

硅橡胶新硫化体系的研究 I*

杜作栋 刘洪云 任树梅 王秀杰
王鲁军 刘志经**
(山东大学化学系)

摘 要

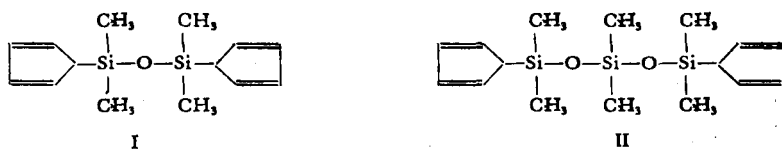
本文介绍一种硅橡胶新硫化体系,即利用 Diels-Alder 反应使聚硅氧烷进行交联。所用生胶为含乙烯基的高分子量聚甲基硅氧烷,所用交联剂(硫化剂),即双烯体,系含有环戊二烯基的有机硅化合物。所得弹性体的物理机械性能达到高强度硅橡胶水平。

高温硫化硅橡胶一般使用过氧化物硫化^[1],这种硫化体系已广泛用于工业生产。但这种硫化体系的缺点是分解残留物不易除尽,结果会影响硅橡胶的使用性能。近年来又出现加成型硫化体系,是硅氢化合物与乙烯基聚硅氧烷在铂催化剂存在下进行加成交联^[2]。这就改进了上述硫化体系的缺点。不过这种硫化体系需要昂贵的铂催化剂,而且催化剂加入后储存稳定性差,甚至在加工过程能发生早期硫化,是其不足之处。专利文献还报道了利用二磺酰叠氮类^[3]和氧氮杂环丙烷类^[4]作为硫化剂的试探,但所得硫化胶性能都欠佳。关于利用 Diels-Alder 反应对乙烯基硅橡胶进行交联的硫化体系至今很少报道。文献中偶尔出现含共轭双烯的有机硅化合物与不饱和聚合物进行的双烯加成反应^[5],但不是交联反应。为了探求更适宜的新硫化体系,我们尝试了多共轭双烯化合物与乙烯基硅橡胶作用,企图通过 Diels-Alder 反应达到硅橡胶硫化的目的,结果颇为满意。

根据轨道对称守恒原理^[6]、前线轨道理论^[7]和芳香过渡态理论^[8,9],不难看出:只要 π 电子数目符合 Hückel 规则

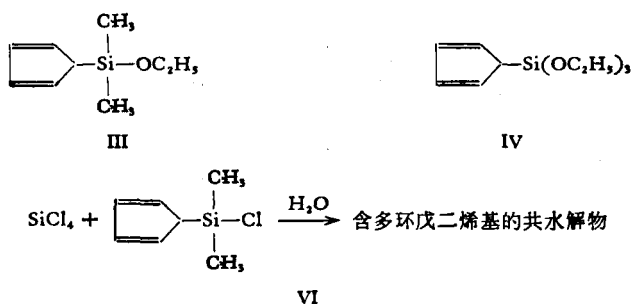
$$[m + n] = 4q + 2 \quad (q = 1, 2, 3 \dots)$$

则驱使反应进行的唯一动力就是热,而不需任何催化剂和助剂,因此在化合物分子中只要含有两个以上的顺丁二烯结构或类似结构的基团就能和硅橡胶中的乙烯基发生热加成反应,从而达到硫化的目的。作者合成了多种含有共轭双烯的化合物,其中以含有环戊二烯基的有机硅化合物为较好的硫化剂,其结构如下:

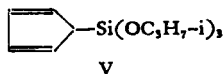


* 1980年6月2日收到。

** 任树梅、王秀杰、王鲁军系 1979 年山东大学化学系高分子专业毕业生。



1,3-二环戊二烯基四甲基二硅氧烷 I; 1,5-二环戊二烯基六甲基三硅氧烷 II; 二甲基环戊二烯基乙氧基硅烷 III; 环戊二烯基三乙氧基硅烷 IV; 四氯化硅与二甲基环戊二烯基氯硅烷的共水解物 VI。其中式 I、II、VI 为多环戊二烯基化合物, 它们能顺利地 与乙烯基硅橡胶进行交联是可以理解的; 至于化合物 III、IV 是单共轭二烯化合物, 也能进行交联反应, 这是出乎意料之外的。此外, 我们还合成了化合物 V。此物与乙烯基硅橡胶不发生交联作用。



