

主链含环二硅氮烷硅橡胶的热稳定性*

李其山 谢择民

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

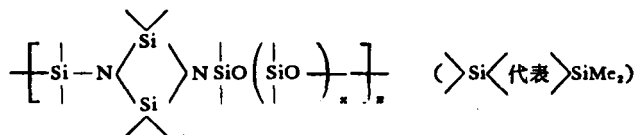
本文采用 TGA、IGA、GC 和 GC-MS 比较了主链含环二硅氮烷硅橡胶与一般硅橡胶的热稳定性, 发现硅氮橡胶在升温失重时, 起始失重温度比甲基硅橡胶高 150—200℃, 在 350℃ 氮气下恒温热失重要比甲基和苯基硅橡胶低十多倍。环二硅氮烷的存在是硅氮橡胶主链热稳定性好的原因。另外硅氮橡胶主链中的硅氧链节数目, 对其热稳定性几乎无影响, 硅氮橡胶主链热降解机理与甲基硅橡胶不同, 它的降解是先经过链之间的重排。

进一步改进硅橡胶的热稳定性是人们感兴趣的问题, 我们曾报道主链含环二硅氮烷硅橡胶(简称硅氮橡胶)在 350—400℃ 热空气下非常稳定^[1]。本工作通过等速升温(TGA)和恒温(IGA)的热失重实验, 比较不同硅氮橡胶和一般硅橡胶的热行为, 了解硅氮橡胶具有良好热稳定性的主要原因。

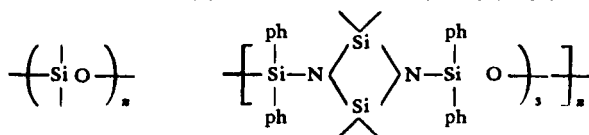
实 验 部 分

1. 样品与试剂

硅氮橡胶按本实验室的合成方法制备^[1], 一般硅橡胶为工业产品, 它们的结构和序号如下:

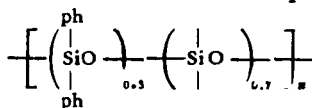


x 分别为 2、3、4、5, 其样品相应序号为 (A)、(B)、(C)、(D)



E

F



G

* 本文部分内容曾在“第一次全国有机硅会议”上宣读, 本刊于 1984 年 4 月 3 日收到。

A、B、C、D、F 胶的特性粘度为 0.2—0.6dl/g., E 胶分子量为 54 万, G 胶分子量为 38.1 万, 其中含 Ph_2SiO 为 30%。

色谱分析所需的标准硅氧烷环体 ($\text{D}_3\text{—D}_8$, $\text{D} = \text{Me}_2\text{SiO}$), 是用 1% NaOH 将羟基硅油在 200℃ 减压裂解, 而后分馏制得, 其物理常数符合文献值, 色谱分析证明为纯物质。

2. 仪器

等速升温热失重测定采用 TB-2 型热天平; 色谱分析用 SP-2035 色谱仪; 高沸点环体用 GC-MS 50 色谱-质谱联用仪鉴定。

3. 等速升温热失重

称取 A、B、D、E、F 胶各 50mg, 分别在氮气和氧气下进行热失重实验, 比较失重情况。

4. 恒温热失重

a. 在空气下, 将 700—750mg 的上述各样品胶, 分别放入直径约 2cm 的称量瓶中, 然后放入 350(±2)℃ 带鼓风的老化烘箱中, 加热 24 小时后测定其失重和观察残余物的特征。

b. 在氮气下, 将 700—750mg 的各样品胶分别放入镍制小舟中, 将小舟放入底部为球形的玻璃管中, 反复减压和充氮气, 在氮气流下将此管弯成 90° 并封死。然后将此管球形一端(约 12cm) 放入 350±1℃ 的炉中, 另一端在炉外(约 7cm 长)以收集降解产生的环体, 加热 24 小时后, 冷却、切开, 分别测定环体的重量和残余物的重量, 环体的重量等于它们的失重量。

