

环二硅氮烷化学的研究

I. 主链含环二硅氮烷硅橡胶的合成和性能*

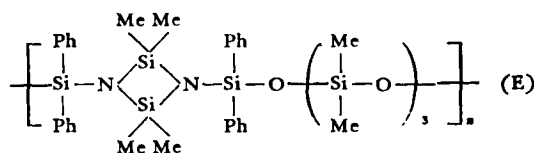
谢择民 李其山 王金亭 谢祖寿

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文叙述了在主链中含有环二硅氮烷的线型聚硅氧烷的合成。所得到的聚合物无论在聚合或贮存时都不会发生交联, 这个结果完全不同于文献曾经报导的类似结构的聚合体的实验结果。

由聚合体



得到的橡皮具有很好的力学性能和好的水解稳定性, 其耐热性接近于卡硼烷硅橡胶。在 350℃ 的热空气下老化 24 小时, 仍能保持伸长率 100% 和抗拉强度 80 公斤/厘米²。

硅氮烷聚合体早就是人们寻求耐高温弹性体的目标之一。但是研究初期, 人们发现线型硅氮烷易于成环, 同时水解稳定性差。所以, Rochow^[1] 在 1965 年曾认为硅氮烷聚合体在实用上是没有希望的。但是, 1961 年 Fink^[2] 发现了环二硅氮烷, 通过实验比较, 认为它比其它类型的硅氮烷具有更好的热稳定性^[3-5], 其热分解温度高至 500℃, 也具有较高的水解稳定性^[3,6]。因此再一次引起人们对硅氮烷聚合体研究的兴趣。Fink^[3] 对它进行了广泛的研究, 合成了含有这一结构的数十种聚合体, 通过热稳定性实验证明: 在氮气下, 这类聚合体的大部分分解温度在 450℃ 以上。

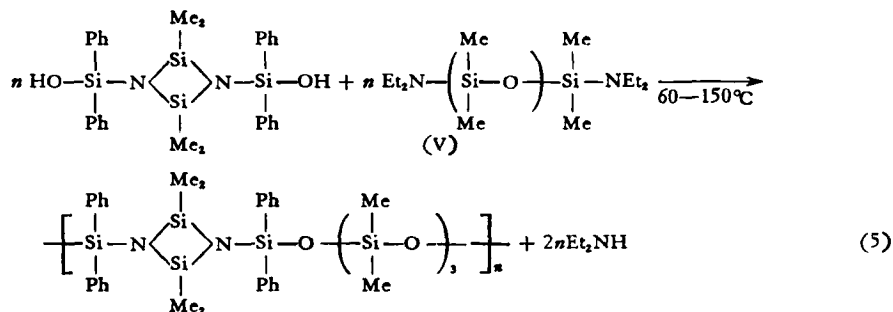
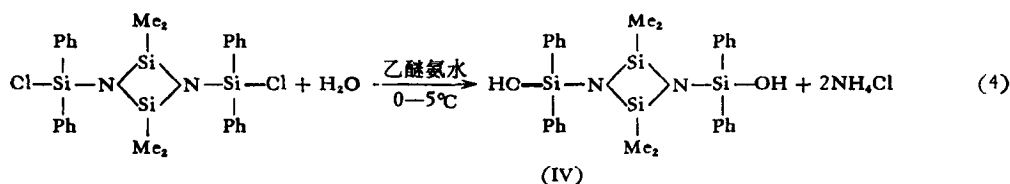
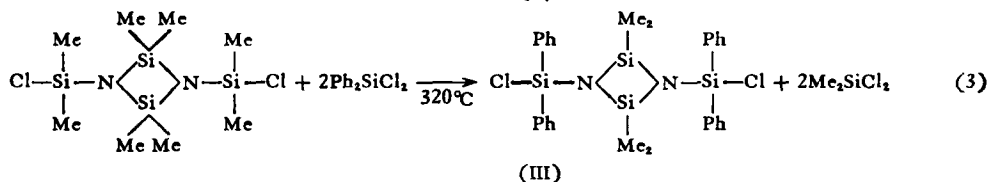
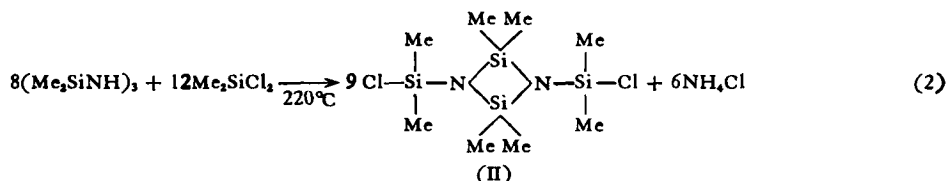
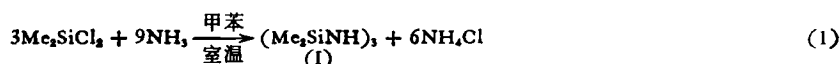
1972 年 Breed^[6,7] 合成了含有环二硅氮烷的弹性体。他指出, 如采取本体聚合, 得到的是交联、不溶于甲苯的聚合体。只有在大量溶剂下进行聚合, 并对聚合体端基进行封头, 才能防止交联。对这种聚合体进行了加工硫化, 得到了力学性能较差的橡皮: 其抗拉强度为 20 公斤/厘米², 伸长率为 180%, 但没有报导这种橡皮的热老化性能。Андрянов^[8,9] 也报导了这类结构的聚合体。同样指出在聚合时会发生交联。

