

单苯基硅橡胶的合成与性能表征

牟宏博 吴战鹏 武德珍*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用阴离子开环聚合的方法, 由含二甲基硅氧链节的环状甲基苯基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷(D_4)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})在碱性催化剂 KOH 的作用下, 合成出了 3 种苯基含量不同的硅橡胶, 并通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、差示扫描量热法(DSC)和动态热机械分析法(DMA)对其结构和性能进行了表征。结果表明, 低苯含量的苯基硅橡胶(PVMQ)和甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)都为结晶性硅橡胶, 而中苯含量的 PVMQ 为非结晶性硅橡胶; 随着苯基含量的增大, 苯基硅橡胶的拉伸强度逐渐增强, 玻璃化转变温度(T_g)逐渐升高, 耗损因子 $\tan\delta$ 逐渐变大。

关键词: 环硅氧烷; 阴离子开环聚合; 苯基硅橡胶

中图分类号: TQ333.93

引 言

硅橡胶是分子主链由—Si—O—交替排列而成的一类大分子弹性体, 具有良好的低温柔顺性和耐热老化性能^[1]。传统的甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)由于结构对称, 立构规整度高, 因此耗损因子($\tan\delta$)很小, 无法满足耐辐射材料和阻尼材料的要求。将大体积的苯基引入侧基, 可以改变 MVQ 分子链的柔顺性和规整度, 改善其动态力学性能, 从而可以拓宽其在国防和高科技领域的应用^[2-3]。

目前, 国内主要苯基硅橡胶的结构是二甲基二苯基硅橡胶, 其合成是通过二苯基二氯硅烷水解成二苯基硅二醇 $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$, 后者再经碱催化缩合制成二苯基聚硅氧烷 $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ 。由于 $(\text{Ph}_2\text{SiO})_n$ 与二甲基聚硅氧烷 $(\text{Me}_2\text{SiO})_n$ 的相容性很差, 因而二者共聚时很难获得结构均一、性能良好的二甲基二苯基硅橡胶, 且由于苯基的空间位阻效应, 二苯基硅橡胶混炼十分困难, 给实际加工带来了不便^[4]。

本文采用阴离子开环聚合的方法, 由含二甲基硅氧链节的环状甲基苯基硅氧烷, 八甲基环四硅氧烷(D_4)和四甲基四乙烯基环四硅氧烷的(D_4^{Vi})在碱性催化剂的作用下合成出了高分子量的 PVMQ, 研

究了苯基含量对甲基单苯基乙烯基硅橡胶(PVMQ)物理性能、结晶性能和动态力学性能的影响, 最后探讨了影响 PVMQ 分子量的因素。

1 实验部分

1.1 原料

甲基苯基二氯硅烷($\text{CH}_3\text{PhSiCl}_2$), Alfa 公司; 二甲基二氯硅烷($(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$), 上海欧伟达公司; 八甲基环四硅氧烷(D_4)、四甲基四乙烯基环四硅氧烷(D_4^{Vi})、六甲基二硅氧烷(MM), 上海硅山高分子材料有限公司; 氢氧化钾(KOH), 分析纯, 北京化学试剂公司; A200 气相法白炭黑, 上海尊荣化学品有限公司; 过氧化二异丙苯(DCP), 分析纯, 北京化工厂。

1.2 设备与仪器

SK-160 型开炼机, 上海橡胶机械厂; INSTRON-1185 型万能材料试验机, 英国 Instron 公司; YYS 型平板硫化机, 东方华阳机械厂; 动态热机械分析仪(DMTA), 美国科学流变公司; Bruker AV600 MHz 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; 204E1 型差热扫描仪(DSC), 德国 Netzsch 公司; Nexus670 型傅里叶红外光谱, Nicolet 公司; Waters 515-2410 型凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国 Waters 公司。

1.3 PVMQ 的合成

在装有机机械搅拌、温度计、恒压滴液漏斗的三口瓶中加入一定量的水, 在搅拌下, 向瓶中滴加计量的 $\text{CH}_3\text{PhSiCl}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 单体。滴加完毕后, 继续反应 2 h。除去酸水, 油层水洗至中性, 过滤, 向有

