

多苯基三联苯有机硅化合物的合成 及其对聚合物耐热性影响的研究*

杜作栋 陈剑华 史保川

(山东大学化学系)

摘 要

本文通过 Diels-Alder 反应合成了 1,4-双(2',3',6'-三苯基,4'-四甲基乙氧基二硅氧基苯基)苯(简称 I) 和 1,4-双(2',3',6'-三苯基,4'-三乙氧基硅基苯基)苯(简称 II) 两种新的多苯基三联苯有机硅单体,产率均为 80% 左右,并作了下列耐热性研究,其结果:(1)把化合物(I)作为硅橡胶的热稳定剂,所得硅弹性体在 300℃×150 小时老化后,具有较好的耐热性和机械性能;(2)化合物(II)可以做室温胶的交联剂,所得胶片在 300℃×48 小时老化,仍保持好的弹性。

前文曾报道利用四苯基环戊二烯酮与有机硅化合物通过 Diels-Alder 反应合成了多苯芳基有机硅化合物,并研究了其对一般硅橡胶耐热性的影响^[1]。由此出发,本文又研究了以苯撑双(三苯基环戊二烯酮)为双烯体,四甲基二乙氧基二硅氧烷或乙氧基三乙氧基硅烷为亲双烯体,通过加成成环反应,获得了两种含多苯基三联苯有机硅单体。

在合成的上述两种单体分子中,两个硅原子间集中了九个苯基(见反应 1、2)有可能形成更稳定的键。实验结果表明,利用化合物(I)作为乙氧基甲基硅橡胶的热稳定添加剂,对提高硅橡胶的耐热性有明显的效果,利用化合物(II)作为一般室温胶的交联剂,所得硫化胶的耐热性也有很大提高。

实 验 部 分

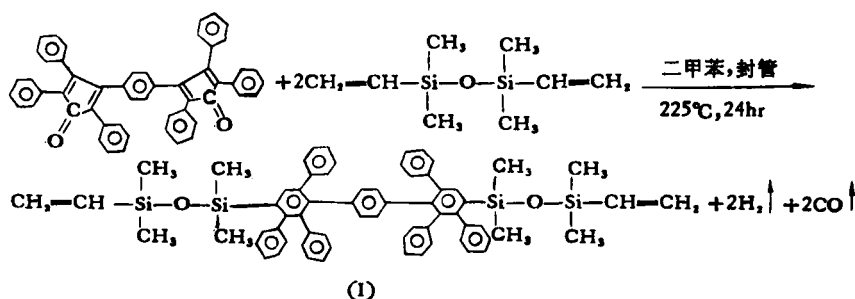
1. 苯撑双(三苯基环戊二烯酮)的合成

参照 Ogliaruso 和 Becker 的工作^[1],产物用 3:1 的乙醇和苯混合溶剂重结晶,测其熔点为 302—304℃,产率 45%。

2. 化合物 I 的合成

在长玻管中加入 4 克(0.0058 mol)苯撑双(三苯基环戊二烯酮)和 2.15 克(0.0116 mol)四甲基二乙氧基二硅氧烷,再加入 70 毫升二甲苯溶解,冰冷却,抽真空,封管,在 225℃ 加热 24 小时,待溶液紫色退去,减压蒸去溶剂和未反应物,用无水乙醇重结晶,测熔点 118—119℃,产率 80%。

* 1982 年 2 月 19 日收到。



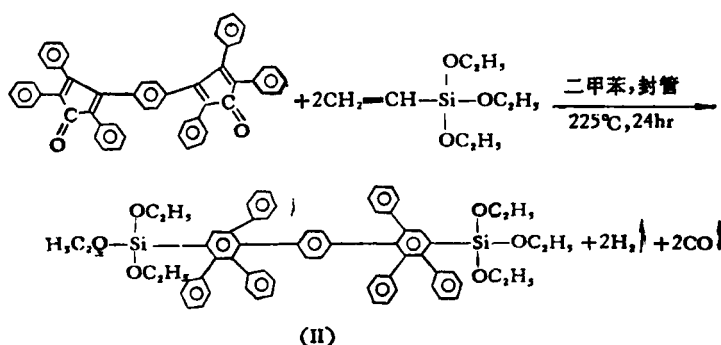
(I) 1, 4-双 (2', 3', 6'-三苯基-4'-四甲基乙烯基二硅氧烷基苯基)苯

