

# 硅氢化反式-1,4-聚异戊二烯的制备与结构研究

季美琴, 赵 鑫, 张英东, 岳冬梅, 张立群\*

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

**摘要:** 研究硅氢化反式-1,4-聚异戊二烯(HsTPI)的制备与结构。TPI的最佳硅氢化反应工艺为: 反应温度 105 ℃, 反应时间 12 h, 催化剂相对TPI质量分数 0.07, 三乙基硅烷与TPI中乙烯基等摩尔浓度。采用核磁共振氢谱和核磁共振硅谱表证HsTPI的结构, 确认三乙基硅烷接枝在反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)的碳-碳主链上。热重分析表明, HsTPI的分解温度随着硅氢化度的增大而逐渐增大, 热质量损失由TPI的一阶变为两阶。差示扫描量热分析表明, HsTPI的 $T_g$ 随着硅氢化度的增大而提高。X射线衍射分析表明, 随着硅氢化度的增大, HsTPI的晶型发生转变, 随后结晶能力变小。HsTPI的力学性能随着氢化度的增大而变差。

**关键词:** 反式-1,4-聚异戊二烯; 硅氢化; 制备; 结构

**中图分类号:** TQ333.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-06

反式-1,4-聚异戊二烯(TPI)被称为人工合成杜仲橡胶, 与天然橡胶(NR)主要结构互为同分异构体, 低于60 ℃迅速结晶, 呈现两种晶型,  $\alpha$ 晶型和 $\beta$ 晶型<sup>[1]</sup>。相对于NR种类繁多的衍生品, TPI功能化研究却比较少, 目前主要集中在TPI环氧化<sup>[2-5]</sup>和氯化改性等领域<sup>[6-7]</sup>。硅氢化加成反应指在催化剂作用下氢硅烷或硅氧烷(含Si—H键)与不饱和化合物进行加成反应以制得含有机硅单体的聚合物<sup>[8-10]</sup>。以碳原子为主的有机基团与硅元素通过硅-碳键的结合同时赋予硅元素和有机化合物新的功能, 使得这一新型化合物具备广泛的工业应用前景。

本研究首次提出TPI的硅氢化改性, 以期拓宽TPI的应用领域。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

TPI, 门尼粘度[ML(3+4) 100 ℃]为58.23, 青岛科大方泰有限公司产品; 三乙基硅烷, 纯度大于99%, 北京百灵威科技有限公司产品; 三苯基膦, 分析纯, 上海金赛医药化工有限公司产品; 氢化反式-1,4-聚异戊二烯(HTPI)和催化剂三-(三苯基

膦)-氯化铑[RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 实验室自制。

### 1.2 主要设备和仪器

Φ160×320型两辊开炼机, 广东湛江橡塑机械厂产品; AV600型液体核磁共振波谱仪、AV300-400MHZ型核磁共振波谱仪和Bruker D8型X射线衍射(XRD)仪, 德国Bruker公司产品; TGA/DSC1型同步热分析仪, Mettler Toledo公司产品; CMT4104型微控电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品。

### 1.3 试样制备

#### 1.3.1 硅氢化TPI(HsTPI)的制备

将TPI在两辊开炼机上薄通5次, 然后将TPI胶片剪碎溶于甲苯中, 制成浓度为20 g·L<sup>-1</sup>的TPI-甲苯溶液, 置于三口烧瓶中。取一定量的三苯基膦、催化剂RhCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>和三乙基硅烷, 加入三口烧瓶中, 利用三通抽排氮气3次, 打开搅拌, 在氮气保护下, 按照设定温度和时间开始反应。

#### 1.3.2 HTPI和HsTPI硫化胶的制备

胶料配方为: HTPI或HsTPI 100, 白炭黑 70, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 防老剂4020 2, 硫黄 2, 促进剂CZ 2, 促进剂D 1。

HTPI和HsTPI胶料分别按常规加料顺序在两辊开炼机上混炼, 混炼胶放置24 h后硫化, 硫化条件为143 ℃/15 MPa×30 min, 样片厚度为2 mm。硫化胶放置24 h后进行性能测试。

