

硅橡胶耐热性能的研究进展

沙艳松^{1,2}, 张长生¹, 罗世凯^{1,2}

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料学院, 四川绵阳 621010)

摘要: 综述了硅橡胶的热老化机理, 分析了生胶主链、侧基、端基、摩尔质量及添加剂对硅橡胶耐热性的影响。

关键词: 硅橡胶, 耐热性, 生胶结构

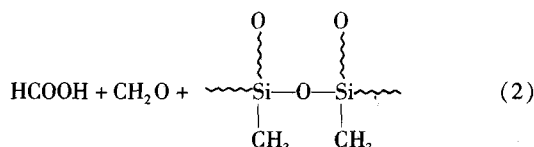
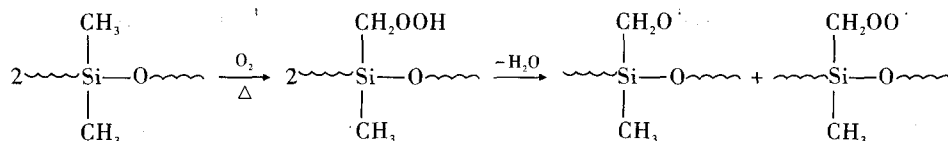
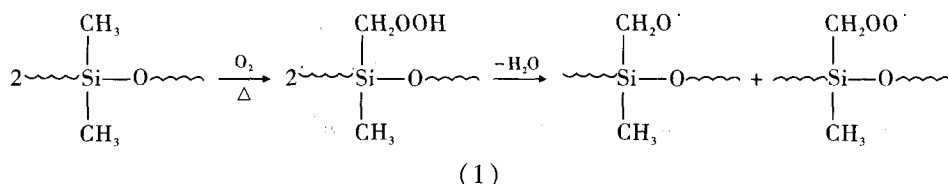
中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2012) 02-0122-05

硅橡胶是由摩尔质量为 $(50 \sim 80) \times 10^4 \text{ g/mol}$ 的直链聚硅氧烷(硅橡胶生胶)经过补强和硫化得到的有机硅弹性体; 其主链由 Si—O 键交替组成, 由于 Si—O 键键能较大, 使硅橡胶具有优异的耐热性, 可在 250 ℃ 下长期使用。硅橡胶的种类繁多, 而聚二甲基硅氧烷(PDMS)是硅橡胶发展的基础; 耐热性是对 PDMS 认识最早的性质。单纯的热运动很难使 Si—O 和 Si—C 键发生断裂, 因此 PDMS 具有较好的耐热性; 但 Si—O 键还具有部分离子性, 键长较长, 硅原子易受亲核试剂、氧原子、亲电试剂的进攻, 从而降低了 PDMS 的热稳定性。硅橡胶除了具有优异的耐热性外, 还具有良好的耐寒性、生理惰性、电器特

性等, 多用于航天、航空、武器、电子、仪表等领域; 随着宇航工业和军工的发展, 对硅橡胶的耐热性提出更高的要求。

1 硅橡胶的热老化机理

硅橡胶在使用过程中, 受光、热、氧气等的影响, 会发生老化, 渐渐失去其使用价值。从文献来看, 硅橡胶的热老化机理主要有两种^[1-3]: 一是主链发生反应: 主链 Si—O—Si 键的断裂、重排反应(如式 1); 二是侧基的反应: 与 Si 相连的侧基发生氧化, 以及由此引起的分子结构的变化(如式 2)。



