

# 含铈聚硅氧烷的制备及其对甲基乙烯基硅橡胶性能的影响

沙 慧<sup>1</sup>, 曹有名<sup>1</sup>, 李文康<sup>2</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006; 2. 东莞市正安有机硅科技有限公司, 广东 东莞 523000)

**摘要:** 分别以 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷和八甲基环四硅氧烷与无水三氯化铈为主要原料制备PSC, 研究其对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)性能的影响。结果表明: 铈原子成功接到两种硅氧烷上, 制得两种PSC; 采用 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷制备的PSC可以提高MVQ的耐热老化性能, 当其用量为5份时MVQ热老化前后的性能均较好; 添加八甲基环四硅氧烷制备的PSC的MVQ物理性能和耐热老化性能优于添加 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷制备的PSC的MVQ; PSC可提高MVQ的热稳定性能, 添加5份八甲基环四硅氧烷制备的PSC可使MVQ(二段硫化胶)最大分解速率温度提高122.8 °C; PSC在MVQ中分散性良好。

**关键词:** 甲基乙烯基硅橡胶; 含铈聚硅氧烷;  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷; 八甲基环四硅氧烷; 热稳定性; 耐热老化性能

**中图分类号:** TQ333.93; TP330.38<sup>+</sup>7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

硅橡胶是以硅氧链( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ )为主链、侧链含有机基团的聚合物。以硅橡胶为主体材料, 加入补强填充剂、交联剂及其他助剂制成的弹性材料具有优异的耐热性能、耐寒性能和绝缘性能<sup>[1-3]</sup>。硅橡胶广泛应用于医疗、电子、电气、建筑、机械、汽车等领域<sup>[4-7]</sup>。

由于 $\text{Si}-\text{O}$ 键键能较高, 硅橡胶的热稳定性优异, 硅橡胶因此成为高温环境下使用的橡胶制品的重要胶种<sup>[9-12]</sup>。针对硅橡胶耐热老化性能和热稳定性的进一步提高, 国内外比较成熟的技术是在硅橡胶中加入耐热添加剂稀土氧化物, 但是常用的稀土氧化物带有颜色, 且与硅橡胶的相容性不理想, 容易团聚<sup>[13-15]</sup>。为此, 本工作分别以 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷和八甲基环四硅氧烷与无水三氯化铈为主要原料, 制备与硅橡胶相容性好的耐热添加剂含铈聚硅氧烷(PSC), 研究其对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

MVQ, 牌号112, 浙江中天氟硅材料有限公司

**作者简介:** 沙慧(1991—), 女, 江苏徐州人, 广东工业大学在读硕士研究生, 主要从事塑料共混合金、橡塑共混及耐高温硅橡胶的研究。

**E-mail:** 847899034@qq.com

产品;  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷, 江苏全立化学有限公司产品; 八甲基环四硅氧烷, 广州井冈化工有限公司产品; 氢氧化钾, 分析纯, 汕头市达濠精细化学品有限公司产品; 甲基聚硅氧烷, 广州市深创化工有限公司产品; 六甲基磷酰胺, 质量分数为0.98, 上海麦克林生化科技有限公司产品; 无水三氯化铈(置于120 °C真空干燥箱中干燥8 h后使用), 质量分数为0.999, 上海麦克林生化科技有限公司产品; 无水异丙醇、无水正丙醇和无水乙醇(分子筛除水), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂产品。

### 1.2 配方

(1) 双官能团聚有机硅醇钾合成配方:  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷或八甲基环四硅氧烷 100, 氢氧化钾 6。

(2) 单官能团聚有机硅醇钾合成配方: 双官能团聚有机硅醇钾 100, 甲基聚硅氧烷 100, 六甲基磷酰胺 0.7。

(3) PSC合成配方: 单官能团聚有机硅醇钾 100, 无水三氯化铈 5, 无水异丙醇 43, 无水正丙醇 33, 无水乙醇 33。

(4) PSC在MVQ中应用配方: MVQ 100, 六甲基二硅氮烷(结构控制剂) 0.3, 含氢聚硅氧烷(氢质量分数为0.0075, 硫化剂) 5, 铂-乙烯基聚