* 1978 年 10 月 14 日收到。

我们的工作,是试图合成一种能耐 350℃ 高温的弹性体。根据文献的结果来看,要实现这一目标,我们认为需要解决三个问题:首先是寻找一个合成高分子量的线型聚合体的方法,二是改进聚合体的水解稳定性,三是提高聚合体的橡皮的力学性能。经过探索,我们终于找到了合成高分子量的线型聚合体的方法,通过加工硫化,得到了很好的力学性能的橡皮。由于在环二硅氨烷上引进了苯基,得到了高水解稳定性的聚合体和其橡皮,这种橡皮具有突出的耐高温性能,在 350℃ 的热空气下,仍能保持良好的力学性能,其耐高温性能接近于卡硼烷硅橡胶^[10,11]。因此我们的结果表明:主链上含有环二硅氨烷的硅橡胶是有希望作为耐高温弹性体来应用的。

实 验 与 结 果

聚合体 E 的合成路线如下:



单体与中间体的合成

(1) 原料与溶剂: 二甲基二氯硅烷、二苯基二氯硅烷均是工业品; 氨气也是工业品, 反应时通过一根直径为 3cm 长 120cm 的装有颗粒状氢氧化钾干燥塔干燥; 二乙胺是化学纯, 并用颗粒状氢氧化钾干燥, 用时重新蒸馏; 所用的溶剂都是化学纯, 并且经过干燥。

(2) 六甲基环三硅氮烷 (I) 的制备: 它的合成参照 Brewer^[12] 的工作, 将二甲基二氯硅烷溶于三至四倍的甲苯中, 搅拌下通入氨气。当通入的氨气到不吸收, 而且反应物呈碱性, 再继续通入氨气两小时即可进行分离。分离方法: 一是将一根砂芯玻璃管插到瓶底, 减压把反应溶液吸出, 再在搅拌下用甲苯洗涤氯化铵两次, 同样把甲苯洗涤液吸出, 然后分离, 除去甲苯, 得到产品的产率为 70—80% (文献值 81%); 另一种是用布氏漏斗过滤, 氯化铵仔细的用甲苯洗涤和挤干, 结果产率可提高到 90—95%。化合物 (I) 及以下所制得的化合物的序号, 结构和有关物理常数列于表 1。

