

聚硅氧烷的紫外光固化特性及热解机理研究

UV Curing Behavior and Thermodegradation

Mechanism of Polysiloxanes

薄 澜¹, 王生杰², 孔 杰²

(1 西安杨森制药有限公司, 西安 710043;

2 西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710072)

BO Lan¹, WANG Sheng-jie², KONG Jie² (1 Xi'an Janssen

Pharmaceutical Ltd. Co., Xi'an 710043, China; 2 Department of Applied

Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

摘要: 通过调聚法合成了不同乙烯基含量的聚硅氧烷, 利用红外光谱和凝胶渗透色谱对聚合物进行了表征。研究了光引发剂、固化氛围、乙烯基团含量对所制备聚硅氧烷紫外光固化行为的影响; 并利用热失重分析仪对固化物的热解机理进行了探讨。实验表明在氮气气氛下, 以 IHT-PI 185 为光引发剂, 随着聚合物中乙烯基团含量增加, 固化速率加快, 且固化后聚合物的耐热性能提高。

关键词: 聚硅氧烷; 紫外光固化; 热解机理

中图分类号: T Q050.4+25 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)09-0062-05

Abstract: Polysiloxanes with different vinyl contents were synthesized *via* polycondensation reaction, and characterized by FT-IR and GPC. The effects of photoinitiator, atmosphere, and contents of vinyl groups on UV curing behavior of polysiloxanes were explored, according to the absorption area changing of double bond in FT-IR spectra under UV radiation. Finally, TGA was used to investigate their thermodegradation mechanism. Experiment results indicated that curing rate and thermal stability of the polysiloxanes were improved with the increasing of methylvinylsiloxane units in polysiloxanes with IHT-PI 185 as photoinitiator in nitrogen atmosphere.

Key words: polysiloxane; UV curing behavior; thermodegradation mechanism

聚硅氧烷具有许多优异的理化性能, 如低温弹性和高温稳定性, 绝缘性, 耐臭氧老化, 耐辐射以及低表面能特性等, 在航空航天、电子、化工、建筑等许多领域获得广泛应用^[1]。尤其作为先驱体制备高性能陶瓷领域, 吸引了国内外众多课题组的研究兴趣, 并得到了快速发展^[2,3]。与此同时, UV 固化技术不仅具有固化迅速、节能和环保等优点, 更重要的是可以在一些对温度敏感的场所使用, 大大拓宽了材料的应用范围, 因而受到了广泛的关注^[4-6]。如果将光活性基团引入到陶瓷先驱体—有机硅分子链上, 在进行计算机控制三维立体喷墨打印成型的同时进行紫外光固化, 然后进行烧结, 可用以成型具有复杂几何形状的陶瓷部件。不过目前在此方向的研究还存在较多的问题, 尤其是如何使打印速度和固化速度匹配成为发展中的瓶颈。因此, 对有机硅聚合物的紫外光固化行为和热解机理进行研究, 无论在理论上还是应用上都具有重要的意义。

1 合成及固化工艺

1.1 原材料

甲基乙烯基二氯硅烷, 工业品, 武大有机硅新材料有限责任公司; 二甲基二氯硅烷, 工业品, 浙江新安化工集团股份有限公司; 浓硫酸, 分析纯, 西安市长安县西新精细化工厂; 氢氧化钾, 分析纯, 天津市河东区红岩试剂厂; 对苯二酚、无水硫酸镁, 分析纯, 上海山浦化工有限公司; 安息香乙醚, 分析纯, 上海试剂三厂; 其他光引发剂均为工业品, 由紫光英力科技有限公司提供; 甲苯等均为分析纯。

1.2 聚硅氧烷合成工艺

在装配有机械搅拌器、恒压滴液漏斗、HCl 脱除装置的 250mL 三口瓶中加入 141g (1mol) 甲基乙烯基二氯硅烷, 于室温缓慢滴加 54g (2mol) 蒸馏水 (2h 滴完), 继续反应 1h, 水洗至中性, 加入无水硫酸镁放置 24h, 过滤后得到无色透明液体, 记为 A 组分; 将由二

