

· 研究简报 ·

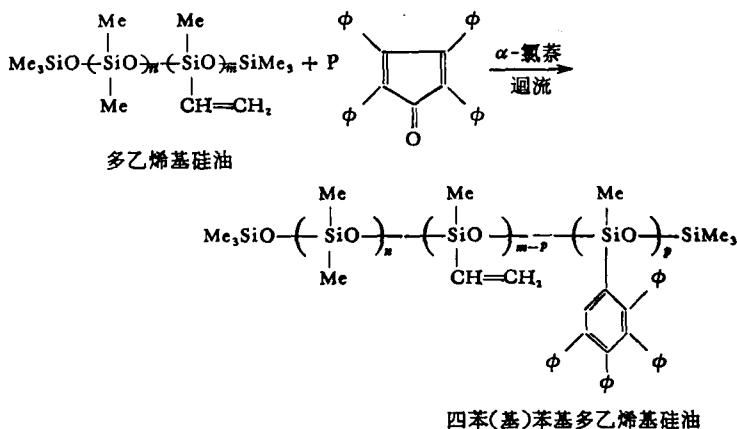
四苯(基)苯基多乙烯基硅油的合成及结构测定*

冯圣玉 陈剑华 杜作栋

(山东大学化学系, 济南)

关键词 多乙烯基硅油、四苯(基)苯基多乙烯基硅油、Diels-Alder 反应

多乙烯基硅油是高温硫化硅橡胶的集中交联剂, 当无耐热填料时, 所得硫化胶的耐热性不高。为了使多乙烯基硅油既具有集中交联作用, 又赋予耐热性, 本文采用 Diels-Alder 反应合成了含有四苯(基)苯基的多乙烯基硅油。前文曾合成多种多苯(基)苯基有机硅化合物^[1], 但实验在封管内进行, 诸多不便, 投量也甚少, 为此, 改用高沸点溶剂 (α -氯萘), 在常压下反应, 得到了高产率的四苯(基)苯基多乙烯基硅油:



所得产物通过红外光谱、核磁共振谱证实了结构, 并用核磁共振质子积分求出乙烯基和四苯(基)苯基的含量, 对产物的耐热性作了探讨。

1. 多乙烯基硅油的合成

参照文献[2], 将 30 克四甲基四乙烯基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷 115 克和六甲基二硅氧烷 4 克反应, 得到 172 克多乙烯基硅油, 产率 91%, 粘度 87 cp, 折光率 1.4080 (25°C), 乙烯基含量 13.9% (链节摩尔数)。

2. 四苯(基)苯基多乙烯基硅油的合成

定量的多乙烯基硅油、四苯基环戊二烯基酮 (TPCP) 和 α -氯萘在氮气流下, 加热回流至四苯基环戊二烯酮的紫色退去, 体系黄色澄清, 即结束反应。冷后加入甲醇离析、分离、干燥, 得到产物。不同批号的四苯(基)苯基硅油及反应条件见表 1。

对于四苯(基)苯基多乙烯基硅油的合成, 最初用普通合成方法^[2,3]。即四苯(基)苯基

* 1986 年 11 月 24 日收到。

表 1 不同批号的四苯(基)苯基多乙烯基硅油的制备

编 号	反 应 条 件					粘 度* (cp)	折 光 率 (25°C)	产 率 (%)
	多 乙 烯 基 硅 油 (g)	TPCP (g)	Vi/TPCP (mol 比)	α -氯 萘 (ml)	反 应 时 间 (h)			
1	20	1.409	10:1	70	5.0	225	1.4255	63.9
2	20	2.82	5.03:1	70	7.5	250	1.4394	61.9
3	20	4.23	3.34:1	70	9.0	510	1.4491	75.3
4	20	6.00	2.35:1	70	11.0	1250	1.4608	67.8
5	20	7.05	2:1	70	12.0	1300	1.4706	69.8
6	5	3.53	1:1	40	>92		1.4991	85.0

* 采用 NDJ-79 型旋转式粘度计测定。

七甲基环四硅氧烷、四甲基四乙烯基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷与封头剂一起在催化剂存在下进行开环平衡聚合, 未成功, 其原因不详。嗣后采用多乙烯基硅油与四苯基环戊二烯酮的 Diels-Alder 反应来合成。前曾采用封管法合成过类似的化合物, 但操作不便, 且有副反应, 产率不高, 后处理繁琐。为此, 本文以 α -氯萘为溶剂, 常压迴流反应, 提高了产率, 缩短了反应时间。从表 1 数据可以看出, 随四苯(基)苯基含量的增加, 硅油