收稿日期: 2010-03-12

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: wdz@mail.buct.edu.cn

机层中加入 KOH 粉末,在 80 ℃ 下反应环化成带有二甲基链段的环状聚甲基苯基硅氧烷。向得到的环状物中加入适量 D_4 与 D_4^{Vi} ,在碱性催化剂 KOH 条件下使其发生阴离子开环聚合反应,反应结束时加入封端剂 MM 封端,在 180 ℃ 下抽真空处理 3 h 后得到 PVMQ。

1.4 试样制备

将硅橡胶置于开炼机上包辊,按照 $m(\text{生胶}):m(\text{白炭黑}):m(\text{DCP}) = 100:50:1.5$ 的比例加入白炭黑和硫化剂 DCP,混炼均匀,薄通出片。

胶料分两段硫化,一段硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为 170 ℃/15 MPa × 10 min;二段硫化在烘箱中进行,硫化条件 160 ℃ × 4 h。

1.5 性能表征

采用 FT-IR 红外光谱仪对样品直接做固体全反射测试; ^1H -NMR 测试时采用 CDCl_3 做溶剂, ^{13}C -NMR 采用固体核磁共振仪测试;DSC 曲线采用 DSC 仪进行测试,氮气气氛,升温速率为 10 ℃/min;DMA 曲线采用 DMA 仪进行测试,选用多频-双悬臂梁模式,试验条件为:升温速率 5 ℃/min,频率 10 Hz,温度范围为 -150 ~ 20 ℃;GPC 测试时以聚苯乙烯为标样,THF 为流动相,流速为 1.0 mL/min;各项物理机械性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 苯基硅橡胶的结构分析

2.1.1 红外光谱

为验证实验所得聚合物为苯基橡胶,采用傅里叶变换红外光谱进行了表征研究,结果如图 1 所示。

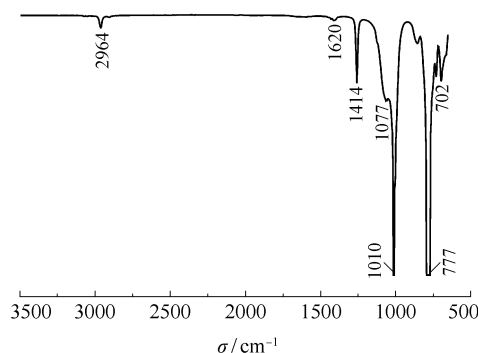


图 1 PVMQ 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of PVMQ

图 1 中 2964 cm^{-1} 处的信号峰是 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 上甲基的伸展振动吸收峰;位于 777 cm^{-1} 处的信号峰是

$\text{Si}-\text{CH}_3$ 上甲基的弯曲振动吸收峰;位于 1620 cm^{-1} 处的是 $\text{CH}=\text{CH}_2$ 上 $\text{C}=\text{C}$ 伸展振动吸收峰;位于 1414 和 702 cm^{-1} 两处的信号峰说明 $\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$ 结构的存在;1077 和 1010 cm^{-1} 处的信号峰说明聚合物含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结构。因此,可以初步得出所合成的产物为含有甲基硅氧链段的聚合物,而且其侧基上含苯基。

2.1.2 核磁共振

图 2 和图 3 分别为 PVMQ 的 ^{13}C -NMR 和 ^1H -NMR 谱图。

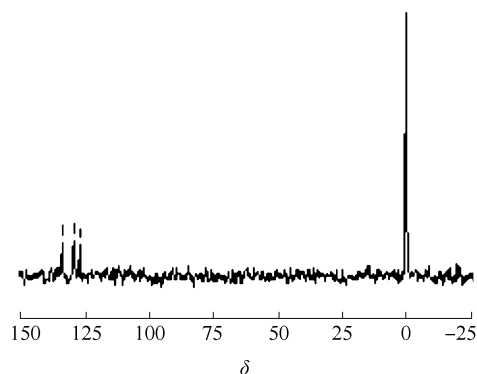


图 2 PVMQ 的 ^{13}C -NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectrum of PVMQ

