

硅含量对聚硅乙炔树脂热性能的影响

付江 韩伟健 叶丽 胡继东 赵彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 合成了一系列不同硅含量的聚硅乙炔树脂,研究了硅含量对其耐热性能的影响。采用 GPC、 ^1H -NMR 和 ^{29}Si -NMR 对树脂结构进行了表征,并运用 DSC、TGA 等对其热稳定性及高温抗氧化性进行了初步表征。TGA 测试结果表明具有不同硅含量的树脂固化物在氮气中的残重率无明显差异,均在 81%~85%;而在空气气氛中,树脂的残重率随着硅含量的增加而明显提高,从 51% 提高到 67%,表明硅含量的增加有利于改善树脂的抗氧化性能。对于本体系硅含量的增加也伴随着 Si—H 键含量的增加,降低树脂固化温度,增大固化放热量。

关键词 聚硅乙炔,硅含量,耐高温,抗氧化

Effect of Silicon Content on Thermal Properties of Polyphenylsilylacetylene

Fu Jiang Han Weijian Ye Li Hu Jidong Zhao Tong

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A series of polyphenylsilylacetylene resin with different silicon content were synthesized and the thermal property of cured resin was studied. The structure of resin was characterized with GPC, ^1H -NMR and ^{29}Si -NMR. DSC and TGA were used to investigate the thermal behavior of cured resin. The result indicated that the resin has excellent thermal and oxidative stability and the decomposition residue of the cured resin with different Si content is similarly from 81% to 85% in nitrogen at 1 000°C, whereas that is increased from 51% to 67% with the increasing of silicon content in air atmosphere. Therefore, the presence of silicon in polyphenylsilylacetylene is an effective way to enhance the thermal property of resin.

Key words Polysilylacetylene, Silicon content, Thermal stability, Oxidative stability

1 引言

聚硅乙炔树脂具有优异的热稳定性、抗氧化性、较高的残碳率和优良的高温抗氧化性能,有望用于耐高温基体树脂,已经引起很多人的兴趣^[1~5]。聚硅乙炔树脂中的硅含量对其热性能有重要影响,在以往文献中尚未见相关详细研究。本文以聚甲基苯基硅乙炔为基础,采用氢基替代硅原子上的苯基,达到降低碳含量,提高硅含量的目的,合成了硅含量从 21% 到 33% 共 5 个比例的树脂,研究了不同硅含量树脂的热稳定性与抗氧化性的影响规律。发现树脂的硅含量对其氧化性能有重要影响。

2 实验

2.1 原料

甲基苯基二氯硅烷($\text{CH}_3\text{PhSiCl}_2$):浙江华成有机硅有限责任公司,纯度 98%,用前经蒸馏取 205°C 馏分;甲基氢二氯硅烷($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$):吉化华丰有机硅有限责任公司,纯度 99%,用前经蒸馏取 40°C 馏分;四氢呋喃:北京化学试剂公司,用前经钠回流蒸出;正丁基锂($n\text{-BuLi}$):正己烷溶液,Aldrich 公司。

2.2 测试仪器和方法

^1H -NMR: Bruker Avance 300 MHz 核磁共振谱仪,以 CDCl_3 为溶剂, Me_4Si 为内标,其中的 H 原子化学位移定为 0; ^{29}Si -NMR: Bruker Avance 300 MHz 核磁共振谱仪,以 CDCl_3 为溶剂, Me_4Si 作外标,其中

收稿日期:2008-09-30

作者简介:付江,1987 年出生,实验员,主要从事新型耐高温树脂研究工作。E-mail:hychl_0906@163.com

的 Si 原子化学位移定为 0; GPC: Waters 515 HPLC Pump, Waters 2410 RI Detector, Waters Styrag HT4 HPLC column, 4.6 mm × 300 mm × 2 mm, 以聚苯乙烯为标。淋洗液为 THF, 淋洗速率为 1 mL/min, 测试温度为 25°C; DSC: Mettler Toledo 822[®] 型, 升温速率: 10°C/min, N₂ 气氛测试; TGA: Netzsch STA409PC 热分析仪, 升温速率: 10°C/min, N₂ 或 Air 气氛测试。