硅氧烷(促进剂) 0.5, PSC 变量。

### 1.3 含铈硅氧烷制备

#### 1.3.1 双官能团聚有机硅醇钾合成

A方案:以 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷为原料进行阴离子聚合。在250 mL四口烧瓶上安装机械搅拌桨、氮气导入管、冷凝管,原料加入前抽真空、通氮气,如此反复3次,将配制的氢氧化钾溶液和 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷加入四口烧瓶中,在氮气气氛下搅拌升温至120 °C,温度达到要求后,停止通氮气,开始抽真空,当真空度达到 $-0.070 \sim -0.085$  MPa时收集反应生成的水,当水珠集聚速度变慢后,将真空度升至 $-0.1$  MPa,最终得到无色透明液体,即制得双官能团聚有机硅醇钾。

B方案:以八甲基环四硅氧烷为原料进行开环聚合。在250 mL四口烧瓶上安装机械搅拌桨、氮气导入管、冷凝管,原料加入前抽真空、通氮气,如此反复3次,将在真空干燥箱内研成粉末的氢氧化钾与八甲基环四硅氧烷一起加入烧瓶中,快速搅拌升温至120 °C,反应4~5 h,最终得到无色透明粘稠状液体,即制得双官能团聚有机硅醇钾。

#### 1.3.2 单官能团聚有机硅醇钾合成

将双官能团聚有机硅醇钾与甲基聚硅氧烷、六甲基磷酸胺在氮气气氛下于115 °C下反应2 h,制得单官能团聚有机硅醇钾。

#### 1.3.3 含铈聚硅氧烷合成

溶解无水三氯化铈粉末,制备氯化铈醇溶液。将单官能团聚有机硅醇钾加入烧瓶中,当温度达到70 °C时,将氯化铈醇溶液加入滴液漏斗中,并逐滴滴入烧瓶中,滴加完后,继续反应6 h,得到灰粉色泽浑浊液,过滤,蒸馏,制得含铈聚硅氧烷(PSC)。

### 1.4 胶料混炼

胶料在KSH-100型高速搅拌机中混炼,加料顺序为MVQ、PSC、六甲基二硅氮烷、含氢聚硅氧烷、铂-乙烯基聚硅氧烷。

### 1.5 测试分析

(1) 红外光谱:采用美国Nicolet公司的Nicolet 6700型傅里叶转换红外光谱仪测试,PSC与溴化钾按1:200质量比压片,温度为室温,扫描范围为 $4\,000 \sim 4\,000$   $\text{cm}^{-1}$ ,扫描次数为32,分辨率为 $4\text{ cm}^{-1}$ 。

(2) 热稳定性:采用美国TA公司的SDT-2960型热重分析(TG)仪进行测试,气氛为氮气,升温速

率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度范围为室温 $\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 扫描电子显微镜(SEM)分析:采用日本日立公司的S3400N型SEM观察试样拉断面(经喷金处理)形貌。

(4) 其他性能按相应国家标准测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱

PSC及其原料的红外光谱如图1所示。

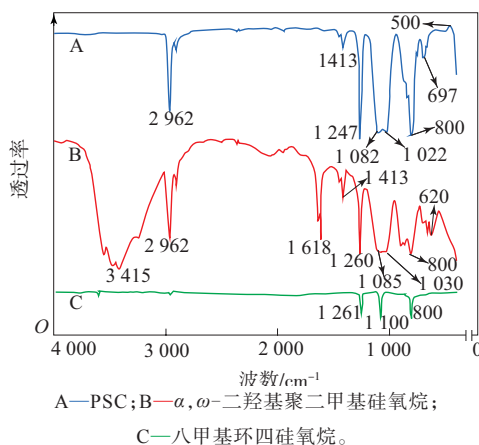


图1 PSC及其原料的红外光谱

从图1可以看出:谱线A在 $1\,247\text{ cm}^{-1}$ 处、谱线B在 $1\,260\text{ cm}^{-1}$ 处、谱线C在 $1\,261\text{ cm}^{-1}$ 处均出现Si—C键的特征吸收峰;谱线A在 $1\,082$ 和 $1\,022\text{ cm}^{-1}$ 处、谱线B在 $1\,085$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 处、谱线C在 $1\,100\text{ cm}^{-1}$ 处均出现Si—O—Si键的特征吸收峰;谱线A、B和C均在 $800\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2$ 的特征吸收峰;谱线A和B均在 $2\,962$ 和 $1\,413\text{ cm}^{-1}$ 处出现C—H键的特征吸收峰,分别在 $697$ 和 $620\text{ cm}^{-1}$ 处出现Si—CH<sub>3</sub>的特征吸收峰,而谱线B在 $3\,415\text{ cm}^{-1}$ 处出现O—H键的特征吸收峰;与谱线B和C相比,谱线A在 $500\text{ cm}^{-1}$ 处出现Ce—O的特征吸收峰,说明铈原子成功接到聚硅氧烷上,合成了PSC。