甲基二氯硅烷按同样方法制得的产物记为 B 组分。

将 A、B 组分按一定比例混合,加入 1% (质量分数,下同)的对苯二酚,2% 的浓硫酸,于 60℃反应 3h,冷却至室温用甲醇沉淀 3 次,将下层黏稠液体用甲苯稀释后,首先用 10% 的氢氧化钾溶液水洗以除去对苯二酚,然后用蒸馏水洗至中性,加入无水硫酸镁放置 24h,过滤,减压蒸除溶剂,得到无色透明液体。

1.3 UV 固化工艺

将制得的聚硅氧烷与一定量的光引发剂混合均匀后,涂覆在 KBr 盐片或锡箔纸上,分别于氮气氛围和空气氛围中,在紫外灯下辐照一定时间。光源采用 HOK 4/120 型 400 W 直管式中压汞灯(Philips 公司生产)。

1.4 表征与测试

红外光谱分析: WQF-310 FT-IR 红外光谱仪,将样品涂于溴化钾盐片上进行 FT-IR 分析。

双键转化率测定: 采用红外光谱技术,检测样品在不同时间的紫外光辐射下双键特征吸收峰面积的变化来表征反应程度^[7]。在本实验中,乙烯基中双键的特征吸收峰在 1600 cm⁻¹ 处的峰面积为 A₀,反应 t 时间后其为 A_t,以 1260cm⁻¹ 处甲基的峰面积 A_c作为内标,则 t 时刻的转化率(Conversion Percent, CP) 为

CP = (A₀/A_c - A_t/A_c) × 100/(A₀/A_c) (1)

分子量及分子量分布测定: Waters Breeze 型凝胶渗透谱仪, THF 为溶剂, PSt 为标样,溶剂流出速度 1.0 mL/min。

热失重分析: 美国 TA 公司 Q50 型热失重仪。升

温速率 10℃/min, 氮气, 温程: 25~ 900℃。

2 结果与讨论

2.1 合成产物表征

根据聚硅氧烷中理论甲基乙烯基硅氧烷链节含量,分别记作 I, I-80, I-60, I-40(表 1)。图 1 为聚合物的红外谱图(由于四种聚硅氧烷的红外谱图非常相似,在此处只列出了 I 的红外谱图): 3464 cm⁻¹ 处为羟基的伸展振动吸收峰,1260 cm⁻¹ 和 1408 cm⁻¹ 分别为 SiCH₃ 的对称和不对称变形振动谱带,790 cm⁻¹ 谱带是由 Si—C 伸缩振动和面内摇摆振动引起,CH₃ 中碳氢的伸缩振动吸收为 2967 cm⁻¹, 3054 cm⁻¹ 为 Si—CH=CH₂ 中 C—H 伸缩振动谱带,1600 cm⁻¹ 为 C=C 的伸缩振动吸收。以上数据表明反应产物是端基为硅羟基、侧链含有乙烯基的聚硅氧烷。聚合物的分子量及分布见表 1。

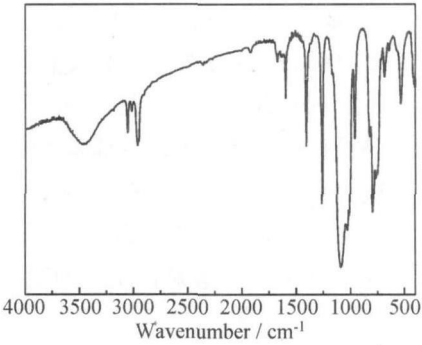


图 1 聚硅氧烷 I 的红外谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of polysiloxane I

表 1 聚硅氧烷的分子量及分子量分布

Table 1 Molecular weight and polydispersity of polysiloxanes synthesized

Sample	Mole fraction of methylvinylsiloxane units in polymers / %	M _n	M _w	M _w / M _n
		/(g • mol ⁻¹)	/(g • mol ⁻¹)	
I	100	2568	6908	2.69
I-80	80	3125	7312	2.34
I-60	60	3552	7849	2.21
I-40	40	2865	7048	2.46

2.2 聚硅氧烷的 UV 固化

2.2.1 固化氛围的影响

空气中氧以三线态存在,有两个自旋方向相同的未成对电子,可以看作为双游离基,在光固化过程中很活泼,既可抑制光敏引发剂的激发,又能与游离基反应生成过氧化物游离基,这种过氧化物游离基性质比较稳定,不能引发交联(或聚合)反应^[8],因此,通常氧的存在对含不饱和双键化合物的自由基交联(或聚合)反

