

聚硅氧烷热稳定性研究进展

付善菊, 韩哲文, 吴平平

(华东理工大学材料工程学院, 上海 200237)

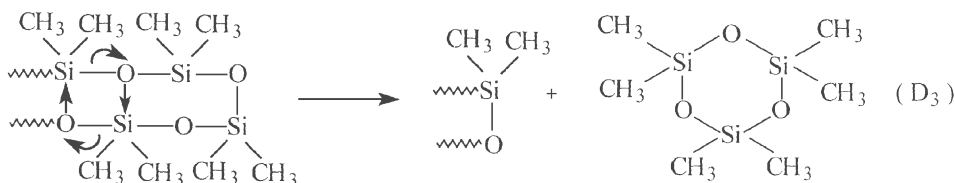
摘要: 综述了聚硅氧烷的热老化机理、影响其热稳定性的因素和提高其热稳定性的途径。聚硅氧烷的热老化反应主要包括热解聚和热氧化两个反应。氧气、水或醇、酸、碱或残留催化剂、硅油、机械外力、填料、聚硅氧烷的链端基等都会影响聚硅氧烷的热稳定性。提高聚硅氧烷热稳定性的途径主要有改变聚硅氧烷的分子结构以及在体系中添加热稳定剂。

关键词: 聚硅氧烷; 热老化; 热稳定性

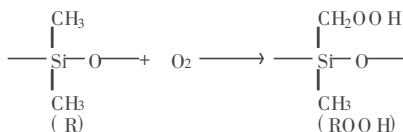
有机硅高聚物具有独特的物理化学性能,其突出特点是工作温度范围宽广 ($-50 \sim 200^{\circ}\text{C}$),耐热性能好,广泛应用于宇航、化工、汽车、科研等领域。随着科学技术,特别是国防和尖端技术的发展,对其耐热性提出了更高的要求。本文将对影响直链聚硅氧烷及其交联后弹性体的热稳定性的因素,提高其热稳定性的途径等的研究进展进行综述。

1 聚硅氧烷的热老化机理

聚硅氧烷的热老化主要包括两个反应^[1-3],一是热解聚 (thermal depolymerization),即主链 Si-O-Si 键的断裂、重排反应。其机理是分子链内氧原子的未共用电子对与邻近硅原子的 3d 空轨道配位,在高温或催化剂等的作用下 Si-O-Si 键断裂、重排,产生小分子环状硅氧烷,生成 D₃ 的反应式如下:

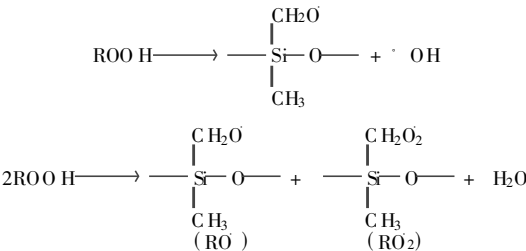


二是热氧化降解 (thermo-oxidative degradation),指主链 Si 原子上有机基团的氧化,及由此引起的聚硅氧烷分子结构的改变。同碳氢类聚合物类似,聚硅氧烷的热氧化降解是自由基链反应过程。氧气进攻聚硅氧烷的有机基团侧基,生成过氧化物中间体 (ROOH):



作者简介: 付善菊 (1974-),女,1998年起在华东理工大学材料工程学院师从韩哲文教授攻读博士学位。主要从事有机硅及其复合材料等的研究工作。

进而发生自由基链引发反应:



RO· 及 RO2· 继续发生链增长及链终止反应。如果聚硅氧烷的侧基为甲基,则热降解的主要产物为甲醇、甲醛、一氧化碳、二氧化碳等。

2 影响聚硅氧烷热稳定性的因素

2.1 氧气

氧气能加速聚硅氧烷的热降解,使线性聚二甲基硅氧烷 (PDMS)产生交联或使弹性体交联密度增大,发硬、变脆,失去使用价值。部分聚硅氧烷固化产物在空气和氮气中的热失重分析数据见表 1 和表 2^[4],其中,样品类型及固化条件见表 1,热失重测定结果见表 2。

