

# 加成型室温硫化硅橡胶热稳定性的研究

杨始燕 汪倩 彭文庆 谢泽民

(分子科学中心中国科学院化学研究所, 北京 100080)

**摘要** 通过热(解)质量分析、恒温热质量损失和交联密度测定等方法, 考察了加成型和缩合型室温硫化硅橡胶在等速升温、恒温氮气和恒温空气条件下的热稳定性。结果表明, 加成型硅橡胶在封闭体系中的热稳定性大大优于缩合型硅橡胶; 在硅氧链中引入少量苯基硅氧烷链节并加入适量的抗氧化剂三氧化二铁, 可使加成型硅橡胶在 250 °C 空气中的耐热性大大提高。

**关键词** 硅橡胶, 加成型室温硫化硅橡胶, 热稳定性

硅橡胶具有优良的耐高低温、耐辐照、耐紫外线和绝缘性能, 是一种性能独特的橡胶材料, 广泛应用于电子、电器、化工、冶金及航天航空等众多领域。

通常使用的双组分缩合型室温硫化硅橡胶是以硅酸酯类交联剂、有机锡类催化剂进行交联。交联后残存的催化剂和低分子反应副产物在高温下会加速硫化胶的主链降解, 使缩合型硅橡胶的热稳定性大大下降。与缩合型硅橡胶相比, 加成型室温硫化硅橡胶在硫化过程中无低分子副产物, 且产品的尺寸收缩率极小, 可用于制造高档次产品; 又因它能进行深层硫化, 可用于制造厚制品。但是加成型室温硫化硅橡胶在高温空气中易氧化, 从而丧失力学性能, 因而被认为只能在 200 °C 左右的空气中使用。

关于硅橡胶的热老化机理, 归结起来主要有以下两类反应。

一类是末端硅羟基在高温下引起的主链解扣式降解<sup>[1]</sup>和主链重排降解<sup>[2,3]</sup>。它们的活化能分别为 83 和 335 kJ·mol<sup>-1</sup>。由羟基引起的降解反应一旦开始就会连续进行下去, 因此在惰性气体环境中, 危害最大的是末端羟基引起的主链降解反应(如图 1 所示); 主链重排降解反应活化能较高, 因此这类降解只有在较高的温度下才会发生。主链的降解反应对体系中的杂质极为敏感, 微量的酸、碱都会大大加速降解反应。

另一类是聚硅氧烷在空气中加热时主链的

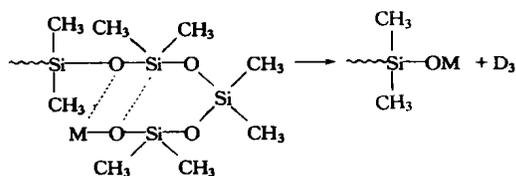


图 1 末端羟基引起的主链降解反应

M—H 或金属或其它; D<sub>3</sub>—六甲基环三硅氧烷

降解和侧基被氧化, 结果产生新的硅羟基, 从而引起如图 1 所示的主链解扣式降解反应。

为了进一步提高加成型室温硫化硅橡胶在各种环境下的耐高温性能, 本工作研究了它的结构和组成对其热稳定性的影响。通过热(解)质量分析、恒温热质量损失和交联密度测定等方法对其热稳定性进行了研究, 并与缩合型室温硫化硅橡胶进行了对比。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

苯基乙烯基硅油, 用混合环体(D<sub>x</sub>D<sub>y</sub><sup>ph</sup>)和八甲基环四硅氧烷(D<sub>4</sub>) 在四甲基氢氧化铵碱催化下合成, 苯基质量分数 0.035, 粘度 450 Pa·s, 自制; 含氢硅油, 用含氢硅油和 D<sub>4</sub> 重排, 氢质量分数 0.005, 自制; 铂催化剂, 用氯铂酸配制, 铂的质量分数 0.005 3, 自制; 107 甲基硅油, 经本实验室提纯, 粘度 520 Pa·s, 北京化工二厂产品; 原硅酸乙酯, 分析纯, 北京化学试剂厂产品; 沉淀法白炭黑, 南昌精细化工厂产品; 三氧化二铁, 上海颜料厂产品。

### 1.2 配方

母炼胶: 苯基乙烯基硅油 100; 白炭黑 30; 三氧化二铁 5~10。

作者简介 杨始燕, 女, 1958 年出生。高级工程师。1982 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)高分子材料系。曾从事轮胎结构设计, 现从事有机硅材料方面的研究。