**作者简介:** 季美琴(1979—), 女, 江苏如皋人, 北京化工大学博士研究生, 主要从事天然橡胶氢化及反式-1,4-聚异戊二烯的硅氢化研究。

\*通信联系人

## 1.4 分析和测试

核磁共振氢谱( $^1\text{H-NMR}$ )分析:采用AV600型液体核磁共振波谱仪测试试样中氢元素的位置,对HsTPI结构进行表征。核磁共振硅谱( $\text{Si-NMR}$ )分析:采用AV300-400MHZ型核磁共振波谱仪对硅氢化产物中是否含有硅进行表征。差示扫描量热(DSC)分析:采用TGA/DSC1型同步热分析仪表征硅氢化产物的玻璃化温度( $T_g$ )变化和硅氢化前后HsTPI的结晶变化。热重分析(TGA):采用TGA/DSC1型同步热分析仪测定试样的热降解性能。XRD分析:采用Bruker D8型XRD仪表征硅氢化产物的结晶变化,扫描角度范围为 $5^\circ\sim 45^\circ$ 。拉伸性能:采用CMT4104型微控电子万能试验机测试,实验室温度为 $(23\pm 2)^\circ\text{C}$ ,拉伸速率为 $(500\pm 5)\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ,采用厚度为 $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 的哑铃形试样,每个试样重复测试5次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 影响硅氢化反应的因素

#### 2.1.1 反应温度

反应温度对硅氢化反应的影响如图1所示。

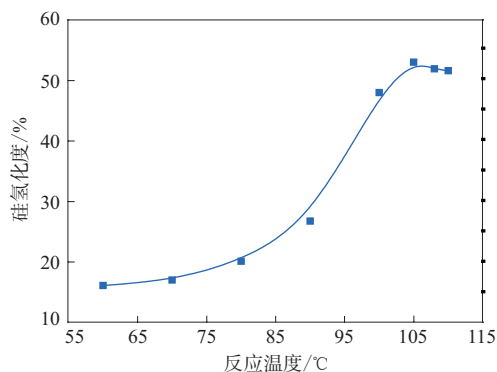


图1 反应温度对硅氢化反应的影响  
催化剂相对TPI质量分数为0.05,三乙基硅烷与TPI中乙烯基等摩尔浓度,反应时间为8 h。

图1 反应温度对硅氢化反应的影响

在硅氢化反应中,反应温度对硅氢化反应速率和催化活性及选择性的影响十分显著。从图1可以看出:当反应温度低于 $60^\circ\text{C}$ 时,产物的硅氢化度小于16%,说明反应速度极为缓慢,这是反应温度没有达到硅氢化反应活化温度的缘故;当反应温度大于 $60^\circ\text{C}$ 后,产物的硅氢化度开始上升,说明硅氢化反应开始;待反应温度达到 $105^\circ\text{C}$ 时,产物

的硅氢化度为52.7%,继续升高温度至 $110^\circ\text{C}$ 时,产物的硅氢化度反而随着温度的上升略有下降。综上所述,在 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 催化体系中,TPI的硅氢化反应温度可控制在 $105^\circ\text{C}$ 。

#### 2.1.2 反应时间

反应时间对硅氢化反应的影响如图2所示。

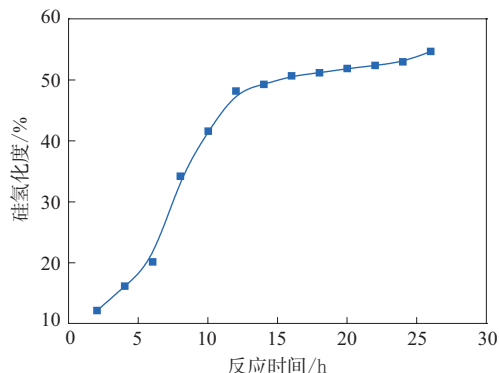


图2 反应时间对硅氢化反应的影响  
催化剂相对TPI质量分数为0.05,三乙基硅烷与TPI中乙烯基等摩尔浓度,反应温度为 $105^\circ\text{C}$ 。