应产生阻聚或延聚作用。对于聚硅氧烷化合物,由于分子间作用力较小,氧气在其中的溶解性和扩散系数较高,使得聚硅氧烷的自由基 UV 固化对反应气氛的依赖性更强。图 2 比较了聚合物 I 在氮气和空气中的光固化行为。

从图 2 发现,在反应物、引发剂和光强度完全相同的情况下,聚硅氧烷在氮气中的固化速率明显高于在空气中的固化速率,而且不饱和双键的最终转化率也

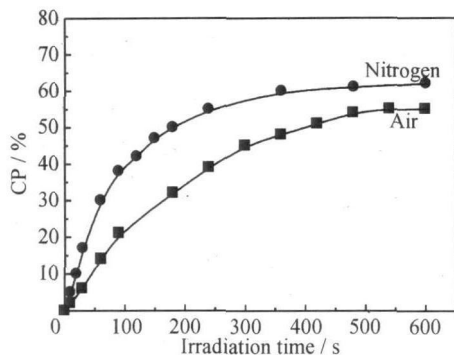


图 2 不同气氛下双键转化率与辐照时间关系曲线

Fig. 2 Conversion percent of double bond versus irradiation time for polymer I in different atmosphere

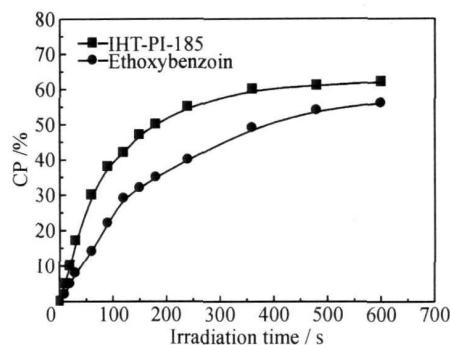


图 4 不同引发剂作用下双键转化率与辐照时间的关系曲线

Fig. 4 Conversion percent of double bond versus irradiation time with different photoinitiators in nitrogen atmosphere

比在空气中高。这是因为在氮气条件下无氧的阻聚作用,聚合速率在短时间内达到较高的数值,“凝胶效应”导致聚合物具有较高的反应速率,转化率迅速增加。当聚合物在空气中固化时,氧气的存在可猝灭固化体系中的自由基,使得体系中自由基浓度减小,聚合反应速率减缓;随着时间的延长,更多的氧通过扩散作用进入到固化层中,较多的光引发剂被消耗掉,致使反应后期没有引发剂可用,最终转化率降低。从某种意义上说,阻止氧阻聚就是如何减少涂膜中氧的含量和提高膜的固化速率的问题,在含有丙烯酰氧基聚硅氧烷的光固化研究中发现,使用高效引发剂和提高辐照强度可有效减轻氧对自由基聚合反应的阻聚效应^[9]。

2.2.2 光引发剂的影响

UV 固化的引发活性与采用的引发剂性质有重要关系,在本实验中试验了安息香乙醚, IHT-PI-1173, IHT-PI-185, IHT-PI-OMBB 和 IHT-PI-TPO 五种光引发剂,其中只有安息香乙醚和 IHT-PI-185 两种引发剂在聚硅氧烷中有较好的溶解性,具体结构如图 3 所示,其他三种引发剂均难以溶解,难以用于引发聚甲基乙烯基硅氧烷的光固化反应。图 4 是在氮气环境中,引发剂用量相同的聚硅氧烷使用不同种类光引发剂的双键转化率-时间曲线。

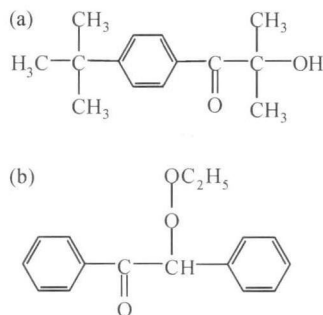


图 3 光引发剂的分子结构 (a) IHT-PI-185; (b) 安息香乙醚

Fig. 3 Molecular structure of photoinitiators

(a) IHT-PI-185; (b) ethoxybenzoin

从图 4 可以看出, IHT-PI-185 引发的聚甲基乙烯基硅氧烷的固化速率较高,辐照 3min 时,由 IHT-PI-185 引发的聚合物不饱和双键转化率为 50%,而以安息香乙醚为光引发剂时转化率只有 35%,辐照 10min 时,由 IHT-PI-185 引发的聚合物不饱和双键转化率达到 62%,以安息香乙醚为光引发剂时转化率为 56%,这说明 IHT-PI-185 的光裂解效率较高,而且能有效引发交联反应。

