

(1)耐 350 °C 的缩合型室温硫化硅橡胶

缩合型室温硫化硅橡胶硫化时要用有机锡等做催化剂, 这些催化剂在高温时会迅速引起反应(1)和(2)那样的主链降解, 特别是在封闭和惰性气氛下, 对力学性能的影响更为突出, 因此这种硅橡胶一直只能在 200 °C 下使用。本课题组经过长期的研究合成了一种聚硅氮烷交联剂(KH-CL), 它可在非催化条件下发生交联反应, 并且可消除体系中残余的或由氧化反应产生的硅羟基和水等, 从而消除或延缓硅橡胶的主链降解, 大幅度提高耐温性能。我们研制的这种名为 KH-CL-RTV 的硅橡胶在 350 °C 氮气中加热 24 h 的质量损失率相当于用原硅酸乙酯交联体系的硫化胶在 200 °C 老化后的质量损失率, 并且在 350 °C 氮气中老化 24 h 后的力学性能几乎不变。同时它还与各种基材具有良好的粘合性能。表 1 和 2 示出了 KH-CL-RTV 的力学性能和粘合强度的测试结果。

经用户使用后评价, KH-CL-RTV 耐高温室温硫化硅橡胶产品性能优异, 工艺性能很好, 是一种很有发展前途的高科技产品。

(2)耐 350 °C 高温的硫化硅橡胶

提高硅橡胶热稳定性的方法之一是改变主链结构, 如引入空间位阻大的基团以提高链的刚性来防止反应(1)那样的降解。其中最成功的例子是美国的硅硼橡胶和中国科学院化学研究所研制的硅氮橡胶(分子结构见图 1)。

这两种硅橡胶虽然都能耐 350 °C 以上的高温, 但合成困难, 特别是前者原料剧毒, 力学性能和低温性能都不够理想, 难以大批量应用。

我们在对硅氮橡胶热稳定性机理研究的基础上提出了不改变主链结构, 用硅氮橡胶作为现有商品硅橡胶的添加剂来消除主链降解, 结

果使高温硫化硅橡胶的耐温性能提高到 350 °C, 其结果如表 3 所示。

从上述结果可以看出, 我们研制的耐高温室温和高温硫化硅橡胶的耐热性能达到目前国际先进水平。

2.2 高导热兼耐高温、高粘结强度室温硫化硅橡胶

高分子材料的导热系数通常都很低。硅橡胶的导热系数虽比其它橡胶高, 但也只有 $0.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 左右。为提高高分子材料的导热性, 人们通常在其中添加高导热的金属、金属氧

表 1 硅橡胶硫化胶在氮气下老化前后的物理性能

项 目	交联剂	
	KH-CL (350 °C)	Si(OEt) ₄ (250 °C) *
拉伸强度/MPa	2.4	1.8
扯断伸长率/%	370	170
邵尔 A 型硬度/度	30	41
拉伸强度与扯断伸长率之积 350 °C × 24 h 老化后	8.88	3.06
拉伸强度/MPa	2.3	1.1
扯断伸长率/%	370	240
邵尔 A 型硬度/度	29	24
拉伸强度与扯断伸长率之积	8.51	2.64

注: * 在 120 °C 下烘 4 h 再老化。300 °C 老化前后日本样品拉伸强度与扯断伸长率之积分别为 7.5 和 7.0。基本配方: 甲基硅橡胶 100; 白炭黑 10~40; 聚硅氮烷交联剂 3~7。

表 2 KH-CL-RTV 与金属和高分子

交联剂	材料的粘合强度 MPa			
	钢	不锈钢、 铜、铝	聚酰亚胺	PVC
KH-CL	5.0~6.0	3.0~4.0	2.0~3.0	1.0~1.5
Si(OEt) ₄	0.5~1.0	0.3~1.5	0.5~1.0	0.3~0.5

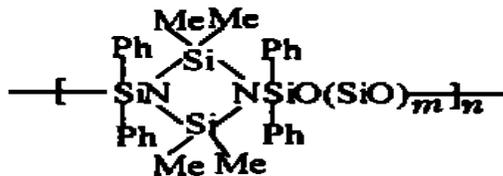


图 1 硅硼橡胶和硅氮橡胶的分子结构

化物或无机陶瓷等导热填料。加入金属粉末虽然可大幅度提高导热系数,但会损失高分子材料的绝缘性。而金属氧化物和无机填料既可提高材料的导热性,又能保持其绝缘性,因此备受关注。