表 1 制得化合物序号及物理常数*

序号	结构式	M. P(°C)	B. P(°C/毫米汞柱)
(I)	$(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$		186/760
(II)		68—69	148—152/45
(III)		138	250—260/0.3—0.5
(IV)		104	280—290/0.05—0.08
(V)		128	
(VI)		148	
(VII)		143	
(VIII)	$\text{Et}_2\text{N}-\left(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}\right)_x-\text{Si}(\text{Me})_2\text{NEt}_2$		198/760
(IX)	$\text{Et}_2\text{N}-\left(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}\right)_x-\text{Si}(\text{Me})_2\text{NEt}_2$		104—105/14
(X)	$\text{Et}_2\text{N}-\left(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}\right)_x-\text{Si}(\text{Me})_2\text{NEt}_2$		112/4
(XI)	$\text{Et}_2\text{N}-\left(\text{Si}(\text{Me})_2\text{O}\right)_x-\text{Si}(\text{Me})_2\text{NEt}_2$		116—118/1—2

* 其元素分析结果符合计算值

(3) N, N' -双(二甲基氯硅烷基)四甲基环二硅氮烷 (II), N, N' -双(二苯基氯硅烷基)四甲基环二硅氮烷 III 和 N, N' -双(二苯基氯硅烷基)二甲基二苯基环二硅氮烷(IV)的制备:

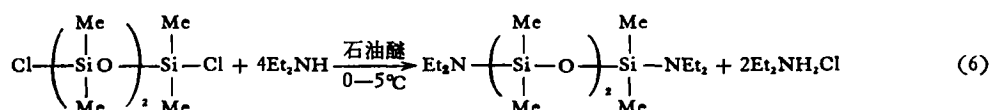
这三个化合物的制备都是按 Fink^[13,14]的方法进行,但是在(II)的制备中我们把化合物(I)与二甲基二氯硅烷的克分子比改为1:1.6—1.8,(文献1:2),反应最高温度维持220℃,(文献为240℃),(II)的产率为75—78%,(文献78%);在(III)的制备中,我们把化合物(II)与二苯基二氯硅烷的克分子比改为1:2.2,(文献为1:2),最高温度不超过320℃,(文献最高达350℃),二甲基二氯硅烷蒸出量为理论量的90%,(文献95%),产率36%,(文献39.5%),(IV)的制备方法同文献,收率21%(文献50%)。

(4) N,N'-双(二苯基基硅烷基)四甲基环二硅氨烷(VI)的制备:

将160g的(III)与640毫升的无水乙醚混合;在搅拌下,加到160毫升水、160毫升氨水及800毫升乙醚混合液中,在0—5℃下,按反应(4)进行水解,滴加完毕后,继续搅拌20分钟,分出乙醚层,并洗止中性,然后用无水硫酸钠干燥,除去乙醚后得块状固体,经石油醚洗涤并真空干燥,得到140克的粉末状的固体,产率96%,熔点为144—146℃,这些粗产品再用乙醚—石油醚的混合液重结晶,得到大粒状的晶体。

将化合物(II)和(IV)在同样条件下进行水解,可以得到化合物(V)和(VI)。(这类化合物简称为羟基环二硅氨烷。)

(5) α,ω -双(二乙胺基)六甲基三硅氧烷(X)的制备: 参照 Андрианов^[15,16]的工作,先制取 α,ω -二氯六甲基三硅氧烷,再与二乙胺反应:



由于我们用颗粒氢氧化钾对二乙胺进行干燥,并在用时重新蒸馏,同时对产生的大量铵盐,我们用石油醚仔细的洗涤和挤干,使产率由文献的47%提高到80%。

同样将二甲基二氯硅烷, α,ω -二氯四甲基二硅氧烷, α,ω -二氯八甲基四硅氧烷与二乙胺反应,分别得到化合物(VIII)、(IX)、(XI)。(这类化合物简称为二乙胺基硅氧烷。)

聚合实验

在聚合管中精确地称入10.852克(0.02克分子)羟基环二硅氨烷(VI)和7.000克(0.02克分子)二乙胺基硅氧烷(X),通入氮气带走生成的二乙胺,在60—150℃聚合四小时。聚合完毕,把聚合体放入160℃的真空烘箱中,减压继续除去残存在聚合体中的二乙胺,四—六小时,结果得到无色或浅黄色透明的聚合体,分子量为 1.4×10^5 , (渗透压法)。聚合体的元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{N}_2\text{Si}_7$ 按一个链节来计算理论值