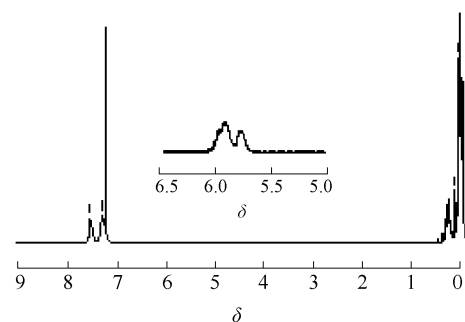


图 3 PVMQ 的 ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of PVMQ

在图 2 中,化学位移 δ 为 134.247, 129.826, 127.519 的 3 个峰分别为苯环上邻位、对位和间位碳原子的特征峰;化学位移 δ 为 1.026 的峰则为甲基上碳原子的特征峰。在图 3 中,化学位移 δ 为 7.583, 7.331, 7.260 的峰为苯环上氢原子的特征峰;在 δ 为 0.164 ~ 0.043 的峰为甲基上氢原子的特征峰。由于在硅橡胶的合成中,引入乙烯基只是为了便于后面的硫化,所以通常情况下乙烯基在生胶中所占的摩尔分数都很低,一般在 0.05 ~ 0.50 之间^[5]。 ^{13}C -NMR 较 ^1H -NMR 的灵敏度低,因而在 ^{13}C -

NMR 谱图中看不到乙烯基的特征峰。将 ^1H -NMR 核磁共振谱图中 δ 6.0 ~ 5.5 范围放大, 可以清楚地看到 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 链段中氢原子的特征峰。至此, 能够证明已经成功的将甲基苯基硅氧链段引入到 MVQ 中。苯基的含量可由 ^1H -NMR 谱图中苯环氢所占的积分面积算出。

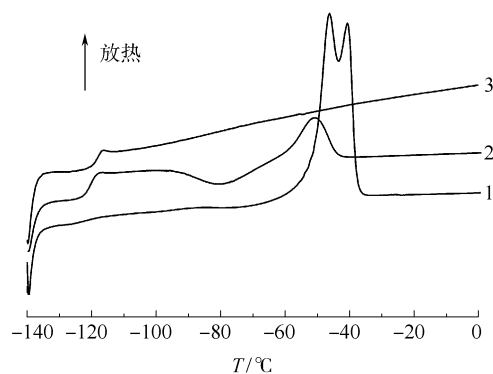
2.1.3 苯基含量

苯基硅橡胶中苯基含量的不同将会对硅橡胶的性能产生极大的影响。本文制备了不含苯基的硅橡胶 MVQ、低苯基 PVMQ、中苯基 PVMQ 3 种不同的硅橡胶, 对每一种都通过测试 ^1H -NMR 来由苯环氢所占的积分面积计算得知, 低苯基 PVMQ 和中苯基 PVMQ 苯基的实际质量分数为 3.1% 和 7.8%。

2.2 苯基含量对硅橡胶性能的影响

2.2.1 玻璃化转变温度(T_g)和结晶性

图 4 是不同苯基含量的硅橡胶的 DSC 升温曲线。MVQ 分子链结构简单、立体规整度高, 属于结晶性硅橡胶。结晶性聚合物 DSC 谱图所具有的典型特点是无明显的玻璃态转变点 T_g , 但具有明显的结晶熔融点 T_m ^[6]。这一现象在实验中得到了很好的印证。从图 4 可以看出, MVQ 的玻璃化转变过程不是很明显, 但在 $-50 \sim -37^\circ\text{C}$ 出现结晶熔化区, 结晶熔点为 -46°C 。低苯基 PVMQ 和中苯基 PVMQ 具有明显的玻璃化转变过程, 经作图得知, 低苯基 PVMQ 的 $T_g = -120.73^\circ\text{C}$ (起始温度), 中苯基 PVMQ 的 $T_g = -118.89^\circ\text{C}$ (起始温度)。中苯基 PVMQ 的 T_g 较低苯基 PVMQ 的高, 这是因为, 随着苯基含量的增大, 大体积的苯基所具有的空间位阻使分子链内旋转受阻程度增加, 故而 T_g 升高。



