The thermal stability of polydiorganosiloxanes (PDOS) was studied in the presence or absence of silicon-nitrogen compounds (S-N) and/or $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, water in nitrogen. It was found that in the presence of certain S-N the weight loss of PDOS decrease from 18% to 1.5% and the residual molecular weight of PDOS increases from 5.4×10^5 before heating to 6.7×10^5 at 350°C for 24 hr. On the contrary, the residual molecular weight decreases from 5.4×10^5 to 1.7×10^5 when in the absence of S-N. Experimental results show that the weight loss of PDOS increases from 18% to 65% in the presence of certain $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ or water at 350°C for 24 hr., however, the weight can be decreased to 2—3% when the $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ or water is added simultaneously with the S—N to the PDOS.

This means that the S—N can prevent siloxane chain degradation caused by SiOH groups or water at high temperature. The S—N may play a role that removes SiOH groups and water in improving thermal stability of PDOS. This gives a simple method to obtain polyorganosiloxanes resistant to temperature of 350°C .

Key words Thermal Stability of Polydiorganosiloxanes, Silicon nitrogen Compounds, Diphenylsilanediol, Water