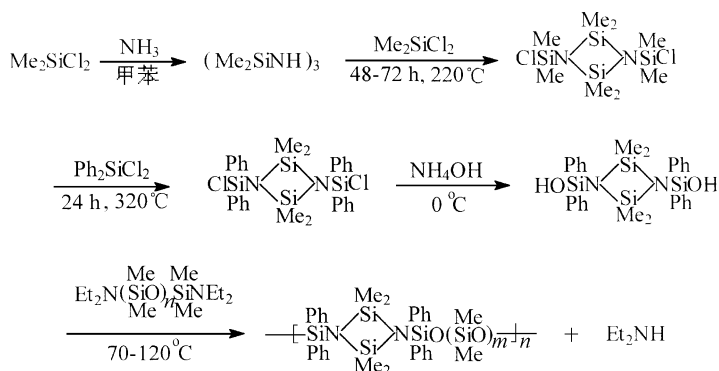


1 高耐温硅氮橡胶的合成

谢择民等采用羟基环二硅氮烷与 α,ω -二乙胺基硅氧烷在 $70^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下进行本体聚合, 可得到分子量为 $1.0\sim 1.4\times 10^5$ 的聚合物^[9], 以苯基硅氮橡胶的合成为例反应过程如下:



($\text{—}\left[\text{Si}(\text{CMe}_2\text{H})\text{O}(\text{Si}(\text{CMe}_2\text{H})\text{O})_x\right]_n\text{—}$), 随着二甲基硅氧链节数目(x) 的增大, 其高温下的失重随着

表 1 苯基硅氮橡胶的热老化性能及水解稳定性

样品处理	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵氏)
硫化后	8.9	280	74
350℃空气中老化 24 h	7.6	110	76
350℃空气中老化 36 h	7.3	70	71
400℃空气中老化 2 h	4.0	46	73
400℃空气中老化 4 h	4.3	37	76
水煮, 8 h	7.3	300	—
水泡, 520 d	5.0	325	—
95%湿度下放置 520 d	5.0	330	—

增大,即热稳定性降低。这说明硅氮橡胶有着不同于硅硼橡胶的热稳定性机理。用 GC-MS 测定全甲基硅氮橡胶热降解产物的组成时发现,除了生成带有环二硅氮烷的环体外,主要的降解产物为 D₃~D₈ 的环体,这说明全甲基硅氮橡胶的热降解过程首先是通过链段重排,当二甲基硅氧链节数目增加到足够大时,再发生成环降解生成各种环体,由于硅氧链之间的重排要在 400℃以上发生,因此该聚合物具有高热稳定性。

2 硅氮化合物对改进硅橡胶热稳定性的研究

在研究硅氮橡胶热稳定性机理的基础上,谢择民等^[14~16]提出在硅橡胶中加入一定量的六苯基三环三硅氮烷,苯基硅氮橡胶以及甲基硅氮橡胶可有效地解决硅橡胶的主链降解,使其耐温性能提高到 350℃,主要结果如表 2 所示。

表 2 硅橡胶试片在 350℃热空气下的失重和力学性能

硅氮化合物		老化前			老化 24 h				老化 96 h			
类型	份数	TS	E	H	TS	E	H	失重	TS	E	H	失重
		/kg·cm ⁻²	/%	(邵氏)	/kg·cm ⁻²	/%	(邵氏)	/%	/kg·cm ⁻²	/%	(邵氏)	/%
—	—	69	260	43	32	130	62	28.0	脆	3	89	43.0
Si-N-2*	20	82	320	41	63	220	48	8.0	37	110	54	20.0

* Si-N-2 代表苯基硅氮橡胶。

为了进一步了解硅氮化合物改进聚硅氧烷热稳定性的作用机理,谢择民等^[17]研究了聚硅氧烷在硅氮化合物、二苯基二羟基硅烷、水以及它们同时存在下的热稳定性。结果表明硅氮化合物能使聚硅氧烷在 350℃下的热稳定性大大提高;而二苯基二羟基硅烷和水能促进聚硅氧烷的主链降解,但如果同时有硅氮化合物存在时,这种促进作用会消失,如表 3、表 4 所示。

