

多苯基芳基类硅化合物作为硅聚合物 热稳定剂的研究*

杜作栋 陈剑华 史保川 王 浩

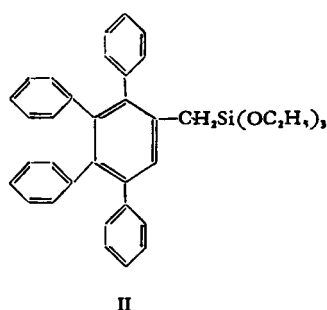
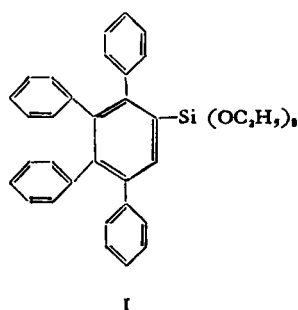
李亚胜** 官淑玲 李永明***

(山东大学化学系)

摘 要

本文通过 Diels-Alder 反应合成了四苯(基)苄基三乙氧基硅烷及四苯(基)苄基三乙氧基硅烷,产率均为 96% 左右。并作了下列耐热性研究:(1)把两种化合物分别作为硅橡胶混炼时的热稳定剂,所得硅弹性体其热老化稳定性及机械强度均较好。(2)把两种化合物分别作为室温硫化硅橡胶固化时的交联剂,所制得的胶片在 350℃ 老化 10 小时仍保持弹性。(3)两种化合物分别与 H_3BO_3 反应,制得耐热性硅硼树脂,是一种优良的耐高温涂料。

为了探索多苯基芳基硅化合物及其聚合物的耐热性问题,我们合成了下列化合物。
I 四苯(基)苄基三乙氧基硅烷; II 四苯(基)苄基三乙氧基硅烷。这些化合物是以四苯基

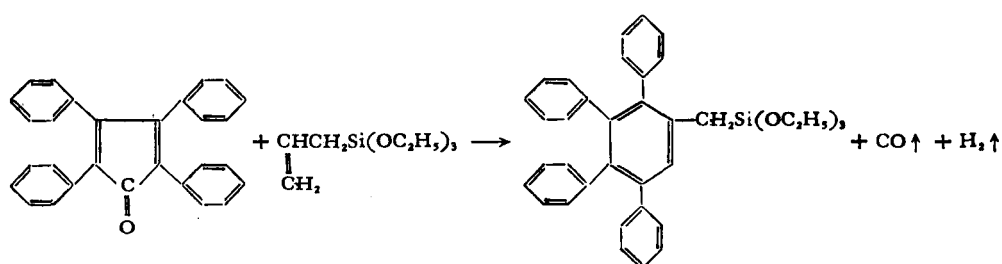
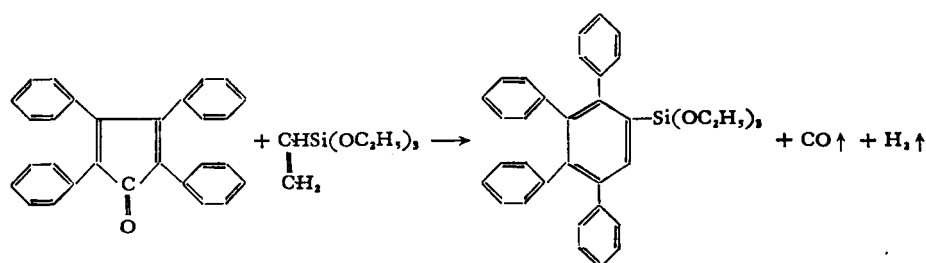