为了观察它们在更高温度下的降解情况。上述实验也在 420℃ 下进行, 加热 24 小时测定其失重, 并用色谱和色谱-质谱联用仪对降解产物进行鉴定。

结果与讨论

1. 环二硅氮烷的作用

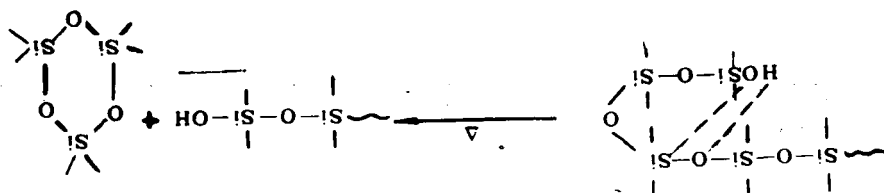
1. 主链对降解的影响。由于一般硅橡胶中的硅氧键有较大的极性, 而硅氧键又是柔顺的螺旋结构, 所以硅橡胶在高温下(如 350℃) 能迅速发生以失去硅氧烷环体的方式的主链降解^[2,3], 因而使一般硅橡胶固有的热稳定性受到影响。但从图 1 可以看到: 硅氮橡胶 A、B、D、F 要比甲基硅橡胶 E 的起始失重温度高 100—200℃ 以上, 表 1 的 350℃ 的恒温热失重结果表明, 硅氮橡胶 A、B、C、D、F 要比甲基硅橡胶 E 和苯基硅橡胶 G 的失重低 10 多倍。表 3 的结果也很明显地表明了这种差别。

表 1 在 350℃ 氮气下, 各种胶的失重

胶 种	A	B	C	D	E	F	G
失重(%)	2.0	2.0	2.1	2.1	40.5	2.5	31.8

在高温氮气下, 硅氮橡胶和一般硅橡胶的失重只取决于主链降解所生成的硅氧烷环体的量。上述结果可以说明: 硅氮橡胶的主链具有更高的热稳定性, 即具有较强的抗主链

降解的能力。这可能是由于硅氮橡胶的主链比纯硅氧链的刚性大(如B胶的 T_g 为 -32°C),从而破坏了原来硅氧链的螺旋结构,以致难以以成环的形式发生主链降解的缘故;其次,由于一般硅橡胶在聚合时仍有少量硅羟基封端,它在高温下将引发主链以解扣式的主链降解^[2,3],如下式所示:



从上式可以看到硅羟基在引发主链降解后仍然存在,所以这是一种连续反应过程,而

在硅氮橡胶中则有硅氮键,它比硅氧键更容易被硅羟基所裂解。结果转变为 $\sim\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\sim$

和 $-\text{Si}-\text{NH}_2$, 而 $-\text{Si}-\text{NH}_2$ 不能打断硅氧键,所以在硅氮橡胶中即使存在少量硅羟基,也不会像一般硅橡胶一样发生连续反应,由于环二硅氮烷具有以上二个作用,而使得硅氮橡胶更稳定。

2. 对侧甲基氧化稳定性的影响。一般硅橡胶侧甲基发生氧化的温度大约在 200°C , 所以硅橡胶的热氧化稳定性仍是一个重要问题。从表2的 350°C 热空气下的恒温热失重结果来看,全甲基硅氮橡胶A、B、C、D的失重比它们在氮气下的失重大得多,残余物虽然不象甲基硅橡胶E一样完全变成二氧化硅,但也是严重交联的脆性物质。所以环二硅氮烷难于防止侧甲基的氧化。苯基能提高一般硅橡胶的热氧化稳定性,为此在环二硅氮