1—MVQ; 2—低苯基 PVMQ; 3—中苯基 PVMQ

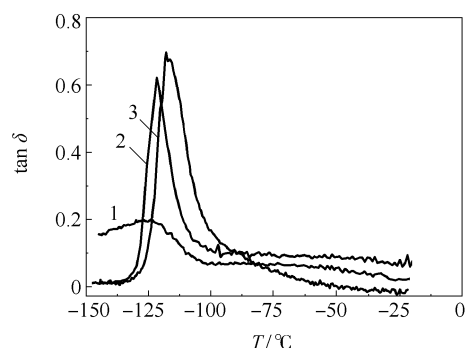
图 4 苯基含量对硅橡胶 DSC 曲线的影响

Fig. 4 Effect of phenyl content on the DSC curves of the silicone rubber samples

从图 4 中也可以看出, 低苯基含量的 PVMQ 也出现了结晶熔化区, 熔化范围为 $-60 \sim -44^\circ\text{C}$, 结晶熔点为 -51°C 。这是因为在结晶性硅橡胶 MVQ 中引入苯基会破坏分子链的化学规整性, 但少量苯基只降低结晶度而不会导致完全不结晶; 随着苯基含量的进一步增大, 分子链立构规整度破坏严重, 分子链不能整齐堆砌, 而是杂乱无章地聚集在一起, 分子内链节和质心均呈无序排列, 因而实验中的中苯基 PVMQ 没有出现结晶熔融区间。

2.2.2 动力学性能

苯基含量对硅橡胶 DMA 曲线的影响如图 5 所示。从图 5 可以看出, MVQ 和低苯基 PVMQ、中苯基 PVMQ 玻璃化转变温度 T_g 都在 $-125 \sim -110^\circ\text{C}$ 之间, 并且随苯基含量增大 T_g 随之升高, 这与本文前面 DSC 测试的结果一致。一般而言, 聚合物材料的损耗因子 $\tan\delta$ 在其玻璃化转变温度 T_g 附近出现最大值^[7]。从图 5 中可以看出, MVQ 的 $\tan\delta$ 最大值为 0.21, 低苯基和中苯基 PVMQ 的 $\tan\delta$ 最大值为 0.63 和 0.72, 苯基的引入大幅提高了硅橡胶的 $\tan\delta$ 值, 实现了阻尼温域向高温方向的拓展, 且有效阻尼温域增大, 这种趋势随着 PVMQ 中苯基含量的增大更加显著。



1—MVQ; 2—低苯基 PVMQ; 3—中苯基 PVMQ

图 5 苯基含量对硅橡胶 DMA 曲线的影响

Fig. 5 Effect of phenyl content on the DMA curves of the silicone rubber samples

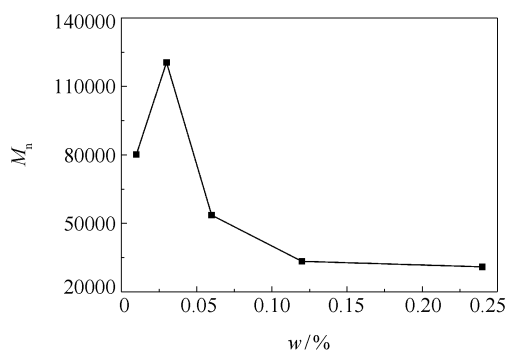
由基团贡献理论可知^[8], 材料内耗与分子结构有关, 当分子链带有体积较大、数量较多的侧基时, 链段运动时受到的阻力增大, 内耗增大。MVQ 硅橡胶分子主链上部分二甲基被苯基取代后, 不仅增加了分子链段的刚性, 更重要的是增加了分子链间的相互作用力, 从而比较显著地改变了材料的粘弹性, T_g 增高, 内耗峰向高温方向移动。此外, 在硅橡胶中引入大体积的苯基侧基阻碍了大分子运动, 分