环戊二烯酮为双烯体,乙烯基-或烯丙基三乙氧基硅烷为亲双烯体通过 Diels-Alder 反应合成的。

* 本刊于 1980 年 6 月 2 日收到。

** 李亚胜、官淑玲、李永明系 79 届毕业生。

*** 参加本工作的还有: 黄惠琴、王建防、薛广志、王建萍、贺祖德等。



因为多苯基苯基-及多苯基苯基硅化合物结构中含有很多苯基, 且这些苯基又很集中, 估计这些化合物对耐热性定会作出贡献。因此, 我们进行研究, 以观察其作为热硫化硅橡胶的助剂、室温硅橡胶的交联剂、及涂料时对高聚物热稳定性的影响。

实 验 部 分

(1) 四苯基环戊二烯酮: 参阅文献[1]合成, 产物的熔点为 220℃。

(2) 烯丙基三乙氧基硅烷: 参阅文献[2]合成 $n_D^{20} = 1.4070$ 。

(3) 四苯(基)苯基三乙氧基硅烷的合成: 参阅文献[3]。在一长玻管中加入 11.52 克 (0.03 克分子) 四苯基环戊二烯酮, 8.16 克 (0.04 克分子) 烯丙基三乙氧基硅烷, 用 120 毫升二甲苯溶解、抽真空、封管、在 225℃ 加热 24 小时, 蒸去溶剂、用柱层析分离得产物 16.22 克, 产率为 96.5%, 熔点为 54℃。

(4) 四苯基苯基三乙氧基硅烷的合成: 步骤同上, 溶剂为甲苯, 产率为 96%, 熔点为 43℃。

(5) 胶片及涂料的制备: 1. 含热稳定剂的高温硫化胶: 多苯基芳基硅化合物用量为 2—10%, 甲基乙烯基硅橡胶分子量为 50 万, 乙烯基含量 0.19%。以 2,5-二甲基 2,5-二叔丁基过氧化物为硫化剂, 硫化成胶片; 2. 以硅化合物 I、II 为交联剂的室温胶制备: 配方: 107 胶 (3 万或 11 万) 100 份; 硅化合物 I 或 II 2—22 份。这两种化合物混合后, 在 170℃ 加热搅拌 6 小时、冷却、再加入二丁基二月桂酸锡 1.5 份, 在 25℃ 硫化得室温胶; 3. 多苯基芳基硅硼涂料制备: 多苯基硅化合物 I、II 分别与 H_3BO_3 以克分子比 1:1 加入烧杯中, 加热、反应物逐渐变粘, 在 200℃ 维持 1 小时, 冷却成固体树脂, 将固体树脂溶于甲苯、配成 14% 溶液、涂在铜片上、空气干燥、在烘箱中逐渐升温到 200℃, 得透明、光滑牢固、发亮涂层, 以后在 500℃ 进行老化试验。

结 果 与 讨 论

1. 多苯基芳基硅化物对高温硫化硅橡胶性能的影响

测试了含热稳定剂胶片老化前后的物理机械性能与热分析, 从数据得知加入多苯基芳基硅化物的高温硫化硅橡胶有很好物理机械性能与热性能。其物理机械性能见表 1:

表 1 基胶为甲基乙烯基硅生胶, 助剂为多苯(基)苯基三乙氧基硅烷 I 与多苯(基)苯基三乙氧基硅烷 II

编 号	名 称	抗 张 强 度 (kg/cm ²)		抗 撕 强 度 (kg/cm)		伸 长 率 (%)		永 久 变 形 (%)		硬 度	
		*老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
41	2% II	105**	96 68 (超公差)	59	10	438	108 83 (超公差)	4	2	60	71
42	10% II	120	119	51	11	548	92 75 (超公差)	3	2	66	79
43	2% I	113	90 50 (超公差)	41	12	566	136 70 (超公差)	2	5	58	70
44	10% I	129	105	47	11	544	102 82 (超公差)	4	7	60	73
空白	0	118	37	40	7	584 630	脆	3		59	