从硅橡胶的热老化机理可以看出, 生胶结构对硅橡胶耐热性影响较大; 当然还有其它影响, 包括添加剂、单体和聚合物在制备过程中残留的催化剂、杂质、加工工艺等。

2 生胶结构对硅橡胶耐热性的影响

2.1 生胶主链对硅橡胶耐热性的影响

主链的降解导致硅橡胶变软、发粘而失去其使用性能。在聚硅氧烷主链上引入耐热性好的大

收稿日期: 2011-07-08。

作者简介: 沙艳松(1986—), 男, 主要从事高分子材料的研究。E-mail: shayansong@yahoo.com.cn。

体积基团或刚性基团(如大体积的亚苯基、亚苯基醚、环二硅烷基等)可显著提高聚硅氧烷的耐热性^[4]。

R. Z. Zhang 等人制备了聚四甲基-间-硅基亚苯基硅氧烷均聚物, 交联后其在氮气中的起始分解温度为 410 ℃, 在空气中的起始分解温度为 401 ℃^[5]。车波等人在主链引入 $\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2$ 链段, 有效的提高了聚硅氧烷的耐热性, 当 $\text{SiMe}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SiMe}_2$ 链段含量在 20% 以上时, 聚硅氧烷质量损失率达 20% 时的温度高达 540 ℃, 较聚二甲基硅氧烷质量损失率达 20% 时的温度提高 70 ℃^[6]。但向主链上引入大的刚性基团难度较大, 并且可能会导致硅橡胶的加工工艺性能和硫化胶的弹性变差^[7]。

2.2 生胶端基对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。以羟基封端的 PDMS 在较低温度下就发生分子间的缩合现象, 摩尔质量增大; 升温至 180 ℃ 以后, 羟基通过“回咬”反应, 在真空下即发生解扣式降解^[8], 产生 D_3 , 而全部以甲基封端的 PDMS, 起始分解温度高达 360 ℃。所以为了提高耐热性, 在大多合成时引入惰性基团来封端, 如 $-\text{SiMe}_3$, $-\text{SiMe}_2\text{Ph}$ 等。

T. S. Radhakrishnan 等人发现, 随着温度的升高, 羟基封端 PDMS 的降解首先是由端羟基引起的, 乙烯基封端的 PDMS 则是主链的无规降解; 当温度较高时二者主要都是无规降解, 侧基 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 也会断裂^[9]。端羟基对聚甲基苯基硅氧烷(PMPS)热稳定性的影响与 PDMS 相反, 在 PMPS 中, 端羟基是协同侧基苯基与主链硅键的断裂产生苯, 并使聚合物产生支链, 进而抑制 PMPS 发生环化降解, 提高其热稳定性^[10]。谢择民等人发现, 硅氮化合物能抑制硅橡胶的端羟基引发解扣式降解和水解反应, 有效的消除硅橡胶中微量水分和硅羟基的影响, 在较高的温度下才会发生主链的无规断裂反应, 进而提高硅橡胶的耐热性。为了减少极性端基的影响, 在聚合时一般是以 $-\text{SiMe}_3$ 封端, 可提高其耐热性^[11]。李光亮认为, SiMe_3 封端 PDMS 的降解是由于 $\text{Si}-\text{O}$ 键自身成环, 某个 Si 原子上的 3d 空轨道与距它 3 个 Si 以外的 O 生成 $d_{\pi}p_{\pi}$ 配位的过渡态, 使其易于裂解生成环, 此种成环方式可以在键的许多地方发生, 生成大小不等的环^[12]。

2.3 生胶侧基对硅橡胶耐热性的影响

侧基的氧化会导致硅橡胶交联硬化, 失去弹性^[13]; 不同的侧基, 其氧化性差异较大, $\text{Si}-\text{C}$ 键键能较大, 且随着主链上侧烷基链的增长, $\text{Si}-\text{C}$ 键键能逐渐降低, 其断裂温度随之下降, 所以在主链上引入烷基侧基时, 以甲基的热稳定性最好; 此外, 苯基自身不易氧化, 在硅氧链上形成位阻, 使其难于成环降解, 而且苯基还能与硅形成 π 配位结构抑制自由基的反应, 提高其耐热性。

