

新材料与新技术

四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的合成及性能研究

葛铁军^{1,2,3} 毛洪雨^{1,2*} 徐志华^{1,2} 张 瑾^{1,2}(1.沈阳化工大学塑料工程研究中心,沈阳 110142;2.辽宁省高分子工程技术研究中心,沈阳 110142;
3.沈阳化大康平塑编研究院,沈阳 110142)

摘 要 以羟基封端多乙烯基硅油,四苯基环戊二烯酮, α -氯萘为原料,通过 Diels-Alder 反应制得了一种具有稠环结构的四苯基苯基多乙烯基硅油。并对四苯基苯基多乙烯基硅油进行了表征;并分别以四苯基苯基多乙烯基硅油、含氢硅油,乙烯基硅油为原料,通过硅氢加成反应室温硫化制备了四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶,并对四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的热性能、拉伸强度、剪切强度的性能进行了测试。结果表明:在四苯基苯基多乙烯基硅油添加量为 4%(wt,质量分数)条件下,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶初始分解温度为 449.06℃,拉伸强度为 1.42MPa,剪切强度为 0.84MPa,热稳定性和力学性能得到提高。

关键词 四苯基苯基多乙烯基硅油,硅橡胶,复合材料,热性能

Study on synthesis and property of tetraphenyl phenyl methyl-vinyl
silicone rubberGe Tiejun^{1,2,3} Mao Hongyu^{1,2} Xu Zhihua^{1,2} Zhang Jin^{1,2}(1.Plastic Engineering Research Center of Shenyang University of Chemical Engineering,
Shenyang 110142;2.Liaoning High Polymer Engineering Technology Research Center,
Shenyang 110142;3.Shenyang University of Chemical Technology and Kangping Plastic
Weaving Institute,Shenyang 110142)

Abstract Polyvinyl tetraphenyl phenyl siloxane were synthesized by diels-alder reaction with 2,4-cyclopentadien-1-one,2,3,4,5-tetraphenyl,1-chloronaphthalene and polyvinyl siloxanes with hydroxy-terminated as raw materials.Its structure and thermal properties were characterized.Tetraphenyl phenyl methyl-vinyl rubber were synthesized by hydrosilation with polyvinyl tetraphenyl phenyl siloxane,hydro-silicone oil and polyvinyl silicone oil.The thermal properties of composite materials were investigated by TGA.And then its tensile strength and shear strength were investigated.The results showed that when the mass fraction of polyvinyl tetraphenyl phenyl siloxane was 4%,the initial degradation temperature of tetraphenyl phenyl methyl-vinyl rubber was 449.06℃,the tensile strength was 1.42MPa and shear strength was 0.84MPa.

Key words polyvinyl tetraphenyl phenyl siloxane,silicone rubber,composite material,thermal property

硅橡胶分子主链由 Si—O—Si 交替连接,侧基由甲基、乙烯基、苯基等有机基团构成,属于典型的半有机半无机结构,既具有无机高分子的耐热性,又具有有机高分子的柔顺性。因而具有良好的耐高温^[1-2]、耐候和电绝缘性能等。其中耐高温性能是硅橡胶重要性质之一。具有耐高温性能的硅橡胶在航空航天、军事等领域的应用是其他材料所不可取代

的。然而随着航空航天科学技术的不断发展,现有硅橡胶产品的应用已接近或达到其性能的极限^[3-4],很难再能满足航空航天等特殊环境对硅橡胶耐热度和强度的要求。因此,对硅橡胶增强改性方面的研究被广泛展开。

硅橡胶在高温密闭无氧气状态下主要发生交链网络的断裂,弹性体降解;而在高温有氧环境条件

基金项目:辽宁省高等学校创新团队(LT2015022);辽宁省重点研发计划指导计划项目(2017304004);沈阳市科技计划项目(17-206-8-00)