### 2.2 PSC对MVQ性能的影响

#### 2.2.1 A方案PSC

将A方案制备的PSC加入到MVQ中,硫化胶性能如图2—5所示。

从图2和4可以看出:随着PSC用量增大, $300\text{ }^{\circ}\text{C} \times 8\text{ h}$ 老化后的二段硫化胶硬度和拉断伸长率变化幅度较大;随着硫化程度和老化程度的加大,硫

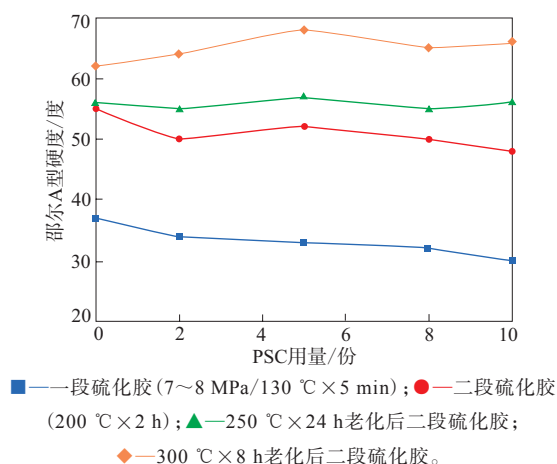


图2 A方案PSC用量对硫化胶硬度的影响

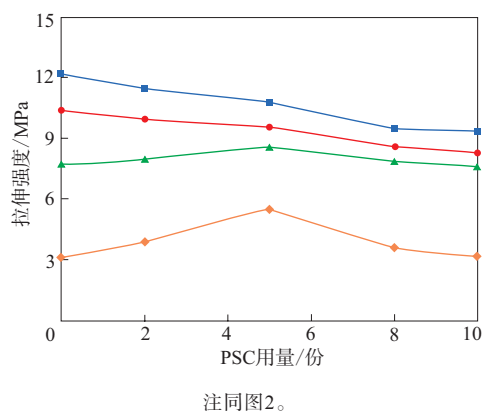
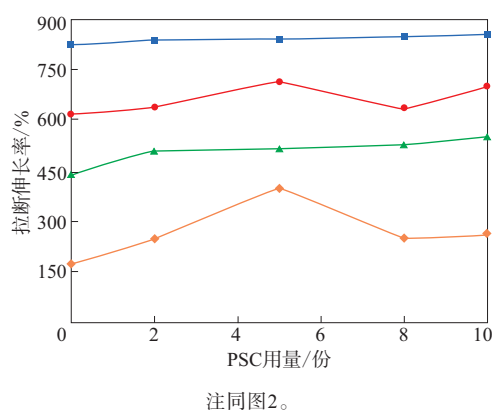


图3 A方案PSC用量对硫化胶拉伸强度的影响

图4 A方案PSC用量对硫化胶拉断伸长率的影响  
化胶的硬度提高,拉断伸长率减小。

从图3以看出,随着PSC用量增大,一段硫化胶和二段硫化胶的拉伸强度略有降低,这是由于PSC加入,相当于降低了含胶率,这在一定程度上降低了胶料强度。当PSC用量较小时,随着其用量增

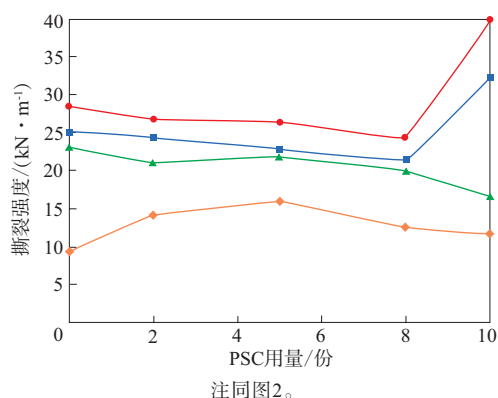


图5 A方案PSC用量对硫化胶撕裂强度的影响

大,老化后二段硫化胶的拉伸强度明显提高;当PSC用较大时,随着其用量增大,老化后二段硫化胶的拉伸强度明显降低。这是由于PSC通过配位键与MVQ形成交联结构,在老化过程中,铈离子可以捕捉自由基,抑制MVQ侧甲基的热氧降解,但同时变价的铈离子催化MVQ分子主链无规降解和解扣式降解,拉伸强度变化是两个因素共同作用的结果。