加成型室温硫化硅橡胶配方: 母炼胶 100; 含氢交联剂 2; 铂催化剂  $10 \times 10^{-6}$ 。

缩合型室温硫化硅橡胶配方: 母炼胶 100; 原硅酸乙酯 2; 丁基锡 1.5。

### 1.3 试样制备

在苯基乙烯基硅油中加入白炭黑和三氧化二铁倒入捏合机中捏合 1~2 h, 待充分分散均匀后取出, 在三辊研磨机上混炼 3 遍, 放入 140~150 °C 的烘箱中烘干 12 h, 以除去填料中的低分子挥发分。冷却后再用三辊研磨机混炼 3~4 遍制得母炼胶。在母炼胶中加入硫化剂搅拌均匀后倒入模具, 抽真空除去气泡, 然后在室温下硫化, 制成厚度为 2 mm 的试片, 待用。

### 1.4 硫化胶热质量损失的测定

#### (1) 等速升温热质量损失

采用 PERKIN-ELMRE VI 型热分析仪测定, 升温速率为  $20 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

#### (2) 氮气气氛下恒温热质量损失

将准确称量质量的试样放入干燥洁净的玻璃管中, 在 120 °C 下烘干 4 h, 然后趁热通入氮气 15~20 min, 并在氮气下将玻璃管封闭, 将封闭管放入设定好温度的老化烘箱中老化, 称量不同时间老化后样品的质量。

#### (3) 空气气氛下恒温热质量损失

将厚度约为 2 mm 的硫化胶片裁成标准哑铃状试样, 悬挂在鼓风热老化烘箱中, 在设定温度下老化, 并称量不同老化时间后样品的质量。

#### (4) 热质量损失率的计算

因样品中有一定量的填料, 因此在计算热质量损失时应去除填料部分的影响, 可按下式计算:

$$\Delta W_H(\%) = \frac{(W_1 - W_2) \times (1 + W_f/100)}{W_1} \times 100\%$$

式中  $\Delta W_H$  —— 试样的热质量损失率;

$W_1$  —— 老化前试样质量;

$W_2$  —— 老化后试样质量;

$W_f$  —— 硫化胶中填料的份数。

### 1.5 溶胶量及交联密度的测定

将准确称量过的老化前和老化后的硫化胶试样放入甲苯溶剂中, 在  $(25 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$  下溶胀, 当溶胀达到平衡后取出样品, 迅速用滤纸擦去试样表面的溶剂, 立即放入称量瓶中称其质量。然后将溶胀样品在 80~90 °C 下除去所吸收的

溶剂, 再称量。这样就可计算出试样的溶胶量和老化前后交联密度的变化。

### 1.6 力学性能的测定

硫化胶拉伸强度和扯断伸长率按 GB/T 528-92 进行测定, 拉伸速度为  $200 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。硫化胶硬度用 XHS-A 型邵尔硬度计测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加成型与缩合型室温硫化硅橡胶等速升温条件下的热稳定性

图 2 所示为两种硫化胶等速升温热质量损失曲线。

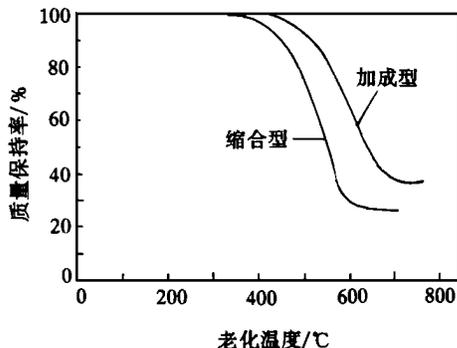


图 2 两种硫化胶等速升温热质量损失曲线

由图 2 可见, 对应着试样质量损失 10% 时的分解温度, 缩合型硅橡胶为 448 °C, 加成型硅橡胶为 524 °C。可见, 加成型硅橡胶的分解温度比缩合型硅橡胶高近 80 °C。

### 2.2 加成型与缩合型室温硫化硅橡胶恒温氮气条件下的热稳定性

图 3 所示为两种硫化胶在 250 °C 恒温氮气气氛下的质量损失情况。

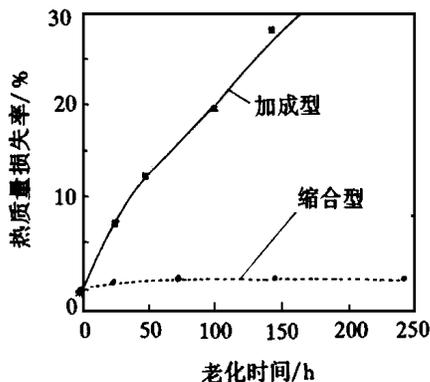


图 3 硅橡胶在 250 °C 恒温氮气气氛下的质量损失情况

由图3可见,加成型硅橡胶在250℃的氮气中连续老化240h后,热质量损失小于1%;而缩合型硅橡胶的热质量损失则较大,同样条件下老化144h后质量损失率就已达25%。