实验值% C, 55.10; H, 6.83; N, 3.73

计算值% C, 54.70; H, 6.70; N, 3.75

同时,将羟基环二硅氨烷(V)、(VI)、(VII)分别和二乙胺基硅氧烷(VIII)、(IX)、(X)、(XI)在同样条件下聚合,得到不同性能的聚合体,见表2。

聚合体的加工和硫化

用聚合体 E* 100份, 二氧化硅(沉淀法) 45—60份, 三氧化二铁 3份, 二枯基过氧化物的0.5—3份的配比, 用硅橡胶的加工和硫化方法进行硫化, 得到橡皮的力学性能如下:

* 在聚合时, 化合物(X)中的一个硅上的甲基被乙烯基取代这种含乙烯基单体的含量占(X)的1—2.5%。

表 2 聚合体的结构与物理性能

实验 编号	单 体			聚 合 体			特 性 粘 度 (克/分升)	溶 于 甲 苯 情 况	聚合体物 理 状 态
	羟基环二硅氮烷		二乙胺基硅烷 X 的数值	结 构 式	代 号				
	序号	苯基数目							
			序号						
1	(V)	0	(VIII)	0		A	可溶	腊状	
2	(V)	0	(IX)	1		B	可溶	橡胶于塑 料态之间	
3	(V)	0	(X)	2		C	0.19	可溶*	橡胶态
4	(VI)	4	(IX)	1		D		可溶	塑料态
5	(VI)	4	(X)	2		E	0.62	可溶*	橡胶态
6	(VI)	4	(XI)	3		F		可溶	橡胶态
7	(VII)	6	(X)	2		G	0.24	可溶*	塑料态

* C、E、G, 在实验室放置两年仍溶于甲苯。

抗拉强度(公斤/厘米 ²)	80—110
伸长率(%)	200—400
硬度(邵氏)	60—80

热性能实验

(1) 聚合物: 称 25 毫克聚合物 E, 放在热天秤的白金盘上, 以 3.5℃/分的速度升温, 在热空气下进行热失重实验。从图 (1) 的热失重曲线可以看出: 聚合物 E 在 450℃ 左右开始剧烈失重。

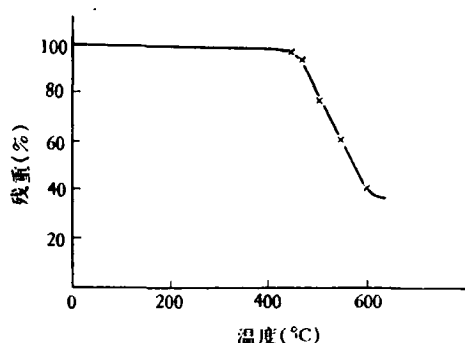


图 1

(2) 橡皮: 为了比较, 将长为 6 厘米, 厚为 0.2 厘米的橡皮片, 切成哑铃状试片, 放入 350℃ 的烘箱中老化, 老化后测定其力学性能变化结果如表 3。

表 3 橡皮的热老化性能结果

聚合体的类型*	老化温度(°C)× 时间(小时)	力 学 性 能		
		抗拉强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)	硬度(邵氏)
E	0	89	280	74
	350×24	76	110	76
	350×36	73	70	71
	400×2	40	46	73
	400×4	43	37	76
C	350×4	表面脆裂内部发粘		
二苯基硅橡胶	350×12	变成碎小片		

* 聚合体代号见表 2。

** 五个试片的平均数。

水解稳定实验

(1) 聚合物: 把聚合物溶在 75℃ 的水、甲苯和二氧六环的混合溶液中进行水解, 用氮气把生成的氨带到 1% 的硼酸溶液中吸收, 然后用标准盐酸溶液滴定生成的氨, 结果表明, 含全甲基的环二硅氨烷的聚合物 C, 24 小时硅氮键水解 28%, 而含四个苯基的环二硅氨烷的聚合物 E, 在 24 小时内没有观察到水解发生, 直到 48 小时才水解 1%。