2.2.3 乙烯基团密度对紫外光固化的影响

图 5 是不同乙烯基含量的聚硅氧烷的转化率-时间曲线,其理论甲基乙烯基硅氧烷链节摩尔分数分别为 100%, 80%, 60% 和 40%,从图 5 可见,在固化反应的前半程($t \leq 240s$),随着乙烯基含量增加,反应速率提高;然而在反应后期($t > 360s$),聚硅氧烷 I-80 固化速率和最终转化率比聚硅氧烷 I 略高,这一现象可能是由于在反应初期,反应物黏度较低,反应物的扩散运动不受限制,反应速率由可反应基团浓度决定;随着反应的进行,反应体系的黏度逐渐增大,首先是自由基的扩散受到限制,自由基间耦合几率降低,相对延长了自由基寿命,当反应速率由自由基扩散来控制的时候,就会出现所谓的“自动加速”现象。显然,全部由甲基乙烯基硅氧烷链节组成的聚硅氧烷 I 的“自动加速”现象出现得最早,体系黏度快速增大,在使链终止速率常数减小的同时也严重降低了链增长速率常数的值,反而使转化率不太高时聚合速率趋于平缓。随着活性基团浓度降低,“凝胶效应”推迟或不出现“凝胶效应”,转化率呈现缓慢增长趋势,如图 5 中的曲线 I-60 和 I-40 所示。

2.3 光固化聚硅氧烷的耐热性能

优异的耐热和热氧化稳定性是硅系聚合物最重要的性能之一,以三甲基硅封端的聚二甲基硅氧烷在情

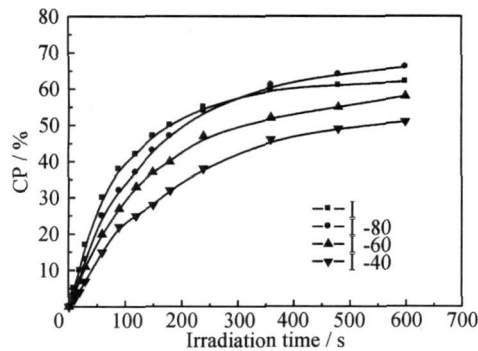


图5 不同乙烯基含量聚硅氧烷的双键转化率与辐照时间关系曲线

Fig. 5 Conversion percent of double bond *versus* irradiation time of polysiloxanes in nitrogen atmosphere using IHT-Pt185 as photoinitiator

性环境中,其热分解温度为 360℃^[10],以恒定的速率升温,在惰性气氛下,聚二甲基硅氧烷的热降解产物主要是环硅氧烷,其中六甲基环三硅氧烷含量最多,其次是八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷等^[11,12]。本节研究了在惰性气氛下,不同乙烯基团含量(交联密度)的端羟基聚硅氧烷的热分解行为。

图6是不同乙烯基含量的聚硅氧烷UV固化后的热分解曲线,从图6可以看出,四种聚合物的分解趋势相似,都存在两个快速失重温度区间,100~250℃出现一快速失重区间,到250℃时失重大约为10%,这是由于聚合反应过程中没有使用封端剂,聚合产物的端基为硅羟基,加热时,硅羟基间发生缩合反应,放出水蒸气,导致聚合物失重,热缩过程如式(2)所示;450~700℃为另一快速失重区间,随着聚合物中二甲基硅氧烷链节的增加,失重速率增快,最终残留率降低,I,I-80,I-60,I-40分别为73.69%,68.88%,61.30%和48.72%,具体热分解参数见表2,此温度区间可能有两种热裂解机理,一方面,聚合物中残留的硅羟基进攻硅甲基,形成硅氧硅键的同时放出甲烷气体^[13],如式(3)所示;另一方面,聚合物中的线性分子链发生重