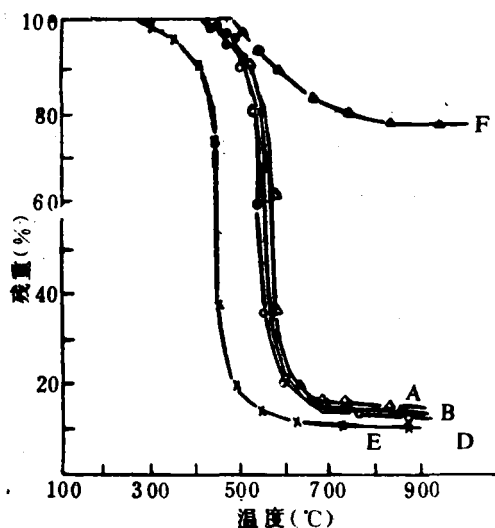


图1 在氮气下,样品的失重曲线
升温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$

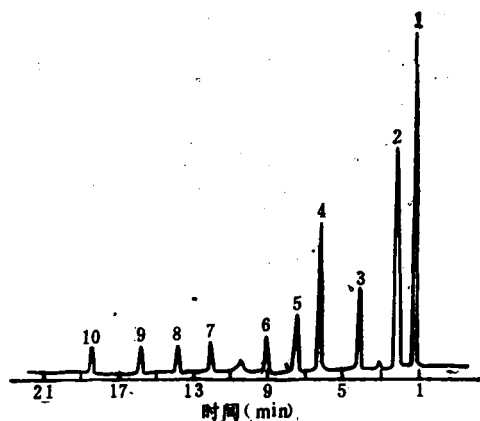


图2 420°C 氮气下B胶降解产物色谱图
色谱柱: 不锈钢管($d = 4\text{mm}$, $l = 2000\text{mm}$);
固定相: Ghomosab G, AYW-DMCS, 60-80mesh;
固定相: OV-17,
载气: H_2 ; 鉴定温度: 250°C

表 2 样品在 350℃ 热空气下的失重

胶 种	A	B	C	D	E	F	G
失重(%)	6.6	7.6	8.1	9.6	40.2	1.4	37.5
物理特征	表面严重交联变脆	同 A	同 A	同 A	SiO ₂	表面轻微交联	表面交联成弹性体

烷上引入苯基,如表 2 所示,得到了具有突出热稳定性的苯基硅氮橡胶 F。所以环二硅氮烷对侧甲基的氧化稳定性不如苯基影响明显。

2. 二甲基硅氧链节数目的影响

Knollmaller 等曾证明碳硼烷硅橡胶 $\left[\text{Si} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{C} \\ \text{Me} \end{array} \text{B}_{10}\text{H}_{10} \text{C} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{Si} \\ \text{O} \\ \text{Me} \end{array} \left(\text{Si} \begin{array}{c} \text{Me} \\ \text{O} \\ \text{Me} \end{array} \right)_x \right]_n$, 随着二甲基硅

氧链节数目(x)的增大,碳硼烷硅橡胶在高温下的失重随着增大^[4,5],即热稳定性降低。虽然碳硼烷硅橡胶和硅氮橡胶都是在硅氧链中插入一个体积大的基团,可是从表 1 可以看到, A、B、C、D 胶的热稳定性相差不多,所以硅氮橡胶中硅氧链节数目(x)对其热稳定性影响不大,其原因将另文讨论。

3. 降解机理

在 420℃ T, B 胶色谱图如图 2 所示,峰 1—峰 6 色谱鉴定为 D₃—D₆; 峰 7—峰 10 色-质联用鉴定其分子离子显示应是环二硅氮烷的硅氧烷环体。见表 4。

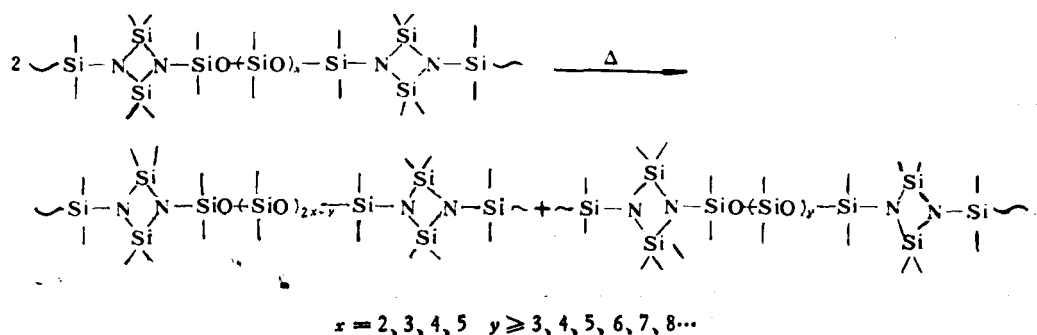
表 3 在 420℃ 氮气下样品的失重和 D₃—D₆ 含量

胶 种	失重 (%)	D ₃ —D ₆ 占总降解环体含量 (%)	D ₃ —D ₆ 占降解环体的含量 (%)					
			D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈
A	7.1	56.9	14.1	11.1	8.1	15.1	6.2	2.4
B	17.8	81.7	36.9	18.8	7.0	11.2	4.8	3.0
C	20.0	82.6	51.3	12.1	3.0	6.9	4.7	4.6
D	24.7	83.1	41.4	16.8	4.2	15.8	3.7	1.2
E*	100	97.1	38.5	21.0	10.5	15.5	9.5	1.5
F	13.9							