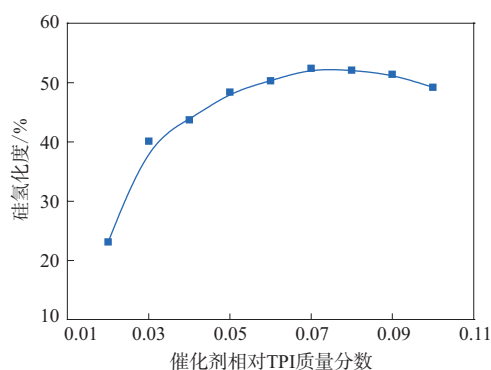
图2 反应时间对硅氢化反应的影响

从图2可以看出:当反应时间为2 h时,产物的硅氢化度低于15%,说明此时体系内反应物之间反应不够充分;随着反应时间的延长,在2~12 h内,产物的硅氢化度明显增大,说明该时间段内反应效率较高,体系内的双键和三乙基硅烷在催化剂作用下得到充分反应;当继续延长反应时间,产物的硅氢化度增幅减缓。综合考虑,将反应时间控制在12 h。

#### 2.1.3 催化剂浓度

催化剂浓度对硅氢化反应的影响如图3所示。

从图3可以看出,当催化剂相对TPI质量分数从0.02增大至0.07时,产物的硅氢化度由23%缓慢增大至52%,说明随着催化剂浓度增大,反应活性中心变多,有利于TPI中 $\text{C}=\text{C}$ 双键的打开,硅氢化度增大;而当催化剂相对TPI质量分数增大至0.08,产物的硅氢化度没有明显变化,进一步增大催化剂浓度,产物的硅氢化度有非常不明显的降低,这可能是由于反应进行到一定程度,加成到TPI中 $\text{C}=\text{C}$ 双键上的硅烷基和TPI本身的侧链产生了非常大的空间位阻,此刻催化剂作用反而减弱。因此催化剂最佳用量可控制在相对TPI质量



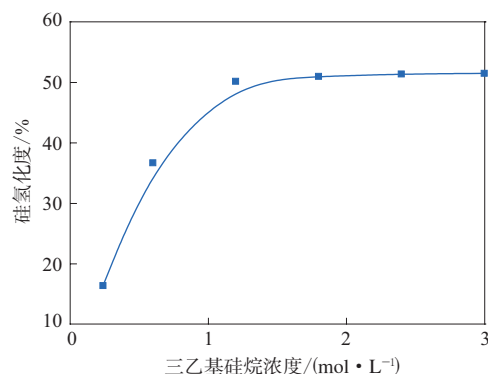
三乙基硅烷与TPI中乙烯基等摩尔浓度,反应温度为105℃,反应时间为12 h。

图3 催化剂浓度对硅氢化反应的影响

分数为0.07。

#### 2.1.4 三乙基硅烷浓度

本研究选取三乙基硅烷作为TPI硅氢化反应的供硅物质,其反应活性较高,有利于硅氢化反应的发生。三乙基硅烷浓度对硅氢化反应的影响如图4所示。



催化剂相对TPI质量分数为0.07,反应温度为105℃,反应时间为12 h。

图4 三乙基硅烷浓度对硅氢化反应的影响

从图4可看出:固定TPI中乙烯基( $C=C$ 双键)浓度为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,当三乙基硅烷浓度为 $0.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,产物的硅氢化度为16.5%;逐步增大三乙基硅烷浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,产物的硅氢化度为36.8%;至三乙基硅烷浓度为 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,与 $C=C$ 双键摩尔比为1时,产物的硅氢化度为50.3%;之后继续增大三乙基硅烷浓度,产物的硅氢化度略有增大。这是因为三乙基硅烷浓度相对较低时,反应活性不够,反应不充分;当三乙基硅烷与 $C=C$ 双键等摩尔浓度时,硅氢化反应充分,硅氢化程度较高。

