

交联聚硅氧烷的热降解行为

钟发春¹ 傅依备¹ 赵小东¹ 张占文² 李波²

(1 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

(2 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900)

文 摘 运用 TGA—IR 研究了交联聚二甲基硅氧烷以及含 10%、16% 苯基硅氧烷链段的聚二甲基硅氧烷的热降解行为,并用 FTIR 分析了聚硅氧烷的热分解产物。结果表明,在 300 °C 以上,交联聚硅氧烷热降解的主要产物为环三硅氧烷和环四硅氧烷,裂解反应既在分子链内发生也在分子链间发生。在惰性气氛下,苯基硅氧链段的引入未能提高聚二甲基硅氧烷的热稳定性。

关键词 聚二甲基硅氧烷,热降解,环三硅氧烷,环四硅氧烷

The Pyrolysis Behavior of Cross-linked Polysiloxanes

Zhong Fachun¹ Fu Yibei¹ Zhao Xiaodong¹ Zhang Zhanwen² Li Bo²

(1 Institute of Chemical Materials, The Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

(2 Center of Laser Fusion, The Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract The pyrolytic behavior and pyrolytic products of cross-linked polysiloxanes, including polydimethylsiloxane and polydimethylsiloxane blocked with 10% and 16% polydiphenylsiloxane segments are studied by TGA-IR technique. Experimental results show that the main pyrolytic products of polysiloxane above 300 °C in nitrogen atmosphere is hexamethylcyclotrisiloxane (D3) and octamethylcyclotetrasiloxane (D4). The pyrolysis reaction occurs both in intermolecular chains and intramolecular chains. Thermal stability of polysiloxane in inert gas atmosphere can not be improved by introduction of diphenylsiloxane segments.

Key words Polysiloxane, Pyrolysis, Hexamethylcyclotrisiloxane, Octamethylcyclotetrasiloxane

1 前言

聚硅氧烷产品具有优异的耐高低温、耐老化、疏水、电绝缘、低表面张力等性能,在太阳能、原子能电站、煤的液化等领域中,广泛用作传热、密封、阻燃等材料。在空间高技术领域,由于聚硅氧烷突出的高低温性能和耐辐照特性,可用作航天器密封材料和阻尼材料^[1]。

线性聚二甲基硅氧烷热降解主要形成以 Si—O 键为主的环状化合物^[2],主要的解聚产物为六甲基环三硅氧烷(简称 D₃),八甲基环四硅氧烷(简称 D₄)

的量较小;更大的环硅氧烷的解聚量不明显,而且取决于反应条件。在硅原子上引入苯基可改善热稳定性和辐射稳定性,并能提高阻尼性能和其他聚合物如环氧树脂和聚氨酯等的相容性。为了研究含少量苯基的交联聚二甲基硅氧烷的热降解行为和热裂解产物,本文采用 Nicolet 800 红外光谱仪与 TGA—2050 热重分析仪联用技术研究了聚硅氧烷的热稳定性和热分解产物,探讨了聚硅氧烷的热分解机理。

2 实验

2.1 原料及处理方法

收稿日期:2002-08-26

钟发春,1970 年出生,博士,主要从事聚氨酯、聚硅氧烷、丙烯酸酯及环氧树脂、聚苯胺等聚合物材料研究工作

宇航材料工艺 2003 年 第 1 期

— 29 —

原料及处理方法见表 1。

表 1 原料及处理方法

Tab. 1 Raw materials and treat methods

原料	简称	规格(分子量)	产地	处理方式
，—二羟基聚二甲硅氧烷	PDMS1	4 000	成都有机硅研究中心	真空脱水
，—二羟基—聚二甲硅	PDMS2	4 400(16 % 苯基)	成都有机硅研究中心	真空脱水
氧烷—b—聚二苯基硅氧烷	PDMS3	7 800(10 % 苯基)	成都有机硅研究中心	真空脱水
二月桂酸二丁基锡	DBTDL	化学纯	上海化学试剂采购供应站	未处理
正硅酸乙酯	TEOS	分析纯	上海化学试剂一厂	CaCl ₂ 干燥

2.2 聚硅氧烷的合成

将 ，—一端羟基聚硅氧烷和正硅酸乙酯 (TEOS) 按 2 1 (摩尔比) 混合均匀, 加入 2 % (质量分数) 的 DBTDL, 减压脱气, 浇入洁净模具中, 室温放置 72 h, 然后脱模, 移入干燥器中放置 7 d 后备测试。

