

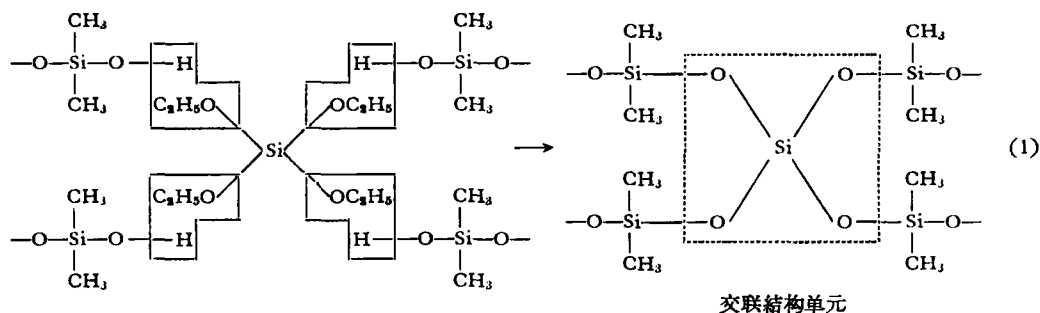
# 聚有机硅氧烷的研究

## VII. 硅橡胶的室温熟化和高温降解\*

江英彦 林一 唐蘭生 盖太和

(中国科学院化学研究所)

末端含有羟基的线型聚二甲基硅氧烷(简称硅橡胶),在适当的催化剂,如二月桂酸二丁基锡酯的存在下,用多官能团的有机硅化合物,如原硅酸乙酯为交联剂,能够在室温下进行熟化变为具有三向结构的弹性体,即硅橡胶。公认的熟化反应如下<sup>[1-4]</sup>:



一般所用原硅酸乙酯的量与硅橡胶末端的羟基的量对比都是大大过量的<sup>[3]</sup>。我们的实验也证实了在空气中在一定量催化剂存在下,用过量原硅酸乙酯不仅短时间内能够使硅橡胶熟化,而且过量越多,熟化越快(见表1)。如果按照公式(1)的熟化反应是不能解释这

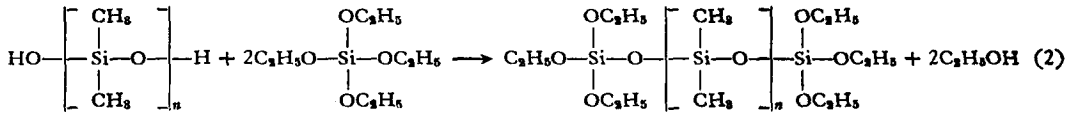
表1 原硅酸乙酯用量与硅橡胶熟化时间的关系

实验编号	$\text{HO}-\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{Si}-\text{O}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{1.85}$ 克分子 A	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 克分子 B	B/A	熟化时间 分
1	0.000095	0.00021	2.2	420
2	0.000097	0.00040	4.1	78
3	0.000098	0.00057	5.8	54
4	0.000093	0.0011	12	42
5	0.000094	0.0015	16	24
6	0.000095	0.0028	30	12

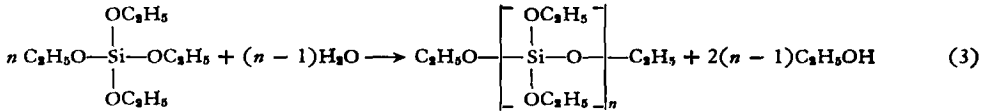
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{22})_2$  2%  
空气相对湿度 50%

