有机硅材料，2015，29（2）：155～159
SILICONE MATERIAL

单组分室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展

湛　露，陈海平，苗　刚，李利燕
（湖北兴发化工集团股份有限公司，湖北宜昌 443000）

摘要：介绍了单组分室温硫化（RTV－1）硅橡胶的热氧老化机理，综述了提高 RTV－1 硅橡胶耐热性能的主要方法：改变聚硅氧烷结构，包括主链、侧基结构、摩尔质量及端羟基含量、使用新的硫化体系；加入添加剂，包括耐热添加剂、填料、硅树脂及硅氮化合物等。

关键词：室温硫化硅橡胶，耐热性，热氧化性，降解，添加剂
中图分类号：TQ333.93　　**文献标识码**：A　　doi:10.11941/j.issn.1009－4369.2015.02.14

单组分室温硫化（RTV－1）硅橡胶是硅橡胶的主要产品之一。与双组分室温硫化硅橡胶相比，RTV－1 硅橡胶的使用更方便，RTV－1 硅橡胶胶料密封在软管或封筒中，使用时只需挤出胶料，通过与湿气接触硫化成弹性体。RTV－1 硅橡胶由于其优良的电性能和化学惰性被广泛应用在建筑工程、电子电气、汽车、化工等领域。

RTV－1 硅橡胶通常是由基础聚合物（主要是带活性端基的聚有机硅氧烷）、硫化体系、填料及添加剂等配制而成。RTV－1 硅橡胶硫化胶的耐热、耐寒性能比普通的橡胶更好，可在－60～200℃范围内保持良好的弹性和其它性能。然而，随着社会的发展，生产力的不断进步，科技发展对材料耐热性能的需要越来越高，许多密封材料要求在300℃以上长期使用，因此，RTV－1 硅橡胶耐热性能的研究成为研究领域的重要课题。本文综述了生胶结构、添加剂及环境等因素对 RTV－1 硅橡胶耐热性能的影响[1－2]。

1　热氧老化机理

RTV－1 硅橡胶在高温下的老化性能与其分子结构、添加剂种类及使用环境等密切相关，使用过程中，RTV－1 硅橡胶受到光、热、氧气等因素的影响会发生老化，从而逐渐失去使用价值。通常 RTV－1 硅橡胶在高温下发生主链断裂和侧基氧化反应[3－4]。研究表明，在无氧高温密闭状态下，RTV－1 硅橡胶主要发生断裂、重排反应，生成直链低聚物和低分子环状聚硅氧烷，使硅橡胶变软、发粘；在有氧高温开放环境中，RTV－1 硅橡胶主要发生侧基氧化反应，引起分子结构改变，导致过度交联，使硅橡胶变硬、变脆。

2　聚硅氧烷分子结构对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

2.1　主链结构对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

主链的断裂导致 RTV－1 硅橡胶变软、发粘而失去其使用价值。在聚硅氧烷主链上引入耐热性好的大体积链段、杂环、杂原子或硅梯型聚合物等可显著提高聚硅氧烷的耐热性[5]。

段伟等人以环氧树脂和有机硅低聚物合成了一种环氧树脂改性硅树脂，以该改性树脂基胶的聚硅氧烷高温涂料可常温固化，能在 500℃环境下长期使用[6]。彭文庆等人采用阴离子活性聚合的方法制备具有低玻璃化温度的聚甲基三氟丙基硅氧烷。该聚硅氧烷因主链含有四苯基四甲基环二硅氮烷，表现出优良的热稳定性，在 300℃的氮气密闭体系中加热 144 h 后，热失重率只有 2.3%[7]。

在硅橡胶生胶主链中引入卡十硼烷结构，因其体积庞大，对邻近基团可起一定的屏蔽作用，保证了附近基团的稳定性，故在聚硅氧烷主链内引入笼状结构的二十面体卡十硼烷核，使硅橡胶的热稳定性大为提高。前苏联研究的几种卡硼烷