2.3 性能测试

采用美国 TA 公司 TGA—2050 热重分析仪进行聚硅氧烷的热重分析: 升温速率 20 /min, 温度范围 50 ~ 800 , 用 Nicolet 800 红外光谱仪与 TGA 联用检测热裂解产物。

3 结果与讨论

3.1 聚硅氧烷耐热性研究

组成聚硅氧烷主链结构的 Si—O 键和 Si—C 键

的键能较高, 分别为 451 kJ/mol 和 326 kJ/mol, 因而, 具有卓越的耐热性; 在 200 , 隔绝氧气及无催化剂存在的情况下, 解聚非常缓慢 (一般在 20 h 后才略有分解)。图 1(a) 为 PDMS1 的 TGA 曲线图 (氮气气氛, 升温速率为 20 /min), 从图中可以看出, PDMS1 具有良好的耐热特性, 在 330 以上才略有分解, 失重 1% 的温度为 340 。少量苯基 (10 % ~ 16 %) 的加入使分解温度有所下降 [图 1(b)、(c)], PDMS2 和 PDMS3 失重 1% 的温度分别为 270 和 210 , 这是由于在无空气存在的情况下, 体系内残余的 OH 基团与苯基容易脱苯而产生交联; 在高温时, 还会发生在苯基之间脱氢、脱苯等反应, 因而苯基的加入未必能提高热稳定性^[3]。

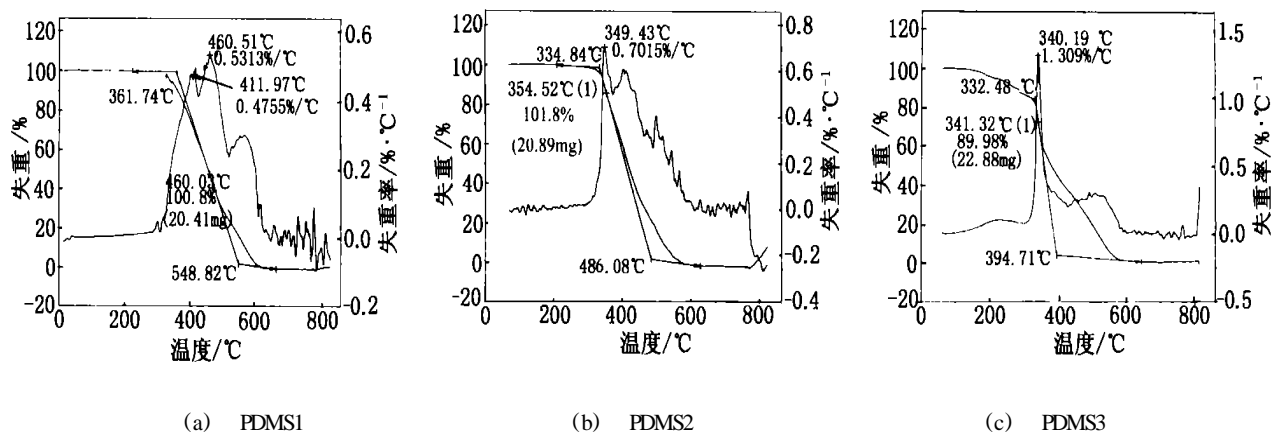


图 1 不同材料在氮气气氛下的 TGA 曲线

Fig. 1 TGA curves of PDMS series in nitrogen atmosphere

3.2 聚硅氧烷热裂解产物分析

图 2 是在不同温度和时间采集的交联 PDMS1 热裂解产物的红外光谱。图中, 609 cm⁻¹ 为 Si—CH₃

的特征吸收峰, 800 cm⁻¹ 处为—Si(CH₃)₂ 的伸缩振动吸收峰, 表明在热裂解产物的 Si 上仅有 2 个甲基, 690 cm⁻¹ 为链状及环状化合物的一 Si(CH₃)₂ 的

另一特征吸收峰,在 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 处无吸收峰存在,表明热裂解产物为环状化合物。 $1\ 028.9\ \text{cm}^{-1}$ 为三聚环 (D_3) 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征伸缩振动, $1\ 083.8\ \text{cm}^{-1}$ 为四聚环 (D_4) 的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的特征伸缩振动,从二者峰强度之比可见 D_3 为主要裂解产物。 $2\ 962.74\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的 $\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动吸收峰, $1\ 259\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 的对称变形振动吸收峰。以上结果与文献[2,4]报道的线性聚二甲基硅氧烷在惰性气氛下的热裂解产物基本一致。