子链内摩擦加剧,导致 $\tan\delta$ 随苯基含量的增大呈增大的趋势^[9]。

2.3 苯基硅橡胶分子量的影响因素

2.3.1 催化剂用量

催化剂用量对苯基硅橡胶数均分子量的影响如图 6 所示。可以看出,在较低催化剂浓度范围内,产物分子量随催化剂质量分数增加而增加,当催化剂质量分数超过 0.03% 时,分子量随催化剂用量增大而减小,当催化剂的浓度超过 0.12% 时,随着催化剂的增加苯基硅橡胶的分子量基本不在发生变化。经过反复试验发现,控制催化剂 KOH 的最佳用量为反应物总质量的 0.03% 时,制得的 PVMQ 数均分子量超过 12 万。



反应温度 100 °C; 反应时间 2 h; 封端剂质量分数 0.1%

图 6 催化剂用量对苯基硅橡胶分子量的影响

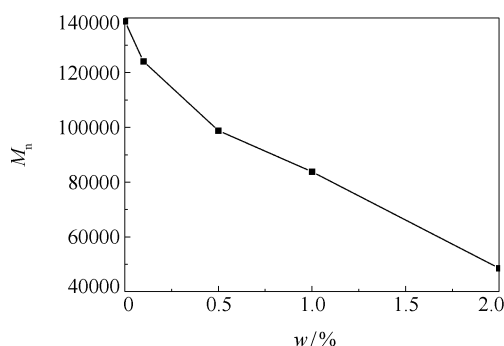
Fig. 6 Effect of the amount of catalyst on the molecular weight of phenyl silicone rubber

2.3.2 封端剂用量

在苯基硅橡胶的合成过程中,环体经一系列开环、链增长和重排反应后,链的末端仍带有活性中心,使聚合物不稳定,分子量也难控制,所以需要加入封端剂来调节分子量。在本实验中,选用六甲基二硅氧烷(MM)来封端。封端剂用量对苯基硅橡胶数均分子量的影响如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着 MM 用量的增加,苯基硅橡胶的数均分子量呈逐步下降的趋势。其中,不加封端剂 MM 时产物的分子量最大,产物呈现固态凝胶状,随着封端剂用量的加大,反应体系中活性中心的数目增多,最终使得聚合物的分子量减小。

2.4 苯基硅橡胶的物理机械性能

苯基含量对硅橡胶物理机械性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出,合成出来的苯基硅橡胶的力学性能能够达到基本的应用要求^[10]。随着苯基含量的增大,硅橡胶的硬度没有变化,而拉伸强度增



聚合温度 100 °C; 反应时间 2 h; 催化剂质量分数 0.03%

图 7 封端剂用量对苯基硅橡胶分子量的影响

Fig. 7 Effect of the amount of end-blocking agent on the molecular weight of phenyl silicone rubber

大,撕裂强度减小。这是因为苯基是大体积的刚性侧基,随着其含量的增大,分子链刚性增大,分子间作用力增强,因而拉伸强度增大。阴离子开环聚合的反应是一个可逆反应,随着苯基含量的增大,合成出来的 PVMQ 的分子量急剧减小,因而导致其撕裂强度减小。

表 1 苯基含量对硅橡胶物理机械性能的影响

Table 1 Effect of the phenyl content on the mechanical properties of the silicone rubber samples

样品	邵尔 A 型 硬度	拉伸强度/MPa	撕裂强度/ KN·m ⁻¹
MVQ	65	2.18	6.61
低苯基 PVMQ	65	2.81	5.00
中苯基 PVMQ	65	3.84	4.41

3 结论

(1) 苯基硅橡胶的分子量随着催化剂的用量先增大后减小,随着封端剂用量的增大呈减小的趋势。

(2) 低苯基的 PVMQ 和 MVQ 都为结晶性硅橡胶,而中苯基 PVMQ 没有明显的结晶熔融特征。

(3) 随着苯基含量的增大,苯基硅橡胶的拉伸强度逐渐增强,玻璃化转变温度 T_g 逐渐升高,耗损因子 $\tan\delta$ 逐渐变大,苯基的引入实现了硅橡胶阻尼温域向高温方向的拓展。

参考文献:

- [1] 谢遂志,刘登祥,周鸣喆. 橡胶工业手册: 第一分册: 生胶与骨架结构[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 580.