收稿日期：2013－12－05。
作者简介：湛露（1986—），女，硕士生，主要从事高分子材料的合成与改性研究。电话：18371720887。

有机硅密封胶，可在400℃下长期使用，在1 000℃还有一定的强度[8-9]。

2.2 侧基结构对RTV-1硅橡胶耐热性的影响

RTV-1硅橡胶侧基的氧化会导致硅橡胶交联硬化，失去弹性，不同的侧基，其氧化性差异较大，按耐热氧化稳定性由小到大的顺序排列，丙基<乙基<甲基<苯基[10]。

唐斌等人选择不同侧基结构的有机硅生胶作基胶，配合其它组分制备了室温硫化的有机硅发泡密封剂，并探讨不同侧基结构对密封剂耐热性能的影响。结果表明，侧基为三氟丙基的密封剂耐热性较侧基为甲基的差[11]。来国桥等人用甲基乙烯基硅橡胶制备了部分甲基被苯基取代的甲基苯基乙烯基硅橡胶，并对它们的热性能进行研究。结果表明，在分子侧链中引入苯基，破坏了二甲基硅氧烷结构的规整性，大大降低了聚合物的结晶温度和玻璃化温度，扩大了该材料的低温使用范围[12]。刘梅等人分别以端羟基聚二甲基硅氧烷（简称107胶），端羟基聚二甲基二苯基硅氧烷（简称108胶）为基胶，配以脱氢型硫化体系能配制高强度有机硅密封剂，研究了基胶结构对密封胶耐热性能的影响。发现以108-1（苯基质量分数7%）为基胶配制的硅橡胶的耐热性最好，而以108-2（苯基质量分数为11.4%）硅橡胶为基胶配制的密封胶的耐热性最差，这是因为与甲基比较，苯基能与硅原子生成π配位结构阻滞自由基的反应，不易氧化；而108-2硅橡胶中的苯基含量高，端羟基的活性较差，室温硫化不完全，导致耐热性差[13]。

2.3 端羟基含量对RTV-1硅橡胶耐热性的影响

硅橡胶的端基对其耐热性具有较大影响，羟基封端的RTV-1硅橡胶在较低温度下就发生分子间的缩合现象，摩尔质量增大；在较高温度下，羟基通过回咬反应，易发生解扣式降解反应[14]。而全部以甲基封端的硅橡胶，起始分解温度较羟基封端的硅橡胶高。为了提高耐热性，一般在合成时引入惰性基团来封端，如用三甲硅基封端清除羟基。何业明等人通过107胶与硅氧烷的封端反应，制得烷氧基封端聚硅氧烷，再配合纳米碳酸钙、交联剂和催化剂，制得脱醇型RTV-1硅橡胶。探讨了不同封端剂，如四甲基三乙氧基硅烷（TMOS）、甲基三甲氧基硅烷（MTMS）、甲基三乙氧基硅烷（MTES）、乙烯基三甲氧基硅烷（VTMO）和乙烯基三乙氧基硅烷（VTEO）对硅橡胶性能的影响。研究发现，TMOS和VTMO对107胶封端效果较好，而MTES封端效果不佳；采用VTMO为封端剂制备的脱醇型RTV-1硅橡胶综合性能较好[15]。黄文润发现，以107胶、甲基三甲氧基硅烷、有机钛酸酯配合物及填料配制而成的脱醇型RTV-1硅橡胶，在生产及应用中存在储存性不好、硫化速度慢及硫化胶性能差等缺点。通过使用多烷氧基封端的聚二甲基硅氧烷为基胶、添加羟基及水分清除剂等途径可有效提高硅橡胶的储存及使用性能[16-17]。

2.4 聚硅氧烷摩尔质量对RTV-1硅橡胶耐热性的影响

生胶的摩尔质量对RTV-1硅橡胶的耐热性产生显著影响，只有生胶的摩尔质量适当，分子链较长，分子相互缠绕形成网络结构，可抑制主链的成环降解[16]；但摩尔质量过大会导致生胶黏度较大，不利于加工，且空间位阻较大的网络结构会阻碍交联的发生，对硫化胶的拉伸强度产生不利的影响。