表1所示为加成型硅橡胶在氮气中老化前后的力学性能变化情况。

表1 加成型硅橡胶在氮气中老化前后的力学性能

性能	老化时间/h				
	0	24	72	144	240
200℃					
拉伸强度/MPa	1.4	1.4	1.6	1.8	—
扯断伸长率/%	130	130	125	140	—
邵尔A型硬度/度	32	32	32	35	—
250℃					
拉伸强度/MPa	1.4	1.9	1.7	1.6	1.2
扯断伸长率/%	130	150	150	180	160
邵尔A型硬度/度	32	35	33	30	25
300℃					
拉伸强度/MPa	1.4	0.55	—	—	—
扯断伸长率/%	130	50	—	—	—
邵尔A型硬度/度	32	16	—	—	—

由表1可见,加成型室温硫化硅橡胶由于不发生图1所示的解扣式降解反应,因此在250℃氮气中仍保持了较好的力学性能。而对缩合型硅橡胶来说,在250℃时硫化胶会明显发粘,很快失去力学性能,200℃×144h老化后,其拉伸强度从2.1MPa下降到0.65MPa,降幅在60%以上。这些充分说明,在封闭体系中,加成型硅橡胶有着更好的热稳定性。

### 2.3 硫化胶在空气中的热稳定性

由于加成型室温硫化硅橡胶中含有较多的亚甲基(亚甲基在空气中比甲基更容易氧化),因此与缩合型硅橡胶相比,加成型硅橡胶在空气中的热稳定性不占优势,并且一般只能在200℃的空气中使用。

为了克服这一弱点,我们一方面在硅氧链中引入少量的苯基硅氧烷链节,因为有报道<sup>4</sup>认为,苯基的体积和刚性较大,本身不易氧化,且在硅氧链上形成位阻,使硅氧链难于成环降解,另外它与硅生成 $\pi$ 配位结构,能阻滞侧基的自由基反应,因而提高胶料的抗氧化能力;另一方面在胶料配方中加入三氧化二铁以抑制侧基的氧化。

图4和5所示分别为含有苯基链节(质量分数为0.035)和不含苯基链节的加成型室温

硫化硅橡胶及缩合型室温硫化硅橡胶在不同温度下的热质量损失情况。

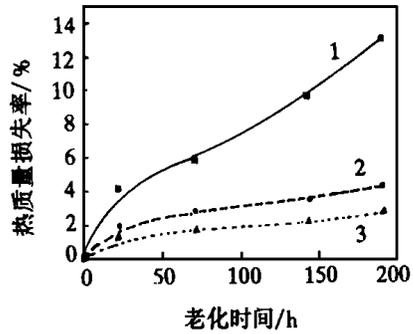


图4 苯基链节对硅橡胶热质量损失的影响(200℃)

1—缩合型,无苯基链节; 2—加成型,无苯基链节; 3—加成型,苯基链节质量分数0.035

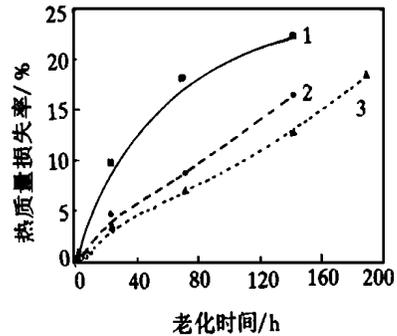


图5 苯基链节对硅橡胶热质量损失的影响(300℃)

注同图4

由图4和5可见,当在乙烯基硅氧烷中引入少量的苯基链节后,加成型室温硫化硅橡胶在空气中获得了最低的热质量损失值。无论在250℃还是300℃下,热质量损失都小于不含苯基链节的加成型硅橡胶及缩合型硅橡胶。如果苯基链节质量分数增大,估计热稳定性还会提高。另外,在加成型硅橡胶中加入的抗氧化剂充分抑制了次甲基侧基的氧化,再加上加成型硅橡胶本身主链的稳定性,使其在高温下始终比缩合型硅橡胶有着更好的热稳定性。