表 1 用于 TGA 热失重实验的样品类型及固化条件

样品	聚合物	商品代号	交联剂	配比	固化条件
1	聚二甲基硅氧烷	ICI E300	2,4-二氯过氧化苯甲酰	E300 100份 PDS50 3份	160℃ /1h 固化 250℃ /24h 后固化
2	聚甲基乙烯基硅氧烷	ICI E302	2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	E302 100份 V arox 2份	同上
3	聚甲基苯基硅氧烷	ICI E350	2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	E350 100份 V arox 8份	同上
4	聚甲基三氟丙基硅氧烷	Dow Corning LS420	2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷	LS420 100份 V arox 4份	同上

表 2 TGA 实验中聚硅氧烷固化产物在空气和氮气中失重 5%、10% 和 50% 时的温度 (升温速率为 2℃ /min)

样 品	失重温度 /℃					
	在空气中			在氮气中		
	5%	10%	50%	5%	10%	50%
1	332	340	—	400	424	486
2	335	345	—	400	423	498
3	338	346	373	356	374	435
4	300	315	378	346	364	426

因此,聚硅氧烷在空气中的热稳定性比在真空或惰性气体中的热稳定性差。

2.2 水或醇^[4,5]

水能使聚硅氧烷通过 Si—O 键的水解而无规降解。酸、碱或金属催化剂可加速聚硅氧烷的水裂解。例如在少量 KOH 作用下,PDMS 的分子量在 150℃ 就急剧下降^[5]。但没有催化剂时,即使在高温下,水解反应进行的速度也很慢。如果聚二甲基硅氧烷内的甲基被氢原子或吸电子基团取代,或反应是在给电子的溶剂内进行,则 Si—O 键更容易被水裂解。例如高分子量的甲基(3,3,3-三氟丙基)聚硅氧烷的丙酮溶液在室温下便能与水作用,缓慢解聚成低分子量的直链和环状硅氧烷。

同水裂解反应一样,有机醇也可以使 Si-O 键断裂。酸、碱、氨、有机胺可加速聚硅氧烷的醇裂解反应。仲醇与硅氧烷反应比较缓慢,而叔醇与其不反应。

2.3 酸、碱或残留催化剂^[1,5,6]

高分子量的聚硅氧烷通常由低分子量的环状硅氧烷进行离子聚合而成。在单体制备和聚合物合成过程中残余的催化剂如 KOH、Bu₄P(OH)等能在聚硅氧烷链端形成活性中心(—Si—O⁻M⁺, M 为 K、Na、R₄N 或 R₄P 等),降低聚硅氧烷的热稳定性。此外,弹性体制备过程中使用的铂、锡等催化剂在高温下将促进聚合物解聚,或催化有机基团侧基进行氧化反应。酸性物质的催化作用更显著。

2.4 硅油^[7-9]

高温硅油会加大聚硅氧烷的降解程度,使弹性体的有效交联密度降低。Henry 的研究^[8]认为:在 204℃ 以下,硅氧网络的降解主要由硅油和交联网间的 Si-O 键的重排反应引起,活化能约 60 kJ/mol;在 204℃ 以上,降解主要由聚合物解聚引起,活化能约 105~125 kJ/mol。增加 PDMS 中二苯基硅氧基(DPS)的链段含量可以降低硅油的降解作用。

2.5 机械外力

机械外力能诱发 PDMS 弹性体的分子链断裂(Si-O 键断裂),产生反应性离子链段。离子链段进一步反应使链进一步断裂或产生新的化学交联。对未加填料的 PDMS 在 30℃~60℃^[10]、100~140℃^[11]及补强的 PDMS 在 200℃^[12]的应力松弛研究表明,在外力作用下,PDMS 会产生交联及链断裂现象。在无催化剂作用下,超声波也能使 Si-O 键断裂^[13]。在超声波作用下,PDMS 溶液内可形成环二甲硅氧烷。无论是减少聚合物浓度或提高超声波的发声强度,分解速度都增加。

在高温下,循环应力将加速 PDMS 弹性体的降解^[7,14-16],使材料的储能模量、有效交联密度、密度、试样长度(蠕变)发生变化。与静载荷作用下试样的蠕变相比,由于循环应力加速了试样的降解,其在高温下的蠕变速率加大。