\* 本文曾在1962年11月第四次全国高分子论文报告会(成都)上宣读。

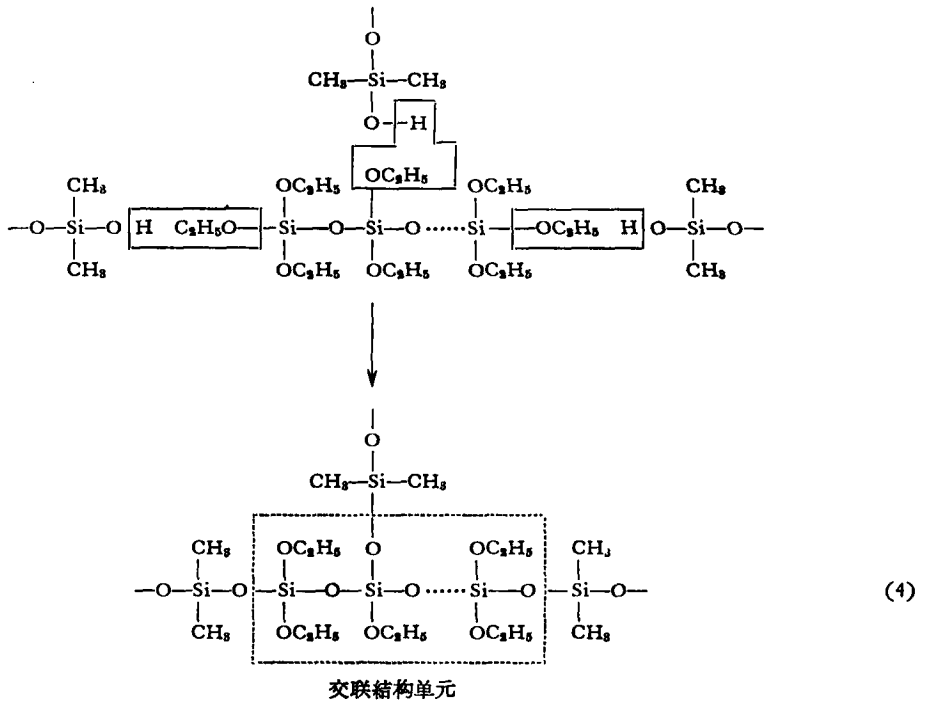
一現象的。因为在原硅酸乙酯过量的情况下,它不但不能成为交联剂,反而变成鏈末端封鎖剂:



我們认为空气中的水分参与了反应,原硅酸乙酯先水解縮合成为聚硅酸乙酯;聚硅酸乙酯



的乙氧基再和硅橡胶的羟基进行縮合,生成三向结构的聚合物:



剩下的乙氧基还会进一步水解縮合完成熟化。一个原硅酸乙酯分子只有四个乙氧基,而一个聚硅酸乙酯有很多乙氧基可以和硅橡胶的羟基反应。因此只要有足够的水分使原硅酸乙酯能够变成聚硅酸乙酯,过量的原硅酸乙酯不仅不妨碍硅橡胶的交联,反而会增加交联的机会。另一个熟化的途径是先经过反应(2),然后硅橡胶末端多余的乙氧基之間,或者和剩下的原硅酸乙酯进行共水解縮合。不論熟化反应是经过哪一个途径,最后,熟化的硅橡胶都将具有同样的结构,也就是說,交联结构单元不是象文献所述的原硅酸乙酯(如(1)式)而是聚硅酸乙酯(如(4)式)。

为了进一步了解水分对熟化速度的影响,我們观察了硅橡胶在封管中的熟化时间,結果示于表 2。比較表 1 和表 2,可以看出在封管中,也就是在沒有受空气中水分的影响

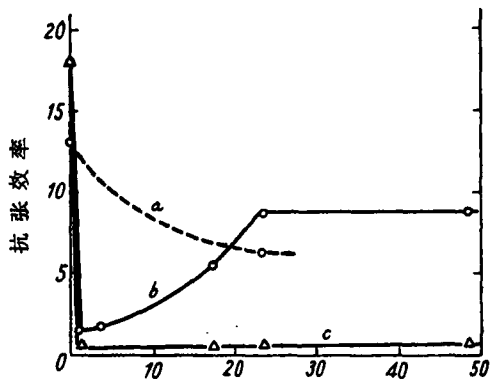
表 2 水量对硅橡胶熟化时间的影响

实验编号	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 克 分 子 A	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 克 分 子 B	B/A	$\text{H}_2\text{O}$ 克 分 子	熟化时间 小时
11	0.00012	0.000064	0.53	0	134
12	0.000058	0.000043	0.72	0	432
13	0.000059	0.000070	1.2	0	504
14	0.00057	0.00031	5.4	0	>4000
15	0.00054	0.000065	1.2	7.6	17
16	0.00065	0.00036	5.5	35	52

