

UNTERSUCHUNG DES REAKTIONSMCHANISMUS DER BEI ZIMMERTEMPERATUR VERLAUFENDEN VULKANISATION VON SILIKONKAUTSCHUK MIT HILFE VON MODELLSUBSTANZEN

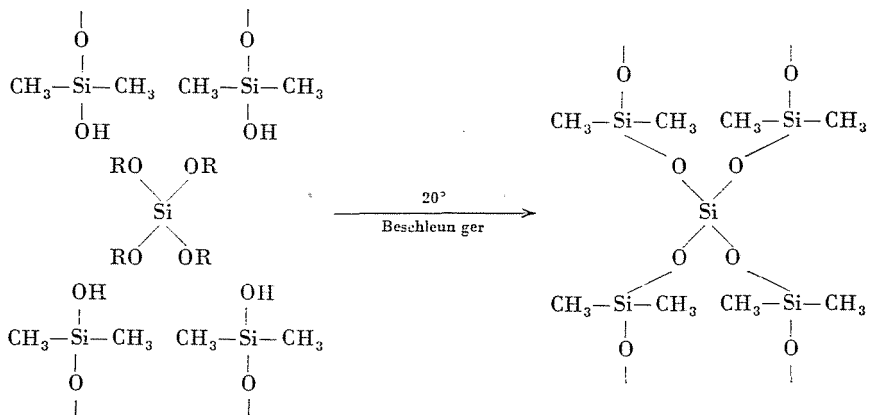
Von

J. NAGY und A. BORBÉLY-KUSZMANN

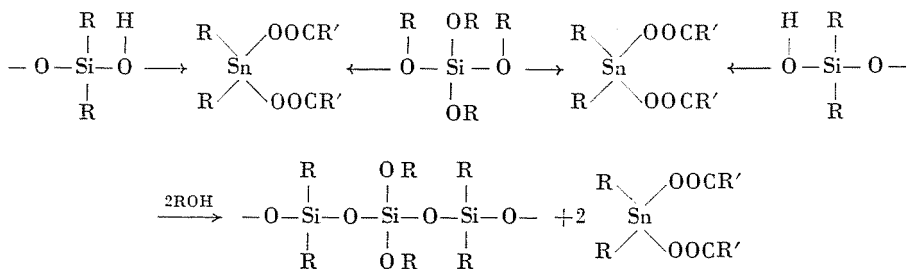
Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 5. Januar, 1966)

Die Vulkanisation des Polydimethyl-polysiloxan- α,ω -diols spielt sich in Gegenwart von Tetraäthoxy-silan (TAS, als Vulkanisator) und Dialkyl-, Diaryl- bzw. Diaralkyl-diacyloxy-zinn-Verbindungen (DDZ, als Beschleuniger) folgendermaßen ab:



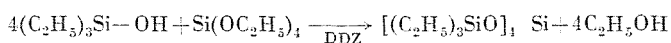
Die Polydimethyl-polysiloxan- α,ω -diol Ketten treten mit dem als Vulkanisator verwendeten TAS infolge einer Kondensationsreaktion zu vernetzten Makromolekülen zusammen. Diese Reaktion durchläuft nach Annahme von BARANOWSKAJA und Mitarbeitern [1] folgendes Zwischenprodukt:



Zwei Moleküle der DDZ-Verbindungen treten einerseits mit TAS, andererseits mit zwei Polydimethyl-polysiloxan- α,ω -diol Molekülen zu einer Komplexverbindung zusammen, die unter Ausscheidung zweier Alkohol-Moleküle und der als Beschleuniger benützten Zinn-Verbindung ein Makromolekül bildet, das mit den noch vorhandenen Alkoxy-Gruppen die Vernetzung herbeiführen kann.

In unseren Versuchen wurde die Rolle untersucht, die der Vulkanisator (TAS) und der Beschleuniger (DDZ) in der Vulkanisationsreaktion spielt.