实 验 部 分

1. 原料胶、助剂和填料

乙烯基硅橡胶-分子量 40—80 万, 乙烯基含量 1—3%, 济南石油化工四厂出品; 环硅氮烷是六甲基环三硅氮烷和八甲基环四硅氮烷的混合物(代表式 D_3^4), 含氮量 19% 以上, 济南石油化工四厂出品; 填料-气相 4^*SiO_2 , 沈阳化工厂出品。

2. 交联剂(物理常数见表 1)

(1) 环戊二烯基二甲基氯硅烷 (IA): 向 500 毫升乙醚中加入 23 克钠及新蒸馏的环戊二烯^[10] 66 克。在常温下制备环戊二烯钠^[11]。在 30°C 下在 2 小时内向其中加入二甲基二氯硅烷 129 克。回流 6 小时后滤去沉淀物, 用乙醚洗数次, 洗液和滤液合并, 常压蒸去乙醚后减压蒸馏得化合物 (IA); (2) 1,3-二环戊二烯基四甲基二硅氧烷 I: 向 500 毫升乙醚中加入 (IA) 129 克 (0.81 克分子) 在 -13—-15°C 加入 0.81 克分子吡啶, 后加入 0.405 克分子水, 继续搅拌使自然升至室温。过滤、常压除溶剂后减压蒸馏, 得化合物 I; (3) 1,5-二环戊二烯基六甲基三硅氧烷 II: 将 115.4 克 (0.72 克分子) IA 溶于 300 毫升乙醚中, 在 -15°C 下加入 114.9 克 (1.45 克分子) 吡啶, 滴加 13.1 克 (0.726 克分子) 水, 后再加 46.8 克 (0.363 克分子) 二甲基二氯硅烷与 100 毫升乙醚的混合物。以下处理方法与 I 相同。得化合物 II; (4) 环戊二烯基三乙氧基硅烷 IV: 向 300 毫升乙醚中加入 1 克分子环戊二烯基三氯硅烷, 在 -13°C 下滴加 3 克分子无水乙醇, 自然升至室温后搅拌 6 小时, 过滤脱溶剂后减压蒸馏; (5) 四氯化硅与环戊二烯基二甲基氯硅烷共水解物 VI: 0.4 克分子环戊二烯基二甲基氯硅烷溶于 200 毫升乙醚中, 加入 0.8 克分子吡啶, 后加入 0.1 克分子四氯化硅。在 -15°C 下滴加 0.4 克分子水。过滤、除溶剂后得油状物。红外检验证明含有 -Si 基 (1630—1590 厘米⁻¹, 901 厘米⁻¹), (CH₃)₂Si 基 (1250 厘米⁻¹, 800 厘

米⁻¹)及 SiOSi 基 (1100 厘米⁻¹—1000 厘米⁻¹), 可能是共水解物。(6) 环戊二烯基二甲基乙氧基硅烷^[14] III、环戊二烯基三异丙氧基硅烷 V^[16,17]及 1,1 二苯乙烯 VII^[18]是按文献记载的方法稍加改进合成的。

3. 加工工艺——见于表 2, 配方与混炼工艺与一般硅橡胶的情况大体相同。

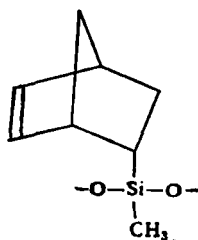
表 1 交联剂的物理常数及产率

化合物	沸点 (°C/毫米)		折光指数 n_D^{25}		硅含量 (%)		产率 (%)	文献	备注
	实测值	文献值	实测值	文献值	实测	理论			
IA	37-40/4-6	37-40/4-6	1.4870 (20)	1.4870 (20)			70	12,13	
I	65-68/0.1	57-75/0.2	1.4852	1.4852	22.19	21.45	30	14	旧化合物 新合成法
II	89-94/0.2	89-94/0.2	1.4708	1.4708			49	14	同上
III	34-38/2.5	34-38/2.5	1.4564	1.4564				14	合成法同 文献
IV	69-71/4	69-71/4	1.4477	1.4477	12.54	12.30	80	15 16	旧化合物 新合成法
V	80-95/4	80-95/4			9.78	10.36	87	16 17	同文献
VI	113/2	113/2	1.4980		16.6				混合物