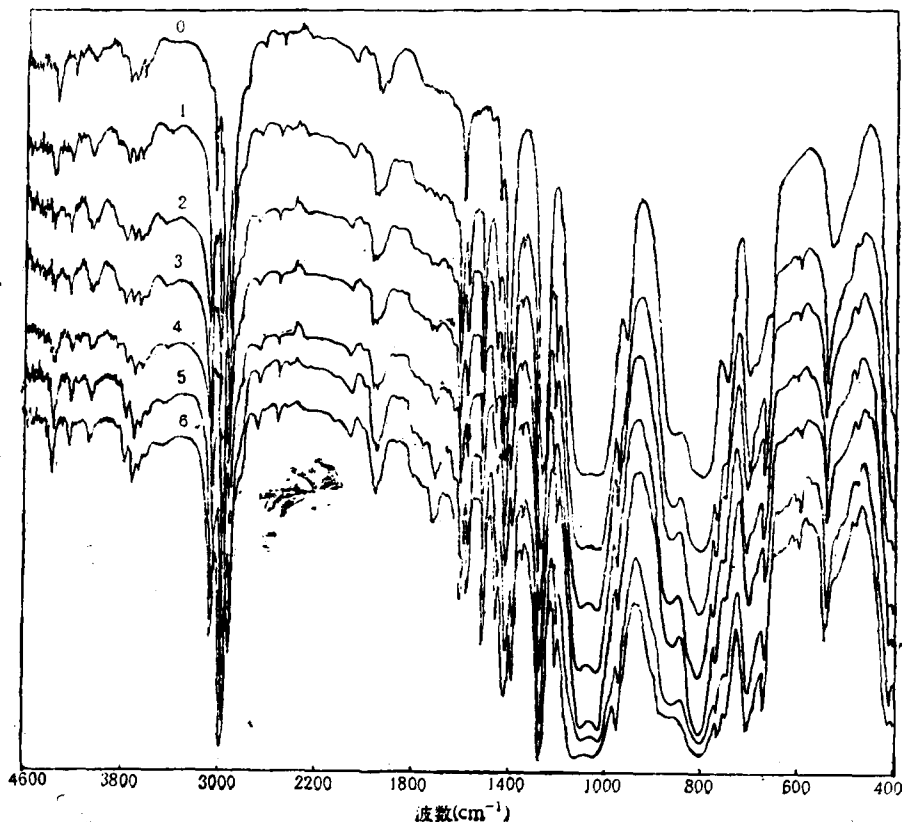


图 1 四苯(基)苯基多乙烯基硅油的红外光谱

○: 代表多乙烯基硅油

粘度随之增加。产率不太高是由于后处理损失造成的。关于处理方法,还有待探索。

3. 四苯(基)苯基多乙烯基硅油的结构测定

不同批号的四苯(基)苯基多乙烯基硅油的红外光谱采用 FTIR 5DX 型光谱仪测定,其谱图见图 1,其各峰值在结构中都有其归属,反映四苯(基)苯基上“C—H”振动的 3050cm^{-1} 处的峰和其 668、1210、1368、1510 及 1580cm^{-1} 的特征吸收峰出现,并随硅油 1—6 号的顺序都在相对逐渐加强,与实际情况相符。

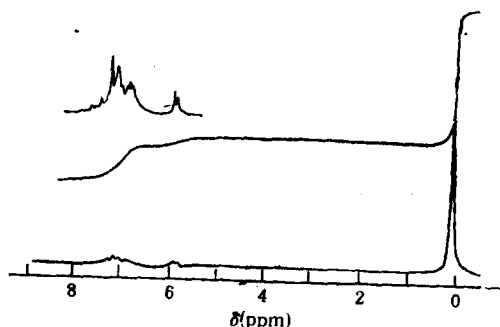
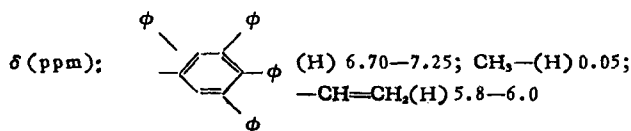
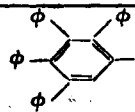


图 2 5号硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图



四苯(基)苯基多乙烯基硅油的核磁共振谱例 (FX-90Q 90 兆赫核磁共振仪,在 DCl_3 中测定) 见图 2。峰位与结构一致,不同批号样品的峰位置相同,仅峰值不同,反映了其结构的差异。其各值相对积分数列于表 2。

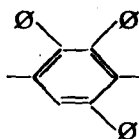
表 2 不同批号的四苯(基)苯基多乙烯基硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 相对积分数

编 号	相 对 积 分 数		
	CH_3 —	$\text{CH}_2=\text{CH}$ —	
1	164.4	11.0	8.0
2	112.1	6.7	11.8
3	116.7	6.1	18.1
4	101.4	4.3	22.0
5	101.3	3.7	26.4
6	153.4	2.1	63.9