* 老化温度 280℃, 老化时间 24 小时; ** 以上数值都是平均值。

从表 1 看出, 加入硅化物 I、II 后对甲基乙烯基硅橡胶的物理机械性能都有所提高。如 44 号胶抗张强度达到 129 公斤/厘米², 并且所有加 I、II 的胶片其抗撕强度都比空白胶好。有的抗撕达 59 公斤/厘米。280℃ 老化 24 小时后, 空白胶已变脆, 失去弹性, 而且抗张、抗撕等机械性能都剧烈下降。但是, 加 I、II 化合物的胶片老化后仍有良好的抗张强度, 平均在 100 公斤/厘米²左右。(其中以加 I、II 10% 者为最好)。老化后虽然抗撕强度下降较多, 但仍比空白胶的强度好。后来我们又用苯基胶作了对比试验, 下表为 300℃ 老化 24 小时的对比数据。见表 2。

从表中可以看出: (1) 不加硅化合物 I、II 的苯基胶, 在 300℃ 老化后机械强度下降较大; (2) 加入热稳定剂硅化合物 I 的苯基胶其耐热性显然有提高; (3) 四苯基苯基硅化合物的热稳定性较四苯基苯基硅化合物为好, 因为同样的甲基乙烯基胶, 加不同的硅化合物经过 300℃ 24 小时, 显然以加硅化合物 I 抗张强度较高, 这可能因为化合物 I 的结构中, 苯基与硅直接相联, 比化合物 II 中通过—CH₂—相联要稳定些。

热性能: 我们用 4.1 型示差精密热天平测试了胶片的差热分析与热失重, 称样为 100

表 2 不同基胶的热老化试验*

基 胶	抗张强度 (kg/cm ²)	抗撕强度 (kg/cm)
苯基硅橡胶 1 号**	21	2
苯基硅橡胶 2 号***	39	4
苯基胶 2 号+10% I 硅化合物	50	5
甲基乙烯基胶+10% I 硅化合物	65	6
甲基乙烯基胶+10% II 硅化合物	42	4
甲基乙烯基胶(空白)	脆	

* 在 300℃ 老化 24 小时； ** 苯基硅橡胶 1 号含苯基 7.2%，分子量 67 万，乙烯基含量为 0.15%。 *** 苯基硅橡胶 2 号含苯基 14.2%，分子量 59 万，乙烯基含量 0.28%。

毫克，以 10℃/分的速度升温，在热空气下进行实验，得知含多苯基的高温硫化硅橡胶一般在 375℃ 左右才开始失重，见表 3：

表 3 各种不同含量的多苯基芳基三乙氧基硅烷的高温硫化硅橡胶的热失重情况

编 号	多苯基芳基三乙氧基硅烷的含量(%)	开始失重温度 (°C)	失重 50% 时温度 (°C)	400℃ 时失重 (克)
28	2% II	375	510	5%
37	10% II	375	520	5%
38	15% II	375	500	8%
39	20% II	375	520	6%
43	2% I	370	595	4%
44	10% I 硅化合物	375	530	6%