从表 3、4 可以看出,添加硅氮化合物的份数对失重几乎没有影响,这说明添加硅氮化合物并不是通过链重排或链交换提高聚硅氧烷的主链刚性来达到提高其热稳定性的作用的。

Родз и Андрианов^[18,19]等人曾指出,以硅羟基封端的线形聚甲基硅氧烷的降解主要是端基引发的连续的解扣式降解,降解产物主要是六甲基环三硅氧烷(D₃);而完全以三甲基硅氧烷封端的则主要发生主链无规降解,降解产物主要是大环体的硅氧烷,且 TGA 显示,后者的起始失重温度要

表 3 聚硅氧烷在 350℃, 24 h 氮气
封闭体系中的热稳定性

聚硅氧烷	添加硅氮化合物		失重/%
	类型 ^③	份数	
MS ^①	Si-N-3	0	15
MS	Si-N-3	0.5	4
MS	Si-N-3	50	1.5
MSi ^②	Si-N-1	0	17
MSi	Si-N-1	10	2.0

①MS 为甲基硅橡胶;②三甲基硅氧基封端的
甲基硅油;③代号同表 1, 表 2。

表 4 Ph₂Si(OH)₂, H₂O 和 Si-N-1 对甲基乙烯基硅橡胶在
350℃, 24 h 氮气封闭体系中热失重的影响

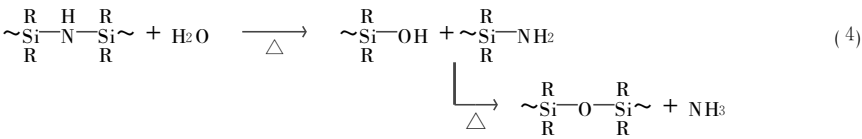
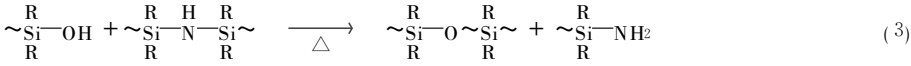
添加 Ph ₂ Si(OH) ₂ (份数)	添加水 (份数)	添加 Si-N-1 (份数)	失重/%
0	0	0	14
0	0	5	1.7
0	0.3	0	59
0	0.3	5	3.0
1	0	0	28
5	0	0	65
5	0	5	20
5	0	10	2.5

高 100℃左右。谢择民^[17]对甲基硅橡胶的降解产物分析表明, 没有添加硅氮化合物时, 其降解产物主要是 D₃; 而加入 Si-N-1 后, 其降解产物主要是大环体硅氧烷, 且老化后胶的分子量有增大的现象, 见表 5。

表 5 甲基硅橡胶在 350℃ 氮气下, 加热 24 h 降解产物的百分组成和残余物的分子量

加 Si-N-1 的份数	D ₃ ~D ₈ 的组成/%						分子量(万)	
	D ₃	D ₄	D ₅	D ₆	D ₇	D ₈	加热前	加热后
0	52.5	15.4	4.6	14.6	9.1	3.3	54	17.6
5	34.8	10.8	17.2	20.0	11.9	5.2		67.2

这表明添加硅氮化合物后, 甲基硅橡胶高温热降解机理为无规降解。结合表 3 和表 4 的数据可以看出, 硅氮化合物主要是起到了去除引发聚硅氧烷主链降解的硅羟基和水的作用, 如反应(3), (4)所示, 使得聚硅氧烷难以发生端基引发的主链解扣式降解和硅氧链的水解, 只能发生需要更高温度才能进行的主链无规降解, 因此在硅氮化合物存在下, 聚硅氧烷具有更高的热稳定性。其反应如下:



从上述反应可以看出, 硅氮化合物在与硅羟基和水作用的同时会形成新的硅氧链。表 5 中添加硅氮化合物的甲基硅橡胶在老化后有分子量增大的现象, 这进一步证明了该反应机理。