2.6 填料

白炭黑(SiO₂)是 PDMS 应用最普遍的增强填料。加入白炭黑,一方面阻滞聚硅氧烷的热运动及空气在 PDMS 内的扩散,从而提高了 PDMS 的热稳定性。另一方面, SiO₂ 表面的硅羟基(Si-OH)呈酸性,它不但促使硅氧键断裂而降解,而且还与硅氧烷末端硅羟基反应产生水。此外,白炭黑表面一般还残留吸附水^[17],在高温下水使硅氧烷水解而降解,一般未经处理的白炭黑复合到 PDMS 中会降低聚硅氧烷的热稳定性。

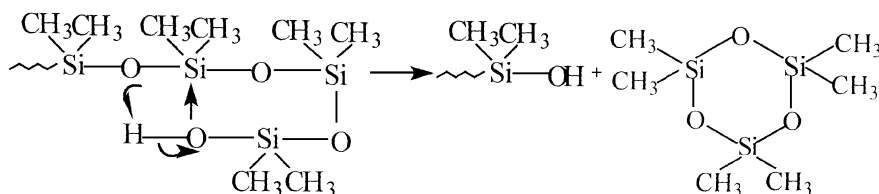
原位生成 SiO₂ 增强聚硅氧烷是近几年新发展起来的技术,其方法是在已固化的硅氧烷网络内催化水解烷氧基硅烷,得到 SiO₂ 原位增强的聚硅氧烷。Sohoni 等^[18]的研究表明,少量原位生成 SiO₂ 可以大大提高 PDMS 在氮气中的热稳定性,在空气中的热稳定性也有所提高。他们认为这是由于原位生成 SiO₂ 表面的羟基可与 PDMS 端羟基形成氢键,从而钝化了端羟基,减少了端羟基“回咬”反应而引起的聚硅氧烷降解(聚硅氧烷端羟基“回咬”反应见 2.7)。加大原位生成 SiO₂ 量,其表面过量的硅羟基会促进 PDMS 主链的断裂。

Visser 等研究了填料(金属氧化物)的类型^[7]及用量等^[19]对聚硅氧烷弹性体在高温下的动力学行为的影响。认为在高温、循环应力下,金属氧化物对 PDMS 稳定性能的影响取决于它参与网络降解的能力,即其作为降解反应的催化剂或抑制剂,而填料与聚合物间的作用力、填料粒径等电点(或填料所含的微量无机杂质)对 PDMS 蠕变行为影响不大。研究表明,氧化锌、氧化锡、氧化铜能提高 PDMS 在高温循环应力下的稳定性,随填料(氧化锌、氧化铜)用量增加,弹性体在高温循环

应力下的稳定性增加。而氧化铝、氧化钙、氧化钛、氧化钨则加速 PDMS 网络的降解。PDMS 中二苯基硅氧基 (DPS) 含量对试样稳定性能的影响与填料类型有关,如填充有氧化铝的试样,随 DPS 含量增加,高温下抗蠕变能力加强;而填充有氧化锌的试样,稳定性并未随 DPS 含量增加而增加。

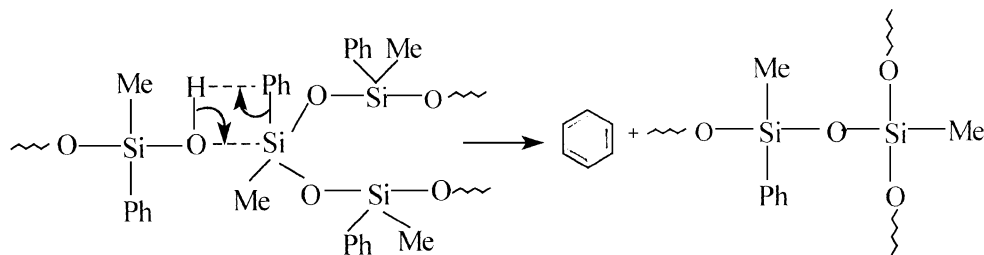
2.7 链端基的影响^[1, 2, 20, 21]