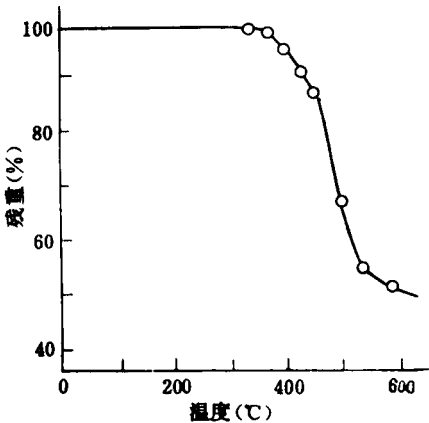


图 1 43 号胶的热失重曲线

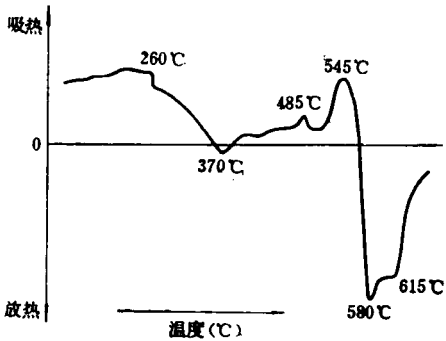


图 2 43 号胶的差热分析图谱

表 4 各种不同含量的多苯基芳基硅化物的室温硫化硅橡胶的失重情况

编 号	四苯基芳基三乙氧基硅烷的含量(%)	开始分解温度 (°C)	失重 50% 温度 (°C)	400℃ 时失重 (%)
1	10% II	380	430	24
11	14% II	380	440	13
12	18% II	385	440	38
15	18% II + 5% SiO ₂	385	465	24

2. 多苯基芳基硅化合物对室温硫化硅橡胶热性能的影响

以多苯基苯基三乙氧基硅烷为固化剂的室温硫化硅橡胶,同样具有很好的热稳定性,根据热失重曲线数据,一般开始分解温度为 380℃。参看表 4。

从表 4 可以看出上述室温胶的分解温度,在 380℃ 以上,这比一般室温胶要高,我们把室温硫化硅橡胶在 350℃ 加热老化 10 小时,仍保持弹性,而空白胶已完全变脆,失去弹性。

3. 硅硼涂料的热性能

分别把涂有二种硅硼涂料的铜片,在高温炉中进行热稳定性试验。(1) 硅化合物 I 的硅硼涂料在 500℃ 老化 10 小时,铜片与涂料的颜色都不改变,仍保持光亮色泽,而且涂层牢固。因此,可作为金属的耐高温保护层,但没有涂料的空白铜片其表面层被氧化。(2) 硅化合物 II 的硅硼涂料在 450℃ 老化 6 小时仍保持光亮色泽,其耐热性不如化合物 I 的涂料,再次证明多苯基苯基直接联在硅原子上比通过 $-CH_2-$ 相联者,其耐热性更好。

致谢: 在我们进行试验期间,济南石油化工四厂为我们提供胶料,谨致谢忱!

参 考 文 献

- [1] Johnson, John. R, *Org. Syn. Coll*, 3, 806(1955).
- [2] Nagy, J., Palossy, K., *Periodica Polytech*, 6(1), 35(1962); *Chem. Abstr.*, 58, 4593(1963).
- [3] Free Barger M. E. Spiater Leonard J. *Org. Chem.* 35(3), 652(1970).

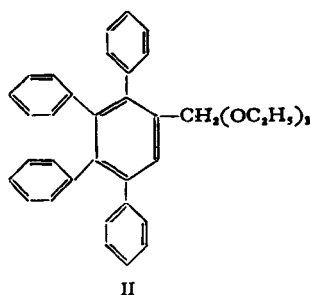
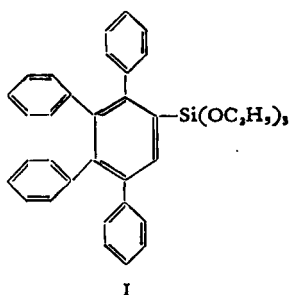
STUDIES ON HEAT STABILIZER OF ETHOXY (POLY PHENYL)-ARYL SILANES

Du Zuodong, Chen Jianhua Shi Baochuan, Wang Hao

(Department of Chemistry Shandong University)

ABSTRACT

The following compounds have been synthesized by Diels-Alder reaction in 96% yield.



Compounds I, II were used as additives for compounding of silicone rubber. The resulting elastomers showed good thermal stabilities and fair mechanical properties after aging at 280°C and 300°C for 24 hours respectively.

Compounds I, II were used as crosslinking agents for hardening of room temperature vulcanizable silicone rubber. The resulting elastomer had good heat resistance also.

Two kinds of heat resistant silicone paints were prepared from H_3BO_3 and compounds I or II. They showed good thermo-oxidative stabilities after thermal aging at 500°C for 6 hours.