

双链聚苯基倍半硅氧烷的动态力学性质*

于 同 隐 鲍 其 鼎**

(复旦大学化学系)

摘 要

用自制的扭摆仪研究了双链聚苯基倍半硅氧烷在 -150° 至 450°C 之间的动态力学性质。应用热处理和加增塑剂等方法对阻尼峰的本质进行了探索,初步认为 -120°C 的峰相当于硅-氧键单链的局部运动, -40°C 的峰可能是双链硅氧烷的特征峰,到 300°C 时双链开始分解。

由苯基三氯硅烷在一定条件下水解、聚合而得的聚苯基倍半硅氧烷(简称 Ph-T),通过 X 射线衍射分析、红外光谱分析、紫外光谱分析、聚合物溶液性质及分子模型的研究,被认为是具有“双链结构”的梯形聚合物^[1-6]。其结构如图 1 所示。

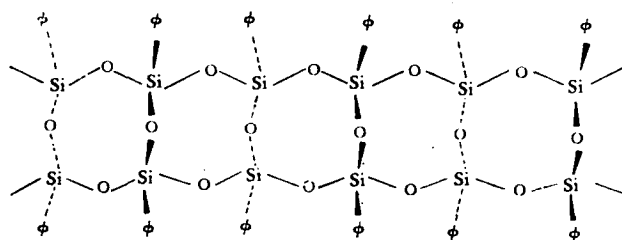


图 1 聚苯基倍半硅氧烷“双链结构”示意图

显然,考察这样一个既非一般线型又非网状交联高聚物的动态力学性质,对于研究高聚物的结构-性能关系,进行高分子的分子设计是有一定意义的^[7]。

我们应用自由振动法^[8,9],在 1 c/s 的频率下,于 -150°C 至 $+450^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内测试了双链聚苯基倍半硅氧烷的动态力学性质,并对它的一些转变进行了初步分析。

实 验 部 份

试样的制备

将自制的 Ph-T($\eta = 400$, 25°C , 苯溶液)在苯-甲醇体系中经过两次沉淀,干燥后再溶于苯-二氯甲烷混合溶剂中(浓度为 50 毫克/毫升)。经过滤,浇制成膜,在真空烘箱中烘至恒重,放入干燥器备用。增塑 Ph-T 处理方法相似。

* 曾在中国化学会 1978 年高分子物理交流会上宣读,本刊于 1978 年 9 月 19 日收到。

** 现在安庆石油化工总厂研究所。

动态力学性质的测试

用自制的自由振动仪进行测试^[10], 样品为 $60 \times 10 \times 0.3-0.5$ 毫米长条状薄膜, 振动频率基本上保持在 1 c/s 左右。

结果与讨论

1. 测定了 Ph-T 薄膜自 -150°C 至 $+450^\circ\text{C}$ 的动态力学性质, 其 G (切变模量)- T (温度), Δ (阻尼)- T (温度) 关系如图 2 所示。

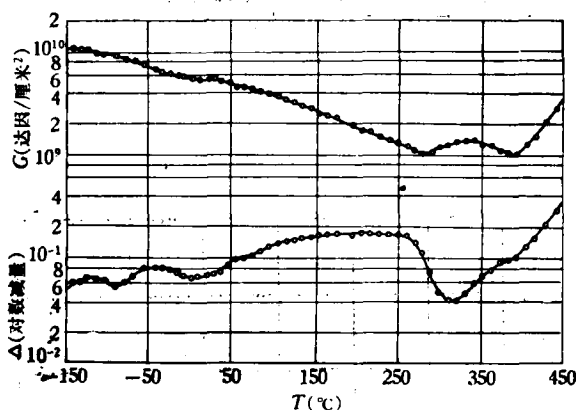


图 2 Ph-T 动态力学性质

从其温度谱看, 发现以下几点:

(a) Ph-T 的切变模量 G 在如此广的温度范围内从 10^{10} 达因/厘米² 仅降至 10^9 达因/厘米², 力学阻尼 Δ 也没有出现明显的玻璃化转变峰。这种情况与一般线型柔性链高聚物的动态温度谱有着显著的不同。我们认为可能同“双链结构”的链的刚性有关。也就是说, 由于双链太硬, 阻碍了链段的运动, 以致不能出现线型高聚物所特有的三种力学状态。

(b) 力学阻尼在 -120°C 和 -40°C 处各有一小峰, -40°C 的转变较之前者为大, G 亦稍稍加速下降, 这与一般次级转变相似^[7,9]。

(c) 从室温开始阻尼继续上升, 至 280°C 又迅速下降, 在 300°C 达到最低点。与此同时, G 反而上升, 形成一个小峰。经 450°C 高温试验后的样品重新冷至室温时, 就变得较脆, 且溶解性能也有所降低。

2. 300°C 的变化与一般动态力学转变相反, Δ 下降 G 反而上升。

我们做了 300°C 热处理前后 Ph-T 的 X 衍射及红外光谱分析^[10], 结果表明, 300°C 热处理后“双链结构”开始破坏。

由此可以说明, Ph-T 300°C 变化的实质是化学结构变化, 而不是一般的动态力学转变。Павлова 等^[5]主要从温度-形变性质出发, 认为 Ph-T 具有很高的玻璃化温度 ($\sim 300^\circ\text{C}$), 我们认为这个论断是不妥的。