何业明等人探讨了107硅橡胶的摩尔质量等因素对RTV硅橡胶耐湿热老化性能的影响，最后选择了摩尔质量适中的107硅橡胶为基胶，配合交联剂甲基三丁酮肟基硅烷等助剂，制备了具有较高耐湿热老化性能的硅橡胶。试验结果表明：硫化7天后的硅橡胶试片，置于温度85℃，相对湿度85%的恒温恒湿试验箱中老化1 000 h后，其邵尔A硬度38度、拉伸强度1.98 MPa，拉断伸长率650%[18]。张建均等人研究甲基乙烯基硅橡胶的乙烯基含量及分子量与硅橡胶性能的关系。结果表明，随甲基乙烯基硅橡胶分子量增加，其大分子链更易于缠结，从而抑制主链的降解，提高硅橡胶的耐热性[19]。

2.5 使用新型硫化体系提高RTV-1硅橡胶的耐热性

使用新型硫化体系可从增加RTV-1硅橡胶耐热性硫化胶的交联密度，减少有机金属催化剂的用量、消除硅羟基等方面提高RTV硅橡胶的耐热性。采用改进的脱醇型交联剂、耐热填料与端羟基聚二甲基硅氧烷配制的脱醇型RTV-1硅橡胶，其使用温度达到-60~300℃[20]。韩雁明

等人以聚甲基甲氧基硅氧烷（PMOS）为交联剂，将端羟基聚二甲基硅氧烷在室温下交联固化生成硅橡胶，因 PMOS 在硅橡胶中原位生成高密度多官能度 PMOS 相，硅橡胶密度随着 PMOS 含量的增加而增大，多官官能度 PMOS 相阻碍了硅橡胶的降解反应，提高了耐热性能[21-22]。中科院化学所研制的脱氨型交联体系具有较高的耐热老化性能，它是以 KH－CL 硅氮烷化合物为交联剂，基于硅醇基与硅氨基发生缩合反应固化的。该胶黏剂不用催化剂就可固化，具有十分优异的耐热密闭和热空气老化性能[23]。

3　添加剂对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

3.1　耐热添加剂对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

在硅橡胶中加入金属氧化物（过渡、稀土或碱性等），可提高硅橡胶的热氧化稳定性。最常用的金属化合物有 Fe_2O_3、有 $Fe(OH)_3$、辛酸铁、有机硅二茂铁、ZnO、$A1_2O_3$、CuO、TiO_2、NiO_2等。其可能的机理是：在一定的温度范围内，一些具有氧化－还原作用的金属氧化物，能够吸收硅橡胶中由于氧化产生的自由基，而且能在氧气作用下再生[24]；还有些金属化合物可能通过吸收硅橡胶中某些能催化降解反应的微量酸或碱性物质，起到增强硅橡胶耐热性的作用[25]；一些金属氧化物还具有协同效应。一些金属化合物对提高硅橡胶的耐热性的作用效果有以下次序：$Fe_2O_3 > Fe(OH)_3 > ZnO \sim Al_2O_3$。

V. P. Silva 等人探讨了 TiO_2 用量对甲基硅橡胶耐热性能的影响，发现随着 TiO_2 用量的增加，甲基硅橡胶的热分解温度呈现先增大后减小的趋势，当 TiO_2 填充量为 10 份时达最大值，甲基硅橡胶具有良好的耐热稳定性。这可能是由于过量的 TiO_2 会产生大量钛醇基（Ti－OH），钛醇基会加速交联网络的破坏，导致硅橡胶交联密度降低[24]。孙全吉等人研究二氧化锰和二氧化锡对 RTV 硅橡胶耐热空气老化性能和热稳定性的影响。结果表明，适量的二氧化锰和二氧化锡均可提高 RTV 硅橡胶的耐热空气老化性能。当二氧化锰用量为 0.2～0.6 份或二氧化锡用量为 6～12 份时，RTV 硅橡胶耐热空气老化性能提高[27]。肖建斌发现加入氧化铈可提高硅橡胶的热稳定性，通过热失重分析得出，加入 10 份氧化铈的硅橡胶在氮气环境下的热分解温度峰值提高了 13℃[26]。