作者简介:葛铁军(1964-),男,硕士,教授,主要从事高分子材料的加工与改性研究。

联系人:毛洪雨(1992-),女,硕士,主要从事高分子材料的加工与改性研究。

下,主要发生聚合物侧基的氧化^[5],形成烷基自由基,导致硅橡胶失去弹性,硬度提高。研究发现在硅橡胶中引入耐热性高的大体积链段如碳十硼烷,亚苯基环二硅氮烷基等可显著地提高其耐高温性能^[6-8]。Tabuse^[9]报道了一系列芳香族化合物对正十二烷具有保护作用,并提出芳香族化合物的芳香性越大,其保护效果越好。

本研究采用羟基封端多乙烯基硅油和四苯基环戊二烯酮反应生成含有稠环结构的四苯基苯基多乙烯基硅油。再分别以四苯基苯基多乙烯基硅油、含氢硅油和乙烯基橡胶为原料,通过硅氢加成反应制备了四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶。由于所合成的含四苯基苯基化合物属于有机硅化合物,在硅橡胶体系中具有较好的相容性和分散性,且侧基带有大共轭稠环基团,对硅橡胶的耐热性能及力学性能都有所提高。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

羟基封端多乙烯基硅油(黏度 450MPa·s,乙烯基含量 10%,羟基含量 8%,挥发份<0.5%),济南浩德化工有限公司;四苯基环戊二烯酮(TPCP),实验室自制; α -氯萘(GC),TCI 试剂公司;甲基含氢硅油(PMHS,含氢量 1.5%,挥发份<0.5%)、端乙烯基硅油(黏度 2000mPa·s,乙烯基含量 0.64%,挥发份<0.5%),建德市聚合新材料有限公司;铂金催化剂(铂含量 5000×10^{-6})、加成型硅胶抑制剂(PC-610,黏度 2mPa·s)、氢氧化钾(KOH),上海中子星化工科技有限公司。

电动搅拌器(RW 20 型),德国 IKA 公司;油浴锅(HH-WO 型),金坛市科杰仪器厂;真空干燥箱(DZF-6090 型),上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS-470 型),美国 Thermo 公司;核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$,500MHz 型),德国布鲁克公司;综合热分析仪(STA 449C 型)、微机控制电子拉伸试验机(H10KS 型),深圳瑞格尔仪器检测有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 四苯基环戊二烯酮的合成

在装有冷凝回流装置的 500mL 三口烧瓶中加入 21.0g 二苯基甲酮(0.1mol)、21.0g 二苯基乙二酮(0.1mol)和 200mL 无水乙醇,然后加热使乙醇微沸,待反应物完全溶解。

称取 15mL KOH 的乙醇溶液(将 3.0g KOH

溶于 15mL 无水乙醇中)缓慢滴加三口烧瓶中,并通入 N_2 保护。待溶液颜色逐渐由黄色转为黑色,再继续加热回流 15min 后终止反应。冷却至 0°C ,抽滤。然后每次用 15mL 95%乙醇洗沉淀 3 次。凉干沉淀,得到黑色粉末状固体^[10],即制得四苯基环戊二烯酮。

1.2.2 四苯基苯基多乙烯基硅油的合成

在装有冷凝回流装置的 250mL 三口烧瓶中向三口圆底烧瓶中加入 25g 羟基封端多乙烯基硅油、4.23g 四苯基环戊二烯酮、70mL α -氯萘,采用油浴锅(HH-WO 型,金坛市科杰仪器厂) 220°C , N_2 气氛,加热搅拌回流 40h,加热回流至四苯基环戊二烯酮的紫色退去至黄褐色,冷却,分层后,上层为产物,即制得四苯基苯基多乙烯基硅油(以下简称硅油),下层是溶剂。

1.2.3 四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的制备

采用电动搅拌器(RW 20 型,德国 IKA 公司),按顺序将四苯基苯基多乙烯基硅油、甲基含氢硅油、抑制剂 PC-610,加入到乙烯基硅油中,充分搅拌均匀后加入铂金催化剂,搅拌均匀,最后采用真空干燥箱(DZF-6090 型,上海一恒科学仪器有限公司)室温真空去除气泡。室温固化得到四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶(以下简称硅橡胶)。