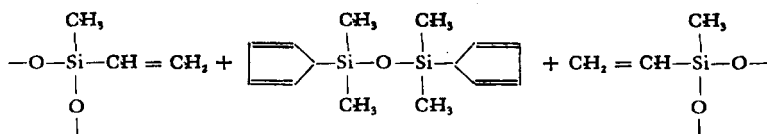
结果与讨论

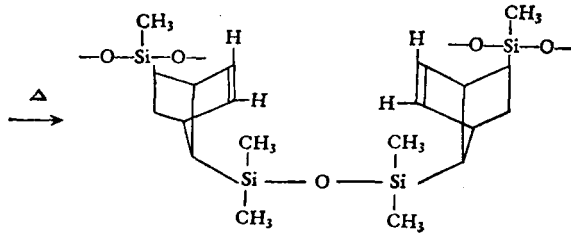
1. 关于环戊二烯基有机硅化合物与乙烯基硅橡胶的交联问题

简单的乙烯基硅烷与环戊二烯进行的 Diels-Alder 反应, 文献^[19,20]已有报导。加成产物为降冰片烯衍生物:



根据前线轨道理论, 反应为内式加成^[6,7,8]。用双环戊二烯基有机硅化合物与乙烯基硅橡胶进行交联反应, 结构应该如下式:





红外光谱检查(薄膜),发现 3070 厘米^{-1} 及 1568 厘米^{-1} 处有吸收峰,这是降冰片烯的特征峰^[22,23],证明交联反应是通过 Diels-Alder 反应进行的。

2. 利用化合物 I 和 II 为交联剂

所得硫化胶的物理机械性能分别列于表 2 和表 3。在试验过程中发现:生胶中乙烯基含量越多越易硫化,若乙烯基含量降到 0.6% 以下,则硫化困难。

表 2 交联剂 I 对硫化胶性能的影响

编 号	乙烯基胶 分子量 (万)	乙烯基 含量 (%)	交联剂 (份)	抗张强度 (公斤/ 厘米 ²)	抗撕强度 (公斤/ 厘米)	伸长率 (%)	硬 度 (邵)	永久变形 (%)	备 注
1*	55	2	5	120	27	668	43	3	基本配方:生胶 100 份 4* SiO ₂ 45 份 DN ₄ (甲基环硅氧烷 8 份) 硫化条件:180℃×1 小时 二段硫化 200℃×2 小时。
2*	55	2	3	118	29	700	40	6	
3	40	1.39	5	105	30	510	60	10	
4	53	3.1	3	130	56	560	56	2	

* 1—2 号使用 4* SiO₂ 在 200℃ 烘 2 小时。

表 3 交联剂 II 对硫化胶性能的影响

编 号	乙烯基胶 分子量 (万)	乙烯基 含量 (%)	交联剂 (份)	抗张强度 (公斤/ 厘米 ²)	抗撕强度 (公斤/ 厘米)	伸长率 (%)	硬 度 (邵)	永久变形 (%)	备 注
1	55	2	5	115	56	550	51	5.6	基本配方同表 2, 老化 200℃×48 小时
2	55	2	5	106	21	380	57	4	
3	81.9	1.02	3	109	20	745	60	8	老化 200℃×48 小时
4	81.9	1.02	3	117	43	812	46	12	
5	81.9	1.02	5	111	47	630	52	12	
6	81.9	1.02	3	112	24	622	56	10	

3. 化合物 VI 作为硫化剂的考察

化合物 VI 可能是一混合物,在蒸馏时发生低度聚合,无法蒸出,只能混合使用,估计这一物质含环戊二烯基较多,因此硫化进行较易,硫化胶性能较好,见表 4。

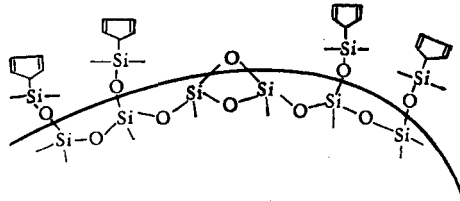
4. 化合物 III、IV 和 V 作为交联剂的考察

单环戊二烯基烷氧基硅烷按理说与乙烯基硅橡胶不能起交联反应,但使用 III、IV 作

表 4 交联剂 VI 对硫化胶性能的影响

编 号	乙烯基胶 分子量 (万)	乙烯基 含 量 (%)	交联剂 (份)	抗张强度 (公斤/ 厘米 ²)	抗撕强度 (公斤/ 厘米)	伸长率 (%)	硬 度 (邵)	永久变形 (%)	备 注
1	55	2	5	132	58	600	58	5	基本配方同表 1
2	55	2	5	107	47	540	55	5	* 用烘过的二氧化硅
3*	55	2	5	117	26	683	42	10	
4*	55	2	5	99	19	220	64	4	老化 200°C×48 小时