端羟基的 PDMS 在较低温度 (如 145°C) 即可发生分子间缩合反应,使线性 PDMS 聚合物分子量增大,分子量分布变宽。文献报道端羟基 PDMS 缩合反应的活化能在 6~11 Kcal/mol (25~62 KJ/mol)^[21]。此外聚硅氧烷端羟基通过“回咬”反应促使 PDM S 主链在 180°C 的真空中即发生解扣式降解:



因此,与三甲基硅基封端的 PDMS 相比,端羟基 PDMS 的热稳定性相对低。随聚合物分子量增大,端羟基相对减少,热稳定性增加。但少量 KOH (3%) 对两类端基的聚合物都起同样的降解作用。

而对于聚甲基苯基硅氧烷 (PMPS) 来说,链端基的影响则正相反。端羟基协助 Si-Ph 键断裂,产生苯并使聚合物产生支链:



支链能抑制 PMPS 的环化反应,从而抑制聚合物的降解。三甲基硅基封端的 PMPS 不产生支链,因此降解速率大。对端羟基 PMPS,随分子量增大,羟基数目减少,热老化初期产生的支链少。因此,随分子量增大,热稳定性降低。但若提高热老化温度 (如 500°C),分子量的影响变小,更多的 Si-Ph 键断裂,释放出更多的苯。

此外,制备弹性体时,后硫化条件也会影响 PDMS 的热稳定性^[22]。

3 提高聚硅氧烷热稳定性的途径

提高聚硅氧烷热稳定性的依据是抑制有机基团侧基的氧化及主链 Si-O 键的重排降解。主要有以下几种方法

3.1 改变聚硅氧烷侧基结构

Knight^[23]根据等温热失重实验,以聚硅氧烷失重 10% 来考察各类侧基聚硅氧烷的热稳定性,发现在空气中聚甲基苯基硅氧烷热稳定性最好;在惰性气体中,聚二甲基硅氧烷及聚甲基乙烯基硅氧烷的热稳定性最好。各类侧基聚硅氧烷热稳定性顺序为:

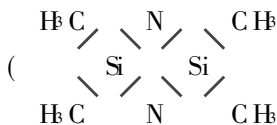
在空气中: 聚甲基苯基硅氧烷 >> 聚二甲基硅氧烷 ≈ 聚甲基乙烯基硅氧烷 >> 聚甲基三氟丙基硅氧烷

在惰性气体中: 聚二甲基硅氧烷 $\approx$ 聚甲基乙烯基硅氧烷> 聚甲基苯基聚硅氧烷>> 聚甲基三氟丙基硅氧烷

因此, 可以通过改变侧基结构提高聚硅氧烷的热稳定性。

3.2 在聚硅氧烷主链中引入耐热性大体积链段

聚硅氧烷主链的断裂重排反应是链段内的环化反应, 在主链中引入耐热性的大体积链段可以抑制环化反应发生, 从而提高聚硅氧烷的耐热性。常引入的大体积链段有碳十硼烷基 ($-\text{CB}_0\text{H}_0\text{C}-$)、亚苯基 ($-\text{C}_6\text{H}_4-$)、亚苯醚基 ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-$) 和环二硅氮烷基



($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$) 等。最近, Zhang 等^[24]制备的聚(四甲基-间-硅基亚苯基硅氧烷) (PT-

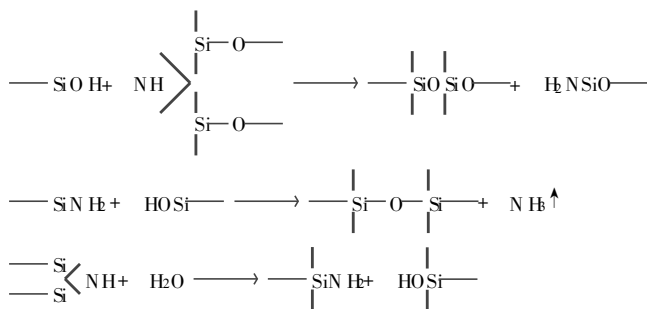
MMS) ($\text{HO}(\text{M} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{SiMe}_2\text{O})_n\text{H}$) 均聚物交联后在氮气中的起始分解温度为 410°C , 加热到 1000°C 时残余量为 37%; 在空气中的起始分解温度为 401°C , 加热到 1000°C 时残余量为 36%。Gilbert 等^[25]将环状化合物降冰片二烯 (NBD) 及乙烯基-双环庚烯 (VBH) 分别与 1, 4-双二甲基硅

