

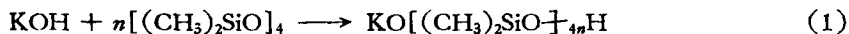
聚有机硅氧烷的研究

IV. 碱对聚二甲基硅氧烷交联的影响*

江英彦 李玉福 卢英伟** 林一

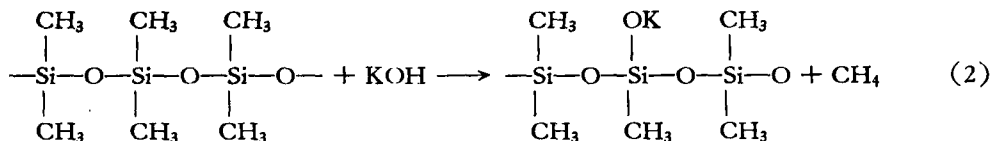
(中国科学院化学研究所)

高分子量的綫型聚二甲基硅氧烷,即硅橡胶,可用八甲基环四硅氧烷(简称D₄)在适当催化劑下进行开环聚合。工业上普遍采用的聚合催化劑是氫氧化鉀。为了使催化劑能够均匀地分散在D₄中,可将氫氧化鉀和适量的D₄先行反应,形成含碱量較大的低分子量的聚二甲基硅氧烷(简称碱胶),然后以这种碱胶作为催化劑使D₄聚合。



荒木等^[1]进行D₄的聚合,发现反应時間过长时,所得的聚合体有一部分变成不溶于溶剂的三向結構物质。他們认为这是由于空气中的氧使聚合体氧化所致。我們也观察到上述现象,另外还发现碱胶在貯存过程中发生交联成为不溶性的物质。我們曾用純D₄聚合所得的聚合体,在分餾瓶里,用3%KOH加热解聚,大部分成为环状物D₃、D₂等,但瓶底留下一些不溶的高聚物。

不論是制备碱胶和硅橡胶,或者将硅橡胶解聚,避免聚合体的交联是很重要的。这就需要找出发生交联的原因。如果是象文献^[1]所說的空气中的氧会引起聚合体的交联,那就是因(CH₃)₂SiO中的甲基被氧化,結果变成三官能度的結構单位,CH₃SiO_{3/2}(简称T)。我們将碱胶分別在氧气及氮气中加热。在这两种情况下加热过的碱胶里,T的含量相同。可見交联与氧无关。Tatlock等^[3]报导六甲基二硅氧烷和氫氧化鉀水溶液加热时,甲基会被打断产生甲烷。Krieble等^[4]以聚二甲基硅氧烷与氫氧化鈉水溶液在200°反应也得到相同的結果。我們认为碱胶的交联可能是氫氧化鉀使聚合体的甲基断裂生成甲烷及



SiOK, ≡ SiOK 經水解成为 ≡ Si—OH,然后縮合,产生支鏈或交联所致,反应过程中所产生的气体,經証明全部是甲烷。在碱浓度不变下,甲烷是以恆定的速度产生。甲烷产生的速度和碱的浓度成正比。温度升高,反应的速度也加快,见图1—3。应当說明的是,碱胶中尚含有少量的水。水对甲基断裂影响的研究工作仍在进行中。

以上实验的結果証明用氫氧化鉀催化D₄聚合时,不論是在氮气或空气中,聚合体中有或多或少的Si—C键断裂,其程度取决于碱的浓度,反应温度及反应時間。这就解释了

* 1964年3月30日收到。

** 中国科学技术大学1963年毕业生。

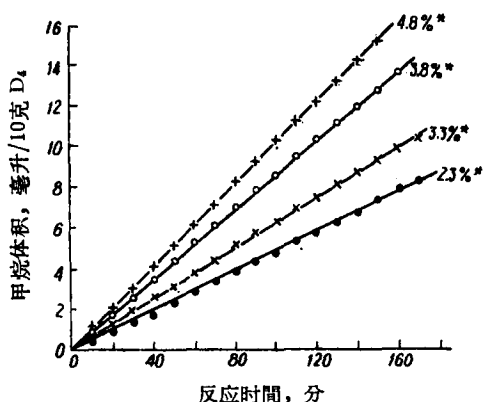


图1 碱胶中 KOH 浓度对甲烷发生速度的影响
反应温度 150°C *KOH 浓度

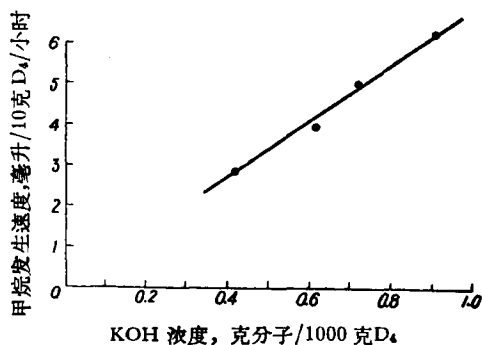


图2 碱浓度与甲烷发生速度的关系

为什么将不含 T 的聚二甲基硅氧烷用碱裂解会产生少量的交联聚合物。由 D_4 用氢氧化钾催化开环聚合所得的聚合物有机硅橡胶，一般认为是典型的线型高聚物。实验的结果对于有机硅橡胶是否绝对是线型的提出了疑问。