Zuerst untersuchten wir, ob an der Kondensation alle vier Äthoxy-Gruppen des Vulkanisators teilnehmen. Zu den Versuchen verwendeten wir Triäthyl-silanol und TAS im Molverhältnis 4 : 1 und Dibutyl-diacetoxy-zinn als Beschleuniger



Nach der Aufarbeitung erhielten wir die erwartete Kondensationsverbindung (I), womit bewiesen war, daß alle vier Äthoxy-Gruppen des Vulkanisators an der Vulkanisation teilnehmen können.

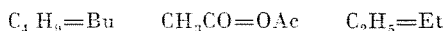
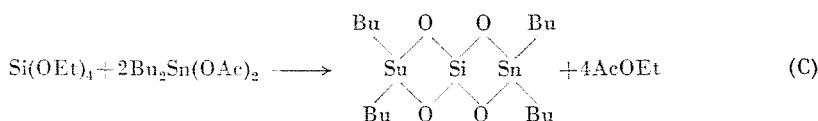
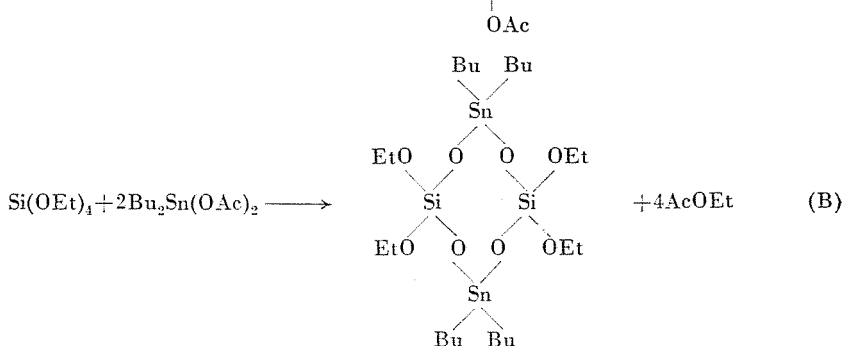
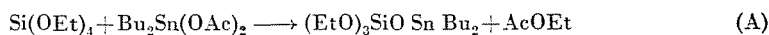
In den folgenden Versuchsreihen untersuchten wir, ob die Gegenwart des Beschleunigers überhaupt nötig ist. Dimethyldiäthoxy-silan wurde zum kristallinen Dimethyl-silandioldiol hydrolysiert [2] und diese Verbindung bei 25 °C unter Luftausschluß mit TAS in Abwesenheit bzw. in Anwesenheit des Beschleunigers geprüft. Das Molverhältnis der Komponenten war folgendes:

Dimethyl-silandioldiol	TAS	Beschleuniger
2 Mol	1 Mol	0 Mol
2 Mol	1 Mol	0,1 Mol
2 Mol	1 Mol	0,5 Mol

In Abwesenheit des Beschleunigers blieben die im TAS dispergierten Dimethyl-silandioldiol Kristalle unverändert. In den beiden anderen Versuchen gingen die Kristalle langsam in Lösung, und es bildete sich bei der Verwendung von katalytischen Mengen des Beschleunigers langsam, bei der Verwendung größerer Mengen hingegen schnell ein gel-artiges Polymerisat. Die Anwesenheit des Beschleunigers ist also für das Eintreten der Polymerisation unentbehrlich.

Im weiteren stellten wir uns die Untersuchung der Komplexverbindung zum Ziel, die nach BARANOWSKAJA und Mitarbeitern [1] bei der Vulkanisation als Zwischenprodukt auftreten sollte. Wir ließen zuerst 2 Mol Dibutyl-diacetoxy-zinn auf 1 Mol TAS einwirken und stellten fest, daß sich bei Zimmer-temperatur in einer Woche ein kristalliner Niederschlag bildete und daß das Gemisch Äthylacetat enthält. Dieses kann sich bei folgenden drei Reaktionen

bilden:



Im ersten Falle tritt ein TAS-Molekül mit einem DDZ-Molekül in einer Alkoxy-Acyloxy-Reaktion [3] unter Ausscheidung eines Äthylacetat-Moleküls zusammen.