另外，一些导热材料（如碳化硅、氮化硅等）也能提高 RTV 硅橡胶在空气中的热稳定性。由于这些导热材料具有较高的导热系数，且不含酸、碱、水和羟基等导致硅橡胶主链降解的成分，加入到 RTV 硅橡胶中同样能起到提高去热稳定性的作用[29]。此外，铁、铈、镍、铜的羧酸盐，钛或锆化合物以及铁的聚硅氮烷等也作为硅橡胶的耐热添加剂。

3.2　填料对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

白炭黑是 RTV－1 硅橡胶常用的补强剂，它对硅橡胶老化性能的影响比较复杂。一方面，白炭黑表面的硅羟基可以与 Si—O 键或端羟基结合，阻滞聚硅氧烷分子的热运动及空气在聚硅氧烷中的扩散，而且在硅橡胶发生热氧降解时，产生的自由基可与白炭黑表面的硅羟基结合而消失，从而提高硅橡胶的耐热性；另一方面，白炭黑表面有比较强的吸附性，容易吸附水份子，在高温下可使硅氧键水解断裂，引发降解反应，降低硅橡胶的热稳定性[30]。因此，一般通过改变白炭黑的表面结构，从而进一步提高硅橡胶的耐热性。

郑俊萍等人考察了白炭黑表面结构对硅橡胶耐热性的影响。发现气相法白炭黑比表面积大，表面羟基多为孤立状态，硅橡胶中加入气相白炭黑后，其补强效果明显，但硫化胶的耐热老化性能下降；而经表面处理的白炭黑能提高其耐热性；白炭黑影响硅橡胶耐热性能的主要原因是表面存在活性硅羟基[31]。蒋颂波等人发现通过加入偶联剂来改善白炭黑的表面结构，可以提高硅橡胶的使用性能[32]。

除白炭黑外，其它填料（如导电炭黑[33]、蒙脱土[34]和氢氧化铝[35]等）不仅能赋予硅橡胶功能性，还能提高硅橡胶的耐热性能。

3.3　硅树脂对 RTV－1 硅橡胶耐热性的影响

硅树脂是一种热固性树脂，具有优异的热稳定性。在 RTV－1 硅橡胶中加入硅树脂，由于其支化分子结构破坏了硅橡胶的螺旋结构，抑制了硅氧链中 Si—O 键的重排，降低了硅橡胶的热降解速度，提高了热稳定性。魏伯荣等人用硅树脂对室温硫化硅橡胶进行改性，研究了硅树脂用量对硅橡胶耐热性能的影响。通过热老化试验及热

重－差热分析表明：硅橡胶力学性能与热空气老化性能显著提高；经300℃×48h热空气老化后，加入硅树脂的试样仍非常柔软，性能保持率达80%[36]。

3.4 硅氮类化合物对RTV－1硅橡胶耐热性的影响

硅氮类化合物具有优异的抗老化性能，在RTV硅橡胶中加入少量硅氮类化合物，能够改进硅橡胶在350℃下的热稳定性。硅氮化合物（如六甲基二硅氮烷、六苯基环三硅氮烷、硅氮橡胶等）能够消除硅橡胶中存在的微量水分和硅羟基，抑制硅橡胶硅氧链的热重排降解反应，从而提高RTV硅橡胶的耐热性[4]。周重光等人将聚硅氮烷与羟基封端的聚二甲基硅氧烷反应，制备了硫化硅橡胶。在空气和氮气中，利用热重分析法和动力学分析方法，对硫化胶的热稳定性进行了研究。发现PSN既可改进硅橡胶的热氧化性能，又可提高其在氮气中的耐热性能[37]。

另外，硅氮类化合物还应用于白炭黑的表面处理，消除硅橡胶中白炭黑表面多余的羟基，从而提高其耐热性能，其中六甲基二硅氮烷的使用最为普遍[38]。

4 结束语

RTV－1硅橡胶具有优异综合性能，高的耐热性为其广泛应用于高新技术领域奠定了基础。通过改变硅橡胶的主链和侧基结构，调节硅橡胶的端羟基含量和摩尔质量，使用新型硫化体系，加入耐热添加剂和加入耐热填料等方法，可提高RTV－1硅橡胶的热稳定性，从而进一步拓宽其应用范围。

参考文献

[1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京：科学出版社，2000：134－137.

