

硅橡胶热降解动力学研究*

王 一 谢择民 王清正 陈宗翰

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 用恒温热失重方法,研究了甲基硅橡胶(Si-O-1),用氢氧化钾催化聚合的甲基硅橡胶(Si-O-2),主链含环二硅氮烷的硅氮橡胶(Si-N-1)以及它与Si-O-1的共混物Si-O-3和与Si-O-2的共混物Si-O-4的热降解反应动力学.结果表明Si-N-1有最高的热稳定性,在氮气下,其降解反应活化能为344 kJ/mol. 并且发现它分别与Si-O-1和Si-O-2的共混物的热稳定性大幅度提高. Si-O-3在氮气下的降解活化能由未加入Si-N-1前的152 kJ/mol提高到230 kJ/mol; Si-O-4则由未混入Si-N-1前的61 kJ/mol提高到144 kJ/mol. 我们认为这种作用机理是由于硅氮橡胶除去了微量吸附水和硅羟基并导致催化剂的离子对难于分离的结果.

关键词 热稳定性、热降解动力学、硅橡胶、含残存催化剂的硅橡胶、硅氮橡胶

硅橡胶是耐高温的,但它也受到一定的条件限制.这是由于硅氧键极性高,在高温时,某些微量不纯物能迅速引发主链降解.降解难易程度不仅取决于硅橡胶本身的结构,还取决于不纯物的性质和量.文献报道,含残存催化剂KOH的甲基硅橡胶其降解反应活化能为(E_a) 25.1—62.8 kJ/mol^[1,2],对含硅羟基和水的甲基硅橡胶其降解反应活化能为75.3—293 kJ/mol^[3]. 研究结果表明,硅氮橡胶不仅本身具有高的热稳定性,而且可以改进现有硅橡胶(包括含催化剂)的热稳定性.改进后的甲基硅橡胶其降解反应活化能约是原来的二倍.

1 实验部分

1.1 样品及试剂

硅氮橡胶(Si-N-1)的制备参照文献^[4]. 甲基硅橡胶(Si-O-1)由永明树脂厂生产.含0.012% KOH 催化剂的甲基硅橡胶(Si-O-2). Si-O-1与10份Si-N-1的共混物(Si-O-3)经炼胶机混炼而成,分子量 $M_w=310,000$. Si-O-2与10份Si-N-1的共混物(Si-O-4)经炼胶机混炼而成,分子量 $M_w=330,000$.

1.2 氮气下的热失重实验

将装有0.2—0.3g的样品胶的镍制小舟放入干燥洁净的玻璃管中,在120℃下烘4h,趁热通氮气30min. 在氮气下将玻璃管封死,将封管置于热老化炉中,另一端置于炉外(约4cm)使降解产物冷凝.在指定温度下(温度变化 $\pm 1^\circ\text{C}$)进行热老化.于不同时间,测定残余物的重量,来计算降解产物的重量,即为样品胶的热失重.结果列于

* 1993-11-30 收稿;国家自然科学基金资助项目

表1~5. 并用LC-10凝胶色谱仪测定了部分样品降解前后的分子量(本文的全部分子量均用凝胶色谱仪测定,是相对于聚苯乙烯的分子量).

2 结果与讨论

有多种方法研究硅橡胶热降解动力学,用热失重的方法有等速升温(TGA)和恒温热失重(IGA)两种方法.我们认为IGA方法更有实用价值.根据Mol和Broido的研究表明,硅橡胶的热降解反应为一级反应^[5,6],降解速度方程为

$$-\ln Y = -kt + C$$
$$Y = \frac{W_t - W_\infty}{W_0 - W_\infty}$$

(1)

W_0 : 初始重量
 W_∞ : 最终重量
 W_t : 在任一老化时间的重量

由此,用方程式(1)计算本文各个胶样在不同温度下的降解速度常数.