G. J. Knight 根据等温热失重实验、以质量损失率 10% 来考察各类侧基聚硅氧烷的热稳定性, 结果发现, 在空气中苯基硅橡胶热稳定性最好, 在惰性气体中甲基硅橡胶和乙烯基硅橡胶热稳定性最好^[14]。T. H. Thomas 研究了不同侧基的聚硅氧烷的热降解, 发现各种聚合物降解活化能 E_a 只是取代基电子效应的函数, 与立体效应无关; 降解反应的过渡态是环形的, 给电子取代基倾向加强链上氧的电子供应, 使过渡态容易到达, 因而降低了 E_a ^[15]。而亲电子基团则相反; 但由于苯基可以向 Si 的 12d 轨道反馈电子^[12], 所以苯基例外。W. J. Zhou 等人发现, 侧基上含苯基的聚硅氧烷的耐热性优于纯甲基的聚硅氧烷, 其最高耐热温度高达 800 ℃^[16]。刘煜等人发现, 250 ℃ 热空气老化后, 不同侧基硅橡胶对密封胶的耐热性影响不大; 而 300 ℃ 热空气老化后, 甲基苯基有机硅密封胶的耐热性明显好于甲基有机硅密封胶^[17]。但若非在空气中使用, 苯基的引入并不一定能提高热稳定性; 若体系中含有 OH, 则 OH 与苯基易脱苯产生交联; 在高温下还会发生苯基之间的脱氢、脱苯等反应^[18]。

此外, 乙烯基侧基对硅橡胶的耐热性也影响较大。张玉环发现在空气中, 乙烯基含量对甲基乙烯基硅橡胶的耐热性, 影响较大; 在氮气中影响较小。这是因为乙烯基在空气中易氧化, 导致其耐热性降低; 而在氮气中, 易发生主链解扣式降解, 乙烯基含量对其耐热性影响较小^[19]。

2.4 生胶摩尔质量对硅橡胶耐热性的影响

生胶的摩尔质量对硅橡胶的强度影响较大, 只有生胶的主链达到一定的长度, 其硫化后的交联网络才具有较好的强度; 但摩尔质量过大会导致生胶黏度较大, 不利于加工。

H. Marta 等人发现, 如果硅橡胶的摩尔质量

较大、分子链较长,分子链就会相互缠绕,形成具有较大空间位阻的网络结构,可抑制主链的成环降解,提高其耐热性;但形成的网络结构会阻碍交联的发生,导致硫化胶拉伸强度随其摩尔质量的增加而显著下降^[20]。

3 添加剂对硅橡胶耐热性的影响

3.1 白炭黑

白炭黑常用于硅橡胶的补强,白炭黑存在于硅橡胶的网络中,其表面的硅羟基可以与 Si—O 键或端羟基结合^[21-22],使硅氧烷链的热运动以及氧气在内部的扩散受阻,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,进而提高硅橡胶的耐热性^[23];但白炭黑表面的高活性硅羟基,容易吸附水分子^[24],在高温下引起硅氧链的降解^[25-26],降低其热稳定性。通过改变白炭黑的表面结构,能进一步提高硅橡胶的耐热性;

G. B. Sohani 等人发现,少量原位生成的 SiO₂ 就能很好的提高 PDMS 的热稳定性^[27]。郑俊萍等人考察了白炭黑表面结构对热硫化硅橡胶耐热性的影响;结果显示,气相法白炭黑会降低耐热性能;而经表面处理的白炭黑能提高其耐热性。这一现象的主要原因是白炭黑表面有活性的硅羟基所致^[28]。

3.2 耐热添加剂

金属化合物通过抑制硅橡胶侧链基团的氧化降解与交联,可提高硅橡胶的耐热性,是使用较多的耐热添加剂。1946 年 J. R. Elliot 首次发现,金属皂可提高甲基硅橡胶的耐热空气老化性能。此后人们研究了大量的金属化合物对硅橡胶耐热性的影响。但是较小的金属氧化物微粒表面能较高,易于团聚,而且与硅橡胶的相容性差;所以金属氧化物作为耐热添加剂时,一般需经过表面处理^[29]。