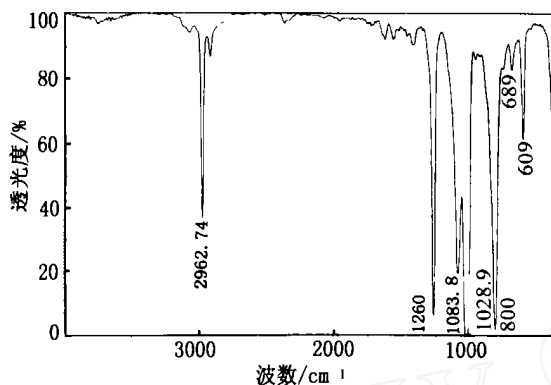


图2 PDMS1 热裂解产物的红外光谱

Fig. 2 IR spectra of pyrolytic products of PDMS1

图3为引入少量苯基的聚二甲基硅氧烷的热裂解产物的红外光谱。从图中可以看出,裂解产物仍以 D_3 、 D_4 为主, D_3 的量仍大于 D_4 。

图3中, $3\ 028\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环上 $=\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振

动吸收峰, $1\ 614\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 557\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环的特征吸收峰; $1\ 429\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{Si}-\text{Ph}$ 的伸缩振动吸收峰, $698\ \text{cm}^{-1}$ 、 $718\ \text{cm}^{-1}$ 为单取代苯环的特征吸收峰;表明在裂解产物出现了含有苯基的硅氧烷三聚体或四聚体。此外在图3中出现的 $515\ \text{cm}^{-1}$ 为催化剂 DBTDL 的 $\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}$ 的变形振动吸收峰^[5,6]。

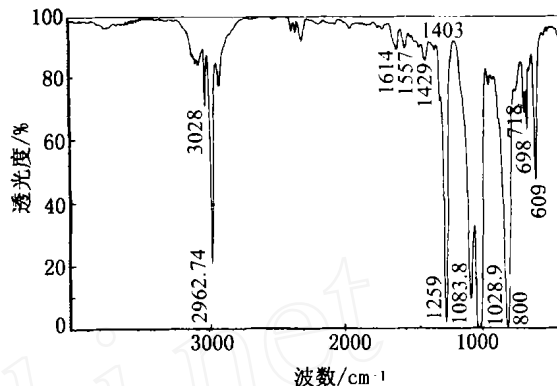
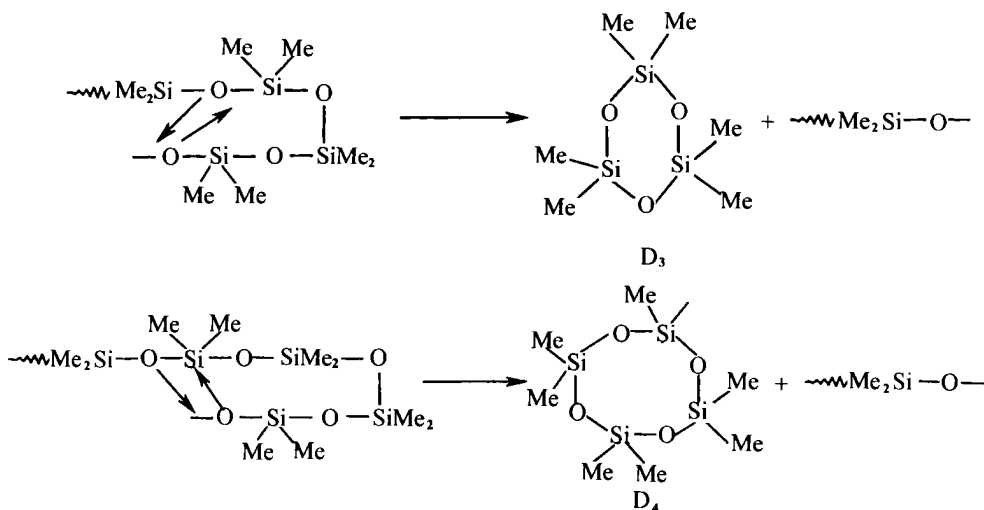


