

主链含环二硅氮烷硅橡胶水解稳定性的研究*

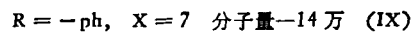
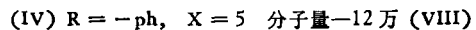
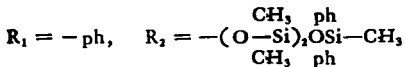
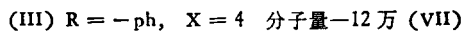
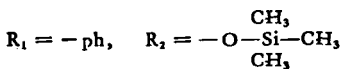
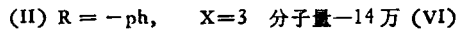
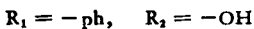
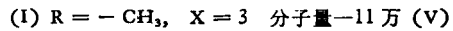
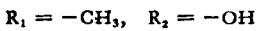
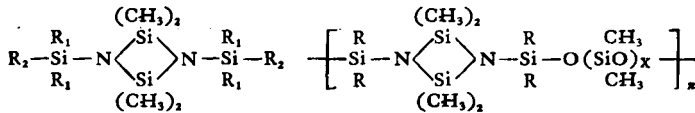
王金亭 谢择民

(中国科学院化学研究所, 北京)

一般说, 硅氮键对水不稳定, 因此聚硅氮烷尽管具有较好的耐热性, 但是仍未得到应用。Андреинов 等指出, 硅原子或氮原子上带有较大的空间位阻的基团后, 如苯基等, 可以提高硅氮烷的水解稳定性, 取代基的电子效应对其水解稳定性也有影响^[1-4]。Fink 发现具有环二硅氮烷结构的硅氮烷不仅有好的耐热性, 同时具有较好的水解稳定性^[5-7]。但是对具有这一结构的硅氮烷的水解稳定性报道很少。本文合成了几种含有不同取代基的环二硅氮烷及其聚合物, 测定了它们的水解稳定性, 并简单地讨论了空间位阻对水解稳定性的影响。

1. 样品及样品的合成

(1) 合成样品的结构



(2) 样品的合成 N, N' -双(羟基二甲基硅基)四甲基环二硅氮烷(I)和 N, N' -双(羟基二苯基硅基)四甲基环二硅氮烷 (II) 及其聚合物 (V—IX) 均按文献方法[2]合成。

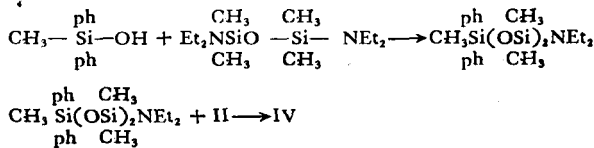
N, N' -双(三甲基硅氧基二苯基)四甲基环二硅氮烷 (III) 的制备方法相似于化合物 (IV) 的制备, 反应式如下:



元素分析: $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{Si}_6$ 。计算值(%): C, 59.49; H, 7.09; N, 4.08。实测值(%): C, 59.91; H, 7.31; N, 4.29。

N, N' -双(二苯基五甲基三硅氧基二苯基)四甲基环二硅氮烷 (IV) 的合成如下:

* 1984年10月8日收到。



将 25g 甲基苯基硅醇^[9]和 60g 的二乙胺基二硅氧烷在 70—90℃ 反应 6 小时, 分馏得到 29g 的单乙胺基三硅氧烷 (b. p. 186—190℃/0.3 mmHg), 产率 60%。再将它与 II 在 60℃ 反应半小时, 待 II 全部溶解后再在 110—120℃ 反应 4 小时, 然后在 160℃ 真空下烘 4 小时。得到产率 100% 的腊状物 (IV)。元素分析: C₅₀H₇₂O₆N₂Si₁₀, 计算值 (%): C, 60.48; H, 6.66; N, 2.27。实测值: C, 60.41; H, 6.73; N, 2.15。