3. 为了探索聚苯基倍半硅氧烷动态谱上低温区转变的实质, 我们研究了 Ph-T 经热处理后低温转变的变化情况, 其结果见图 3。

为了去除小分子的影响, 又将 Ph-T 试样在苯-甲醇中进行一次粗分级。(9 克试样溶

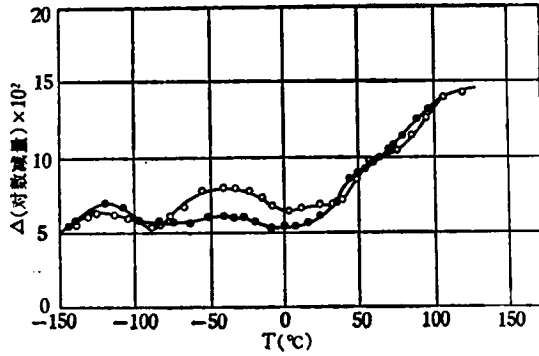


图3 热处理对纯 Ph-T 低温转变的影响 ○ 纯 Ph-T; ● 纯 Ph-T 经 300°C 热处理 15 分钟后
于 1800 毫升苯中,用甲醇滴出 2.5 克第一级份,浇制成膜。)热处理对分级 Ph-T 低温转变的影响见图 4。

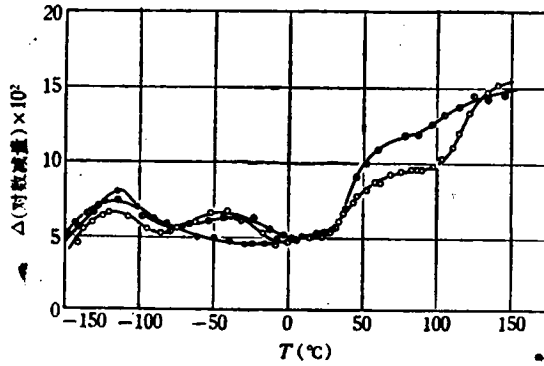


图4 热处理对分级 Ph-T 低温转变的影响
○ 分级 Ph-T; ● 320°C 处理 1 小时后; ● 350°C 再处理 1 小时后

同时我们还测定了苯基三氯硅烷与少量二甲基二氯硅烷共聚的 Ph-T 动态力学性质。也研究了共聚 Ph-T 经热处理后低温转变的情况,见图 5。

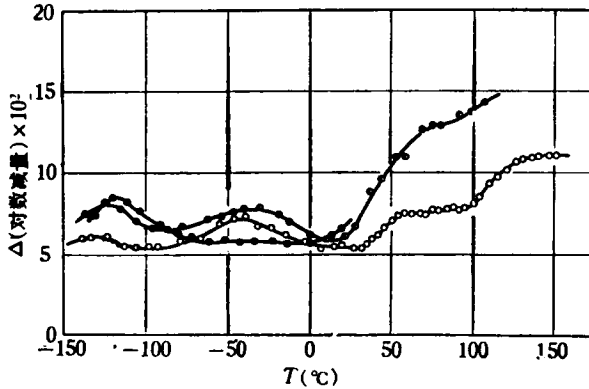


图5 热处理对共聚 Ph-T 低温转变的影响
○ 共聚 Ph-T; ● 300°C 热处理 15 分钟后; ● 330°C 再处理 1 小时后

图 3、图 4、图 5 的结果均显示,热处理后 -120°C 的转变峰变大而 -40°C 的转变峰

变小,甚至消失.因为在 300℃ 后双链开始被破坏,所以我们认为 -40℃ 的转变与双链链段的局部运动有关,而 -120℃ 的转变则可能是硅氧单链的局部运动所引起^[9].

4. 我们还测试了经 4 种不同增塑剂增塑后的 Ph-T 的动态力学性质(4 种增塑剂的加入量均为 20%). 增塑 Ph-T 高温区的变化与纯 Ph-T 相似,但在低温区则出现了比较复杂的情况,见图 6 及表 1.

表 1 增塑 Ph-T 低温阻尼峰变化情况
(增塑剂含量为 20%)

样品名称	t_g	Δ 极大
纯 Ph-T	-40℃	7.90×10^{-2}
五氯联苯增塑 Ph-T	13℃	2.50×10^{-1}
三苯二醚增塑 Ph-T	-15℃	2.02×10^{-1}
704 硅油增塑 Ph-T	-30℃	1.72×10^{-1}
255 硅油增塑 Ph-T	-35℃	1.13×10^{-1}

可以发现,在增塑 Ph-T 的动态温度谱上,原有的 -40℃ 转变峰消失,代之而起的是在稍高温度下的一个更明显的阻尼峰.同时,在 0℃ 以下,增塑 Ph-T 的模量较纯 Ph-T 为高,比纯 Ph-T 更硬更脆,出现了与所谓“反增塑作用”^[11-13]相类似的情况.