用Arrhenius方程

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

取对数后

$$-\ln k = E_a / RT + B$$

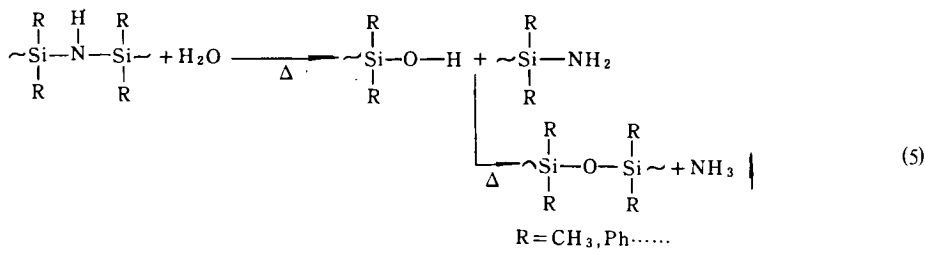
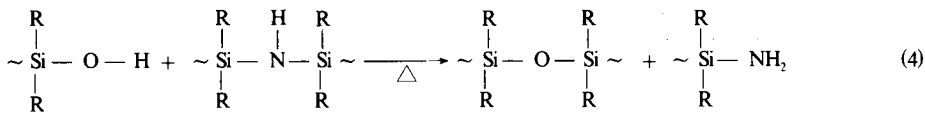
(2)

由lnk和1/T的关系作图求出不同样品胶的活化能.

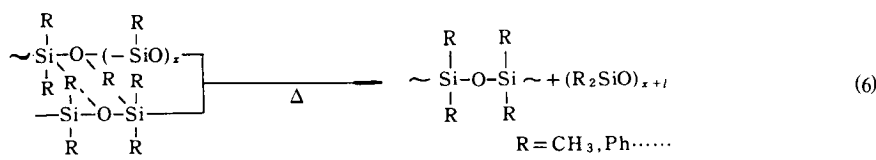
Tab.1 Kinetic data for isothermal degradation of Si-N-1

Temperature (℃)	Time (h)	Weight losses (%)	k (10 ⁻³ h ⁻¹) (CC*)
385	13	1.12	0.316 (0.9951)
	16	1.22	
	24	1.35	
	36	1.82	
	49	2.15	
405	10	1.77	0.935 (0.9938)
	12	1.90	
	16	2.00	
	24	2.98	
	40	4.41	
423	8	4.52	5.94 (0.9968)
	12	7.80	
	16	8.74	
	24	13.8	
	36	19.3	
445	8	19.4	21.25 (0.9934)
	12	27.2	
	16	32.0	
	24	35.5	
	36	37.0	

CC*: Correlation Coefficient



经动力学研究得到含 Si-N-1 的 Si-O-3 的降解反应活化能由原来的 152kJ / mol 提高到 230kJ / mol. 如表 2 所示, Si-O-1 在 363 ℃ 36h 失重为 42.4%, 而由表 4 所示改进后的 Si-O-3 在 365 ℃ 36h 失重仅为 4.9%. 除去硅羟基和水以后, 热稳定性的提高是很明显的. 对 Si-O-3 分子量进行测定得到老化以前 $M_w=311,000$, 经 400 ℃ 24h 老化以后, $M_w=361,000$, 分子量变大, 更证明 Si-N-1 与 Si-O-1 发生了 (4), (5) 那样的反应. Si-O-3 更能耐高温的原因可能其发生降解是按无规降解机理进行^[9]. 反应如下所示:



Tab.2 Kinetic data for isothermal degradation of Si-O-1

Temperature (℃)	Time (h)	Weight losses (%)	k (10 ⁻³ h ⁻¹) (CC*)
325	8	4.78	2.37 (0.9975)
	12	5.37	
	24	8.27	
	36	13.3	
340	4	3.61	3.92 (0.9962)
	8	6.24	
	12	7.18	
	36	15.4	
363	4	4.28	15.5 (0.9985)
	8	12.6	
	12	16.2	
	36	42.4	