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  0.5%

下, 熟化时间比在空气中长得多。实验 3 和实验 14 所用的原硅酸乙酯的量相似, 前者在 54 分钟就熟化了, 而后者到 4000 小时还没有熟化。而且和在空气中相反, 原硅酸乙酯越多, 固化越慢(实验 11—14)。加了水, 熟化时间大大缩短(实验 15—16)。

硅橡胶室温熟化方法的出现, 给加工工艺带来很多的方便。但是所得硅橡胶的物理性能不如高温熟化硅橡胶好<sup>[5]</sup>。Новиков 等<sup>[3]</sup> 报导, 含有补强剂的室温熟化硅橡胶, 在 250°C 处理 24 小时后, 机械强度会下降一半。我们重复了他们的实验, 不过不是在 24 小时后, 而是在加热到 250°C 1 小时内就取出样品进行测试, 发现在 1 小时内, 硅橡胶的机械强度迅速下降到接近于零, 然后在 24 小时中逐渐恢复到一定值。见图 1。我们认为在这里至少有两种相反的作用在进行着, 一种使机械强度下降, 另一种使它上升。下降可能是



在 250°C 热处理时间, 小时  
图 1 室温熟化硅橡胶在高温处理后的机械强度的变化

- a. 文献值, 空气中
- b. 本试验, 空气中
- c. 同上, 氮气中

所用硅橡胶的分子量  $38 \times 10^4$

二氧化硅 35%

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  4%

$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  2%

是由于聚硅氧烷分子降解, 上升可能是由于空气中的氧使硅原子上的甲基氧化而增加交联度的结果。如果是这样, 在氮气中进行高温处理时, 机械强度下降后将不再恢复。实验结果证明了我们的看法(见图 1)。

为了证明机械强度的下降是聚合体的 Si—O—Si 键的断裂所引起的, 而不是由于补强剂与橡胶间的作用受到影响, 曾用不加补强剂在室温下进行熟化后所得的硅橡胶, 在高温下处理, 并在不同时间测定它们在甲苯中的溶胀度。在空气中, 硅橡胶的溶胀度迅速增加, 达到一个高峰, 然后逐渐减少, 在氮气中, 增加后不再减少(见图 2)。溶胀度的增加是因交联度减少, 所以这结果和图 1 相符合。

硅橡胶的主链和硅橡胶的交联结构单元都是 Si—O—Si 键断裂可能发生的地点。为

了要证明主链是能够断裂的,在封管中装进流动性的分子量较小的硅橡胶,只加入二月桂酸二丁基锡酯而不加原硅酸乙酯进行高温处理并观察硅橡胶在封管中倾斜时通过一定距离所需的流动时间。结果在封管中的气体为氮气时,流动时间减少后不再增加。在同样

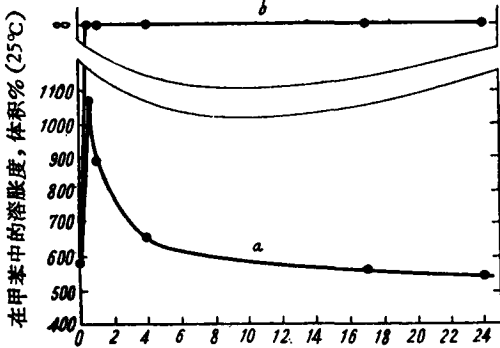


图2 室温熟化硅橡胶在高温处理后的溶胀度的变化  
 a. 在空气中, b. 在氮气中  
 所用硅橡胶的分子量  $38 \times 10^4$   
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  4%  
 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  2%  
 $\infty$  指硅橡胶几乎全部溶于甲苯