Im zweiten und dritten Fall treten zwei Moleküle DDZ mit einem TAS-Molekül unter Ausscheidung von Äthylacetat und unter Bildung verschiedener cyclischer Stanno-siloxan-Verbindungen zusammen, die sich voneinander sowohl in ihrer Struktur wie auch in ihrer Zusammensetzung unterscheiden.

Die bei der obigen Reaktion entstandenen und unter Luftfeuchtigkeitsausschluß abgesonderten Kristalle waren außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, was auf die Anwesenheit einer Stanno-siloxan-Verbindung hinwies, die — wie bekannt — gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich ist. Die Analyse der Kristalle ergab die für die Tetrabutyl-tetra-äthoxy-tetracyclo-stanno-siloxan-Verbindung (B) berechneten Werte.

Da die von uns hergestellte kristalline Stanno-siloxan-Verbindung Polydimethyl-polysiloxan- ω -diol sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von TAS zu Silikongummi vulkanisierte, kann die Existenz des von BARANOWSKAJA und Mitarbeitern [1] angenommenen komplexen Zwischenproduktes verworfen werden.

Im weiteren untersuchten wir die Bedingungen für die Bildung der zuvor nachgewiesenen cyclischen Stanno-siloxan-Verbindung, deren Bildungsgeschwindigkeit die Vulkanisationsgeschwindigkeit ausschlaggebend beeinflusst. Die reaktionskinetischen Messungen wurden mit einem Reaktionsviskosi-

meter vorgenommen, mit dem wir die Vulkanisationszeit bzw. die Viskositätsänderung der einzelnen Proben bestimmten. Um für die gemessenen Werte eine Vergleichsbasis zu erhalten, wurde die Zusammensetzung der Silikonkautschukpaste gleich gehalten, während die verschiedenen DDZ-Verbindungen und TAS im gleichen Molverhältnis untersucht wurden.

Die gemessenen Werte enthält die Tabelle I.

Tabelle I

Beschleuniger	Vulkanisationszeit (in Minuten)
Diäthyl-diacetoxy-zinn	67
Dibutyl-diacetoxy-zinn	27
Dioktyl-diacetoxy-zinn	20
Diphenyl-diacetoxy-zinn	—
Dibenzyl-diacetoxy-zinn	182
Diäthyl-dilauroxy-zinn	268
Dibuthyl-dilauroxy-zinn	64
Dioktyl-dilauroxy-zinn	67
Diphenyl-dilauroxy-zinn	345
Dibenzyl-dilauroxy-zinn (0,75 Mol)	10

Beschleunigerkonzentration = $1,10^{-4}$ Mol/8,75 g Paste

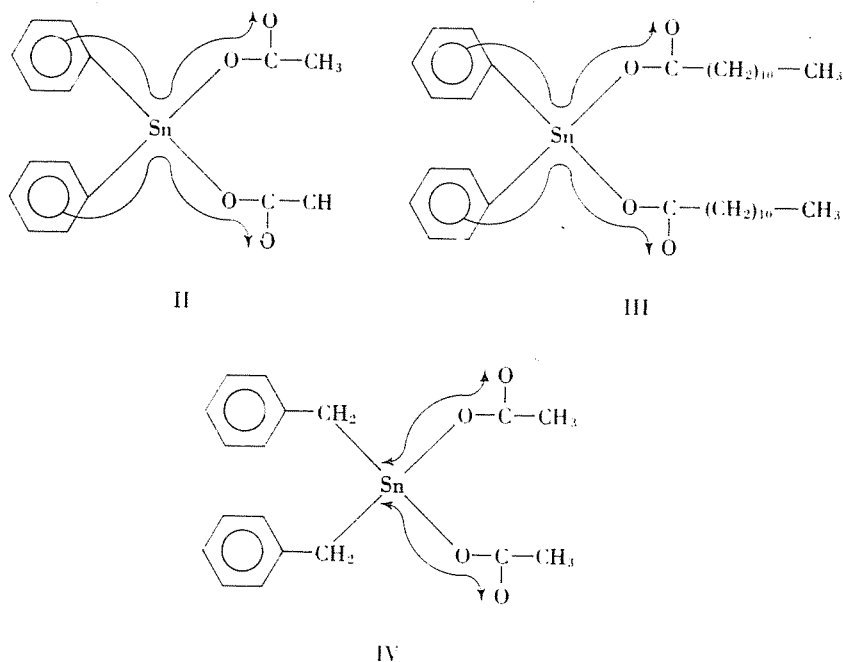
Vulkanisatorkonzentration = $0,5 \cdot 10^{-3}$ Mol/8,75 g Paste