1.3 样品的测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(NEXUS-470 型,美国 Thermo 公司)对样品进行测试,KBr 压片。采用核磁共振仪($^1\text{H-NMR}$,500MHz,德国布鲁克公司)对样品进行测试,以 CDCl_3 为溶剂。采用综合热分析仪(STA 449C 型,深圳瑞格尔仪器检测有限公司)对样品进行测试,在空气气氛下,流速 20mL/min,样品量 10mg,温度从 30°C 升至 800°C ,升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用微机控制电子拉伸试验机(H10KS 型,深圳瑞格尔仪器检测有限公司),按照 GB/T 528—92 测试样品的物理力学性能;按照 GB/T 13936—92 测试硅橡胶与金属的粘接强度。

2 结果与讨论

2.1 硅油的 FT-IR 分析

羟基多乙烯基硅油、四苯基环戊二烯酮、四苯基苯基多乙烯基硅油的 FT-IR 谱图见图 1。从图可以看出,四苯基环戊二烯酮与四苯基苯基多乙烯基硅油对比,四苯基环戊二烯酮中的 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰在 1700cm^{-1} ,通过 Diels-Alder 反应可知,反应完全后的产物四苯基苯基多乙烯基硅油中无 $\text{C}=\text{O}$ 伸

缩振动峰,同时四苯基苯基多乙烯基硅油出现 3700cm^{-1} 处的 —OH 伸缩振动吸收峰,此外 3050cm^{-1} 处为芳环上 C—H 伸缩振动吸收峰, 1520cm^{-1} 、 1600cm^{-1} 为芳香化合物的骨架伸缩振动峰; 2956cm^{-1} 处是 —CH_3 伸缩振动吸收峰, 1265cm^{-1} 处为 Si—CH_3 中甲基的弯曲振动吸收峰, $1000\sim 1300\text{cm}^{-1}$ 有一宽而强的吸收带,为 —Si—O—Si— 伸缩振动吸收峰^[11],初步可以判定多乙烯基硅油与四苯基环戊二烯酮发生了反应,生成了四苯基苯基多乙烯基硅油。

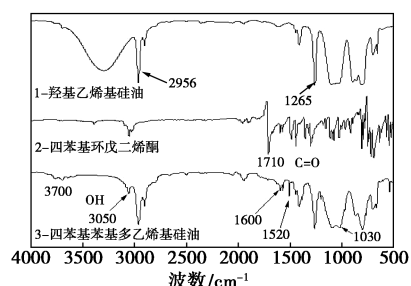


图 1 羟基多乙烯基硅油、四苯基环戊二烯酮、四苯基苯基多乙烯基硅油的 FT-IR 谱图

2.2 硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 分析

四苯基苯基多乙烯基硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。从图可以看出,四苯基苯基多乙烯基硅油对应的化学位移为 0.33×10^{-6} 是 Si—CH_3 上氢的化学位移, $6.3\sim 5.7\times 10^{-6}$ 为 —CH=CH_2 上氢的化学位移, 1.79×10^{-6} 为 —OH 上氢的化学位移,由于羟基封端多乙烯基硅油上的部分乙烯基被四苯基苯基基团置换,因此 $8.5\sim 7.0\times 10^{-6}$ 处为四苯基苯基中苯环上氢的化学位移,从图可知氢的化学位移与四苯基苯基多乙烯基硅油的结构相符^[12],由此可进一步证明,制得的样品的结构与四苯基苯基多乙烯基硅油结构相符。

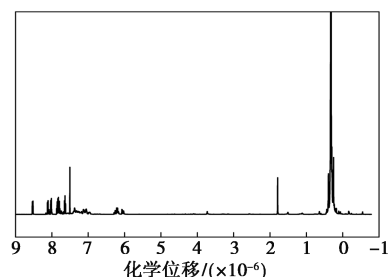


图 2 四苯基苯基多乙烯基硅油的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 硅油的热稳定性分析

四苯基苯基多乙烯基硅油的 TG 曲线见图 3。从图可以看出,四苯基苯基多乙烯基硅油在热分解 5% 条件下,对应的温度为 237.66°C , Si—O 、 Si—C