表3 硅橡胶在 350 °C 空气中老化前后的力学性能

项 目	硅氮橡胶用量/份	
	0*	20
拉伸强度/MPa	6.9	8.2
扯断伸长率/%	260	320
邵尔 A 型硬度/度	45	41
老化 24 h 后		
拉伸强度/MPa	3.2	6.3
扯断伸长率/%	130	220
邵尔 A 型硬度/度	62	48
质量损失率/%	33	8
老化 96 h 后		
拉伸强度/MPa	—	3.7
扯断伸长率/%	—	110
邵尔 A 型硬度/度	—	54
质量损失率/%	—	20

注: *添加抗氧剂。基本配方: 乙烯基硅橡胶 100; 白炭黑 30~60; 硫化剂 DCP 1.0~1.5; 三氧化二铁 3~5。一段硫化条件: 150 °C × 20 min; 二段硫化条件: 200 °C × 24 h。

目前有关导热硅橡胶的报道绝大多数为专利文献,日本在这方面做了较多的研究开发工作。报道中导热系数高的大多数为高温硫化硅橡胶,而室温硫化硅橡胶的导热系数均较低,这一方面是由于人们要求室温硫化硅橡胶具有较好的工艺操作性能,胶料的粘度不能太大,因此不能加入太多的导热填料;另一方面是因为室温硫化硅橡胶的致密性较高温硫化硅橡胶差,也影响了它的导热性能。据美国化学文摘报

道,目前室温硫化硅橡胶的最高导热系数达 $0.9 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 只有个别专利达到 $1.2 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$ 。

在提高室温硫化硅橡胶导热性能方面我们做了一系列研究工作。一方面选择高导热系数的填料,更重要的是通过填料在硅橡胶中堆积致密模型的设计和计算及选择合理的填料品种、填料粒径及粒径的分布使室温硫化硅橡胶的导热系数达到 $1.3 \sim 2.5 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$, 达到国际上的最高水平,且具有很好的工艺性能。同时通过采用硅氮聚合物 KH-CL 作交联剂可获得集高导热、高耐温、高粘合强度于一身的室温硫化硅橡胶,命名为 KH-TC-RTV。它已在航天飞行器上得到应用,并逐步扩大应用到其它国防军工和民用产品。

2.3 耐油兼耐高温硅橡胶

现有氟硅橡胶由于耐低温、形态多样,特别适合航空和汽车等行业应用。它有很好的耐油性,但由于三氟丙基上的氟原子强的负电性,因此氟硅橡胶更容易发生反应(1)那样的主链降解,同时三氟丙基上的亚甲基也更易氧化,因此现有商品氟硅橡胶只能耐 180 °C。随着汽车和飞机速度提高,这一耐油水平已不能满足要求。我们通过加入抗氧剂、抗主链降解添加剂和改进交联体系来提高其热稳定性,结果见图 2 和表 4。从图 2 和表 4 可见,硫化胶在 250 °C 下老化 24 h 后,力学性能变化甚小,因此有望把这种胶的耐热性能提高到 250~300 °C。目前国内未见文献报道氟硅橡胶的耐热性能达到如此高的水平。