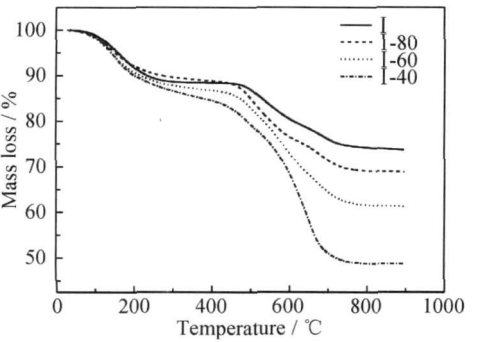


图6 聚硅氧烷的TGA曲线

Fig. 6 TGA curves of UV cured polysiloxanes

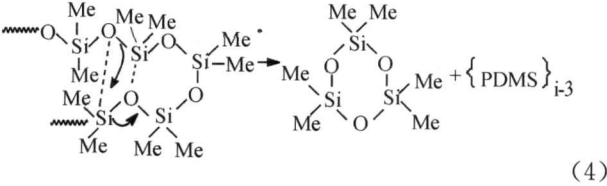
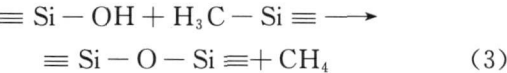
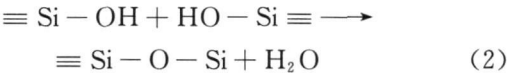
排、断裂,放出低分子量硅烷环体,如式(4)所示;此反应在整个降解过程所占的重要程度视聚合物的结构而定,交联程度大,会限制硅氧硅键的重排和断裂,热失重速率降低^[4]。聚合物I的可交联基团含量最高,一方面可以参与硅羟基反应式(3)的甲基最少,另一方面固化后交联密度最大,交联限制了有机硅主链的重排和断裂反应,因此聚合物I具有最好的耐热性,而且随着甲基乙烯基硅氧烷链节含量的降低,聚合物的耐热性降低。

表2 乙烯基聚硅氧烷的热分解参数

Table 2 Thermal degradation parameters of polysiloxanes with vinyl groups

Sample	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{1\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$T_{2\text{max}} / ^\circ\text{C}$	$Y_c / \%$
I	159.4	162.6	526.3	73.7
I-80	152.4	145.3	509.9	68.9
I-60	141.7	143.4	575.3	61.3
I-40	142.6	145.3	653.8	48.7

Note: T_5 and T_{max} are the 5% mass loss and maximum degradation rate temperatures, Y_c = char yield at 900℃



3 结论

(1) 采用调聚法合成了不同乙烯基含量的聚硅氧烷,通过对UV固化过程研究发现,空气中的氧气能起到明显的阻聚作用,聚合物在N₂中的固化速率和最终转化率都比在空气中高;引发剂和聚合物之间的相容性对UV固化非常重要,在选用的几种引发剂中,IHT-Pt185对聚合物的引发效果较好,其引发速率和最终转化率均比其他类型的引发剂高;随着聚合物中乙烯基团摩尔分数降低,固化速率降低,但最终转化率的变化却并不规律。

(2) TGA分析表明,光固化聚硅氧烷热分解过程可分为两个阶段:在100~300℃,硅醇间热缩放出水蒸气;在450~700℃,可能有两种失重机理,一方面残余的硅羟基与硅甲基进行缩聚反应,放出甲烷,另一方面硅氧硅键重排、断裂释放出低分子量硅烷环体。随着