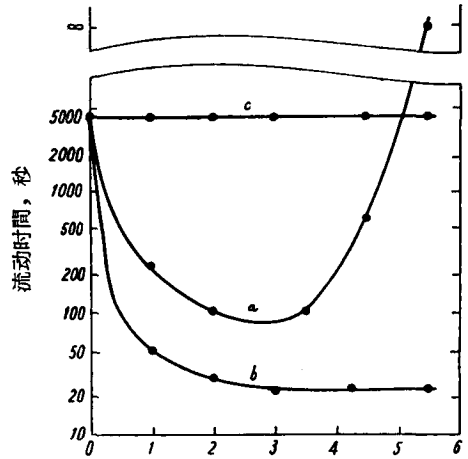


图3 硅橡胶在高温处理后的流动时间的变化  
 a.  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  2%, 在空气中加热  
 b.  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  2%, 在氮气中加热  
 c. 未加催化剂, 在空气中或在氮气中加热  
 所用硅橡胶分子量  $10 \times 10^4$   
 $\infty$  指硅橡胶发生交联不会流动

情况下,如果不加催化剂,粘度几乎不发生变化(见图3)。可见在二月桂酸二丁基锡酯作用下,聚合物主链上的  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键是会断裂的。在空气中流动时间减少到一定的程度后又逐渐增加。这说明在催化剂和氧存在下,氧化作用与主链断裂是同时进行的。

为了进一步了解催化剂的降解作用,在硅橡胶中,加入不同量的二月桂酸二丁基锡酯,在氮气中进行高温处理后,测定了分子量。从图4可以看出用0.1%催化剂会使分子量显著下降,增加更多的催化剂,影响不大。这种现象可能与反应体系中的微量水有关系。在二月桂酸二丁基锡酯的催化下,水使  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键断裂。过多的催化剂不能起相应程度的裂解作用。要证明水分的影响,在已加入较多量(2%)的二月桂酸二丁基锡酯的硅橡胶中,再加入不同量的水,然后同样在氮气中进行高温处理。由图5,可以看出随着水分量的增加,硅橡胶分子量显著下降。用月桂酸代替二月桂酸二丁基锡酯的结果见图6。我们在另一个试验中<sup>[6]</sup>曾经证明水在适当的催化剂存在下能够水解  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键:

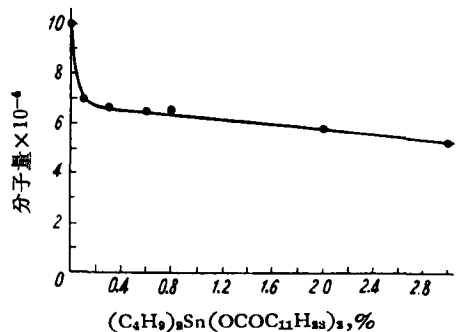
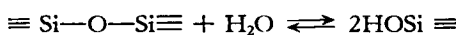


图4 二月桂酸二丁基锡酯的用量对高温处理后硅橡胶分子量的影响  
 (在氮气中 200°C, 处理 10 小时)



(5)

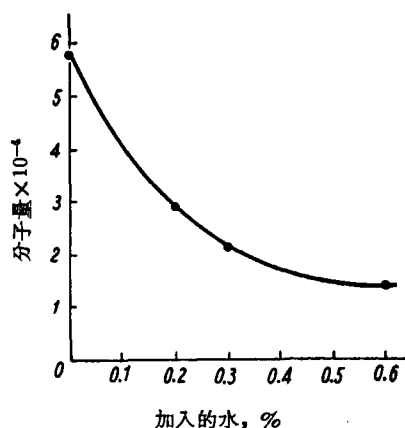


图5 水分对高温处理后硅橡胶的分子量的影响  
(氮气中, 200°C 处理后)  
所用硅橡胶分子量  $10 \times 10^4$   
( $n\text{-C}_4\text{H}_9$ )<sub>2</sub>Sn(OCOC<sub>11</sub>H<sub>23</sub>)<sub>2</sub> 2%