[2] 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，2000：307－310.

[3] 杨茜，周丹，杨凤，等. 双组分室温硫化硅橡胶耐热性能的研究进展[J]. 特种硅橡胶，2012，33(2)：56－59.

[4] 程买增，胡新嵩，莫万奎. 室温硫化硅橡胶耐热性能的研究进展[J]. 有机硅材料，2006，20(1)：38－41.

[5] LIU Y，ICHIRO I，YUSUKE K. Novel thermally resistant polysilphenylene siloxanes with a high content of vinyl substituents[J]. Polym Int，2004，53(9)：1259－1265.

[6] 段伟常，张良均，胡峰，等. 室温固化环氧改性有机硅氧烷耐高温涂料的研究[J]. 现代涂料与涂装，2009，12(11)：13－15.

[7] 彭文庆，谢泽民. 高热稳定性硅橡胶的研究[J]. 高分子通报，2000(1)：1－8.

[8] 张恩天，陈维君，李刚. 卡硼烷类元素有机化合物在耐热胶粘剂中的应用[J]. 化学与粘合，2004，26(3)：150－152.

[9] ZHANG D Y，LIU X H，WANG G，et al. Research progress on thermal stability of RTV silicone rubber[J]. Heilongjiang Science，2011，2(1)：27－30.

[10] POLMANTEER K E. Current perspectives on silicone rubber technology[J]. Rubb Cherm Technol，1981，54(5)：1051－1080.

[11] 唐斌，吴松花，刘刚. 生胶侧基结构对RTV有机硅发泡密封剂性能的影响[J]. 粘接，2013，34(5)：55－58.

[12] 来国桥，邬继荣. 甲基苯基乙烯基热硫化硅橡胶的研制及性能研究[C]//《特种橡胶制品》编辑部. 2010年橡胶制品新技术交流暨信息发布会论文集，2010，大连. 咸阳：《特种橡胶制品》编辑部，2010：66－68.

[13] 刘梅，王恒芝，孙全吉，等. 高强度有机硅密封剂的耐热性能研究[J]. 有机硅材料，2009，23(2)：89－94.

[14] 沙艳松，张长生，罗世凯. 硅橡胶耐热性能的研究进展[J]. 有机硅材料，2012，26(2)：122－126.

[15] 何业明，张银华，赵勇刚，等. 烷氧基封端聚硅氧烷及其脱醇型RTV－1硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料，2013，27(3)：175－181.

[16] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都：四川科学技术出版社，2009：117－129.

[17] 黄文润. 单组分室温硫化硅橡胶的配置（七）[J]. 有机硅材料，2003，17(4)：39－44.

[18] 何业明，张银华，苏少军. 高强度耐湿热老化室温硫化硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料，2012，26(4)：242－247.

[19] 张建均，黄剑，张玉环，等. 高温硫化硅橡胶的组成、结构及耐热性[J]. 浙江化工，2010，41(10)：9－12.

[20] 黄应昌，吕正芸. 弹性密封胶与胶粘剂[M]. 北京：化学工业出版社，2003：389－407.

[21] HAN Y M，ZHANG J Y，YANG QY，et al. Nover

polymethoxyl siloxane based crosslinking reagent and its irrsitu improvement for thermal and mechanical properties of siloxane elastomer[J]. J Appl Polym Sci, 2007, 107(6): 3788-3795.

[22] HAN Y M, ZHANG J Y, LING SH, et al. The reduction of polysiloxane thermal degradation by the hybridization with novel polymethoxyl siloxaner[J]. Polym Degrad Stab, 2008, 9(31): 242-251.