基苯 (DMSB) 共聚, 得到的聚合物 poly(NBD/DMSB) ($\text{---}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---Si}(\text{CH}_3)_2\text{---NBD}]_n\text{---}$) 及 poly(VBH/

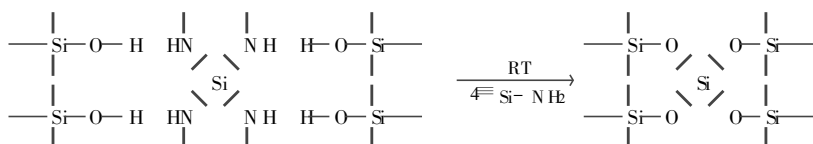
DMSB) ($\text{---}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{---C}_6\text{H}_4\text{---Si}(\text{CH}_3)_2\text{---VBH}]_n\text{---}$) 在氮气中加热到 440°C 仍保持稳定

3.3 消除聚硅氧烷端羟基的影响

从前面的分析知道, PDMS 的端羟基能促进硅氧烷降解, 因此可以用三甲基硅基封端以提高耐热性。谢择民等^[26]在聚硅氧烷体系中加入硅氮化合物, 使聚硅氧烷末端硅羟基与硅氮烷反应, 以消除硅羟基的作用。同时, 硅氮化合物还能消除 SiO_2 表面的硅羟基及体系中微量的水, 从而提高聚硅氧烷的耐热性:



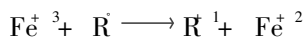
王清正等^[27]采用硅氮聚合物作交联剂固化室温硫化硅橡胶, 消除端基 (硅羟基或端活性中心) 引发的主链降解, 使硅橡胶在 350°C 有很好的热稳定性。



3.4 耐热添加剂

3.4.1 聚芳香胺类化合物^[3] 这类化合物通常由对苯二酚与不同的芳香二胺共缩聚而成。如 3,8-二氨基吡啶的聚合物、对苯二胺的聚合物。它们通过阻止自由基的增长反应抑制聚硅氧烷的热氧化降解。文献^[28]报道由间苯二胺与间苯二酚缩合得到的聚苯二胺能在 380℃ 对甲基乙烯基聚硅氧烷起到抗氧作用。

3.4.2 金属及其衍生物 过渡金属、稀土金属或它们的衍生物是聚硅氧烷应用最普遍的耐热添加剂。一个典型的例子是氧化铁。普遍认为能构成氧化还原体系的某些金属离子可以“捕捉”自由基，从而抑制降解反应。例如：

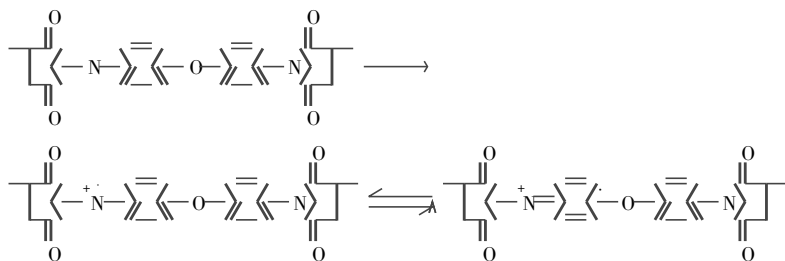


3价铁被自由基还原为 2价，自由基被氧化为 1价，不再起链锁反应。在有足够氧气存在时， Fe^{+2} 被氧化为 Fe^{+3} 而再生。也有人认为^[6]，使用氧化铝、氧化铁、氧化铍或其相应的氢氧化合物是以钝化活性中心的形式提高聚硅氧烷的耐热性。