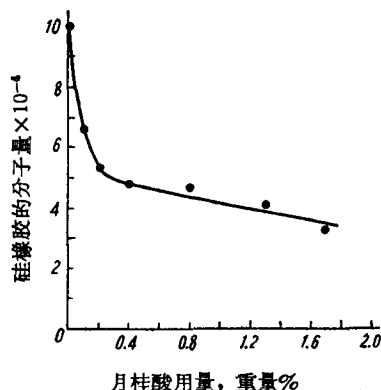


图6 月桂酸用量对高温处理后硅橡胶分子量的影响  
(在氮气中, 200°C, 处理 10 小时)

温度升高有利于向右反应,也就是有利于分子量的下降。在这试验中,月桂酸是水解的催化剂。二月桂酸二丁基锡酯本身是不是水解的催化剂还不能肯定,因为它也可能是经水解后生成月桂酸才起了催化作用的。月桂酸的降解作用比二月桂酸二丁基锡酯大。我们认为这现象可以有两种解释:月桂酸除了是水解的催化剂之外,它还和水一样能对 Si—O—Si 键起断裂作用;另一可能是,月桂酸在高温下缩合成酸酐,放出水分,水起了水解作用。

以上试验都说明室温熟化的硅橡胶在高温和空气之下,硅橡胶主链上的 Si—O—Si 键受体系中的水所水解以致断裂,使机械强度迅速下降,以后由于氧的氧化作用增加新的交联,使机械强度复行上升。以上两种作用都受着二月桂酸二丁基锡酯的催化影响。

## 实 验 部 分

### 聚二甲基硅氧烷的制备<sup>[7,8]</sup>

为了得到不同分子量的硅橡胶,我们采用如下的不同制备方法:(1)在 500 毫升圆底烧瓶中,放入 100 克八甲基环四硅氧烷  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_4$  (沸点 175°C) 和 100 克浓硫酸。在常温下搅拌 20 小时,然后加入 500 毫升甲苯,分出硫酸,水洗两次,用 500 毫升 5% 碳酸钠水溶液洗一次,再水洗到中性为止。将甲苯溶液在油浴上加热,蒸出甲苯后,油浴温度逐渐提高到 150°C,并逐渐减压到 2 毫米汞柱,蒸出环状低聚体。剩在瓶中的为聚合体——硅橡胶。从粘度法<sup>[9]</sup>测定的结果,分子量为 10000。(2)将 100 克八甲基环四硅氧烷和 500 克 70% 硫酸,放入 1 立升烧瓶中,在水浴上加热,保持 65°C,猛烈搅拌 2 小时,冷却到室温后,倒出硫酸,用 1500 毫升甲苯溶解聚合体,水洗两次,用 500 毫升 5% 碳酸钠水溶液洗一次,再水洗到中性后,蒸出甲苯,在 150°C 油浴上减压到 2 毫米汞柱蒸出环状低聚体,得到分子量为 380000 的硅橡胶。(3)与上法相同,唯改用 75% 硫酸得到分子量为 100000 的硅橡胶。

### 硅橡胶熟化速度的測定

按重量計算,將上面所得的分子量为 10000 的硅橡胶 100 份,二月桂酸二丁基錫酯 2 份,在試管中混勻后,倒在直径为 8 厘米的几个表面玻璃上,加入不同量的原硅酸乙酯,再混勻后放置在相对湿度为 50% 的空气中,在不同時間用手指接触胶的表面直到不沾手为止。这時間称为熟化時間。实验結果列于表 1。

將同样分子量为 10000 的硅橡胶 100 份和二月桂酸二丁基錫酯 0.5 份放在带有支管及毛細管的試管中,用玻璃棒混勻后,在常温下減压(4 毫米汞柱)去水 2 小时,在干燥箱中将这混合物分装于几个干燥的小試管中,加入不同量的原硅酸乙酯,个别小試管中还加入含 3% 水的二氧六环。各試管連結氯化鈣干燥管,从干燥箱取出,用煤气灯將試管封住。来回倒几次混勻后放在 25°C 恆温槽中。不同時間取出,傾斜,观察試管中的胶是否流动,到不流动所需的時間作为熟化時間。实验結果列于表 2。