* E 胶在 420℃ 只加热 5 小时。

如果硅氮橡胶按一般硅橡胶降解过程进行,硅氮橡胶 A 降解时,只能生成表 4 中的化合物 7; 而硅氮橡胶 B、C、D 只能分别生成 D₃、D₄、D₅ 和表 4 中的化合物 7、8、9。但是 A、B、C、D 胶在 420℃ 的降解产物中都含有 D₃—D₆ 等一系列化合物,如表 3、4 所示,而 ²⁹Si-NMR 证明 A、B、C、D 胶在实验前并不含这些环体^[6],所以它们在发生降解时,可能先发生链或链段之间的热重排(或交换),当某结构单元的二甲基硅氧链节数目(x)增加到足够大时,再发生降解。可用下式描述。

第一步: 热重排(或交换)



第二步：降解

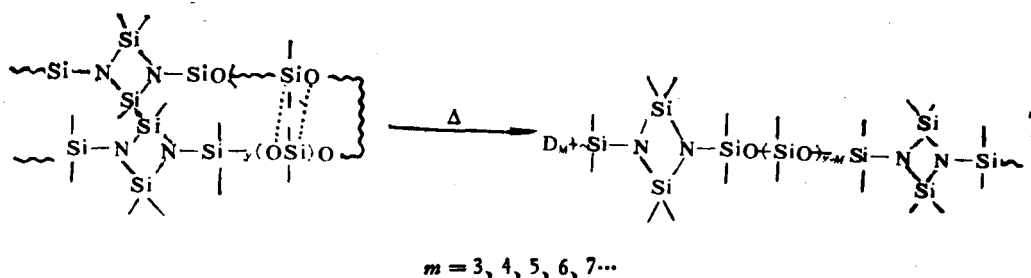


表 4 质谱鉴定的降解产物结构

在图 4 中峰的序号	M/e	结 构
7	572	$\left[\text{Si} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\ \diagdown \text{Si} \diagup \end{array} - \text{SiO} - (\text{SiO})_4 \right]_n$
8	646	$\left[\text{Si} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\ \diagdown \text{Si} \diagup \end{array} - \text{SiO} - (\text{SiO})_5 \right]_n$
9	720	$\left[\text{Si} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\ \diagdown \text{Si} \diagup \end{array} - \text{SiO} - (\text{SiO})_6 \right]_n$
10	719	$\left[\text{Si} - \text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{Si} \diagdown \\ \diagdown \text{Si} \diagup \end{array} - \text{SiO} - (\text{SiO})_6 - \text{OSi} - \text{NH} \right]_n$

从以上讨论可以看到,硅氮橡胶具有很高的热稳定性能,是因为环二硅氮烷提高了主链热稳定性的缘故。因此硅氮橡胶有可能成为一种有希望的耐高温弹性体。

致谢: 本工作得到林一教授的指导, 等速升温热失重实验由王邦宁同志完成, 质谱数据是由张文信同志测定, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] 谢择民、李其山、王金亭、谢祖寿, 高分子通讯, 1979, (4), 216.
- [2] Александрова, Ю. А. и Др., Высокомогл. Соед., 1968, 10, 1078.
- [3] Thomas, T. H., Hendrick, T. C., *J. Polym. Sci.*, A-2 1969, 7, 537.
- [4] Knollmueller, K. O., Scott, R. N., *J. Polym. Sci.*, A-1, 1971, 9, 1071.
- [5] Roller, M. N., Gillham, T. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1973, 17, 2141.
- [6] 李二成、谢择民、王金亭、徐广智、叶朝辉, 波谱学杂志, 1984, 1(4), 353.

THERMAL STABILITIES OF SILICONE GUMS CONTAINING CYCLODISILAZANE IN THE BACKBONE

LI Qishan and XIE Zemin

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The thermal stablites of silicone gums containing cyclodisilazane,



(SCD), R=Me, Ph, Were studied in comparison with methyl and phenyl silicone gum by the method of TGA. IGA. GC. and GC-MS. The initial temperature of the weight loss of SCD is 150—200°C higher than that of methyl silicone gum, the weight loss is 10—20 times less than that of methyl as well as phenyl silicone polymer. Based on both the GTA and the IGA data, the presence of cyclodisilazane in SCD enhances the resistance of the main chain to degradation and the weight loss remains almost the same as the number (x) of Me₂SiO groups in SCD changes. Outstanding stability of this material makes them to be used potently as high-temperature elastomers. According to analysis of the decomposed products a two steps mechanism of degradation is proposed.