(2) 橡皮: 把长为 6 厘米, 厚 0.2 厘米的聚合物 C、E、G 的橡皮片切成哑铃状的小试片, 用下述三种方法进行水解稳定性的试验: (1) 水煮; (2) 在室温下, 95% 湿度下放

置;(3)在室温下浸泡在水里。然后在不同时间测定其力学性能的变化,结果如表 4、5、6。表中的性能数据是五个哑铃状小试片的测试平均值。

表 4 水煮前后的力学性能的变化

橡皮类型	水煮时间(小时)	力 学 性 能	
		抗拉强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)
聚合物 E 的橡皮	0	82	260
	8	73	300
聚合物 G 的橡皮	0	100	100
	10	105	90

表 5 在 95% 湿度下放置后的力学性能变化

橡皮类型	放置时间(天)	放置前后的力学性能	
		抗拉强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)
聚合物 E 的橡皮	0	82	
	30	82	
	255	77	
	520	60	
聚合物 C 的橡皮	30	试片表面出现油珠无法测试	

表 6 水浸泡前后的力学性能变化

橡皮类型	浸泡时间(天)	浸泡前后的力学性能	
		抗拉强度(公斤/厘米 ²)	伸长率(%)
聚合物 E 的橡皮	0	82	260
	30	80	320
	255	72	305
	520	50	325

结 果 与 讨 论

关于环二硅氮烷的聚合

为了得到高分子量的线型聚合物,我们曾对含有不同官能团的环二硅氮烷进行聚合:(1)端基为羟基的羟基环二硅氮烷(V)与六甲基环三硅氮烷(I)的缩聚;(2)端基为二乙胺基的全甲基环二硅氮烷与 α, ω -双(羟基)六苯基三硅氧烷的缩聚;(3)端基为氯的环二硅氮烷(II)与二甲基二乙氧硅烷在三氯化铁存在下的缩聚;(4)端基为羟基的环二硅氮烷与 α, ω -二乙胺基硅氧烷的缩聚等,前三种聚合没有得到高分子量的聚合物,而是粘稠的油状物。只有羟基环二硅氮烷与 α, ω -二乙胺基硅氧烷的缩聚[如反应(5)所示],才能得到高分子量的线型聚合物,在这里需要强调的一点是,用这一反应得到的聚合物,无论在聚合还是储存时,都不会发生交联,从表(2)所列的数据可以清楚地看到这一点。

但是 Breed^[6] 曾经用类似的反应避免不了在聚合时发生交联的问题。虽然在大量溶

剂下进行聚合,也能得到高分子量的线型聚合体,但如果不对聚合体的端基封头,放置几天就发生交联。Андрянов^[8]的结果也是如此。所以我们的结果与文献结果迥然不同。但是这种不同的原因何在尚待进一步研究。

单体的结构对聚合体性能的影响

(1) 对物理性能的影响: 这类聚合体是由两种结构单元组成: 由具有刚性结构单元的环二硅氧烷和具有柔性结构单元的硅氧烷。因此从表 2, 实验 1、2、3 可以看出: 硅氧链的链节数等于三以上才能得到弹性体。从实验 4、5、6 可以看出: 对于含有四个苯基的环二硅氧烷的聚合体来说,要得到弹性体,则硅氧链的链节数也至少应等于三。从实验 5 和 7 可以看到: 虽然硅氧链的链节数目都等于三,但是由于环二硅氧烷(VII)比(VI)多了两个苯基,所以实验 5 得到的是橡胶态的聚合体,而实验 7 得到则是塑料态的聚合体。因此二乙胺硅氧烷的硅氧链的链节数,和环二硅氧烷上的苯基数目都可以影响聚合体的物理性能。换句话说,若要得到良好物理性能的聚合体,就必须把两种单体搭配好。

(2) 对水解稳定性的影响: 水解稳定性差是无机高分子普遍存在的问题,硅氧烷聚合体是否有应用前途,水解稳定如何,是人们最担心和首先要考虑的问题。为此,我们对这类聚合体,和他们的橡皮的水解稳定性进行了初步研究,结果表明,用苯基取代甲基,对提高这类聚合体的水解稳定性起很大作用。