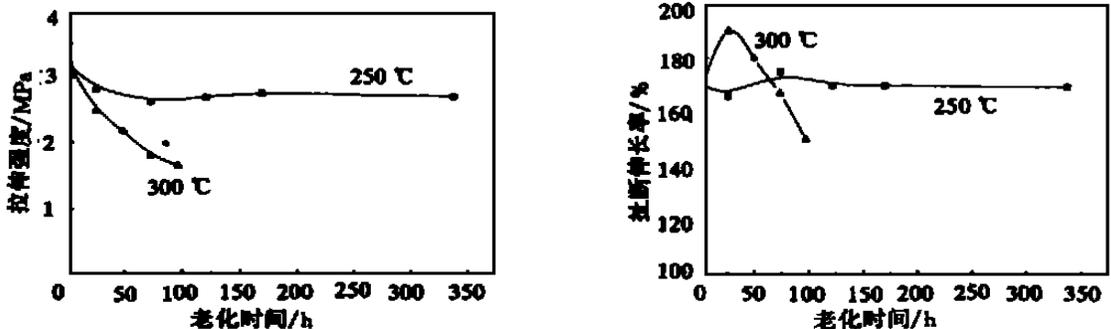


图2 KH-CL 交联的室温硫化氟硅橡胶老化性能

表 4 高温硫化氟硅橡胶的力学性能对比

项 目	HTV-A	HTV-B	Silastic
拉伸强度/MPa	71	104	105
扯断伸长率/%	400	340	350
邵尔 A 型硬度/度	30	38	45
250 °C×24 h 老化后			
拉伸强度/MPa	45	14	3.5
扯断伸长率/%	420	240	100
邵尔 A 型硬度/度	26	26	20

注:基本配方:甲基三氟丙基硅橡胶 100;白炭黑 30~50;硫化剂 DCBP 0.5~1.0。一段硫化条件:120 °C×15 min;二段硫化条件:150 °C×24 h。HTV-A 含硅氮橡胶;HTV-B 不含硅氮橡胶。

2.4 空间级硅橡胶

为了满足我国航天事业的需要,我们先后研制了系列空间级硅橡胶,解决了一般商品级硅橡胶因在太空中挥发分高而影响光学仪器、太阳能电池等的功能和效率的问题,其最关键的技术指标热真空质量损失率值低于美国宇航局的规定(在 1.33×10^{-4} Pa, 125 °C×24 h 下小于 1%)。它与国外最好的空间级硅橡胶的一些性能比较示于表 5。从表 5 可见,我们研制的硅橡胶都具备或超过国外最好空间级硅橡

表 5 系列新型空间级室温硫化硅橡胶的一些主要性能

牌 号	类型	生产国和厂家	热真空质量 损失率/%	拉伸强度/MPa	导热系数/ [W·(m·K) ⁻¹]
DC-93500	加成型	美国道康宁公司	0.22	5.5	0.15
RTV-S695	加成型	德国瓦克公司	0.23	0.4	0.21
KH-SP-RTV	加成型	中科院化学所	0.035	0.3~0.5	—
KH-STS-1	加成型	中科院化学所	0.12	0.42	—
RTV-41	缩合型	美国通用电器公司	2	2.1	—
RTV-560	缩合型	美国通用电器公司	3	3.2	—
KH-SP	缩合型	中科院化学所	0.03	—	—
KH-CL-S-RTV	缩合型	中科院化学所	0.2~0.25	2~3	—
CV-2946	缩合型	McGarr-Nusil Corp.	0.07	1.4	0.9
KH-TC-S-RTV	缩合型	中科院化学所	0.2~0.4	2	1.4~1.7

胶的某些性能,中国科学院化学研究所是我国 4 种空间级硅橡胶的定点生产单位。

3 结语

中科院化学所有机硅研究组多年来一直以基础和应用基础研究为先导,瞄准世界先进水平,以为高新技术发展提供新的含硅高分子材

料为研究目的,先后研制了一系列耐高温、高粘合强度、高纯度、多功能的硅橡胶材料。本文介绍的耐 350 °C 室温和高温硫化硅橡胶、高导热兼耐高温和高粘合强度室温硫化硅橡胶、耐油兼耐高温硅橡胶和空间级硅橡胶均达到了目前国际先进水平。

收稿日期:2000-08-16

Study on multifunctional performance silicone rubber

YANG Shi-yan, XIE Ze-min, GAO Wei, WANG Qian, PENG Wen-qing

(Chemical Institute of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Four types of multifunctional performance silicone rubber have been developed: a) HTV and RTV silicone rubber which can be used at the high temperature up to 350 °C; b) RTV silicone rubber with high heat conductivity, high temperature resistance and high adhesion strength; c) oil resistant and high temperature resistant silicone rubber; and d) space silicone rubber. And they are compared to the corresponding imported products. The results show that the performances of these four types of silicone rubber are comparable to those of imported products.

Keywords: silicone rubber; RTV; HTV; heat resistance