T. F. Gan 等人采用 10% 的乙烯基三甲氧基硅烷对纳米氧化铈进行表面改性,以改善其在甲基乙烯基硅橡胶中的分散性;添加 1.5% 改性过氧化铈的硅橡胶在 300 °C 热空气老化 0.5 h 后,仍具有较好的撕裂强度^[30]。魏丽等人发现,不同的耐热剂对硅橡胶的耐热性有不同程度的提高,添加易分散三氧化二铁的硅橡胶在 300 °C 老化后的性能保持率明显高于添加普通三氧化二铁

的硅橡胶^[31]。

一些金属氧化物还具有协同效应。苏正涛等人研究发现,SnO₂ 与 Fe₂O₃ 对提高硅橡胶的耐热稳定性有协同效应,两者共同使用时比单一使用的耐热性更好^[32-34];此外,铁、铈、镍、铜的羧酸盐^[35-36],钛或锆化合物^[37]以及铁的聚硅氮烷^[38]等也作为硅橡胶的耐热添加剂。

4 结束语

硅橡胶具有优异的综合性能,突出的耐高低温性使其具有广阔的应用;随着科学技术的发展,其耐热性已不能满足某些领域的应用,尤其是在快速发展的宇航工业上的应用。目前,改善硅橡胶耐热性的方法主要有:改变主链和侧基的结构、消除端羟基及填料中硅羟基的影响、加入耐热添加剂。随着硅橡胶研究的不断深入,势必使其在更广阔的领域得到应用。

参考文献

- [1] THOMS T H, KENDRICK T C. thermal analysis of polysiloxane (I): Thermal analysis in controlled atmospheres [J]. J Polym Sci, 1969, 7 (4): 537-544.
- [2] THOMS T H, KENDRICK T C. thermal analysis of polysiloxane (II): Thermal vacuum degradation of polysiloxanes with different substituents on silicon and in the main siloxane chain [J]. J Polym Sci (Part A-2), 1970, 8 (2): 1823-1830.
- [3] CRITCHLEY J P, KNIGHT G J, WRIGHT W W. Heat-resistant polymers [M]. New York: Plenum Press, 1983: 332-334.
- [4] LIU Y, YUSUKE K. Novel thermally resistant polysilphenylenesiloxanes with a high content of vinyl substituents [J]. Polym Int, 2004, 53: 1259-1265.
- [5] ZHANG R Z, PINHAS A R, MARK J E. Synthesis of poly (tetramethyl-m-silphenylenesil-oxane), an elastomer of enhanced high-temperature stability [J]. Macromolecules, 1997, 30 (8): 2513-2515.
- [6] 车波, 王安锋, 周彩华. 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.
- [7] 范召东, 谢择民. 星形聚硅氧烷的热稳定性研究和结构表征 [J]. 高分子学报, 2000 (5): 590-593.
- [8] GRASSIE N, MACFARLANE I G. The thermal degradation of polysiloxanes- I: poly (dimethylsiloxane)