为了探求这个转变的本质,我们又改变了增塑剂五氯联苯及三苯二醚的用量,

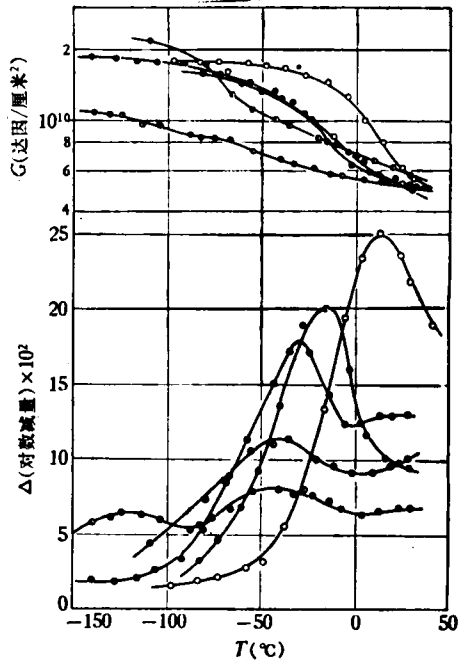


图 6 增塑与未增塑 Ph-T 的低温转变
○ 对氯联苯增塑 Ph-T (20%); ● 三苯二醚增塑 Ph-T (20%); ● 704 硅油增塑 Ph-T (20%); ⊗ 255 硅油增塑 Ph-T (20%); ○ 纯 Ph-T

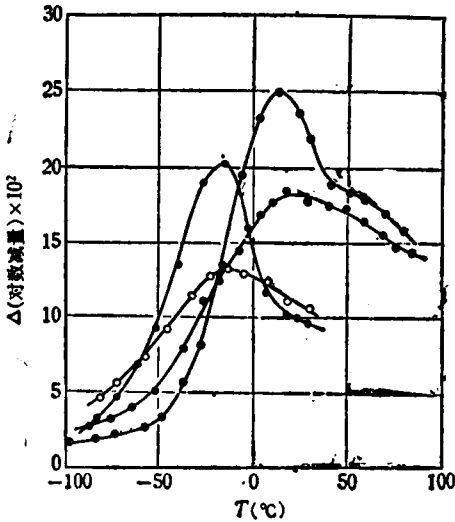


图 7 增塑剂含量对 Ph-T 低温转变的影响
⊗ 含 20% 五氯联苯; ⊙ 含 10% 五氯联苯; ● 含 20% 三苯二醚; ○ 含 10% 三苯二醚

其低温转变的变化情况见图 7。这个工作表明, 增塑 Ph-T 新出现的低温转变峰的温度位置不随增塑剂含量而变化, 但 Δ_{max} 值则随增塑剂量的增加而增大。因此, 我们认为, 这个转变峰与增塑剂的分子运动有关。

最近看到 Ю. П. Квачев 等^[14]用强迫振动法对双链聚烷基苯基倍半硅氧烷的动态力学研究, 他们发现在 0 至 -150°C 间的动态力学温度谱不受烷基基团改变的影响。

参 考 文 献

- [1] Brown Jr, J. F., *J. Polym. Sci.*, C1, 83 (1963).
- [2] Brown Jr, J. F., Vogt Jr, L. H., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6194 (1960).
- [3] Brown Jr, J. F., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1120 (1964).
- [4] Brown Jr, J. F., Prescott, I., *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1420 (1964).
- [5] Павлова, С. А., Пахмов, В. И., Твердохлебава, И. И., *Высокомолек. соед.*, 6, 1275; 1281 (1964).
- [6] Андрианов К. А., Кураков, Т. А., Стутенцова, ф. ф. и др. *Высокомолек. соед.*, 7, 1477 (1965).
- [7] 钱保功, *科学通报*, 19, 154 (1974).
- [8] Muus, L. T., McCrum, N. G., and Megrew, F. C., *SPE J.* 15, 368 (1959).
- [9] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers" Chap XII. New York, Reinhold Pub. Corp., (1962).
- [10] 鲍其翔, 未发表工作。
- [11] Jackson Jr., W. J., and Caldwell, J. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 211, 227 (1967).
- [12] Robeson, L. M., and Faucher, J. A., *J. Polym. Sci.*, B7, 35 (1969).
- [13] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymer and Composites" Vol. 1 p. 195, New York, Dekker, (1974).
- [14] Квачев, Ю. П., Перепечко И. И. и др. *Механика Полимеров* 804 (1973).

DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES OF DOUBLE CHAIN POLYPHENYLSILSESQUIOXANE

Yu Tung-yin and Bao Chi-nai

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

The dynamic mechanical properties of double chain polyphenylsilsesquioxane were studied with a torsion pendulum between -150° and 450°C at 1 Hz. The natures of the loss peaks were investigated by studying the effects of thermal treatment and plasticizer on the shear modulus and damping. We found that the loss peak at -120°C is due the local movement of the siloxane chain, loss peak at -40°C is the characteristic feature of the double siloxane chain, and at 300°C the decomposition of the double chain begins.