## 2.2 $^1\text{H}$ -NMR分析

TPI和HsTPI(硅氢化度为26.6%)的 $^1\text{H}$ -NMR谱对比如图5所示。

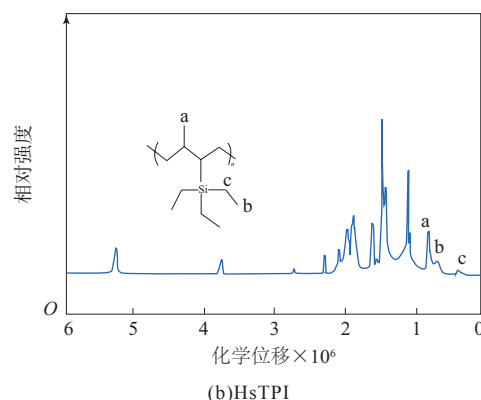
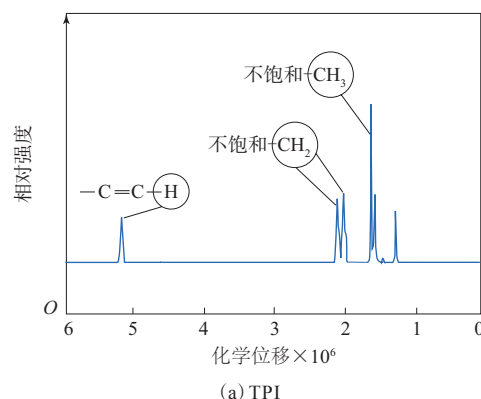


图5 TPI和HsTPI的 $^1\text{H}$ -NMR谱

图5(a)化学位移为 $5.2 \times 10^{-6}$ 处的特征峰为 $C=C$ 双键上的H质子峰,化学位移为 $1.67 \times 10^{-6}$ 的特征峰为不饱和 $C=C$ 双键上连接的甲基( $-CH_3$ )特征峰,化学位移为 $1.9 \times 10^{-6}$ 和 $2.1 \times 10^{-6}$ 处的特征峰为不饱和 $C=C$ 双键上连接的亚甲基( $-CH_2-$ )特征峰。对比图5(a)和(b)可以看出,上述3个特征峰在硅氢化反应后均变小,说明不饱和 $C=C$ 双键被还原为饱和的碳-碳单键结构。同时,HsTPI的 $^1\text{H}$ -NMR谱上生成了3个新的特征峰,分别以a,b和c表示,a峰为与主链上饱和碳-碳键相连的 $-CH_3$ 特征峰,说明 $C=C$ 双键被还原;b峰为与硅烷相连接的 $-CH_3$ 特征峰,c峰为硅烷上的 $-CH_2-$ 特征峰,说明硅烷直接加成在TPI分子链主链上。