Die Auswertung der Meßergebnisse führte zu folgenden Schlußfolgerungen:

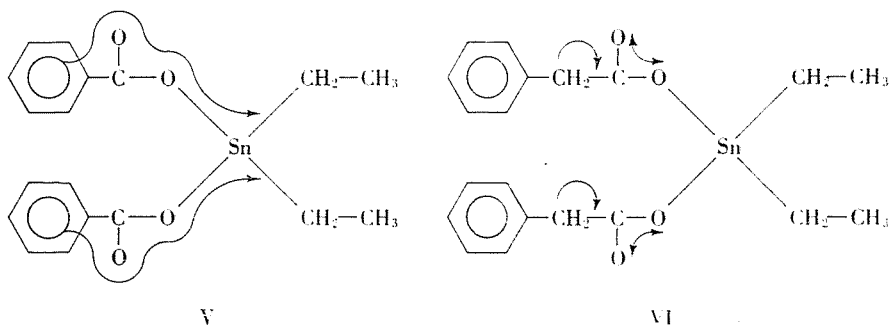
Die Geschwindigkeit der Reaktion der TAS-Verbindung mit der DDZ-Verbindung hängt von der Polarisiertheit der letzteren ab. Je größer diese ist, desto leichter tritt die Alkoxy-Acyloxy-Reaktion ein, die zugleich eine Beschleunigung der Vulkanisationsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Jeder Substituent, der einen starken mesomeren Effekt auf den Zinnester ausübt, vermindert dessen Polarität, da das Zinnatom mit seinen leeren 5d Atombahnen die Bildung delokalierter Molekülbahnen ermöglicht und so zur Stabilisierung der Esterbildung (Sn—O—CO—) beiträgt. So ist beispielsweise Dyphenyl-diacetoxy-zinn (II) inaktiv, da sich die delokalisierte Molekülbahn auf das ganze Molekül erstreckt. Etwas aktiver erwies sich das Diphenyl-dilauroxy-zinn (III), bei dem der Alkylrest der organischen Säure den Hyperkonjugationseffekt der Methylgruppe nicht mehr besitzt und somit an der Delokalisation nicht mehr teilnehmen kann.

Unterbricht man den delokalierenden Effekt zwischen der Phenylgruppe und dem Zinn-Atom durch eine Methylgruppe z. B. im Dibenzyl-diacetoxy-zinn (IV), kann die Phenylgruppe nur durch den Hyperkonjugationseffekt der



Methylengruppe zur Delokalisation beitragen, was aber eine zunehmende Polarität der Verbindung und gleichzeitig eine Beschleunigung der Vulkanisation zur Folge hat. Ebenso steigt die Polarität des Zinnesters, wenn man die delokalisierte Molekülbahn des Acyloxyrestes unterbricht, wie dies z. B. im Diäthyl-dibenzoat-zinn (V) bzw. im Diäthyl-diphenyl-acetoxy-zinn (VI) der Fall ist.