CC*: Correlation Coefficient

Tab.3 Kinetic data for the isothermal degradation of Si-O-2

Temperature (℃)	Time (h)	Weight losses (%)	k (10 ⁻³ h ⁻¹) (CC*)
265	2	12.27	195.6 (0.9982)
	4	35.1	
	8	70.5	
	16	94.4	
280	1	31.74	232.4 (0.9944)
	2	40.03	
	4	66.60	
	6	77.50	
300	1	43.86	449.8 (0.9604)
	2	47.28	
	4	84.3	

CC*: Correlation Coefficient

Tab.4 Kinetic data for the isothermal degradation of Si-O-3

Temperatur (℃)	Time (h)	Weight losse (%)	k (10 ⁻³ h ⁻¹) (CC*)
365	4	1.72	1.04 (0.9940)
	8	1.94	
	12	2.23	
	24	3.44	
	36	4.90	
385	4	2.54	1.41 (0.9884)
	8	3.14	
	12	4.08	
	24	5.78	
	36	6.79	
403	4	3.24	7.10 (0.9973)
	8	5.24	
	12	6.88	
	24	15.4	
	36	21.2	
	40	23.1	
425	4	6.89	16.0 (0.9908)
	8	12.0	
	12	18.0	

CC*: Correlation Coefficient

2.3 Si-N-1 对于提高 Si-O-2 热稳定性的解释

Si-N-1 不仅能提高 Si-O-1 的热稳定性, 它还能提高含 KOH 催化剂的硅橡胶的热稳定性. Si-O-2 在 265℃ 4h 失重达 35.1%, 而对于含 Si-N-1 10 份的 Si-O-2

(Si-O-4) 在 405℃ 4h 失重仅为 14.6% (如表 5 所示). Si-O-2 在 265℃ 的降解速度常数为 0.196h⁻¹ (表 3), 而 Si-O-4 在 405℃ 时的速度常数才为 0.014h⁻¹, 比 Si-O-2 小得多. 计算得到 Si-O-4 的降解活化能为 144kJ/mol, 接近 Si-O-1 的 152kJ/mol, 比未改进的 Si-O-2 提高 83kJ/mol. 对 Si-O-4 热老化前后进行分子量测定, 经 390℃ 24h 热老化后, 分子量为 28.8 万 (反应前 M_w=32.9 万), 老化后的 Si-O-4 的分子量变化不大.

Tab. 5 Kinetic data for the isothermal degradation of Si-O-4

Temperature (℃)	Time (h)	Weight losses (%)	k (10 ⁻³ h ⁻¹) (CC*)
350	4	7.46	3.37 (0.9992)
	24	9.04	
	36	11.7	
370	4	10.7	4.27 (0.9816)
	12	13.5	
	24	16.6	
	36	20.0	
405	4	14.6	14.1 (0.9984)
	8	18.8	
	12	23.8	
	36	56.1	

CC*: Correlation Coefficient

Si-N-1 提高 Si-O-2 热稳定性的原因可能是由于 Si-N-1 能够除去硅橡胶中的微量吸附水和硅羟基, 而使硅氧离子和钾离子的离子对缔合紧密. Chojnowski 在研究环硅氧烷的开环聚合中曾描述了硅氧离子和金属阳离子对的离解和缔合的平衡关系^[10], 如下式所示:



M⁺: alkali metal

并且指出这种离子对的紧密结合使硅氧离子活性降低^[10], 这种低活性的硅氧离子难于引发解扣式降解反应 (3), 其结果使 Si-O-4 热稳定性提高. 为了证明这一点, 我们在 Si-O-4 胶样中加入与 Si-N-1 等量的蒸馏水, 结果在 390℃, 4h 失重达 68%. 证明在 Si-N-1 不存在的情况下, 水又使硅氧离子恢复活性, 从而加速降解. 另外, 从环硅氧烷的开环聚合反应中得到启发. 环硅氧烷用碱作催化剂聚合时, 当加入某些极性物质, 能使聚合速度提高许多. 文献报道^[11], 当加入极少量的极性物质如 DMF, DMSO, 能使聚合速度提高 150 多倍; 如加入三丁基磷酸盐, 能使聚合速度提高 300 多倍. 聚合速度的提高是由于极性溶剂拉大了硅氧离子和钾离子的距离, 使硅氧离子活性增高. 环硅氧烷的聚合反应和含残存催化剂硅橡胶的降解反应都是离子型的反应. 因此, 由以上事实表明, 水和硅羟基的存在是加速含残存催化剂的硅橡胶降解反应的必要条件. 另