聚合物中二甲基硅氧烷链节含量增加, 聚合物在第二个分解阶段 (450~ 700℃) 的失重速率加快, 且 900℃ 时的残留率降低。

参考文献

- [1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002 147- 149
- [2] WIDEMAN T, CORTEZ E, REMSEN E E, et al Reaction of monofunctional boranes with hydridopolysilazane: synthesis, characterization and ceramic conversion reactions of new processible precursors to SiNCB ceramic materials[J]. Chem Mater, 1997, 9: 2218- 2227.
- [3] 胡海峰, 陈朝辉, 冯春祥, 等. 聚硅氮烷在氮气中的裂解研究[J]. 高分子学报, 1998, (1): 104- 108
- [4] PATEL M, MORRELL P R, SKINNER A R. Physical and thermal properties of model polysiloxane rubbers: impact of crosslink density and tin concentration[J]. Macromol Symp, 2002, 180: 109- 123
- [5] ROTH L E, VALLES E M, VILLAR M A. Bulk hydrosilylation reaction of poly(dimethylsiloxane) chains catalyzed by a platinum salt: effect of the initial concentration of reactive groups on the final extent of reaction[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 1099- 1106
- [6] KUMAR R N, WOO C K, ABUSAMAN A. UV curing of surface coating system consisting of cycloaliphatic diepoxide-en-glycidyl methacrylate by cationic photoinitiators: characterization of the cured film by FTIR spectroscopy[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 1569- 1577.
- [7] 寇会光, 施文芳. 超支化聚(胺酯)的合成及其光固化性能研究[J]. 高分子学报, 2000, (5): 554- 558
- [8] 张兆斌, 苏宗贤, 曹瑾. 丙烯酸及丙烯酸酯光固化反应过程的研究[J]. 华东理工大学学报, 1994, (10): 683- 687
- [9] IOJOIU C, MABADIE M J, HARABAGIU V, et al Synthesis and photocrosslinking of benzyl acrylate substituted polydimethylsiloxanes[J]. Eur Polym J, 2000, 36: 2115- 2123
- [10] JOVANOVIĆ J D, GOVEDARICA M N, DVORNIC P R, et al The thermogravimetric analysis of some polysiloxanes[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 61: 87- 93
- [11] 付善菊, 韩哲文, 吴平平. 聚硅氧烷热稳定性研究进展[J]. 高分子通报, 2001, (1): 40- 47
- [12] ANDRE S, PIETRASANTA F G, RATSIMIHETRY A, et al Synthesis, characterization and thermal properties of SiH and SiOH terminated hybrid polysiloxanes[J]. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 2309- 2315
- [13] DJAMILA B H, LATOURNERIE J, DEMPSEY P. Reaction pathways during the thermal conversion of polysiloxane precursors into oxycarbide ceramics[J]. J Europ Ceram Sci, 2004, 5 (1): 1- 7

收稿日期: 2007-03-02; 修订日期: 2007-07-18

作者简介: 薄澜(1980-), 女, 硕士, 从事专业: 有机硅应用及药物分析, 联系地址: 西安市万寿路 34 号西安杨森制药有限公司质量部 (710043)。

世界精密陶瓷形成新竞争

目前, 世界精密陶瓷产品的发展趋势呈现出产品门类越来越多, 各种精密陶瓷产品已经被成功用于热传导、热机械、核能、微电子技术、自动化装置、敏感传感器、光学领域、医疗领域及新能源等领域。

目前, 各国的精密陶瓷研究与生产, 正在形成新一轮的生产高潮与竞争更加激烈的市场局面。

精细陶瓷的发展方向主要集中在高温结构陶瓷方面。现在在航天科技、汽车、航空器、军工、核工程、医疗设备及机械动力等方面, 已经进入大规模与大范围使用阶段。美国的氮化硅、碳化硅、氧化锆陶瓷为主的精密陶瓷材料与推广生产, 已取得快速发展, 产品的产量已占到世界总产量的 60% 以上。

陶瓷轴承工作温度高达 1300℃ 以上, 其工作强度为普通金属材料 5 倍以上。耐热氧化锆陶瓷瓦可以忍耐高达 6000℃ 的航天高温摩擦, 被大量用作航天飞机的盔甲。

生物陶瓷产品已经被应用于骨骼修复、瓷牙修补等方面。陶瓷活塞盖、排气管内衬、涡轮增压转子及燃气轮转子等研究工作正在有条不紊地进行。

目前, 有的国家还加强军用精密陶瓷与特种陶瓷研发, 以期逐步加强它们在军事领域的推广使用。

精密陶瓷敏感元件, 已占据国际市场主要份额。包括热敏、压敏、磁敏、光敏、气敏材料在内的各种精密陶瓷产品, 垄断了很大部分的国际市场。如采用了大量精密陶瓷材料的新型数码相机与新一代的高清晰电视机等产品中, 均使用了大量的敏感陶瓷元器件。

此外, 目前, 正在试验的高性能陶瓷电池, 以固态材料替代液态酸溶液, 要比传统的电池质量轻 2/3, 且对环境污染小, 尤其适应于电动汽车及航天器使用。

此外, 众所周知, 开发研制的陶瓷汽车发动机, 已经部分得到了应用。

各国出于自身急迫的需要, 在开发研究功能陶瓷高温结构方面, 不断加大投资力度。作为研究重点的第四代核能发电新材料中使用了許多陶瓷材料。新型交通工具磁悬浮列车中也大量使用了各种耐高温材料与磁敏陶瓷材料产品。

目前, 正在批量生产的空中客车 A320 超大型飞机, 就采用了许多高温陶瓷材料与敏感陶瓷元件。