元素分析	元素	Si	C	H
	计算值(%)	11.18	79.04	6.59
	实测值(%)	11.09; 10.03	80.29	6.78

溴碘法测乙烯基数 理论乙烯基数: 2

实测乙烯基数: 2.04; 2.02; 2.16

3. 化合物 II 的合成



(II) 1, 4-双 (2', 3', 6'-三苯基-4'-三乙氧基苯基)苯

将 4 克 (0.0058mol) 苯撑双(三苯基环戊二烯酮)和 2.2 克 (0.0116mol) 乙烯基三乙氧基硅烷。用 70 毫升二甲苯溶解, 反应条件同前, 用柱层析分离产物。熔点为 98—99℃, 产率 85%。

元素分析	元素	Si	C	H
	计算值(%)	5.54	78.42	6.53
	实测值(%)	5.39; 5.50	77.62	6.42

4. 胶片的制备

(1) 含有热稳定剂的热硫化硅橡胶

甲基乙烯基硅生胶(M = 50 万, Vi = 0.13%)。化合物 I 用量 0.5—5%, 以 DCBP 为硫化剂。另一配方增加 F_2O_3 2—3% 或 Cr_2O_3 2%。采用一般硅橡胶的(加 I)、硫化方法处理, 制成胶片,

(2) 以化合物 II 为交联剂的室温胶制备

107 胶 ($M = 11$ 万) 为 100 份, 化合物 II 为 0.5—10 份。两种化合物混合后, 在 150°C 加热搅拌 1 小时, 冷却后加入二丁基二月桂酸锡 1.5 份。在室温下固化制得室温胶片。

结 果 与 讨 论

1. 化合物 I 和 II 的红外光谱

化合物 I 和 II 的红外光谱分别如图 1、2 所示。从图可见, 1725 cm^{-1} 左右的羰基吸收峰消失, 证明反应物分子中的羰基已完全反应。在 $1500\text{—}1600\text{ cm}^{-1}$ 区域内中等强度的吸收峰及 $1660\text{—}2000\text{ cm}^{-1}$ 区域内几个弱峰分别表明苯和多苯取代的存在。在图 1 中, $3000\text{—}3100$ 、 $1390\text{—}1410$ 、 $1000\text{—}1020$ 、 $950\text{—}980$ 、 910 cm^{-1} 则是乙烯基的特征吸收峰。 $1000\text{—}1100\text{ cm}^{-1}$ 为硅氧硅的特征吸收峰。而在图 2 中见到的 $945\text{—}1140\text{ cm}^{-1}$ 的强吸收峰

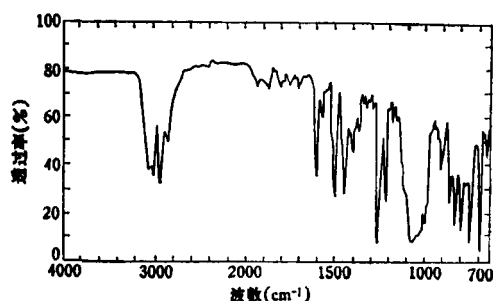


图 1 化合 I 的红外吸收光谱

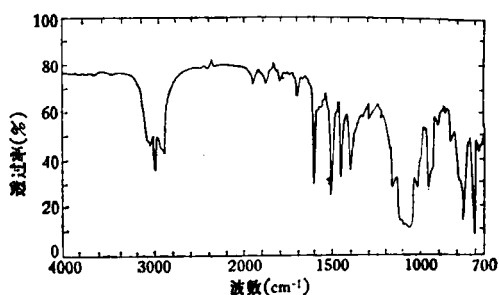


图 2 化合物 II 的红外光谱

表 1 以化合物 I 为热稳定剂的甲基乙烯基硅橡胶的力学性能

编 号		38	39	40	49	59	53-(2)*
化合物 I 含量(%)		0.5	1	3	5	0	5
抗张强度 (kg/cm²)	老化前	133	143	145	20	126	122
	270(°C), 72(h)	80**, 67	75	85**, 76	66	51**, 46	
	300(°C), 24(h)	31	36	37**59	45	脆	61
抗撕强度 (kg/cm)	老化前	59**49	56**41	26**31	5	43	42
	270(°C), 72(h)	5	5	6	6	3	
	300(°C), 24(h)	软	软	软	软	脆	4
伸长率 (%)	老化前	540	619	846	905	503	696
	270(°C), 72(h)	111	116	142	189	84	
	300(°C), 24(h)	软	软	软	34	脆	108
永久变形 (%)	老化前	4	2	6	26	4	2
	270(°C), 72(h)	2	2	2	2	—	
	300(°C), 24(h)	软	软	软	软	脆	0
硬 度	老化前	56	56	54	36	55	56
	270(°C), 72(h)	73	72	72	62	74	
	300(°C), 24(h)	74	74	74	74	脆	74
说 明		1%DCBP	1%DCBP	1%DCBP	1%DCBP	1%DCBP	2%DCBP