为交联剂,却能得到硫化胶,这一事实,我们认为其主要原因是:交联剂中的乙氧基与二氧化硅上的表面羟基发生了缩合反应形成了下列形式:



这样以来,形成了含有多环戊二烯基的化合物,从而起到硫化作用。化合物 V 因异丙氧基太大,不易与二氧化硅的表面羟基反应,不能形成上述结构,因而起不到交联作用。以化合物 III、IV 为硫化剂所得的硫化胶,其性能列于表 5:

表 5 化合物 III、IV 对硫化胶性能的影响

编 号	乙烯基胶 分子量 (万)	乙烯基 含 量 (%)	交联剂 (份) 种 类	抗张强度 (公斤/ 厘米 ²)	抗撕强度 (公斤/ 厘米)	伸长率 (%)	硬 度 (邵)	永久变形 (%)	备 注
1	55	2	5III	126	33	600	52	8	基本配方同表 1
2	55	2	5III	103	38	707	47	6	
3	55	2	5III	83	18	220	56	4	老化 200°C×48 小时
4	55	2	5III	89	18	260	52	4	
5	55	2	5IV	119	38	500	50		

文献记载^[21], 1,1-二苯乙烯在溶剂存在下可以和两个分子的顺丁烯二酸酐实行双 Diels-Alder 反应,生成二酐,仿此,作者试用了 1,1-二苯乙烯作交联剂进行硫化,但未成功。

致谢 济南医用硅橡胶制品厂部分同志参加了工作; 本室薛广志同志做了红外光谱, 特此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 江伟等译, 特种合成橡胶, 燃料化学工业出版社, 1974年, 179页。
- [2] Mink, A. E., Mitchell, D. D., *U. S. Pat.*, 3732, 330(1973); *Chem. Abstr.*, 78, 161052u(1973); Karstedt, B. D., *Ger. Offen.*, 2307085; *Chem. Abstr.*, 80, 16134j(1974).
- [3] Bostick, E. E., Gilbert, A. R., *Fr. Pat.*, 1518441; *Chem. Abstr.*, 70, 88573t(1969).
- [4] Lefort, M., Nicou, P., *Fr. Pat.* 1541085; *Chem. Abstr.*, 71, 51061u(1969).
- [5] Кошутин, В. И., Максимова, Л. Н., Емашев, В. И., Смирнов, В. А., *ЖОХ*, 46 (1), 144 (1976).
- [6] Woodward, R. B., Hoffmann, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 395, 2046, 2511, 4388, (1965); Woodward, R. B., Hoffmann, R., *Accounts Chem. Res.*, 1, 17(1968); *Science*, 167, 825(1970); The Conservation of orbital Symmetry, Academic Press, New York, (1970).
- [7] Fukui, K. (福井謙一), Fujimoto, H., *Mechanisms of Molecular Migrations*, Vol. 2, B. S. Thyagarajan, Ed, Interscience, New York p. 118(1969); Fukui, K., *Accounts Chem. Res.*, 4, 57(1971).
- [8] Zimmerman, H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 1564(1966); *Accounts Chem. Res.*, 4, 272(1971); Zimmerman, H. E., Sousa, L. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 834(1972); Shen, K., *J. Chem. Educ.*, 50, 238(1973); Dewar, M. J. S., *Angew. Chem. Internat, Edit*, 10, 761(1971); Perrin, G. L., *Chem. Brit.*, 8, 163(1972).
- [9] Klopman, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 223(1968).
- [10] Arnold, R. T., *Org. Syntheses IV.*, 238(1943).
- [11] Arnold, R. T., *Org. Syntheses*, No. 36, 31(1956).
- [12] Шологон, И. М. Романцевич, М. К. *ЖОХ*, 36 (10), 1846 (1966).
- [13] Schaaf, R. T., Kan, P. T., Lenk, C. T., Deck, E. P., *J. Org. Chem.*, 25, 1986(1960).
- [14] Schaaf, R. T., Kan, P. T., Lenk, C. T., *J. Org. Chem.*, 26, 1792(1961).
- [15] *U. S. Pat.*, 2957901(1960); *Chem. Abstr.*, 55, 18628d(1961); *U. S. Pat.*, 2974157(1961); *Chem. Abstr.*, 55, 17537a (1961).
- [16] *U. S. Pat.*, 2667501, (1954); *Chem. Abstr.*, 49, 2493e(1955).
- [17] *Swiss Pat.*, 344059(1960).
- [18] Arnold, R. T., *Org. Synth.*, 1, 226(1951).
- [19] Schleyer, P. V. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1700(1958).
- [20] Kuivila, H. G., Warner, C. R., *J. Org. Chem.*, 29, 2845(1964).
- [21] Roger Adams, *Organic Reactions Vol. IV* pp. 1—60(1949).
- [22] Bersch, H. W., Schon, D., *Tetrahedron Letters*, No. 11, 1141(1966); Hirsch, A., *Concepts in theoretical organic chemistry*, Allyn and Bacon p. 67(1974).