外, Si-N-1 不仅对含 KOH 催化剂的甲基硅橡胶有效, 对于其它催化剂如二月桂酸二丁基锡同样有效. 我们将 7 份 Si-N-1 加到以二月桂酸二丁基锡为催化剂, 以原硅酸乙脂作交联剂的室温硫化硅橡胶中, 其热稳定性明显提高. 如它在 350 °C 氮气下, 加热 72h 失重只有 30%. 而没有加入 Si-N-1 时, 则在 250 °C 加热 72h 失重达 90%. 这同样能证明 Si-N-1 能使有机锡催化剂活性大大降低.

综上所述, 硅氮橡胶本身具有良好的热稳定性, 而且它不仅能提高用暂时性催化剂聚合的硅橡胶的热稳定性, 而且对含残存催化剂的硅橡胶同样有效. 并且我们的这一发现可提供提高含催化剂的硅橡胶热稳定性的新方法, 因此具有实际应用价值.

参 考 文 献

- [1] Lewis F M. *Rubber Chem and Technol*, 1962, **35**(5): 1222
- [2] Kucera M, Lanikova J. *J Polym Sci*, 1961, **54**: 375
- [3] Voronkov M G. *Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York, 1978, 82
- [4] 谢择民, 李其山, 王金亭等. 高分子通讯, 1979, **4**: 215
- [5] Mol G. *J Polymer Preprints*, 1973, **14**(1): 618
- [6] Broido A. *J polym Sci*, 1969, A-2: **7**: 1761
- [7] 李其山, 谢择民. 高分子通讯, 1986, **3**: 208
- [8] Thomes T H, Kendrik T C. *J Polym Sci*, 1969, **7**: 537
- [9] 谢择民, 王金亭, 李其山. 高分子学报, 1989, **1**: 46
- [10] Corey J Y, Corey E R, Gaspar P P. *Silicon Chemistry*, Ellis Harwood Ltd., Chichester, U. K., 1988, **28**: 297
- [11] Voronkov M G. *Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York, 1978, 188

KINETICS OF THERMAL DEGRADATION OF SILICONE RUBBER

WANG Yi, XIE Zemin, WANG Qingzheng, CHEN Zonghan

(*Institute of Chemistry, Academic Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The kinetics of thermal degradation for polydimethylsiloxane(Si-O-1), polydimethylsiloxane containing residual basic catalyst(Si-O-2), silicone gums containing cyclodisilazane(Si-N-1), Si-O-3 by incorporation of Si-N-1 into Si-O-1 and Si-O-4 by incorporation of Si-N-1 into Si-O-2 were studied by the isothermal gravimetric analyses (IGA) in nitrogen atmosphere. The results indicated that Si-N-1 has outstanding thermal stability. The activation energy of degradation is 344kJ/mol. Si-O-1 undergoes the thermal degradation with the activation energy of 152kJ/mol, while the activation energy of degradation energy for Si-O-3 is 230 kJ/mol in presence of Si-N-1. The activation energy of degradation for Si-O-4 is 144kJ/mol, while Si-O-2 has only 62 kJ/mol in absence of Si-N-1. The enhancement of thermal stability for Si-O-4 is attributed to decreasing the loose ability of the catalyst ion pair when Si-N-1 removes the SiOH groups and water in the Si-O-4.

Key words Silicone rubber, Thermal stability, Kinetics of thermal degradation, Residual basic catalyst, Cyclodisilazane