图3 PDMS2 热裂解产物的红外光谱

Fig. 3 IR spectra of pyrolytic products of PDMS2

3.3 交联聚硅氧烷的热裂解反应机理

在聚二甲基硅氧烷和聚甲基苯基硅氧烷的混合物解聚过程中形成的环状聚合物含有二甲基,也含有甲基苯基,这说明解聚过程既在分子内也在分子间发生。在 $300\ ^\circ\text{C}$ 以上,惰性气氛下,交联聚硅氧烷的热裂解反应主要是主链硅氧链的热重排降解,可能的热裂解机理如下:



4 结论

(1) TGA 分析表明,惰性气氛下,纯交联聚二甲基硅氧烷比含有少量苯基硅氧链段的交联聚二甲基硅氧烷有更加的耐热性,苯基硅氧链段的引入并不能提高聚硅氧烷的热稳定性。

(2) 在氮气气氛下,交联聚硅氧烷的主要热降解产物为环三硅氧烷(D₃)以及环四硅氧烷(D₄),聚硅氧烷的热裂解反应既在分子链内发生也在分子链间发生。

参考文献

- 1 Kicheldorf H R. Silicon in polymer synthesis. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1998 :289
- 2 李光亮编著. 有机硅高分子化学. 科学出版社, 1998 : 141
- 3 Grassie N. The thermal degradation of polysiloxanes. Part 4. poly (dimethyl/ diphenyl siloxane). European Polymer Journal, 1979;15 :415 ~ 420
- 4 [英]贝拉米 L J 著,黄维垣,聂崇实译. 复杂高分子的红外光谱. 科学出版社, 1975 :217
- 5 薛奇编著. 高分子结构研究中的光谱方法. 高等教育出版社, 1995 :223
- 6 柯以侃,董慧茹主编. 分析化学手册,第三分册,光谱分析. 化学工业出版社, 1998 :354
- 9 Riedel R et al. Sintering of amorphous polymer-derived Si, N and C containing composite powders. J. Euro. Ceram. Soc., 1989;(5) :113
- 10 Suzuki M et al. Synthesis of Si₃N₄-SiC composite ultrafine particles using a carbon dioxide laser. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 76(5) :1 195
- 11 Cauchetier M et al. Nanocomposite Si/ C/ N powder production by laser-aerosol interaction. J. Am. Ceram. Soc., 1996; 77 (4) :993
- 12 Mathias Herrmann et al. Silicon nitride-silicon carbide nanocomposite materials: , fabrication and mechanical properties at room temperature. J. Am. Soc., 1998;81(5) :1 095
- 13 梁忠友. 纳米复相陶瓷研究进展. 陶瓷, 1999; (4) :2
- 14 Dennes P G, Taupin C. Fabrication of alumina nanocomposites by Gel-Sol methods. J. Phy. Chem., 1982;86(2) :2 294
- 15 斯温 M V(澳大利亚)主编,郭景坤等译. 陶瓷的结构与性能. 科学出版社, 1998 :486
- 16 Becher P F, Sun E Y. Microstructural design of Si₃N₄ with improved fracture toughness: . effects of grain shape and size. J. Am. Ceram. Soc., 1998;81(11) :2 831
- 17 Sternitzke M. Review: structural ceramic nanocomposites. J. Eur. Ceram. Soc., 1997;(12) :1 061
- 18 Chheda M S, Flinn B D. Influences of nano-particles on properties of Si₃N₄-matrix composite. In: Baxter J ed. Advances in ceramic-matrix composites , Switzerland : Trans. Tech. Publications, 1997 :223
- 19 Andreas Rendtel et al. Silicon nitride/ silicon carbide nanocomposite materials: , hot strength, creep, and oxidation resistance. J. Am. Soc., 1998;81 (5) :1 109
- 20 Jan Dusza, Pazol Sajgalik. Fracture toughness of Si₃N₄/ SiC nanocomposites at 1 350 . J. Am. Ceram. Soc., 1999; 82 (12) :3 613
- 21 新原皓一. Nanostructure design and mechanical properties of ceramic composites. 粉体 および粉末冶金, 1990 ;37 (2) : 348
- 22 Koh Y H et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Si₃N₄-SiC (nanoparticle)-Si₃N₄ (whisker) composite. J. Mater. Res., 2000;15(2) :364
- 23 Fai N H et al. Processing and characterization of carbon fiber reinforced ceramic nanocomposites. In: Niihara K, Nakano K eds. High temperature ceramic matrix composites . Proc. 3rd. Int. Conf., Osaka : Trans. Tech. Publications, 1998 :105 ~ 108

(编辑 任涛)

(上接第 9 页)

(编辑 李洪泉)