共价键的键能分别为 422.5kJ/mol 、 347.0kJ/mol , —OH 、 C=C 共价键键能分别为 464.0kJ/mol 、 611.0kJ/mol 。由于键能越大,热稳定性越高。温度升高时侧链基团 Si—CH_3 率先发生断裂,导致失重。在温度继续升高,质量损失率较大条件下,硅橡胶主链硅氧烷单元断裂^[13]。因此,四苯基苯基多乙烯基硅油具有良好的热稳定性,可以满足硅橡胶耐高温性能的要求。

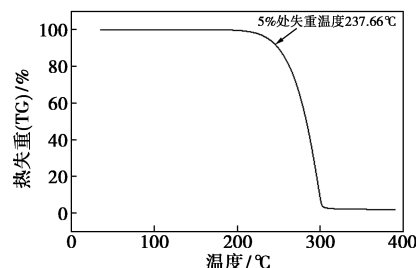


图 3 四苯基苯基多乙烯基硅油的 TG 曲线图

2.4 硅油添加量对硅橡胶性能的影响

2.4.1 硅油添加量对硅橡胶热稳定性能的影响

硅油添加量不同的硅橡胶 TG 曲线见图 4。硅油添加量不同的硅橡胶热性能数据见表 1。从图 4 和表 1 可知,随着四苯基苯基多乙烯基硅油添加量的增加,硅橡胶的初始分解温度呈逐渐升高态势,在四苯基苯基多乙烯基硅油添加量为 4% (wt, 质量分数,下同) 条件下,四苯基苯基多乙烯基硅橡胶的初始分解温度最高,达到 449.06°C ,比未添加硅油橡胶的初始分解温度为 407.70°C 提高了 41.36°C ,这充分说明四苯基苯基多乙烯基硅油对硅橡胶的热稳定性具有显著的增强效果。由于四苯基苯基多乙烯基硅油侧链上的乙烯基能与含氢硅油中的 Si—H 键进行加成反应,在这个过程中,侧链上的稠环基团被引入到硅橡胶的交联网络中,在样品受到高温条件下,稠环基团体系内离域的大 π 键能够分散高温时体系所吸收的热能,使激发能在分子间或分子内进行转移,从而避免了化学键的断裂,起到耐热保护作用,继续增加四苯基苯基多乙烯基硅油的添加量,

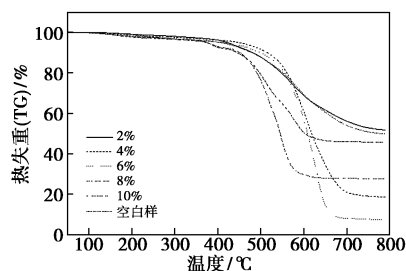


图 4 硅油添加量不同的硅橡胶 TG 曲线图

表 1 硅油添加量不同的硅橡胶热性能数据

硅油添加量/%	400℃ 残留率/%	失重 5%条件下对应的温度/℃
2	96.00	422.30
4	96.30	449.06
6	95.51	419.78
8	92.69	375.93
10	93.01	374.78
0	95.26	407.70

四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的初始分解温度开始下降,这可能是因为四苯基苯基多乙烯基硅油添加量过多条件下,乙烯基含量相对增大,其侧链上的乙烯基与含氢硅油发生硅氢加成反应,降低了含氢硅油在硅橡胶中的分数,从而使硅橡胶耐热性能下降^[14-15]。