2.3 聚硅乙炔的制备

将装备有 N₂ 导管、冷凝管、恒压滴液漏斗和磁力搅拌的 250 mL 三口瓶, 抽真空、充 N₂ 置换三遍。降

温至 -78°C, 用注射器向体系加入 *n*-BuLi 48 mL, 四氢呋喃 48 mL, 向滴液漏斗加入三氯乙烯 3.6 mL, 15 min 滴加完毕, 回至室温反应 2 h。体系降至 -50°C, 根据不同的配比向滴液漏斗加入 CH₃PhSiCl₂ 和 CH₃HSiCl₂, 10 min 滴加完毕, 回至室温反应 12 h。加入去离子水终止反应, 以乙醚萃取产物, 减压蒸馏, 得到棕红色黏稠液体。

3 结果与讨论

采用炔锂盐与甲基苯基二氯硅烷/甲基氢二氯硅烷共缩聚的路线^[4] 制备苯基聚硅乙炔, 其反应式见图 1。

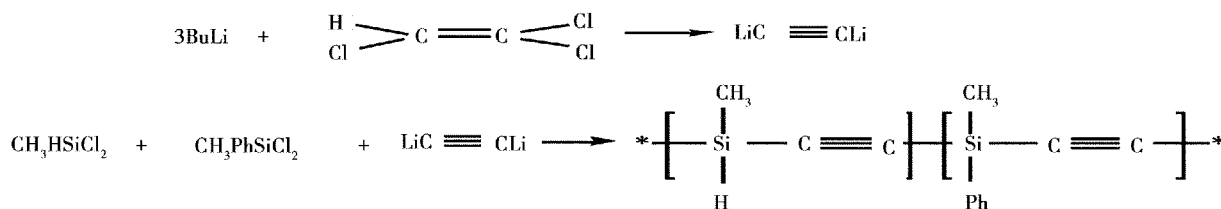


图 1 合成路线

Fig. 1 Synthesis route of polyphenylsilylacetylene

3.1 结构表征

选取了 5 个比例, 合成了具有不同硅含量的聚硅乙炔树脂, 树脂的基础数据见表 1。采用 GPC 对聚硅乙炔树脂的分子质量及其分布进行了表征。从图 2 可以看出, 随着聚硅乙炔树脂中硅含量增高、苯环含

量降低, 则聚合物的分子质量明显降低, 并且低分子质量部分的几个小峰明显增高, 这说明甲基氢硅乙炔结构的增多使分子质量降低, 甲基氢二氯硅烷的空间位阻较小, 聚合过程中较易形成小分子环体。

表 1 不同硅含量聚硅乙炔树脂的基础数据

Tab. 1 Basic data of polyphenylsilylacetylene

编号	投料比		氢谱 积分比	分子质量		固化物 Si 含量 ⁽¹⁾ /%	DSC		残碳率(TGA)/%	
	MeHSiCl ₂	MephSiCl ₂		<i>M_n</i> × 10 ³	<i>M_w</i> × 10 ³		<i>T_p</i> /°C	放热量/kJ·mol ⁻¹	氮气	空气
4-1	4	1	3.7:1	0.79	1.56	33.7	244	515	85.4	67.2
2-1	2	1	2.1:1	0.79	1.39	30.0	255	390	84.4	59.7
1-1	1	1	1:1.1	1.0	1.85	26.4	266	480	83.9	52.4
1-2	1	2	1:2.3	0.91	1.64	23.6	280	349	84.3	51.9
1-4	1	4	1:3.8	1.2	2.19	21.7	295	339	81.9	51.0