- [J]. *Eur Polym*, 1978, 14 (11): 875–884.
- [9] RAKHAKRISHAN T S. New method for evaluation of kinetic parameters and mechanism of degradation from pyrolysis-GC Studies: thermal degradation of polydimethylsiloxanes [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73 (3): 441–450.
- [10] GRASSIE N, MACFARLANE I G, FRANCEY K F. The thermal degradation of polysiloxanes-II: poly(methylphenylsiloxane) [J]. *Eur Polym J*, 1979, 15 (5): 415–422.
- [11] 谢择民, 王金亭, 李其山. 硅氮化合物在改进聚硅氧烷热稳定性中的作用 [J]. *高分子学报*, 1989 (1): 46–51.
- [12] 李光亮. 有机硅高分子化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 3.
- [13] SU Z T. Interfacial reaction of stannic oxide in silicone rubber at 300°C [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73: 2779–2781.
- [14] KNIGHT G J, WRIGHT W W. Thermal stability of some heat-resistant elastomers [J]. *British Polym J*, 1989, 21 (3): 199–204.
- [15] THOMAS T H, KENDRICK T C. Thermal analysis of polysiloxane (II): Thermal vacuum degradation of polysiloxanes with different substituents on silicon and in the main siloxane chain [J]. *J Polym Sci (Part A-2)*, 1970, 8 (2): 1823–1830.
- [16] ZHOU W J, YANG H, GUO X Z. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006 (7): 1471–1475.
- [17] 刘煜, 李吉明, 齐士成. 侧基对有机硅密封剂耐热老化性能的影响 [C] //2009 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集 (下册), 天津, 2009, 8: 18–22.
- [18] GRASSIE N. Thermal degradation of the polyurethane from 1,4-butanediol and methylene bis(4-phenyl isocyanate) [J]. *Polym Chem*, 1976, 18 (4): 250.
- [19] 张玉环. 甲基乙烯基硅橡胶耐热改性及应用 [D]. 浙江大学, 2009.
- [20] MARTA H, MIROSLAV S, MARIE C, et al. Hydrosilylation crosslinking of silicone rubber catalyzed by bis(1,5-cyclooctadiene) di- μ , μ' -chlorodirrhodium [J]. *J Appl Polym Sci*, 1991, 42: 179–183.
- [21] COHEN A. Silica-siloxane mixtures. structure of the adsorbed layer: chain length dependence [J]. *Polymer*, 1989, 30: 1820–1823.
- [22] Cohen A. Solor gel-like behavior of ideal silica-siloxane mixtures: percolation approach [J]. *Polymer*, 1992, 33: 2762–2767.
- [23] SARAH C, STEVE D, AAPRIL S. Chemical origins of permanent set in a peroxide cured filled silicone elastomer-tensile and ^1H NMR analysis [J]. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 555–564.
- [24] 李光亮. SiO_2 填料对硅橡胶性能的影响 [J]. *合成橡胶工业*, 1991, 14 (6): 432–436.
- [25] POLMANTEER K E. Current perspectives on silicone rubber technology [J]. *Rubb Chem Technol*, 1981, 54 (5): 1051–1080.
- [26] NOZOMU S, FUMITO Y, MASAYOSHI I, et al. Effects of surface chemistry of silica particles on secondary structure and tensile properties of silica-filled rubber systems [J]. *J Appl Polym Sci*, 2002, 86: 1622–1629.
- [27] SOHONI G B, MARK J E. Thermal stability of in situ filled siloxane Elastomers [J]. *J Appl Polym Sci*, 1992, 45 (10): 1763–1775.
- [28] 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.
- [29] AKAMATSU S, FURUKAWA H, WATANABE T. Heat-resistant organopolysiloxane composition: US, 5708067 [P]. 1998–01–13.
- [30] GAN T F, SHENTU B Q, WENG Z X. Modification of CeO_2 and its effect on the heat-resistance of silicone rubber [J]. *Chinese J Polym Sci*, 2008, 26 (4): 16–19.
- [31] 魏丽, 罗之祥. 不同金属氧化物对热硫化硅橡胶耐热性的影响 [C] //2006 年热硫化硅橡胶信息交流会议文集. 厦门, 成都: 《有机硅材料》编辑部, 2006: 47–49.
- [32] 苏正涛, 潘大海. 加成型硅的热重法—差热分析. *合成橡胶工业* [J], 1996, 19 (2): 103–105.
- [33] 苏正涛, 潘大海. 过氧化物高温硫化硅橡胶的热稳定性机理 [J]. *合成橡胶工业*, 1998, 21 (2): 96–98.
- [34] 彭亚岚, 苏正涛, 刘君, 等. 氧化铁红对热硫化硅橡胶老化性能的影响 [J]. *有机硅材料*, 2005, 19 (4): 14–16.
- [35] AWE R W, SCHIEFER H M. Polydimethylsiloxanes having improved thermal stability: US, 3002927 [P]. 1961–10–03.
- [36] KISHIMOTO K, YOSHITAKE M. Organopolysilox-