* 53-(2) 胶比 49 号胶硫化剂增加 1%。

** 超公差。

是由于化合物 II 中有多个硅乙氧基的相互影响,从而使红外吸收峰增大变强。

2. 化合 I 对高温硫化硅橡胶性能的影响

对含热稳定剂胶片老化前后的物理机械性能进行多次测试和热重分析,其结果见表 1—3。

表 2 I 加 3% Fe_2O_3 为助剂的甲基乙烯基硅橡胶的力学性能^a

编号	I 含量 (%)	抗张强度 (kg/cm^2)		伸长率 (%)		永久变形 (%)		硬 度	
		老化前	老化后 ^b	老化前	老化后 ^b	老化前	老化后 ^b	老化前	老化后 ^b
50	0.5	132 87 ^c	63 ^c 53	611	284 ^c 192	6	2	51	63
51	1	123 ^c 124	47 ^c 67	685	150	6	2	50	66
52	3	120	59 ^c 45	1004 ^c 768	90	12	2	48	74
53	5	51	51	1156	98	28	2	40	74
83	0.2	142	57	506	166	6	56	56	72
84	0	107	38.48	684	150	6	0	52	69

a- 加入 3% Fe_2O_3 及 1% DCPB, 分二段硫化, 24 h, 250℃; b- 320℃, 72h; c- 超公差。

表 3 I 加 Fe_2O_3 或 Cr_2O_3 为助剂甲基乙烯基硅橡胶的力学性能

编 号	助剂	抗张强度 (kg/cm^2)		抗撕强度 (kg/cm)		定伸强度		伸长率 (%)		永久变形 (%)		硬 度	
		老化 ^a	老化 ^b	老化 ^a	老化 ^b	老化 ^a	老化 ^b	老化 ^a	老化 ^b	老化 ^a	老化 ^b	老化 ^a	老化 ^b
98-(1)	2% Fe_2O_3	96	39	31	7	20	37	372	228	4	2	64	67
98-(2)	2% Fe_2O_3 0.5% I	85	48	25	7	20	36	428	168	6	2	64	72
104	2% Cr_2O_3	104	37	14	5	22		354	66	6	0	62	70
105	2% Cr_2O_3 0.5% I	106	63	15	6	23	41	372	139	6	2	62	71

a- 250℃, 24 h; b- 320℃, 24 h。

由表 1 可以看出, 胶片在老化前后的抗张强度和伸长率随化合物 I 的用量的增加而有所增加。加入化合物 I 的胶片在 270℃、72 小时老化过程中抗张强度和伸长率都比空白胶好, 而且在 300℃、24 小时老化中空白胶片变脆, 加入化合物 I 的胶片仍具有一定的抗张强度。说明化合物 I 能提高硅橡胶的耐热性。

在热老化过程中, 只加化合物 I 的胶片, 变硬, 而加 Fe_2O_3 的胶片, 则会变软, 均造成其力学性能下降。表 2 说明, 当化合物 I 与 3% Fe_2O_3 搭配使用, 会提高胶片的热性能。经 320℃、72 小时老化后, 其抗张强度仍保持在 50—60 kg/cm^2 。

根据老化后的伸长率比较,当加入 0.5% 化合物 I 的胶片,热性能较好,如 50 号胶片在 320℃、72 小时老化时,伸长率为 200% 左右,当选用分子量为 50 万的甲基乙烯基胶 100 份、化合物 I 0.5 份、 Fe_2O_3 3 份、DCBP 1 份制得的热硫化胶片,进行老化实验,具有良好的抗张强度和伸长率,而空白胶片早已变脆,并失去弹性。如表 4。