2.4.2 硅油添加量对硅橡胶拉伸强度和剪切强度的影响

硅油添加量不同的硅橡胶的拉伸强度和剪切强度见表 2。从表 2 可知,随着四苯基苯基多乙烯基硅油添加量的增加,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的拉伸强度和剪切强度都呈先上升后下降的趋势,在四苯基苯基多乙烯基硅油添加量为 4% 条件下,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的拉伸强度为 1.42MPa,剪切强度为 0.84MPa,在硅油添加量为 6% 条件下,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的拉伸强度为 0.81MPa,剪切强度为 1.03MPa,这充分说明四苯基苯基多乙烯基硅油对硅橡胶力学性能有显著增强效果。继续增加硅油的添加量时,硅橡胶的拉伸强度和剪切强度均呈下降态势,这可能是由于四苯基苯基多乙烯基硅油中乙烯基含量升高会引起硅橡胶交联密度不断增加,硅橡胶分子链的活动性降低,受到外力作用条件下,交联点之间的分子链会受到束缚,只有小部分交联链节承受外力造成的。

表 2 硅油添加量不同的硅橡胶的拉伸强度和剪切强度

硅油添加量/%	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa
2	0.78	0.43
4	1.42	0.84
6	0.81	1.03
8	0.41	0.76
10	0.38	0.47

3 结论

(1)采用红外光谱及核磁共振氢谱对四苯基苯基多乙烯基硅油进行了表征,证明四苯基苯基多乙烯基硅油被成功合成。

(2)四苯基苯基多乙烯基硅油具有良好的热稳定性,用其制备的四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的热性能得到提高,在四苯基苯基多乙烯基硅油添加量为 4% 条件下,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶初始分解温度为 449.06℃,与未添加的空白硅橡胶试样相比初始分解温度提高了 41.36℃,具有良好的热稳定性。

(3)添加四苯基苯基多乙烯基硅油能够增强四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的力学性能,在四苯基苯基多乙烯基硅油添加量为 4% 条件下,四苯基苯基甲基乙烯基硅橡胶的拉伸强度为 1.42MPa,剪切强度为 0.84MPa。

参考文献

- [1] 刘嘉,苏正涛,栗付平.航空橡胶与密封材料[M].北京:北京国防工业出版社,2011.
- [2] 苏正涛,秦瑞祥,朱华,等.苯基硅橡胶的热空气老化性能研究[J].有机硅材料,2012,26(4):248-250.
- [3] Shi Y, Gao X, Zhang D, et al. Synthesis and thermal properties of modified room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber using polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) as across linking agent[J]. RSC Advances, 2014, 4(78): 41453-41460.
- [4] 姜志钢.耐辐照硅橡胶研究[D].济南:山东大学,2007.
- [5] 彭文庆,谢择民.高热稳定性硅橡胶的研究[J].高分子通报,2000(1):1-7.
- [6] 许妃娟,邱祖民.国内外特种硅橡胶材料的研究进展[J].弹性体,2009,19(3):60-64.
- [7] Liu Y, Imae I, Kawakami Y. Novel thermally resistant polysilphenylene siloxanes with a high content of vinyl substituents[J]. Polymer International, 2004, 53(9): 1259-1265.
- [8] 车波,王安锋,周彩华,等.一类含硅亚苯结构的新有机硅预聚体[J].高分子学报,1997(2):235-239.
- [9] Tabuse S, Izumi Y, Kojima T, et al. Radiation protection effects by addition of aromatic compounds to n-dodecane[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2001, 62(1): 179-187.
- [10] 杜作栋,陈剑华,史保川,等.聚苯基乙氧基硅氧烷热稳定剂的研究[J].高分子通报,1981(3):174-178.
- [11] 廖学巍,史保川,张茂根,等.聚甲基苯基硅烷及其共聚物的合成与表征[J].有机硅材料,2000,14(5):1-3.
- [12] Zhao S, Feng S. Vinyl-containing silicone resin as the crosslinking agent of heat-curable silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83: 3123-3127.
- [13] 赖亮庆,黄艳华,苏正涛,等.二苯醚亚苯基硅橡胶的性能研究[J].世界橡胶工业,2014,41(6):10-13.
- [14] 李美江.具有稠环结构的聚硅氧烷的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2003.
- [15] 程丽君,钱黄海,聂丽川,等.苯醚 1,2-亚乙基硅橡胶与常用硅橡胶的性能比较[J].有机硅材料,2013,27(4):273-276.

收稿日期:2018-03-30

修稿日期:2019-06-10