注: 1) 硅含量是根据分子量计算得到, 假设树脂固化失重完全由残留的溶剂和小分子挥发造成。

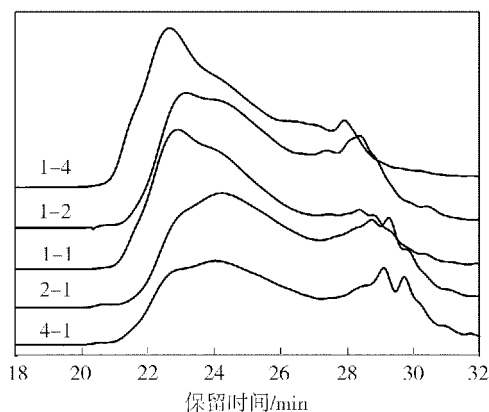


图 2 聚硅乙炔树脂的 GPC 曲线

Fig. 2 GPC curves of polyphenylsilylacetylene

采用¹H-NMR(图 3)和²⁹Si-NMR(图 4)对制备的聚硅乙炔树脂的结构进行了表征。在图 3 中, 化学

位移在 0.3 附近的峰归属于 HSiCH₃, 在 0.6 附近的峰归属于 (Ph)SiCH₃, 在 2~3 附近是残留的溶剂的峰, 在 4.3 附近的峰归属于 Si-H 键, 在 7.6 和 7.4 附近的峰归属于苯环上的邻、对位 H。对比不同比例聚硅乙炔的¹H-NMR 谱图, 可以看出随着甲基氢硅乙炔链节比例增高, 4.3 左右的 SiH 的特征峰明显增强, 而 7~8 之间苯环上 H 的峰明显减弱。结合¹H-NMR 谱图积分数据(表 1), 树脂中两种 Si 的比例与投料比较为吻合, 这说明, 甲基氢二氯硅烷与甲基苯基二氯硅烷的反应活性接近, 共聚物组成与原料组成比较接近。因此, 可以通过调节投料比, 调控聚硅乙炔树脂中的硅含量。

在图 4 中, 化学位移在 -43 附近的峰归属于 CH₃Si(Ph), -63 附近的峰归属于 CH₃SiH。对比不同比例树脂的硅谱谱图, 这两组峰随着投料比而相应变化。

同时可以看出 -43 附近的 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{Ph})$ 峰由三个小峰组成, -63 附近 CH_3SiH 峰也由两个峰组成, 这说明在共