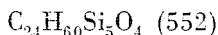
Im allgemeinen führt der Austausch der Alkylgruppen in der Dialkyl-diacyloxy-zinn-Verbindung nur zu kleineren Unterschieden in der Aktivität, da die Polarität des Zinnesters nur vom unterschiedlichen induktiven Effekt beeinflusst wird. Dasselbe gilt auch für die Veränderungen im Acyloxyrest.

In der Bildung der Stanno-siloxan-Verbindung spielt außer der Polarität auch eine räumliche Anordnung des Zinnesters eine Rolle. Je kleiner nämlich die Substituenten der Zinnverbindung sind, desto leichter kann sie mit TAS in Reaktion treten.

Experimenteller Teil

Herstellung des Tetra-(triäthylsiloxi)silans

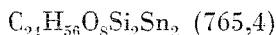
0,80 Mol Triäthyl-silanol reagiert mit 0,20 Mol TAS in Gegenwart von 0,01 Mol Dibutyl-diacetoxy-zinn. Das Reaktionsgemisch wurde nach einem Monat verarbeitet. Der entstandene Alkohol und die unveränderten Komponenten wurden abdestilliert. Die zurückgebliebene Substanz war das gewünschte Produkt. Diese Verbindung war eine undestillierbare ölarartige, durchsichtige, farblose Flüssigkeit



Ber: Si 25,40; C 52,25; H 10,80; Gef.: Si 25,30; C 52,20; H 10,65%

Herstellung des Tetrabutyl-tetraäthoxy-tetracyklo-stanno-siloxans

Aus einem Reaktionsgemisch von TAS und Dibutyl-diacetoxy-zinn im Molverhältnis 1 : 2 scheiden in einer Woche bei Zimmertemperatur weiße Kristalle aus. Die Kristalle wurden aus dem Reaktionsgemisch durch Filtrierung isoliert und im trockenen Luftstrom getrocknet. Die Substanz war sehr feuchtigkeitsempfindlich, so daß der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte.



Ber: C 37,8; H 7,30; $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ 42,4%

Gef: C 37,7; H 7,20; $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}$ 42,0%

Die Zusammensetzung der bei den Versuchen verwendeten Kautschukpaste

Zu jeder Messung wurden 8,75 g Paste mit folgender Zusammensetzung benützt.

8 g Polydimethyl-polysiloxan- α,ω -diol (102000)

0,5 g Zinkoxyd

0,25 g aktives Siliciumdioxyd

Die Messungen wurden mit einem Rotationsviskosimeter (VEB. Prüfgeräte-Werk, Meidingen) ausgeführt.

Zusammenfassung

Es wurde die Rolle untersucht, die der Vulkanisator (TAS) und der Beschleuniger (DDZ) im Vulkanisationsvorgang von Polydimethylpolysiloxan α,ω -diol spielt.

Es wurde bewiesen, daß TAS an der Kondensation mit allen vier Äthoxygruppen teilnimmt und daß sich aus TAS und dem Zinnester eine gut definierte Stanno-siloxan-Verbindung bildet, die für die Vulkanisation verantwortlich ist. Die Vulkanisationsgeschwindigkeit hängt von der Geschwindigkeit der Bildung dieser Verbindung und diese wieder von der Polarität des organischen Zinnesters ab. Durch reaktionskinetische Messungen wurden die delokalisierenden Effekte der verschiedenen Substituenten des Zinnesters qualitativ bestimmt und auf den Zusammenhang zwischen diesen Effekten, der Polarisation des Organo-zinn-esters und der Vulkanisationsgeschwindigkeit hingewiesen.

Literatur

1. BARANOWSKAJA, N. B.—ZACHAROWA, M. Z.—BERLIN, A. A.—MISIKIN, A. F.: ХИМИЯ И практическое применение кремний органических соединений **5**, 88, Leningrad, 1958.
2. Gmelins Handbuch: Silicium.
3. LAPPER, M. F.—LEIGH, G. J.: Development in Inorganic Polymer Chemistry, 1962.

József NAGY

Anna BORBÉLY-KUSZMANN

} Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische
Universität Budapest XI. Gellért tér 4. Ungarn