作为密封使用的硅橡胶垫圈的压缩变形对温度很敏感, 随着温度的升高, 硅橡胶压缩变形增大, 很快失去了密封性能, 这大大限制了硅橡胶的应用范围。通过改变二氧化硅的用量或使用添加剂的方法可以改进硅橡胶的抗压缩变形性, 但其结果只能满足 150℃~200℃的要求, 而 250℃的抗压缩变形性仍不理想。本研究组采用六苯基环三硅氮烷作为硅橡胶的添加剂, 使硅橡胶在 250℃下的抗压缩变形性能大大提高^[20], 结果见表 6。

表 6 硅橡胶在 250℃ 下的压缩变形与文献值^[21]比较

硅橡胶	压缩变形/%			伸长率/%	拉伸强度 /kg · cm ⁻²	硬度 (邵氏)
	250℃ 22 h	250℃ 22 h	250℃ · 22 h			
添加 P ₃ *	12~14	22~24	35~37	300	70	45
文献值	39	56	74	260	66	52

* P₃ 为六苯基环三硅氮烷。

综上所述,采用添加硅氮化合物来获得耐 350℃ 硅橡胶是一种简便易行的方法,有着较大的实际应用价值。

3 高热稳定性的缩合型室温硫化硅橡胶的研究

这类室温硫化硅橡胶通常是用羟基硅油(HOD_nH)为基础胶,以(EtO)₄Si为交联剂在有机锡盐的催化下来制备的,由于它要在催化剂和微量水分的存在下才能交联硫化,而催化剂及交联反应的副产物在高温又会引起硅橡胶主链迅速降解,尤其是在封闭或惰性气氛下这种降解更加突出,因此室温硫化胶通常只能在 180℃~200℃ 左右使用。为了抑制这种降解,人们做了大量的研究,如降低催化剂用量,或加入有机过氧化物使其在高温下增加交联点等。1987 年日本学者^[22]曾报道用不含羟基的填料和非金属盐作催化剂,可使室温硫化甲基硅橡胶的耐温性提高到 300℃。谢择民等在研究硅氮化合物对改进聚硅氧烷热稳定性机理的基础上,发明了一种硅氮聚合物 KH-CL^[23~26],它可以在室温没有催化剂存在下和硅氧链末端的硅羟基脱氨产生交联,过量的 KH-CL 交联剂在高温时还能消除体系中的硅羟基和水,因此得到的硫化胶热稳定性有大幅度提高。例如将硅氮交联剂用于室温硫化甲基硅橡胶中,可使其耐温性由 200℃ 提高到 350℃,见图 1 和表 7。

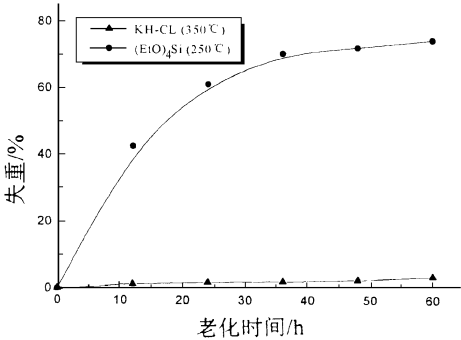


图 1 室温硫化甲基硅橡胶在 N₂ 封闭体系中的热失重

表 7 室温硫化硅橡胶在 N₂ 封闭体系中的热稳定性比较

老化前						250℃			350℃		
交联剂	催化剂	H	T·S·	El·	H	T·S·	El·	H	T·S·	El·	
/%	Sn ²⁺ /%	(邵氏)	/MPa	/%	(邵氏)	/MPa	/%	(邵氏)	/MPa	/%	
KH-CL	5	0	27	1.1	300	27	1.1	280	26	1.1	270
	3	0.05	35	1.2	230	35	1.2	220	34	1.1	220
	5	0.5	30	2.4	370	28	2.4	360	34	1.1	230
Si(OEt)	1	0.5	37	1.7	180	23 *	1.1	230	—	—	—
	4	1	0.25	41	2.5	150	28 *	2.1	200	—	—