聚合体 C 和 E 的水解稳定性实验表明: 聚合体 E 比聚合体 C 稳定的多;同样,从表 4 的橡皮水煮实验表明: 聚合体 G 的橡皮水煮 10 小时力学性能不变,相反聚合体 E 的橡皮水煮 8 小时力学性能就开始有变化。同时从表 5 的在 95% 的湿度下放置实验结果也表明: 聚合体 E 的橡皮放置 255 天,力学性能才开始变化,而聚合体 C 的橡皮放置 30 天就完全失去其力学性能。以上这些差别可视为是由于环二硅氧烷上所含苯基数目不同而引起的。换句话说,环二硅氧烷上含的苯基愈多,则聚合体的水解稳定性愈高,所以聚合体的水解稳定性有下列次序:

$$G > E \gg C$$

(3) 对热稳定性的影响: 苯基引入到硅橡胶中能提高它的热氧化稳定性,这是人所共知的。从表 3 可以看出聚合体 E 的橡皮,在 350° 的热空气下,在较长的时间里仍能保持良好的力学性能,相反聚合体 C 的橡皮几小时就完全破坏,这种差别的原因,是由于前者的环二硅氧烷中含有四个苯基,而后者是全甲基的环二硅氧烷的聚合体,所以苯基也能提高环二硅氧烷聚合体的热氧化稳定性。

致谢: 冯知明、李永军、曹镛、胡春野、张榕本、胡文彦、何纪纲、纪海星、马恩弟等同志都曾参加过这一工作;分子量由柴志宽同志代测,元素分析是由段惠、石宝琴、陈慧娥等同志承担的,在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Rochow, E. G., *Pure and Appl. Chem.*, **13**, 247 (1966).
- [2] Fink, W., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **5**, 760 (1966).
- [3] Fink, W., *J. Paint technology*, **42**(543), 220 (1970).
- [4] Fink, W., *Helv. Chim. Acta*, **52**, 1841 (1969).
- [5] Marak, H. F., "Encyclopedia of polymer science and technology". Interscience, **12**, 592(1970).
- [6] Breed, L. W., *U. S. Pat.*, 3,702,317, *C. A.* **78**, 85595 (1973).
- [7] Breed, L. W., *U. S. Pat.*, 3,803,086 *C. A.* **81**, 79,104 (1974).

- [8] Андрианов, К. А., *ДАН СССР*, **222** (5), 1101 (1975).
- [9] Андрианов, К. А., *Высокомолекул. соед.*, **A**, **20**, 692 (1978).
- [10] Schroeder, H., *Rubb. Chem. Tech.*, **39**(4), 1184 (1966).
- [11] Schroeder, H., *Rubb. Age*, **101**(2), 58 (1969).
- [12] Brewer, S. D., *A. C. S.*, **70**, 3888 (1948).
- [13] Fink, W., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1011 (1968).
- [14] Fink, W., *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1743 (1968).
- [15] Андрианов, К. А., *Изв. АН СССР. ОХН.*, 2133 (1962).
- [16] Андрианов, К. А., *Изв. АН СССР. Неорг. матр.* **1**, 1849 (1965).

STUDY OF CYCLODISILAZANE CHEMISTRY

I. Syntheses and Properties of Polyorganosiloxanes Containing Cyclodisilazane in the Backbone

Xie Ze-min, Li Qi-shan,
Wang Jin-ting and Xie Zu-shou
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The synthesis of linear polyorganosiloxane containing cyclodisilazane in the backbone was described. The polymers neither crosslinked during polymerization nor on storage. This characteristic is obviously different from what have been reported in the literature. Vulcanized rubber prepared from the polymer E has good mechanical strength and fine hydrolytic stability. Its heat resistance is almost as good as that of polycarborane siloxane rubber. Heating at 350°C for 24 hours in air, it still retains an elongation of 100% and tensile strength of 80 kg/cm².