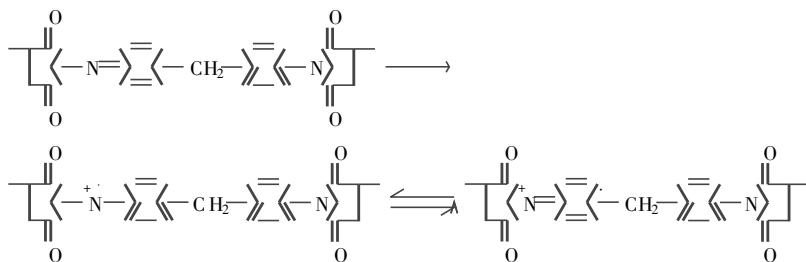
常用的这类添加剂有氧化铁、氢氧化铁、辛酸铁、有机硅二茂铁、氧化铈等或金属复合氧化物，如铁锡复合物^[29,30]、铝钛复合物^[31]等。应该注意的是氧化铁作为 Lewis 酸会催化硅氧烷的水解反应及 Si-O 键断裂，过量氧化铁还会催化分解聚硅氧烷热氧化过程中形成的自由基。因此，其作为耐热添加剂时，用量原则是在能控制氧化反应的情况下尽量少用，一般少于 5%^[8,32]。

3.4.3 碳黑 美国 AD 报告^[33]中称用超耐磨炉黑、细粒子热裂炉黑、中粒子热裂炉黑作填料，添加量为 1份/100份生胶，可使硫化胶在 315℃、7天后保持其 80% 的原有强度，而用 3份氧化铁代替碳黑，硫化胶经过同样老化条件后，只能保持原有强度的 65%。说明碳黑的添加明显提高了聚硅氧烷橡胶的热稳定性。

3.4.4 可与聚硅氧烷发生共交联反应的耐热添加剂 周重光等^[34,35]将双马来酰亚胺单体引入甲基乙烯基高温硫化硅橡胶中，在过氧化物作用下，双马来酰亚胺单体的双键和硅橡胶的乙烯基共交联。在热老化过程中，双马来酰亚胺单体优先和氧反应，形成稳定的离域正离子自由基：



以及



因此阻止了聚硅氧烷侧甲基的氧化反应。但双马来酰亚胺不能有效的抑制主链的热重排降解。

冯圣玉等则将多苯(基)苯基多乙烯基硅油^[36](多乙烯基硅油与四苯基环戊二烯酮进行 Diels-Alder反应制得)或四苯(基)苯基苯乙炔基硅二醇^[37]加入甲基乙烯基高温硫化硅橡胶中提高其耐热性

4 结束语

随着科学技术的发展,对材料的要求越来越高。有机硅高聚物因其独特的物理化学性能而日益受到人们的青睐。对聚硅氧烷热稳定性的研究随其应用领域的扩展而不断出现新的内容。研究聚硅氧烷热稳定性的方法从传统的热重分析法(TGA)发展到将TGA与GC-FTIR或MS联用;对某些需要在高温、交变载荷下使用的有机硅材料采用DMA分析方法。提高聚硅氧烷热稳定性的途径之一是改变聚硅氧烷的分子结构,二是添加耐热添加剂。前者可以较好的提高材料的热稳定性,但方法实施起来较麻烦,成本也高。实用、简便的方法是在现有的商品化的聚硅氧烷产品(如各种牌号的硅橡胶、硅油)中加入耐热添加剂。现在报道的耐热添加剂对提高聚硅氧烷耐热性有一定效果,但还存在某些缺点。因此,有必要研制更有效的耐热添加剂。

参考文献:

- [1] Kucera M, Lá íková J, and Jelinek M. J Polym Sci, 1961, 53: 301.
- [2] Thomas T H, Kendrick T C. J Polym Sci Part A-2, 1969, 7: 537.
- [3] Critchley J P, Knight G J, Wright W W. Heat-Resistant Polymers. New York: Plenum Press, 1983, 333.
- [4] 晨光化工研究院有机硅编写组编. 有机硅单体及聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1986, 236.
- [5] Kucera M, Jelinek M, Vesely K. J Polym Sci, 1961, 53: 311.
- [6] Kucera M, Jelinek M. J Polym Sci, 1961, 54: 375.
- [7] Visser S A. J Appl Polym Sci, 1997, 63(13): 1805.
- [8] Henry A W. Rubber Chem Technol, 1982, 56: 83.
- [9] Rice S L, Diaz A F. Rubber Chem Technol, 1988, 61: 194.
- [10] Stein J, Prutzman L C. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 511.
- [11] Bjork F, Dikerman O, Stenberg B. Rubber Chem Technol, 1989, 62: 387.
- [12] Yang A C M. Polymer, 1994, 35: 3206.
- [13] 杜作栋, 陈剑华, 贝小来, 等. 有机硅化学. 北京: 高等教育出版社, 1990, 218.
- [14] Fitzgerald J J, Martellok A C. Polym Eng Sci, 1992, 32(18): 1350.
- [15] Fitzgerald J J, Nielsen D L. Polym Mater Sci Eng, 1992, 66: 63.
- [16] Visser S A, Hewitt C E, Binga T D. J Polym Sci, 1996, 34: 1679.
- [17] 李光亮. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 433.
- [18] Sohoni G B, Mark J E. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 1763.
- [19] Visser S A. J Appl Polym Sci, 1997, 64(8): 1499.
- [20] Grassie N, Macfarlane I G. Euro Polym J, 1978, 14: 875.
- [21] Grassie N, Macfarlane I G, Francey K F. Euro Polym J, 1979, 15: 415.
- [22] Liptay G, Nagy J, Weis J Ch, et al. J Thermal Analysis, 1987, 32: 1683.
- [23] Knight G J, Wright W W. British Polym J, 1989, 21: 199.
- [24] Ruzhi Z, Pinhas A R, Mark J E. Polymeric Mater Sci Eng, 1998, 79: 66.
- [25] Friedmann G, Chreim Y, Brossas J. Eur Polym J, 1992, 28(2): 149.
- [26] 谢择民, 王金亭, 李其山. 高分子学报, 1989(1): 46.
- [27] 王清正, 师彤, 谢择民, 等. 高分子学报, 1994(5): 573.
- [28] Kopylov V V, Baikina N D, Pravednikov A N. Int Polym Sci Tech, 1977, 4(9): 103.

- [29] 苏正涛,潘大海,郑俊萍,等. 合成橡胶工业, 1998, 21(2): 96.
- [30] 苏正涛. 橡胶工业, 1999, 46(1): 32.
- [31] Hartmann W, Mangold H, Kerner D. DE 4 235 996, 1994.
- [32] Nielsen J M. J Polym Sci Symposium, 1973(40): 189.
- [33] 美国 AD 报告, AD74447769.
- [34] 周重光,贝小来,周长忍. 高分子学报, 1991(1): 26.
- [35] 周重光,贝小来,周长忍,等. 合成橡胶工业, 1990, 13(1): 17.
- [36] 冯圣玉,于淑歧,陈剑华. 合成橡胶工业, 1987, 10(1): 32.
- [37] 冯圣玉,于淑歧,李吉海,等. 合成橡胶工业, 1990, 13(6): 426.

Progress in the Research of the Thermal Stability of Polysiloxanes

FU Shan-ju, HAN Zhe-wen, WU Ping-ping

(*Department of Polymer Science & Engineering, East China University
of Science & Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract The mechanisms of thermal aging, the facts that decrease the thermal stability and how to enhance the thermal stability of polysiloxanes are reviewed. Thermal depolymerization and thermo-oxidative degradation are the main reactions during the thermal aging of polysiloxanes. Accordingly, the thermal stability of polysiloxanes may be influenced by oxide, water, alcohol, acid, base, residual catalyst, silicone oil, mechanical stress, filler or the end groups of itself. Changing the structure of polysiloxane and adding antioxidants or stabilizers can improve the thermal stability of polysiloxanes.

Key words Polysiloxanes; Thermal aging; Thermal stability

(上接第 39 页)

films are formed on non-wettable substrates, they should exist in a metastable state. In this case, when the films are annealed at temperature above their glass transition temperature, dewetting will take place. The dewetting velocity is mainly determined by the surface tension, viscosity of polymer melt and the equilibrium contact angle of polymer droplet on the substrate. For the systems of polymer films on non-wettable substrates, the dewetting dynamics of polymer films will be obviously changed and the films can become stable under special conditions like adding end functional polymer to the system. In this paper, the wetting and dewetting properties of polymer thin films on substrates are reviewed.

Key words Polymer thin film; Wetting and dewetting; Physical chemistry of polymer surface