## 2.3 $^{29}\text{Si}$ -NMR分析

HsTPI(硅氢化度为26.6%)的 $^{29}\text{Si}$ -NMR谱如图6所示。

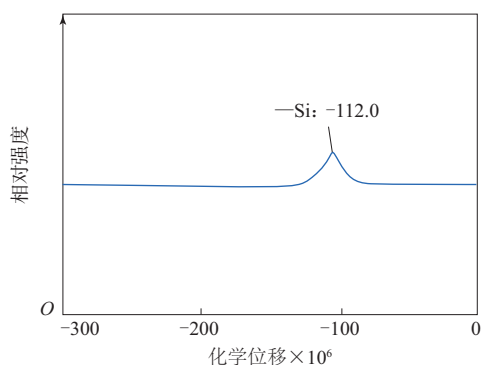


图6 HsTPI的Si-NMR谱

从图6可以看出,在化学位移 $-112.0 \times 10^6$ 处出现了硅原子的特征峰,进一步证明了硅烷成功地接枝在了TPI的主链上。

## 2.4 DSC分析

TPI和不同硅氢化度的HsTPI的DSC谱如图7所示。

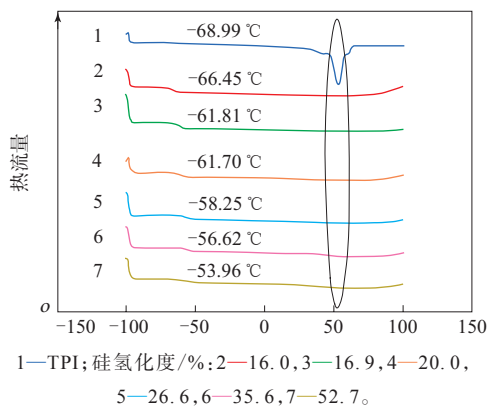


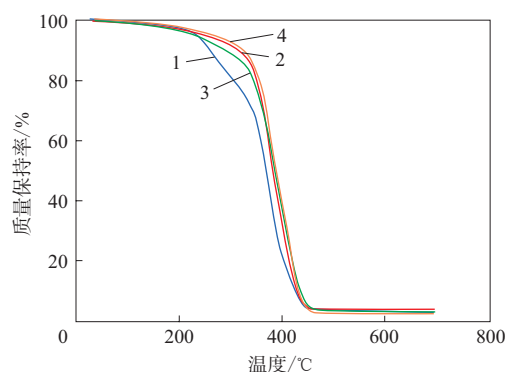
图7 TPI和HsTPI的DSC谱

从图7可以看出,硅氢化后,TPI的结晶峰消失,说明硅氢化反应使得TPI原有的结构规整性被打破,从而破坏了其结晶性。从图7还可以看出:TPI的 $T_g$ 为 $-68.99^\circ\text{C}$ ;随着硅氢化度的提高,HsTPI的 $T_g$ 显著提高,硅氢化度为16.0%时, $T_g$ 为 $-66.45^\circ\text{C}$ ,至硅氢化度为52.7%时, $T_g$ 增大至 $-53.96^\circ\text{C}$ 。这是由于碳-碳双键的减少降低了链段的柔顺性,且硅氢化反应使TPI的分子链上加成了空间位阻较大的硅烷侧基,不利于分子链的运动,从而提高了TPI的耐低温性能。