表 4 加入 0.5% 化合物 I 的热硫化胶
在 300℃、150 小时老化后的力学性能

老化温度 (℃)	老化时间 (h)	抗张强度 (kg/cm ²)	伸长率 (%)	硬 度
0	0	98	442	58
320	72	58 (63 53)*	238 (284 192)*	63
300	150	51 (66 37)*	94 (115 82)*	78

* 五个样品平均值,括号内为最高、最低值。

表 5 含有不同助剂热硫化胶的热失重情况

编 号	助 剂	开始失重情况		500℃失重 (%)	600℃ 失重 (%)
		温度(℃)	失重(%)		
98-(1)	2% Fe_2O_3	395	1.24	26.4	49.93
102	2% Fe_2O_3 加 0.1% (I)	420	0.19	24.25	48.93
104	2% Cr_2O_3	385	0.32	29.23	48.62
105	2% Cr_2O_3 加 0.5% (I)	410	0.13	20.88	47.81

关于含有不同助剂热硫化胶的热性能,本实验采用热天平测试了胶片的热失重。样品为 500—600 mg,以 5℃/min 等速升温,在热空气中进行试验,测得热失重数据如表 5。热失重曲线如图 3。

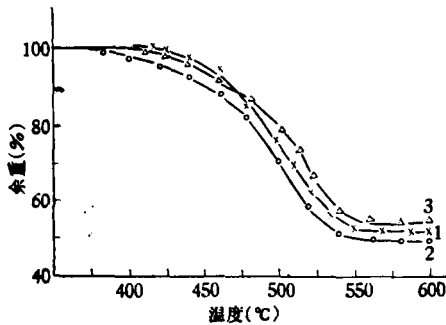


图 3 1- 是 102 号胶片失重曲线;2- 是 104 号胶片的热失重曲线;3- 是 105 号胶片的热失重曲线。

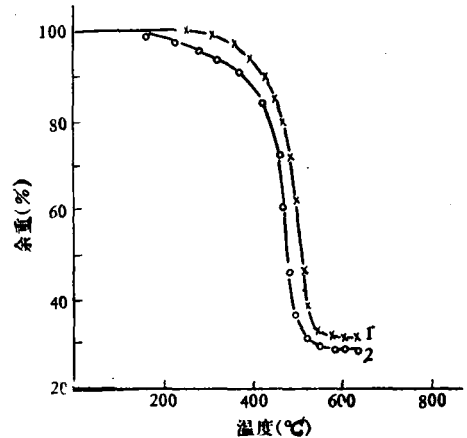


图 4 1- 是 (II) 室温胶热失重曲线;
2- 是空白胶热失重曲线。

3. 化合物 II 对室温硫化硅胶热性能的影响

以化合物 II 为固化剂的室温硫化硅橡胶,具有很好的热稳定性。该胶片经 300℃、48

小时老化, 仍具有较好的弹性, 而以正硅酸酯为固化剂的空白胶早已变脆失去弹性。根据热失重曲线数据, 加入化合物 II 为交联剂的室温胶, 其开始分解温度为 250℃, 失重 0.26%。400℃ 失重 4.9%。而以普通正硅酸酯为交联剂的空白胶开始分解温度 150℃, 失重 0.19%, 400℃ 失重 10.26%, 说明这种胶片有良好的耐热性。如图 4 所示。

致谢 元素分析, 由中国科学院化学研究所、北京制药工业研究所金相臣代测; 热失重分析, 由山东省化学研究所李裕民代测; 红外光谱由温世琪、薛广智、王爱琴等同志代测; 济南石油化工四厂提供胶料谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Ogliaruso, M. A. and Becker, E. I., *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 3354.
- [2] 杜作栋、陈剑华、史保川、王浩、李亚胜、宫淑玲、李永明, 高分子通讯, **1981**, (3), 174.

SYNTHESIS OF POLYPHENYL-TRIPHENYLENE ORGANO-SILICONE COMPOUNDS AND STUDIES ON THE HEAT STABILITY OF THEIR POLYMERS

Du Zuodong, Chen Jianhua and Shi Baochuan

(Department of Chemistry, Shandong University)

ABSTRACT

The following two new compounds have been synthesized by Diels-Alder reaction both in about 80% Yield.

Compound (I) can be used as an additive for compounding silicone rubber. The resulting elastomer shows good thermal stability and fair mechanical properties after aging at 300°C for 150 hours.

Compound (II) can be used as a crosslinking agent for the hardening of RTV silicone rubber. The resulting elastomer shows good heat resistance after aging at 300°C for 48 hours.