ON THE STUDY OF THE NOVEL VULCANIZATION SYSTEM FOR PREPARATION OF SILICONE ELASTOMERS

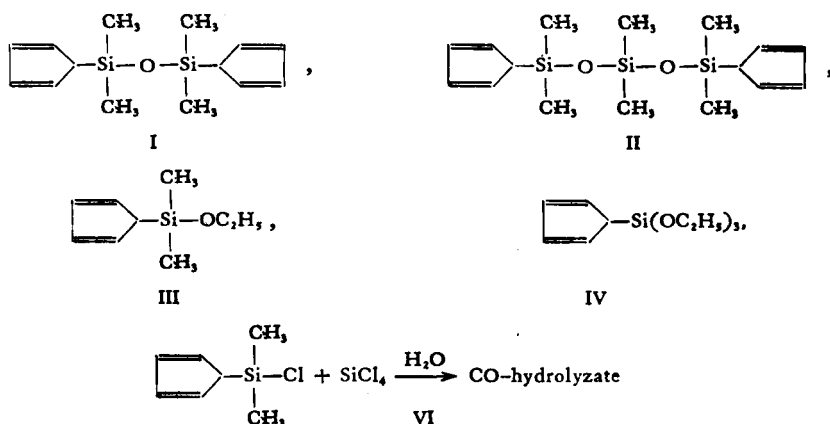
I. Grosslinking by Diels-Alder Reaction

Du Zuodong, Liu Hongyun, Ren Shumei, Wang Xiujin,
Wang Lujun, Liu Zhijing

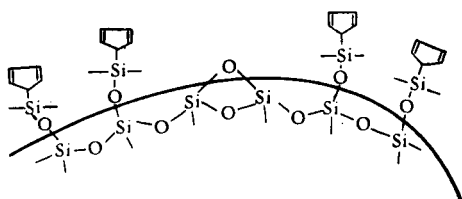
(Department of Chemistry, Shangdong University)

ABSTRACT

A novel vulcanization system for curing silicone rubber by Diels-Alder reaction has been suggested. Some cyclopentadienyl silanes or siloxanes such as

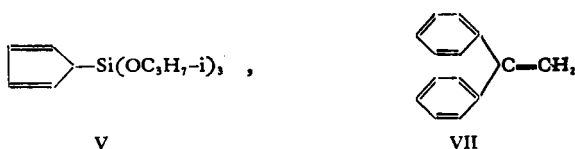


were used as efficient crosslinking agent for vulcanization of polysiloxanes having vinyl groups. Compounds III IV could also be used as hardening agents though each had only one cyclopentadienyl group. It might probably be that the alkoxy silanes first reacted with the silanols on the surface of the filler (SiO_2) to form polycyclopentadienyl compounds



the latter then crosslinked with the vinyl groups leading to vulcanization of polysiloxanes. The resulting elastomers possessed higher tensile strength, tear strength and elongation.

Attempts to cure silicone rubber with compounds V, VII



were unsuccessful.