## 2.5 TG-DTG分析

TPI和不同硅氢化度HsTPI的TG曲线如图8所示,DTG曲线如图9所示。

从图8可以看出,硅氢化的HsTPI起始分解温



1—TPI;硅氢化度/%:2—11.65,3—17.70,4—27.99。

图8 TPI和HsTPI的TG曲线

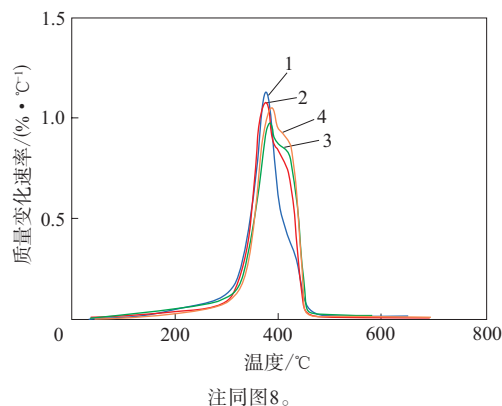


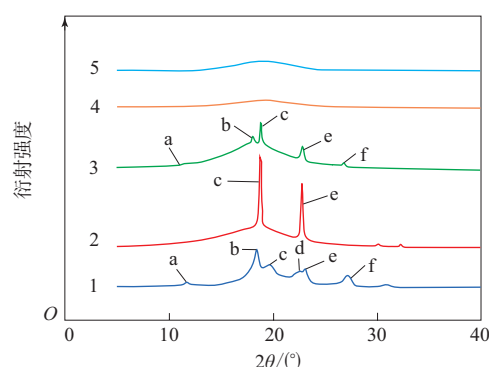
图9 TPI和HsTPI的DTG曲线

度均大于TPI,并且随着硅氢化度的增大而增大。这说明TPI中碳-碳双键被还原为碳-碳单键,分子链更加稳定,热稳定性增大。

从图9可以看出,TPI为一阶质量损失,硅氢化后HsTPI的热质量损失峰转变为二阶,图中 $375^\circ\text{C}$ 的质量损失峰为碳-碳双键部分的分解, $416^\circ\text{C}$ 的质量损失峰为碳-碳单键的分解,这是因为硅氢化反应破坏了部分碳碳双键而产生新的碳碳单键,因而由原来碳碳双键在 $375^\circ\text{C}$ 处的一阶失重变为在 $375$ 和 $416^\circ\text{C}$ 的二阶失重。

## 2.6 XRD分析

TPI在温度小于 $60^\circ\text{C}$ 时即迅速结晶,是具有高硬度和高拉伸强度的结晶型聚合物。其在结晶时会形成一种球形超结晶结构,具有高度的规整性。TPI中至少存在两种确定的晶型: $\alpha$ 晶型和 $\beta$ 晶型,一般低温利于 $\beta$ 晶型的生长,而高温利于 $\alpha$ 晶型的生长。采用XRD表征TPI硅氢化后晶型的变化,结果如图10所示。TPI的XRD曲线中 $\alpha$ 晶型的峰位出现在图中标注的a,d,d和f处, $\beta$ 晶型的峰位在c和



1—TPI; 硅氢化度/%: 2—12.0, 3—13.0, 4—16.9, 5—47.7。

a, b, d 和 f 表示  $\alpha$  晶型; c 和 e 表示  $\beta$  晶型。

图10 TPI和HsTPI的XRD曲线

e处<sup>[11]</sup>。

从图10可以看出:随着TPI硅氢化度的增大,在硅氢化度为12.0%和13.0%时,a,b,d和f处的 $\alpha$ 晶型峰变得非常不明显,而位于c和e处的 $\beta$ 晶型峰变大,说明 $\alpha$ 晶型向 $\beta$ 晶型转变;当硅氢化度继续增大至16.9%以及47.7%时,所有的结晶峰都不明显,说明TPI经过硅氢化后结晶消失,这和DSC分析结果一致。

## 2.7 HsTPI硫化胶的物理性能

硅氢化度对HsTPI硫化胶物理性能的影响如表1所示。

表1 硅氢化度对HsTPI硫化胶物理性能的影响

| 项 目          | 硅氢化度/% |       |      |
|--------------|--------|-------|------|
|              | 16.1   | 22.3  | 40.9 |
| 100%定伸应力/MPa | 3.85   | 3.05  | 2.37 |
| 300%定伸应力/MPa | 8.17   | 4.89  | 3.13 |
| 拉伸强度/MPa     | 14.53  | 11.01 | 4.22 |
| 拉伸伸长率/%      | 636    | 752   | 539  |

从表1可以明显看出,随着硅氢化度的增大,HsTPI的100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度均变小,原因主要是TPI大分子侧链上接入的C—Si基团破坏了TPI的结晶性,形成了HsTPI弹性体,存留在分子内的微晶区会产生一定的应变诱导结晶,当硅氢化度增大,HsTPI弹性体结晶性下降,应变诱导结晶随之降低,从而导致其力学性能下降。

## 3 结论

(1) TPI的最佳硅氢化反应工艺为:反应温度 105 °C,反应时间 12 h,催化剂相对TPI质量

分数 0.07,三乙基硅烷与TPI中乙烯基等摩尔浓度。

(2)  $^1\text{H}$ -NMR和Si-NMR分析表明,HsTPI中三乙基硅烷接枝在TPI的碳-碳主链上。TG和DTG分析表明,HsTPI的分解温度随着硅氢化度的增大逐渐增大,产品的热质量损失由TPI的一阶变为HsTPI的两阶。DSC分析表明,HsTPI的 $T_g$ 随着硅氢化度的增大而提高。XRD分析表明,随着硅氢化度的增大,HsTPI的晶型发生转变,随后结晶能力变小。