Xie S Z, Liu D X, Zhou M L. Rubber industry hand-

- book: The first volumes: Raw rubber and the skeleton structure [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989: 580. (in Chinese)
- [2] 冯圣玉, 张洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 101-105.
Feng S Y, Zhang J, Li M J, et al. Silicone polymers and applications [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 101-105. (in Chinese)
- [3] 来国桥. 高性能含甲基苯基硅氧链节有机硅材料的研究与应用[J]. 精细与专用化学品, 2008, 16 (11): 22-27.
Lai G Q. The research and application of high-performance silicon-oxygen chains with methyl phenyl silicone materials section [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2008, 16 (11): 22-27. (in Chinese)
- [4] Shull E R. Estimation of Hydroxyl, Methyl, and Phenyl in Dimethyldiphenyl Silicone Resins by Infrared Spectrophotometry [J]. Anal Chem, 1960, 32 (12): 1627-1630.
- [5] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 537-538.
Xing S M, Wang Y L. Synthesis and application of organic silicon [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 537-538. (in Chinese)
- [6] 魏伯荣, 宋义虎. MPVQ 的低温性能研究 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21 (2): 217-219.
Wei B R, Sun Y H. Study of low temperature properties of MPVQ [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21 (2): 217-219. (in Chinese)
- [7] 唐小斗, 罗延纲, 周远建. 热硫化苯基硅橡胶阻尼材料的动态力学特性 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (1): 51-54.
Tang X D, Luo Y G, Zhou Y J. Studies on the damping performance of heat curable phenyl-silicone rubber [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24 (1): 51-54. (in Chinese)
- [8] Davis W M, Szabo J P. Group contribution analysis applied to the Havriliak-Negami model for polyurethanes [J]. Computational and Theoretical Polymer Science, 2001, 38 (11): 9-15.
- [9] 唐振华, 谢志坚, 曲亮靓, 等. 苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响 [J]. 橡胶工业, 2007, 54: 610-613.
Tang Z H, Xie Z J, Qu L L, et al. Polymethyl-vinyl-phenyl content on properties of silicone rubber [J]. Rubber Industry, 2007, 54: 610-613. (in Chinese)
- [10] 韩淑玉, 雷育民. 国产苯基硅橡胶应用研究 [J]. 特种橡胶制品, 1981 (3): 7.
Han S Y, Lei Y M. Application of domestic phenyl silicone rubber [J]. Special Purpose Rubber Products, 1981 (3): 7. (in Chinese)

Synthesis and characterization of phenyl-substituted siloxane rubbers

MU HongBo WU ZhanPeng WU DeZhen

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Three kinds of silicone rubber with different levels of phenyl groups have been synthesized through anionic ring-opening polymerization, by mixing 2-methyl-phenyl siloxane rings bearing dimethylsiloxane chains with octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) and 2,4,6,8-tetravinyl-2,4,6,8-tetramethylcyclotetrasiloxane (D_4^{Vi}) under the action of potassium hydroxide as an alkaline catalyst. The resulting polymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). The results showed that both vinyl methyl silicone (VMQ) and phenyl vinyl methyl silicone (PVMQ) with low levels of phenyl groups are crystalline silicon rubbers, while PVMQ with a medium level of phenyl groups belongs to the class of non-crystalline silicone rubbers. As the content of phenyl groups increases, the tensile strength, glass transition temperature (T_g) and loss factor $\tan\delta$ of the PVMQ elastomers increase in magnitude.

Key words: cyclic siloxane; anionic ring-opening polymerization; phenyl siloxane rubber