[23] 范召东, 张鹏, 王恒芝, 等. 有机硅密封剂耐热性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26(3): 203-206.

[24] YANG A C. Filler-induced softening effect in thermally aged polydimethylsi1oxane elastomers[J]. Polymer, 1994, 35(15): 3206-3210.

[25] 王韵然, 罗廷纲, 夏志伟, 等. 硅橡胶老化性能的研究进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 58-61.

[26] SILVA V P, PASCHOALI M P, GONCALVES M C, et al. Silicone rubbers filled with TiO_2 characterizationand photocatalytic activity[J]. Mater Chem Phys, 2009, 113(1): 395-400.

[27] 孙全吉, 刘梅, 张鹏. 金属氧化物对室温硫化硅橡胶耐高温性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(12): 739-741.

[28] 肖建斌. 硅氧化铈对硅橡胶耐热性和耐油性的影响[J]. 有机硅材料, 2008, 22(1): 58-61.

[29] 高伟, 汪清, 谢择民, 等. 碳酸钙与炭化硅对室温硫化硅橡胶的补强作用[J]. 高分子学报, 2000(1): 1-4.

[30] NOZOMU S, FUMITO Y, MASAYOSHI I, et al. Effects of surface chemistry of silica particles on secondary structure and tensile propertiers of silica-filledrubber systems[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 1622-1629.

[31] 郑俊萍, 苏正涛. 白炭黑对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1997, 19(8): 468-471.

[32] 蒋颂波, 王云英, 孟江燕, 等. 白炭黑偶联处理对硅橡胶性能影响研究[J]. 表面技术, 2008, 37(5): 21-24.

[33] ZHANG J, FENG S Y, MA Q Y, et a1. Kinetics of the thermal degradation and thermal stability of conductive silicone rubber filled with conductive carbon black[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(6): 1548-1554.

[34] 王锦成, 李培. 有机蒙脱土填充 RTV 硅橡胶的性能研究[J]. 有机硅材料, 2009, 23(5): 302-307.

[35] DAI J J, YAO X F, YE H Y, et al. Moisture absorption of filled silicone rubber under electrolyte[J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99(5): 2253-2257.

[36] 魏伯荣, 黄峰. 硅树脂对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 弹性体, 2000, 10(3): 5-7.

[37] 周重光, 王强, 朱宏伟. 聚硅氮烷硫化硅橡胶的热重分析[J]. 合成橡胶工业, 1995, 17(3): 142-143.

[38] 习岫. 新型硅橡胶的制备与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2011.

Research Progress on Heat Resistance of RTV-1 Silicone Rubber

ZHAN Lu, CHEN Hai-ping, MIAO Gang, LI Li-yan

(Hubei Xingfa Chemicals Group Co., Ltd., Yichang 443000, Hubei)

Abstract: The thermal aging mechanism of RTV-1 silicone rubber was introduced. The major approaches to improve the heat resistance of RTV-1 silicone rubber, i. e. changed the structure of polysiloxane, including the structure of backbone and side group, molar mass, hydroxyl-terminated content and using a new curing system, as well as adding additives, including heat resistant additives, fillers, silicone resin and silicone nitrogen compounds, were reviewed.。

Keywords: RTV silicone rubber, heat resistance, thermal aging, degradation, additive

欢迎投稿　欢迎订阅　欢迎刊登广告

单组分室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展

作者： 湛露， 陈海平， 苗刚， 李利燕， ZHAN Lu， CHEN Hai-ping， MIAO Gang， LI Li-yan
作者单位： 湖北兴发化工集团股份有限公司,湖北宜昌,443000
刊名： 有机硅材料 ISTIC
英文刊名： Silicone Material
年，卷(期)： 2015(2)

引用本文格式：湛露.陈海平.苗刚.李利燕.ZHAN Lu.CHEN Hai-ping.MIAO Gang.LI Li-yan 单组分室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[期刊论文]-有机硅材料 2015(2)