(3) 随着硅氢化度的增大,HsTPI的力学性能变差,分析原因认为是当TPI大分子侧链上接入C—Si基团,TPI的结晶性遭到破坏,形成了HsTPI弹性体,存留在分子内的微晶区会产生一定的应变诱导结晶,当硅氢化度增大,HsTPI弹性体结晶性下降,应变诱导结晶随之降低,从而导致其力学性能下降。

## 参考文献:

- [1] Song J S, Huang B C, Yu D S. Progress of Synthesis and Application of Trans-1,4-polyisoprene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (2): 81-89.
- [2] Jia Rui Xu. Crystallization of Randomly Epoxidized Trans-1,4-polyisoprene[J]. Macromolecules, 1988, 21 (10): 2994-2997.
- [3] Zhao Y, Huang B C, Yao W, et al. Epoxidation of High Trans-1,4-polyisoprene and Its Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107 (5): 2986-2993.
- [4] 肖鹏, 孙静, 邵华峰, 等. 环氧化反式-1,4-聚异戊二烯塑炼行为的研究[J]. 橡胶工业, 2013, 60 (4): 197-201.
- [5] 肖鹏, 邵华峰, 邵华峰, 等. 预处理法合成环氧化反式-1,4-聚异戊二烯及其结构与性能[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34 (5): 368-372.
- [6] 罗章, 李斌, 邵华峰. 炭黑和白炭黑填充环氧化反式-1,4-聚异戊二烯硫化胶的性能研究[J]. 弹性体, 2015, 25 (5): 1-4.
- [7] 刘玉鹏, 杜爱华, 姚薇, 等. 氯化反式-1,4-聚异戊二烯在CR/TPI并用胶中的应用[J]. 橡胶工业, 2008, 55 (4): 222-225.
- [8] 熊竹君, 邓锋杰, 李凤仪. 乙炔和三乙氧基硅烷的硅氢加成反应研究[J]. 分子催化, 2007, 21 (5): 442-446.
- [9] 萧斌, 戴延凤, 李凤仪. 负载型铂催化剂催化苯乙烯硅氢加成反应[J]. 化学通报, 2006, 69 (8): 631-634.
- [10] 熊竹君, 李凤仪, 邓锋杰. 硅氢加成反应催化机理的研究进展[J]. 有机硅材料, 2006, 20 (6): 312-318.
- [11] Jichuan Zhang, Zhanghong Xue. A Comparative Study on the Properties of Eucommia Ulmoides Gum and Synthetic Trans-1,4-polyisoprene[J]. Polymer Testing, 2011, 30: 753-759.

收稿日期: 2017-05-17

## Preparation and Structure of Hydrosilated Trans-1,4-polyisoprene

*JI Meiqin, ZHAO Xin, ZHANG Yingdong, YUE Dongmei, ZHANG Liqun*

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** The preparation and structure of Hydrosilated trans-1,4-polyisoprene (HsTPI) were studied. The best hydrosilylation process of trans-1,4-polyisoprene (TPI) was obtained: the reaction temperature was 105 °C, the reaction time was 12 h, catalyst relative TPI mass fraction was 0.07, the molar concentration of three ethyl silane and vinyl of TPI was equal. Confirmed triethyl silane group was grafted into TPI C—C main molecular chain after characteristic analysis on hydrosilated TPI by using  $^1\text{H}$ -NMR and Si-NMR. The thermogravimetric analysis showed that the decomposition temperature of HsTPI gradually increased along with degree of hydrosilation increasing. The thermal mass loss changed from one stage of TPI to two stage. Glass-transition temperature increased along with degree of hydrosilation increasing from the spectrogram of DSC. X-ray diffraction analysis showed that with the increase of the degree of hydrogenated silicon, the crystal form of HsTPI changed and the crystallization ability became smaller. The mechanical properties of HsTPI became worse with the increase of degree of hydrosilation.

**Key words:** trans-1,4-polyisoprene; hydrosilation; preparation; structure