* 老化前样品在 120℃ 加热 4 h 除去吸附水。

量的催化剂(< 0 . 05%) 不会影响其力学性能和热稳定性, 且可以提高硫化速率。对室温硫化甲基硅橡胶的降解动力学研究表明, 采用 KH-CL 交联的硫化胶其降解活化能为 330 KJ/mol, 而采用 (EtO)₄Si 交联的硫化胶活化能只有 70 KJ/mol^[27]。

彭文庆等^[28,29]制备了 KH-CL 交联的室温硫化氟硅橡胶并研究了其热稳定性, 结果表明, 该硫化胶在 250℃ 氮气封闭体系中老化两星期, 其拉伸强度和伸长没有明显的变化; 在 300℃ 下老化 96 h, 其拉伸强度和伸长还能保持初始值的一半。采用 (EtO)₄Si 交联的室温硫化氟硅橡胶在 200℃ 下老化 24 h 样品严重降解发粘。

综上所述, 采用 KH-CL 交联剂制备的室温硫化硅橡胶实现了非催化交联, 同时过量的交联剂起到了去除引发主链降解的硅羟基和水分的作⤵用, 从而使得硫化胶的热稳定性有一个突破性的提高。目前, 采用 KH-CL 交联剂制备的室温硫化硅橡胶已成功地应用于航天航空部门。

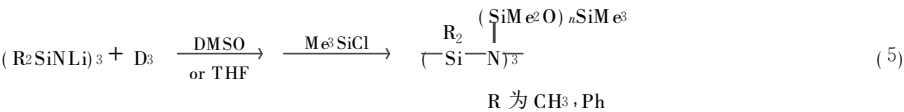
4 阴离子引发制备高热稳定性的聚有机硅氧烷

硅氮橡胶虽然具有很高的热稳定性, 但是由于其主链刚性大, 导致其低温性能变差(*T_g* -32℃), 而且在合成上有一定的困难。为了改进硅氮橡胶的低温性能, 同时简化合成方法, 本⤵研究小组近年开展了含硅氮结构的阴离子引发环硅氧烷的活性开环聚合的研究, 合成同时具有高热稳定性和良好的低温性能的聚有机硅氧烷。毛杰, 谢择民^[30]采用六甲基环三硅氮烷的三锂盐引发环硅氧烷的阴离子开环聚合, 制备了含环三硅氮烷结构的星形聚合物, 并对其结构进行了表征。动力学研究表明该聚合反应相对于 D₄(八甲基环四硅氧烷) 为一级反应。同时也比较了不同促进剂对聚合速率的影响, 其中 DMF 的促进作用比二乙二醇二甲醚大。由于六甲基环三硅氮烷的水解稳定性差, 所得的星形聚合物实用受到限制, 为此范召东, 谢择民^[31]改进了引发体系, 采用六苯基环三硅氮烷的三锂盐引发环硅氧烷的开环聚合, 制备了一系列含六苯基环三硅氮烷的星形聚合物[见反应式 (5)]。对聚合物的结构进行了表征, 并研究了其热稳定性, 如表 8 所示。