### 2.4 硫化胶交联密度的变化

图6和7所示为加成型和缩合型室温硫化硅橡胶在不同环境下老化前后交联密度的变化情况。

由图6和7可见,加成型硅橡胶无论在空气中还是在氮气中,交联密度的变化都很小,这是因为加成型硅橡胶体系中无残存催化剂,不发生由硅羟基引起的降解反应;而缩合型硅橡胶的交联密度表现出较大的变化幅度,这也与

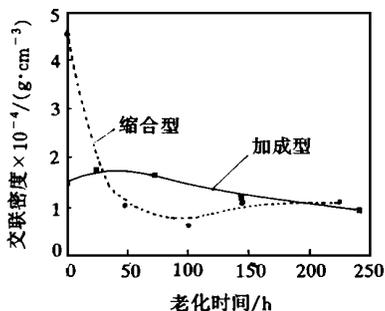


图 6 老化对胶料交联密度的影响(250 °C, 氮气)

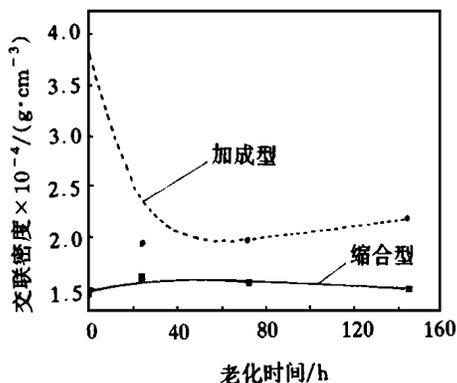


图 7 老化对胶料交联密度的影响(250 °C, 空气)

前面的实验结果相吻合。

### 3 结论

(1) 加成型室温硫化硅橡胶本身的结构特点和交联方式决定了它不会发生由硅羟基引起的解扣式降解反应, 因此它在封闭体系中的热稳定性大大优于缩合型室温硫化硅橡胶。

(2) 通过在硅氧链中引入少量苯基硅氧烷链节并加入适量的抗氧剂三氧化二铁, 可使加成型室温硫化硅橡胶在 250 °C 空气中的耐热性大大提高, 甚至超过缩合型室温硫化硅橡胶的水平。

### 参考文献

- 1 Zeldin M. Kinetics of thermal depolymerization of tri-methylsilyloxy end-blocked polydimethylsiloxane and polydimethylsiloxane-N-phenylsilazane copolymer. *J. Polym. Sci. Chem.*, 1986, 24(6): 1 085
- 2 Grassie N, Macfarlane I G. The thermal degradation of polysiloxanes. I. poly (dimethylsiloxane). *Eur. Polym. J.*, 1978, 14(11): 875
- 3 Rode V V, Verkhotin M A, Rafikov S R. Thermal degradation and stabilization of polydimethylsiloxane. *Vysokomol Soekin*, 1969, A(11): 1 529
- 4 李光亮. 有机硅高分子化学. 北京: 科学出版社, 1998. 157

收稿日期 1999-01-06

### 橡胶改性苯乙烯基树脂 组合物及其成型品

公开号 CN 1 139 448 A

公开日期 1997 年 1 月 1 日

申请人 住友化学工业株式会社

本发明专利提供一种橡胶改性苯乙烯基树脂组合物, 其组分有: ①橡胶改性苯乙烯基树脂。其中, 软质成分颗粒质量分数为 0.10 ~ 0.35, 平均粒径为 0.1 ~ 0.5 μm, 具有单一的内包结构。该内包结构由苯乙烯基树脂组成的连续相核部分和橡胶组成的壳部分构成。②溶解度参数为 8.45 ~ 8.70 且不含芳香族化合物单元的聚合物。

本组合物的模塑性能优异, 表面冲击强度高和光泽好, 可用于外装饰材料、包装材料和模塑泡沫体的制备。

### 硅橡胶压力辊包覆特氟伦膜的方法

公开号 CN 1 140 651 A

公开日期 1997 年 1 月 22 日

申请人 何镇华

本发明专利提供一种用于复印机定影系统的包覆特氟伦薄膜的硅橡胶压力辊的制造方法。该制造方法是: 在成型模内腔放置特氟伦薄膜套管并对模内腔抽真空, 加压注入双组分硅橡胶胶料, 经硫化即制得包覆特氟伦薄膜的硅橡胶压力辊。为保证特氟伦薄膜张紧并贴于胶辊上, 薄膜套管外径比成品压力辊的硅橡胶胶层外径小 3% ~ 5%。为使特氟伦薄膜和硅橡胶胶层粘贴良好, 薄膜套管的内表面经过处理并涂覆胶粘剂。

本发明的工艺方法和设备简单, 操作容易, 成本低廉; 产品尺寸精度高, 膜层光滑和牢固。