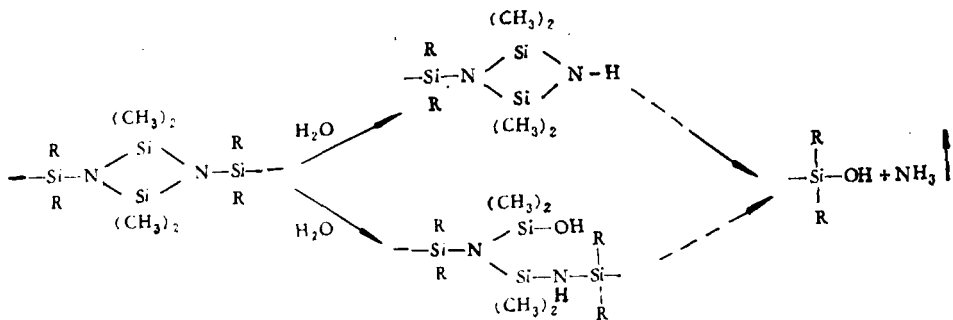
2. 水解稳定性的测定

参照 Breed 方法^[2]。准确称取 0.001 克分子的样品, 加入装有温度计、冷凝管的干燥的三口瓶内, 再加入 25ml 干燥甲苯, 在 77±0.1℃ 恒温水浴, 预热 5 分钟后, 再加入同样条件下预热的 2.5ml 水和 75ml 二氧六环混合溶液, 开始计时, 并以 140ml/min 的流速通氮气, 将产生的氨代入 100 ml 2% 的硼酸水溶液中吸收。以 0.05NHCl 滴定, 以甲基红、溴甲酚兰为混合指示剂。水解反应温度维持在 75±0.1℃。结果列于表 1。对水解反应快的化合物 (I) 和 (II) 采用连续通氮的方法。对化合物 (III)—(IX) 则采用间隔通氮气 (即反应进行一定时间后通氮气半小时) 的方法。

表 1 低分子与硅氮橡胶的相对水解速度

化合物	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
相对水解速度 (以 VIII 为基础)	236.5	42.9	20.7	13.9	14.2	1.3	1.3	1.0	1.1

根据文献[10]报道, 可以认为环二硅氮烷水解过程可能如下图所示



由上可见, 无论哪条路线, 它们的水解稳定性都与取代基的空间位阻和电子效应有关。本文仅讨论非环硅原子上取代基空间位阻对水解稳定性的影响。

苯基的影响。比较表 1 中化合物 (I) 和 (II)、(V) 和 (VI) 两组化合物。它们的水解速度分别相差 5.5 倍和 11 倍。这种差别可以认为是在化合物 (II)、(VI) 中引进位阻效应大的苯基部分取代了 (I) 和 (V) 中甲基的结果。这种看法已有文献报道^[1,2,4]。

硅氧链节的影响。由表 1 可以看出, 化合物 (II) 和 (III)、(IV) 水解速度相差 1 倍、

2 倍。这是由于它们的结构不同引起的。化合物 (II) 的羟基被带有一个或三个硅氧链节的基因取代,生成化合物 (III) 或 (IV)。硅氧链是螺旋结构,可能对水进攻硅氮键有更大的阻碍。因此化合物 (III)、(IV) 比化合物 (II) 水解稳定性更好些。化合物 (IV) 比 (III) 对水更稳定。但是化合物 (VI)–(IX) 虽然重复单元所含的硅氧链节数目不同,他们的水解速度却相近。这可能与大分子的线团结构有关。

大分子线团结构的影响。(I) 和 (V); (II)、(IV) 和 (VI) 不仅它们环二硅氮烷上的取代基分别相同,而且硅氮橡胶 (VI) 的重复单元所含的硅氧链节数目也与化合物 (IV) 相同,但是 (V) 比 (I) 的水解速度慢 16 倍,而 (VI) 比 (II) 和 (IV) 的水解速度分别慢 33 倍和 10 倍,这种差别只能是大分子与小分子之间结构不同所引起的。这可能是由于大分子线团结构有更大的屏蔽作用,大大阻碍了水对硅氮键的进攻,所以使硅氮聚合物对水更稳定。

总之,我们认为苯基、硅氧链都能增加硅氮化合物水解稳定性。特别是大分子线团的屏蔽作用对提高硅氮化合物的水解稳定性更有效。因此,聚苯基环二硅氮烷可能是一种很有希望的耐高温弹性体。

参 考 文 献

- [1] Андрианов, К. А. и Румба, Г. Я., *Ж. Общ. Хим.*, 1961, 31(12), 4038.
- [2] Breed, L. W. and Elliott, R. L., *Inorg. Chem.*, 1964, 3(11), 1622.
- [3] Hermann, T. S. and Leng, L. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, (12), 2725.
- [4] Buch, R. P. and Lloyd, N. C., *J. Chem. Soc., Part. A*, 1969, 253.
- [5] Fink, W., *Angew Chem. Internat. Ed.*, 1966, (5), 760.
- [6] Fink, W., *Helv. Chem. Acta*, 1969, 52, 1841.
- [7] Fink, W., *J. Paint Technol.*, 1970, 42(543) 220.
- [8] 谢择民、李其山、王金亭、谢祖寿, *高分子通讯*, 1979, (4), 215.
- [9] Андрианов, К. А., *ДАН СССР*, 1985, 122(3), 393.
- [10] Budde, W. L., *J. Phys. Chem.*, 1969, 173, 3718.

STUDY OF HYDROLYTIC STABILITY OF POLYORGANO-SILOXANES CONTAINING CYCLODISILAZANE IN THE BACKBONE

WANG Jinting and XIE Zemin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The hydrolytic stability of polyorganosiloxanes containing cyclodisilazane in the backbone and their monomer were studied. The phenyl substitution on silicon was observed to increase the hydrolytic stability of silicon-nitrogen bond in the cyclodisilazane. However, it was found that siloxane segment bonded cyclodisilazane could increase the hydrolytic stability of silicon-nitrogen bond, while the macromolecular structure could give substantial increase in the hydrolytic stability. Hence, the polymers obtained are very stable to water.