表 8 聚甲基硅氧烷在 N₂, 350℃, 24h 的封闭体系中的失重

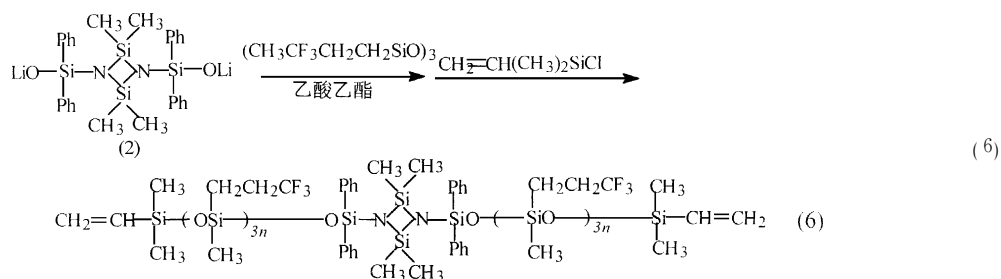
聚合物代号	聚合物含氮量 * (N %)	失重 %	聚合物形态变化
1	0 . 225	4 . 3	变粘
3	0 . 348	2 . 8	变粘
5	0 . 810	1 . 6	变粘
甲基硅油 **		11 . 0	变稀
甲基硅橡胶 ***		15 . 2	变稀

* 聚合物含氮量由库仑分析得到; ** 甲基硅油的粘度为 300 cPa; *** M = 56 万, 上海永明树脂厂。



该类聚合物不仅具有优良的热稳定性, 同时其玻璃化温度 *T_g* 为 - 120℃ , 与聚二甲基硅氧烷的 (*T_g* = - 123℃) 接近。

作者采用 N, N'-双[二苯基(二甲基乙烯基硅氧基) 硅基]四甲基环二硅氮烷的双锂盐引发环硅氧烷制备了主链含环二硅氮烷的聚甲基三氟丙基硅氧烷^[32][见反应式 (6)], 分子量为 5000 ~ 10000, 分子量分布为 1 . 12 ~ 1 . 18。该聚合物具有优良的热稳定性, 在 300℃ 氮气封闭体系中加热 144h 失重只有 2 . 3%, 而普通聚甲基三氟丙基硅氧烷在 300℃ 氮气封闭体系中加热 4h 失重即达 10 . 6%。对聚合物的结构表征证明其主链中含有四苯基四甲基环二硅氮烷结构。



5 小结

本研究小组从合成硅氮橡胶并研究其热稳定性机理着手,阐明了硅氮橡胶热稳定性的机理,并提出了在高温硫化硅橡胶中添加少量硅氮化合物,可使硅橡胶的热稳定性提高到 350°C 。为了解决室温硫化硅橡胶的耐温问题,合成了硅氮交联剂 KH-CL,在室温下实现了非催化交联,解决了室温硫化硅橡胶由催化剂导致的主链降解,将室温硫化氟硅橡胶的耐温性提高到 250°C ,而室温硫化甲基硅橡胶则提高到 350°C ,从改进硅氮橡胶耐低温性能出发,又合成了一系列主链含环三硅氮烷的星形聚合物和主链含环二硅氮烷的线型聚硅氧烷,这些聚合物都具有良好的耐温性和低温性能。综上所述,本组的工作解决了长期存在的主链降解的难题,使硅橡胶的耐温性能大大提高,作者研制的硅橡胶的耐温性能是目前国内外最好的水平。本组的工作不仅丰富了有机硅高分子的研究,而且对实际应用有重要意义。

参考文献:

- [1] Baney R H. Polymer conf. Series. Wayne State Univ. 20 May 1968.
- [2] Patnode W, Wilcock D F. J Am Chem Soc, 1946, 68: 358.
- [3] Thomas T H, Kendrick T C. J Polym Sci, Part A, 1969, 27: 537.
- [4] Rhein R A. AD A137914, 1983.
- [5] Schroeder H. Rubb Chem Hech, 39(4): 1184(1966).
- [6] Fink W. Angew Chem Internat Edit, 1966, 5: 760.
- [7] Breed L W. US, 3,702,317, 1973.
- [8] Андрианов К. А. ДАН СССР, 1975, 222(5): 1101.
- [9] 谢择民, 李其山, 王金亭等. 高分子通讯, 1979, 4: 215.
- [10] 李其山. 高分子通讯, 1986, 1: 62.
- [11] 李其山, 谢择民. 高分子通讯, 1986, 3: 208.
- [12] Knollmueller K O, Scott R N. J Polym Sci, A-1, 1971, 9: 1071.
- [13] Roller M N, Gillham T K. J Appl Polym Sci, 1973, 17: 2141.
- [14] 谢择民, 李其山, 王金亭. 特种橡胶制品, 1981, 2: 1.
- [15] 谢择民, 王金亭. 特种橡胶制品, 1984, 4: 1.
- [16] 谢择民, 李其山, 王金亭. 科学通报, 1981, 26(12): 737.
- [17] 谢择民, 王金亭, 李其山. 高分子学报, 1989, 1: 46.
- [18] Родз В В, Вержохин М А, Рафиков С Р. Высокомолекулярное Соединение, 1969, 11: 1529.
- [19] Andrianov K A, Papkov V S, Slonimskii G L. Vysokomol Soedin Ser A, 1969, 11: 2030.
- [20] 王金亭, 谢择民. 特种橡胶制品, 1981, 6: 17.
- [21] Pelmenlear K E. The Journal of Elastoplasts, 1960, 2: 139.