聚物中每种 Si 原子的序列结构不是完全相同的。对于每一个小峰的归属目前尚不清楚, 有待确认。

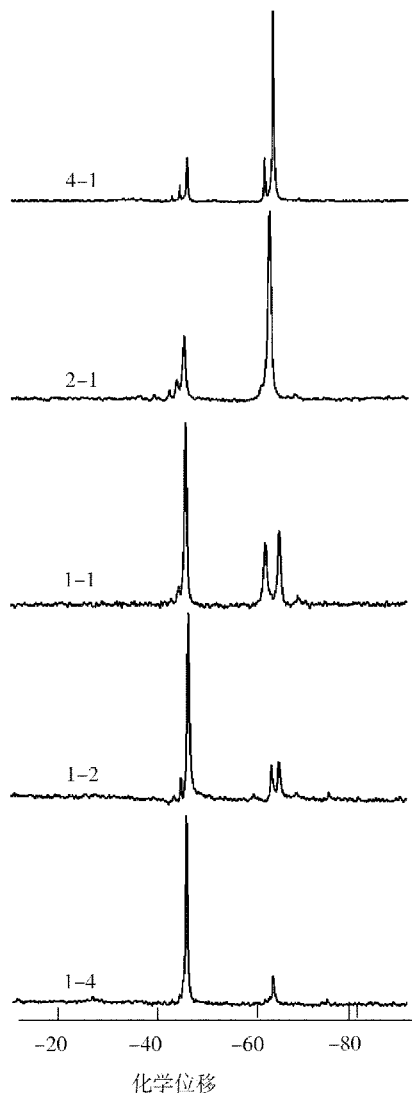


图3 不同比例聚硅乙炔的 ^1H -NMR谱图
Fig.3 ^1H -NMR spectra of polyphenylsilylacetylene

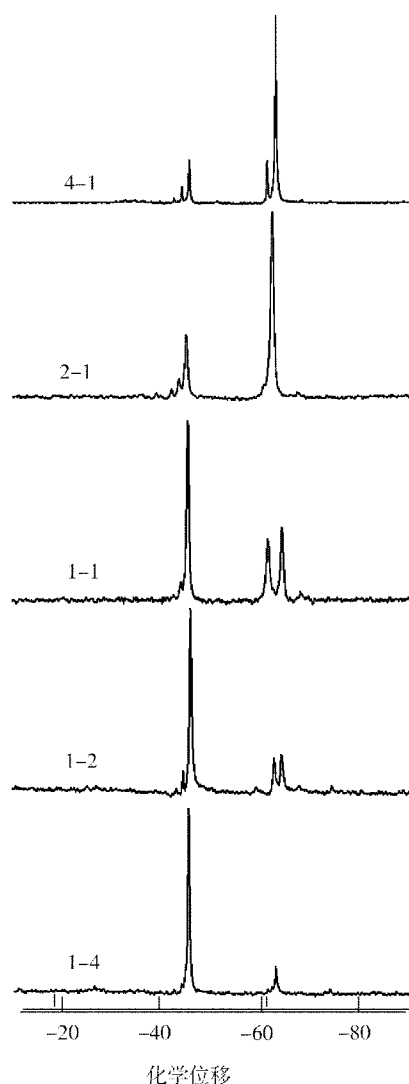


图4 不同比例聚硅乙炔的 ^{29}Si -NMR谱图
Fig.4 ^{29}Si -NMR spectra of polyphenylsilylacetylene

3.2 聚硅乙炔热性能表征

3.2.1 固化反应研究

采用 DSC 对聚硅乙炔树脂的固化行为进行研究 (图 5), DSC 曲线表明聚硅乙炔树脂呈单峰固化, 并且随着硅含量和 Si—H 键含量的增加, 固化放热峰向低温方向移动, 放热量也随之增加。聚硅乙炔树脂的固化过程包括由热引发的硅氢加成反应和三键加成反应, 文献[5~7]指出, 单纯的二级炔固化放热峰一般在 $300 \sim 400^\circ\text{C}$, 而分子结构中如果含有 SiH 键, 由于硅氢加成反应的带动, 放热峰可以前移到 $250 \sim 300^\circ\text{C}$ 。聚硅乙炔树脂硅含量提高的同时 Si—H 键含量也随之提高, 通过比较不同 Si—H 键含量树脂的 DSC 曲线, 可以看出 Si—H 键含量越高, 对三键固化反应的促进作用越明显。聚硅乙炔树脂的后固化温度较高, 增加 SiH 键含量可以明显降低后固化温度, 如 1—

4 共聚物需要在 450°C 后固化, 而 4—1 共聚物的后固化温度可降低至 300°C 。

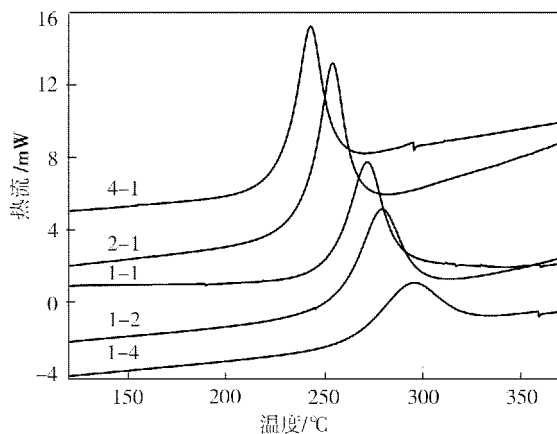
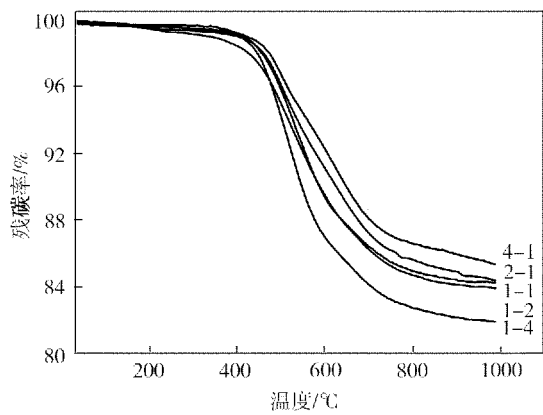