实验部分

碱胶的制备

在试管中称取一定量的氢氧化钾粉末(含水量约 15%)和 D_4 。在 150°C 使 D_4 聚合 30 分钟。冷却后在 5 毫米汞柱减压下去水，直到所得的碱胶透明为止。

将碱胶保存在玻璃注射器(医药用)中，封好备用。减压去水手续是很重要的。我们在甲烷生成试验中，曾用未去水的碱胶，发现反应初期有不正常现象，一方面由水不断排出致影响甲烷体积的测定，另一方面水也可能对反应速度有一定的影响。

氢氧化钾含量的测定

在锥形瓶中称取适量的碱胶，用 20 毫升甲苯溶解，再加入 20 毫升蒸馏水，充分摇动后，以酚酞和甲基橙为指示剂，用 0.1N 盐酸滴定，计算氢氧化钾的含量。

T 含量的测定^[2]

在试管中称取 1 克碱胶，用 30 毫升蒸馏水洗出碱胶中的碱，倒出水溶液，再用 65% 硫酸洗涤一次，然后加入 5 毫升的 65% 硫酸，强烈摇动 10 分钟，倒出硫酸。将胶在 25°C 放置 1 小时后，加入 20 毫升甲苯及 20 毫升蒸馏水，激烈摇动 15 分钟，静置分层后，吸去下层水，将上层的甲苯混浊液倒入离心管，在 1000 转/分的离心机中离心沉淀。5 分钟后取出离心管，量沉淀体积。根据沉淀体积与 T 含量的标准曲线(在聚二甲基硅氧烷中加入不同量的 T，按以上方法得出的)，求出含 T 量。

将氢氧化钾含量为 1% 的碱胶放入两个试管中，在 140°C 分别通入氮气和氧气 160 分钟。然后测定碱胶中 T 的含量。不论在氮或氧之下，T 的含量均为 0.095%。

气体分析

在圓底瓶中取 22 克 D₂O，加 1.3 克氫氧化鉀粉末，在 140°C 加热 8 小时，收集了 100 毫升气体。将这气体按文献方法^[5]分析，証明全部是甲烷。

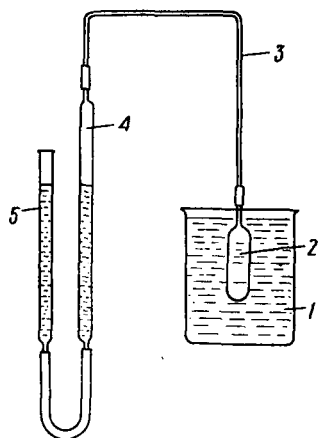


图 4 甲烷生成速度测定装置

1—恆溫油浴； 2—样品試管；
3—导气管； 4—量气管；
5—蒸餾水。

甲烷生成速度的測定

在試管中准确地称取約 4 克的碱胶。試管上端用橡皮管使与导气管和量气管連接。导气管下端装有少量的氯化鈣以吸收碱胶中殘余的水分(见图 4)。将試管放进恆溫油浴中約 30 分鐘后，量气管中的气体体积增加的速度趋于恆速。这时試管內的試样和空气均已达到油浴的温度，而且碱胶中殘余的水大部分已被甲烷赶出。这时候开始讀量气管中气体的体积。以后每隔 10—15 分鐘讀体积一次。讀时保持两液面在同一水平綫下并記錄室温。甲烷体积以在 0°C 一个大气压計算。不同碱浓度的碱胶，在 150°C 进行試驗的結果示于图 1 及图 2，含 3% KOH 的碱胶，在 140°、150° 及 160°C 的結果见图 3。

参 考 文 献

- [1] 荒木綱男，大須賀清，工业化学杂志(日本) 58, 302(1955)。
- [2] 李定才等，尚未发表。
- [3] W. S. Tatlock, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 72, 528 (1950)。
- [4] R. H. Kricble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc. 68, 2291 (1946)。
- [5] М. И. Деметьева, "Анализ углеводных газов", Ленинград, 1953.

STUDIES ON POLYORGANOSILOXANES

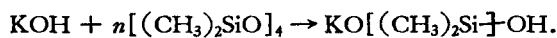
IV. THE EFFECT OF ALKALI ON THE CROSSLINKING OF POLYDIMETHYLSILOXANES

CHIANG YIN-YEN, LI YÜ-FU, LU YIN-WEI AND LIN I

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Low molecular weight polydimethylsiloxanes containing high concentration of alkali was prepared by heating potassium hydroxide with octamethylcyclotetrasiloxane,



When this mixture was heated, either in N₂ or in O₂, the amount of insoluble gel formed was the same. Methane was the sole gas evolved in this reaction, indicating that Si—CH₃ is attacked by KOH, forming CH₄ and Si—OK, which, through hydrolysis and condensation, forms Si—O—Si linkage. The rate of methane evolution at 150° using 2.3 to 4.8% of KOH in polydimethylsiloxane is shown in Figs. 1 and 2, Fig. 3 gives the rate at various temperatures using 3% KOH.