- [22] 井上凯夫·化学と工业, 1987, 40(12) :1034 .
- [23] 谢择民, 王清正, 王金亭, 等 CN, 93117927, 1993 .
- [24] 谢择民, 王清正, 王金亭, 等 CN, 93117929, 1993 .
- [25] 王清正, 谢择民, 王金亭, 等 ·有机硅材料及应用, 1994, 6:13 .
- [26] 王清正, 谢择民, 王金亭, 等 ·合成橡胶工业, 1993, 16(4) :230 .
- [27] 王清正, 师彤, 谢择民, 等 ·高分子学报, 1994, 5:573 .
- [28] 彭文庆, 杨始燕, 谢择民 ·高分子学报, 1999, 6:585 .
- [29] 谢择民, 彭文庆 CN, 99116797 x, 1999 .
- [30] 毛杰, 谢择民 ·高分子学报, 1997, 4:451 .
- [31] 范召东 ·含环硅氧烷的星形聚硅氧烷的研究·北京:中国科学院化学研究所, 1999 .
- [32] Peng Wenqing, Xie Zemin·Macromol·Chem Phys·Accepted·

Study on High Heat-resistant Silicone Rubbers

PENG Wen-qing, XIE Ze-min *

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: In this review our progress on high heat-resistant silicone rubbers was expounded. The effect on improving the thermal stability of silicone rubbers by introducing Si-N bond into polysiloxane main-chain, using Si-N compounds as additives and using silazane as crosslinking agent was discussed. The mechanism was proposed that the thermal stability of silicone rubbers was improved by removing silanol and water which could lead to main-chain degradation. High heat-resistant polysiloxane elastomers were synthesized by living polymerization.

Key words: High heat-resistant; Silicone rubber; Silazane additive; Anionic polymerization

全国第五届有机固体电子过程学术讨论会征文通知

中国化学会有机固体专业委员会主办的“全国第五届有机固体电子过程学术讨论会”拟定于 2000 年 10 月底或 11 月初在南京举行。会议由南京大学化学化工学院高分子科学与工程系承办。

一、学术会议内容:

1. 分子晶体和分子器件; 2. 导电聚合物; 3. 有机非线性光学材料; 4. 有机铁磁体; 5. 有机光导材料; 6. 碳 60 及相关化合物; 7. 量子化学计算理论; 8. 有机固体导体在高科技领域的应用。

二、会议论文摘要:

中文或英文 1 页, 按《南京大学学报·自然科学版》的要求, 统一规格为 B5 纸(26cm × 18cm), 激光打印在 21. 5 × 14. 5cm 版面上, 标题用 2 号黑体, 作者姓名用 4 号楷体, 地址用小 5 号宋体, 正文用 5 号宋体。投稿内容为未发表的研究报告。

三、来稿截止时间: 2000 年 5 月 25 日(以邮戳日期为准)

四、联系人: 南京大学化学化工学院高分子科学与工程系 陆 云 (地址: 南京市汉口路 22 号, 210093)

Tel: 025-3592569; Fax: 025-3317761; E-mail: p709@netra.nju.edu.cn