### 高温处理后硅橡皮的机械强度的測定

將上面所得的分子量为 380000 的硅橡胶 100 份,烟霧状二氧化硅 35 份及二月桂酸二丁基錫酯 2 份,在炼胶双滾筒上混炼,混勻后加入原硅酸乙酯 4 份再混勻后,在金属模子中成型为 2 毫米厚的薄片,12 小时后从模型中取出,放在約 50% 相对湿度,25°C 空气中 12 小时使其熟化完成。然后把所得硅橡皮切成若干小片分别放进含有空气及氮气的玻璃封管中,在 250°C 进行热处理。不同時間取出試片,在常温下測定抗张强度及伸长率并用下式計算其抗张效率:

$$\text{抗张效率} = \frac{\text{抗张强度(公斤/厘米}^2\text{)} \times \text{伸长率}(\%)}{1000}$$

实验結果示于图 1。

### 高温处理后硅橡皮的溶胀度的測定

將分子量为 380000 的硅橡胶(按重量比) 100 份,二月桂酸二丁基錫酯 2 份和原硅酸乙酯 4 份,混合均匀后,以約 2 毫米厚度鋪在玻璃板上,在相对湿度 50%, 25°C 空气中进行熟化 24 小时,然后将所得硅橡皮切成若干試片,分别放入含有空气及氮气的玻璃封管中。在 250°C 进行热处理,不同時間取出試片,放进盛有甲苯的溶胀計中。在 25°C, 24 小时后,測定其体积溶胀百分比,即溶胀度。实验結果示于图 2。

### 高温处理后硅橡胶的流动時間及分子量的測定

將上述所得的分子量为 100000 的硅橡胶(按重量比) 100 份,二月桂酸二丁基錫酯 2 份,混合均匀后分别放进含有空气及氮气的玻璃封管中,在 200°C 处理,不同時間取出玻璃封管,把它固定在对平面 7° 的位置,在 25°C 測定硅橡胶流过玻璃管上的二标记綫的時間(秒),作为流动時間。实验結果示于图 3。取同样分子量为 100000 的硅橡胶,加入不同量的二月桂酸二丁基錫酯,混合均匀后放进含有氮气的玻璃封管中,在 200°C 处理 10 小时后取出,在甲苯溶液中測定分子量。实验結果示于图 4。用月桂酸代替二月桂酸二丁基錫酯进行同样的試驗。結果示于图 6。在小試管中取分子量为 100000 的硅橡胶,2% 的二月桂酸二丁基錫酯,及不同量的水,用氮气排出空气后封管,来回倒几次,以便混勻,10 小时后取出,測定分子量。实验結果示于图 5。

为了了解高温处理后硅橡胶流动時間(粘度)減少的原因,曾測定高温处理前后的硅

橡胶中的环状低聚体的含量,知道它在高温处理后没有很大变化,可见流动时间的减少是由于 Si—O—Si 键的断裂产生线型的分子量較低的硅橡胶而不是产生环状低聚体。

## 摘 要

用原硅酸乙酯为交联剂和二月桂酸二丁基锡酯为催化剂使聚二甲基硅氧烷在室温下进行熟化变为三向结构的弹性体(硅橡胶)时,在有水的情况下,原硅酸乙酯用量越多,熟化越快,无水时,结果相反。我们认为在空气中,原硅酸乙酯会经水解缩合变为聚硅酸乙酯,因此室温熟化的真正的交联剂不是象文献所说的原硅酸乙酯而是聚硅酸乙酯。

室温熟化所得的硅橡胶在高温下,机械强度会迅速下降然后逐渐恢复。将硅橡胶分别在空气及氮气中进行高温处理,并测定其溶胀度的变化的结果,证明这现象是由于硅橡胶在高温下发生降解及氧化所致。降解是由于水在二月桂酸二丁基锡酯或它的水解产物月桂酸催化下使聚二甲基硅氧烷主键的 Si—O—Si 键水解所引起的。