在工业中,一般硅油中的乙烯基含量采用碘量法测定。而四苯(基)苯基多乙烯基硅油结构中,四苯(基)苯基比较大,不知其含量,又不能做近似处理,所以不能确定产物平均链节摩尔量,用此法也不能精确求解乙烯基含量。

核磁共振谱上各峰的积分值直接反映了分子中各类 H 原子的相对含量,因此通过 H 原子的积分值,可以方便、准确地求出四苯(基)苯基和乙烯基的含量。设 CH_3 —的 H 原子

相对积分值为 a , $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 为 b ,



$-\phi$ 为 c , 则有

$$21p:3(m-p):[3p+3(m-p)+6n] = c:b:a \quad (1)$$

(式中忽略了封头的影响)。因此,可以导出

$$\text{四苯(基)苯基含量 (mol\%)} = 2c/(7a+7b+c) \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\text{乙烯基含量 (mol\%)} = 14b/(7a+7b+c) \cdot 100\% \quad (3)$$

通过表 2 中的数据,则可求出不同批号的四苯(基)苯基多乙烯基硅油中的基团含量(见表 3)。

表 3 四苯(基)苯基、乙烯基的含量

编 号	四苯(基)苯基含量 (mol%)		乙烯基含量 (mol%)	
	测 定 值	投料值计	测 定 值	投料值计
1	1.29	1.39	12.46	12.51
2	2.79	2.76	11.12	11.14
3	4.12	4.16	9.73	9.74
4	5.78	5.91	7.90	7.99
5	6.93	6.95	6.80	6.95
6	11.09	13.90	2.55	0

从表 3 中数据可以看出,计算值与投料比相一致。6 号硅油例外,是由于尽管反应进行了 92 小时,仍未达到完全的程度(仍存有四苯基环戊二烯酮)所致。

4. 四苯(基)苯基多乙烯基硅油的耐热性

四苯(基)苯基多乙烯基硅油作为硅橡胶的集中交联剂(四苯(基)苯基含量在总配方中 $<1\%$),硫化的硅橡胶的力学性能和耐热性均有较大的提高^[4,5],达到了设想的要求。

将 1—6 号四苯(基)苯基多乙烯基硅油放入 SX-2.5-10 型箱式电阻炉中进行热氧化实验,结果列于表 4 中。

由表 4 中数据可以看出,四苯(基)苯基引入硅油中,可以提高其热氧化稳定性,并且随其含量增加,热氧化稳定性越好,它是一种很好的耐高温硅油。

表 4 四苯(基)苯基多乙烯基硅油的热氧化实验结果

编 号	老化后情况				热失重 (Wt%)
	250°C × 24h	280°C × 24h	350°C × 24h		
多乙烯基硅油	交联、脆、红棕色	—	—	—	19.0 (250°C, 24h)
1	交联、脆、橙红色	—	—	—	11.0 (同上)
2	交联、略脆、橙色	—	—	—	10.5 (同上)
3	交联、略脆、橙黄色	—	—	—	10.6 (同上)
4	交联、有弹性、黄色	—	—	—	9.4 (同上)
5	交联、有弹性、黄色	—	—	—	8.0 (同上)
6	不交联、黄色	不交联、略增稠、黄色	—	交联、有弹性、黄色	5.0 (350°C, 24h)

致谢 IR、¹H-NMR 分别由本校实验中心薛广志、郝树萱同志代测,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] 杜作栋、陈剑华、史保川, 高分子通讯, 1981, (3), 174; 1983, (2), 110.
- [2] 吴观丽、王夺元、江英彦, 高分子通讯, 1979, (1), 41.
- [3] 江英彦、林尧昌、林一, 高分子通讯, 1964, (4), 322.
- [4] 冯圣玉、于淑歧、陈剑华、杜作栋, 合成橡胶工业, 1987, (1), 32.
- [5] 陈剑华、冯圣玉、于淑歧、杜作栋, “高强度耐热性加成型高温硫化硅橡胶的研究”, 高分子科学与工程, 待发表.

SYNTHESES AND STRUCTURE ANALYSES OF POLYVINYLTETRAPHENYLPHENYLSILOXANES

FENG Shengyu, CHEN Jianhua and DU Zuodong

(Department of Chemistry, Shandong University, Jinan)

ABSTRACT

Polyvinyltetraphenylphenylsiloxanes were synthesized by Diels-Alder reaction of polyvinylsiloxane with tetraphenylcyclopentadieneone, using a novel method. Their structures were determined by spectral analyses. Their thermal stabilities were also investigated in this paper.

Key words Polyvinylsilicone oil, Polyvinyktetraphenylphenylsilicone oil, Diels-Alder reaction