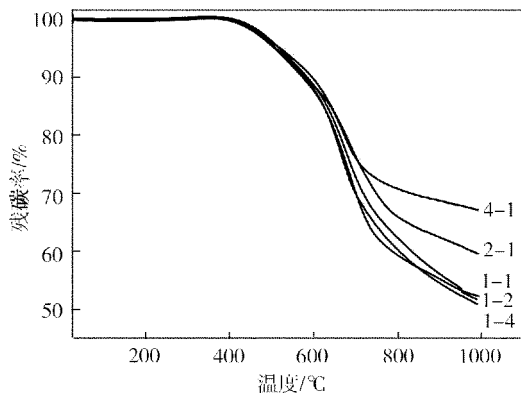
图5 聚硅乙炔的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of polyphenylsilylacetylene

3.2.2 聚硅乙炔固化物的热稳定性

聚硅乙炔树脂固化过程中无小分子放出,固化物为致密的黑色块体。为了表征固化物的耐热性,对其进行了氮气和空气气氛中的 TGA 测试(图 6)。



(a) 氮气



(b) 空气

图 6 聚硅乙炔树脂固化物的热重曲线
Fig.6 TGA curves of cured resin

从[图 6(a)]可以看出,不同比例的聚硅乙炔树脂都表现出良好的耐热性,1 000℃时的残碳率均在 81% ~ 85%,硅含量的增加可以提高残碳率,但幅度

不大,这是由于树脂中硅含量增加的同时苯环含量会相应的降低,苯环结构同样具有优良的耐热性,所以树脂在氮气下的残碳率变化不大。比较树脂固化物在空气中的 TGA 曲线[图 6(b)],可以看出明显差异,随着硅含量的增高,1 000℃残碳率从 51% 提高到 67%,这说明硅原子具有优良的高温抗氧化性。

4 结论

通过炔锂盐与甲基苯基二氯硅烷/甲基氢二氯硅烷的共缩聚反应,合成了一系列不同硅含量的聚硅乙炔树脂,采用 GPC、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{29}\text{Si-NMR}$ 对产物进行了结构表征,采用 DSC、TGA 等测试方法对聚硅乙炔树脂的热稳定性和抗氧化性进行了初步表征。结果表明,聚硅乙炔树脂中硅含量的增加有利于改善树脂的高温抗氧化性能,但在氮气中的残碳率无明显差异。同时,硅含量的增加伴随着 Si—H 键含量增加,降低了树脂固化温度,增大了固化放热量。

参考文献

- 1 Masayoshi Itoh, Kohji Inoue, Kenji Iwata. *Macromolecules*, 1997; 30: 694
- 2 Patent, CN200510027518
- 3 Patent, CN200710045125
- 4 Sina Ijadi-Maghsoodi, Yi Pang, Thomas Barton. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1990; 28: 955
- 5 Robert Corriu, Philippe Gerbier. *Organosilicon polymers: pyrolysis chemistry of poly[(dimethylsilylene) diacetylene]*. *Organometallics*, 1992; 11: 2 507
- 6 Masayoshi Itoh, Masahiko Mitsuzuka, Kenji Iwata. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)-ethynylene-1, 3-phenyleneethynylene]. *Macromolecules*, 1994; 27: 7 917
- 7 Shigeki Kuroki, Takeaki Kakigano, Masayoshi Itoh. Thermosetting mechanism study of poly[(phenylsilylene) ethynylene-1, 3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry. *Macromolecules*, 1998; 31: 2 804

(编辑 吴坚)