## 参 考 文 献

- [1] S. Nitzsche, M. Wick, *Kunststoffe* 47, 431 (1957).
- [2] Н. Б. Барановская, М. З. Захарова, А. И. Мизикин, А. А. Берлин, *ДАН СССР* 122, 603 (1958).
- [3] А. С. Новиков, К. Ф. Калуженина, З. Н. Нудельман, *Каучук и Резина* № 5, 16 (1959).
- [4] А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, *Каучук и Резина*, № 12, 3 (1960).
- [5] C. J. Baker, J. H. Riley, *Rubber Plast. Age* 39, 577 (1958).
- [6] 江英彦、林 一, 尚未发表。
- [7] W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.* 68, 358 (1946).
- [8] 江英彦, *高分子通訊* 2, 248 (1958)。
- [9] A. J. Barry, *J. Appl. Phys.* 17, 1020 (1946).

## STUDIES ON POLYORGANOSILOXANES

### VII. ROOM TEMPERATURE VULCANIZATION OF SILICONE RUBBER AND THE THERMAL DEGRADATION OF THE VULCANIZATE

CHIANG YIN-YEN, LIN I, TANG LAN-SEN AND GAI TAI-HO

*(Institute of Chemistry, Academia Sinica)*

#### ABSTRACT

Polydimethylsiloxane containing hydroxyl end groups can be vulcanized at room temperature by using ethyl orthosilicate as crosslinking agent and dibutyltin dilaurate as catalyst. The generally accepted mechanism of the vulcanization is given in Eq. (1). However, in actual practice, the relative quantity of ethyl orthosilicate to hydroxysiloxane used is always many times larger than the stoichiometric ratio. The excess of ethyl orthosilicate should render the chain terminal unreactive toward the crosslinking reaction as shown in Eq. (2), thus questioning the validity of the proposed mechanism.

In our experiments carried out in moist air (Table 1), the rate of vulcanization increased with the increase of the amount of ethyl orthosilicate, and the reverse was true when vulcanization took place in dry sealed tubes (Table 2). This indicates that under dry condition, the excess ethyl orthosilicate retards the crosslinking action as expected, while, in the presence of water, ethyl orthosilicate is hydrolysed to form polyethylsilicate having increased opportunity for the crosslinking. Consequently, the vulcanization should proceed according to Eqs. (3) and (4) where polyethylsilicate, instead of ethyl orthosilicate, is the real crosslinking agent, as is generally proposed.

When heated to 250°C in air, the tensile strength of the room temperature vulcanized silicone rubber dropped to almost zero within an hour, and then gradually recovered on prolonged heating (Fig. 1*b*). The recovery was not observed in N<sub>2</sub> atmosphere (Fig. 1*c*). Similar results were obtained when polydimethylsiloxane alone was heated with dibutyltin dilaurate. In air, the viscosity at first dropped and then rose again (Fig. 3*a*), whereas, in N<sub>2</sub>, there was no such increase in viscosity after the initial drop (Fig. 3*b*). A small amount (0.1%) of dibutyltin dilaurate caused a significant decrease of molecular weight of polydimethylsiloxane on heating, while further increase of the catalyst produced only a small effect (Fig. 4). However, when water was added, great decrease in molecular weight was noted (Fig. 5). The effect of increasing amount of lauric acid on the molecular weight is shown in Fig. 6. All these seem to indicate that the initial drop of the tensile strength of the room temperature vulcanized silicone rubber is due to the breaking of the Si—O—Si bond of polydimethylsiloxane by a trace of water in the system under the catalytic action of lauric acid or of dibutyltin dilaurate (Eq. 5). The recovery of the tensile strength when heated in air for a long time is caused by the oxidation of the methyl group of the dimethylsiloxane in the presence of dibutyltin dilaurate to form new crosslinking units.