- ane viscous coupler fluids: US, 3009876 [P]. 1987-01-20.
- [37] HILTY T K. Method to prepare thermo-oxidatively stable phenylmethylsiloxane fluids: US, 4898956 [P]. 1990-02-06.
- [38] LI Y M, ZHENG ZM, XU C H, et al. Synthesis of iron-containing polysilazane and its antioxidation effect on silicone oil and rubber [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 9 (1): 306-309.

Research Progress of Thermal Resistant Silicone Rubber

SHA Yan-song^{1,2}, ZHANG Chang-sheng¹, LUO Shi-kai^{1,2}

(1. Research Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, Sichuan;

2. College of Science and Technology Material, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, Sichuan)

Abstract: The thermal aging mechanisms of silicone rubber were reviewed, and the effect of main chain, side group, terminal group, and molar mass of the crude rubber and the additives on thermal resistance of silicone rubber was discussed.

Keywords: silicone rubber, thermal resistance, structure of crude rubber

研发动态

瓦克开发出含锡的多用途密封胶

2月2日,瓦克化学集团推出一种适用于家用电器、汽车和电子工业的不含锡的单组分室温硫化(RTV-1)多用途密封胶 ELASTOSIL® N 9111。这种新型胶粘剂在室温下受空气中水分的作用即可硫化,且具有优异的热稳定性和良好的机械性能,因此是传统 RTV-1 有机硅密封胶的良好替代品,而且不含锡。这些 RTV-1 有机硅密封胶类可广泛用于粘接、密封和涂层,是建筑工业、车辆制造、家用电器行业、电子和纺织等众多工业领域中不可或缺的产品。

这种密封胶是脱烷氧基交联 RTV-1 系统,使用不含锡的催化剂配制,因此尤其适合那些受有机锡化合物干扰或不能使用有机锡化合物的用途。例如,电子组件可以在围堰填充工艺中比以往更快更简单地进行封装。在这一工艺中,封装区首先使用稳固的“有机硅筑堰”围起来,随后再使用低黏度浇注树脂,例如铂催化有机硅凝胶,进行填充。如果使用基于含锡催化剂的 RTV-1 有机硅密封胶作为围堰,这种材料必须在封装前完全硫化,以便在随后的铂催化浇注树脂过程中不因锡的抑制作用而减缓交联反应速

度,因此在这类工艺中使用含锡 RTV-1 有机硅密封胶时需要的加工时间长,成本高。

ELASTOSIL® N 9111 由于不含锡,在发生交联反应前就可以与铂催化有机硅产品兼容。这样,电子部件在围堰做好后马上就可以使用有机硅凝胶进行封装,铂催化交联浇注树脂的硫化过程不再受到干扰。基于以上原因,ELASTOSIL® N 9111 可为汽车和其它工业的电子部件生产厂家带来明显的时间和加工优势。太阳能电池模块的接线盒使用 ELASTOSIL® N 9111 可更快更经济地进行安装。使用不含锡的有机硅胶粘剂粘接接线盒时,接线盒固定后,马上就可以使用铂催化有机硅材料进行封装。

此外,这种新多用途胶粘剂还适合用于家用电器工业中对粘接有很高要求的用途,例如粘交电炉的玻璃陶瓷面板、挡板和操作元件等,以及微波炉的前窗。ELASTOSIL® N 9111 是一种软膏状稳定材料,其黏度在剪应力作用下会降低。因为拥有这种在剪应力作用下变稀的特性,所以可人工或自动化使用。该产品有黑色和白色两种颜色,能够牢固地粘接在众多常用基材上,如不锈钢、铝、玻璃、聚酰胺或聚乙烯醇缩丁醛等,硫化物既不受天气变化影响,也能够高达 200 °C 条件下保持稳定。