从图5可以看出:随着PSC用量增大,一段和二段硫化胶的撕裂强度均先降低,老化后一段和二段硫化胶的撕裂强度均有一定程度变化;在PSC用量为10份时,一段和二段硫化胶的撕裂强度均大幅提高,这主要是由于PSC用量较大,有利于提高硫化胶的交联程度。

综合图2—5可以看出,A方案PSC可以提高MVQ的耐热老化性能,当其用量为5份时,硫化胶热老化前后的性能均较好。

### 2.2.2 B方案PSC

将5份B方案制备的PSC加入到MVQ中,硫化胶性能如表1所示。

从表1可知:当PSC用量为5份时,250 °C × 24 h老化后二段硫化胶的拉伸强度略有下降;300 °C × 8 h老化后二段硫化胶的拉伸强度仍然达到5.8 MPa,拉伸强度保持率为57%,拉断伸长率保持率为53%,撕裂强度保持率为54%。

将A与B方案硫化胶对比发现,当PSC用量为5份时,B方案PSC硫化胶的物理性能和耐热性能优于A方案PSC硫化胶。主要是由于 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷在制备硅醇钾时,在氢氧化钾催化下,分子链降解速度快于增长速度,在真空作用下,产物不断被抽出,碱含量降低,铈离子被取代



表1 5份B方案PSC的硫化胶性能

| 项 目                        | 一段硫化胶 <sup>1)</sup> | 二段硫化胶 <sup>2)</sup> | 老化后二段硫化胶 <sup>3)</sup> | 老化后二段硫化胶 <sup>4)</sup> |
|----------------------------|---------------------|---------------------|------------------------|------------------------|
| 邵尔A型硬度/度                   | 36                  | 44                  | 54                     | 58                     |
| 拉伸强度/MPa                   | 11.3                | 10.2                | 9.1                    | 5.8                    |
| 拉断伸长率/%                    | 876                 | 776                 | 530                    | 411                    |
| 撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> ) | 23                  | 24                  | 25                     | 13                     |

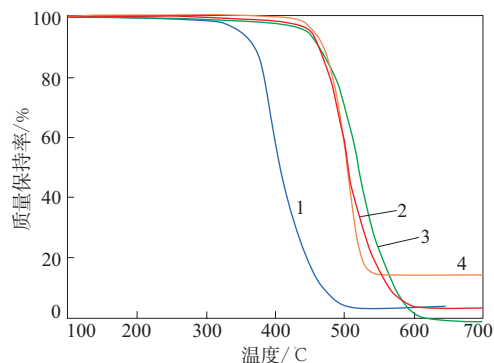
注:1)硫化条件为7~8 MPa/130℃×5 min;2)硫化条件为200℃×2 h;3)老化条件为250℃×24 h;4)老化条件为300℃×28 h。

的可能性降低。

### 2.3 热稳定性

PSC(B方案)用量对二段硫化胶热稳定性的影响如图6所示。

从图6可以看出:未添加PSC的二段硫化胶最大分解速率温度较低,为400.52℃,该阶段对应着MVQ主链Si—O键断裂;添加2,5和8份PSC的二段硫化胶最大分解速率温度分别为496.52,523.32,504.95℃,即添加PSC后二段硫化胶的最大分解速率温度呈先升高后降低的趋势,其中添加了5份PSC的二段硫化胶最大分解速率温度较未添加PSC的二段硫化胶提高122.8℃。最大分解速率阶段对应着MVQ分子主链解扣式降解(释放出环状小分子)。当PSC用量过大时,其在胶料中分散不



PSC用量/份:1—0;2—2;3—5;4—8。

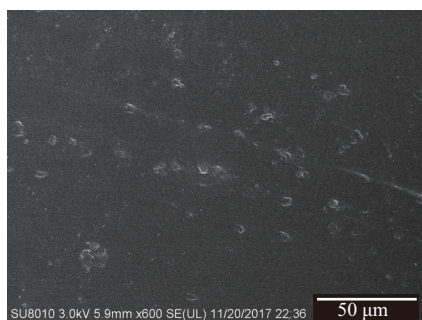
图6 B方案PSC二段硫化胶的TG曲线

均匀,导致热量局部聚集而不易扩散,致使MVQ快速分解。

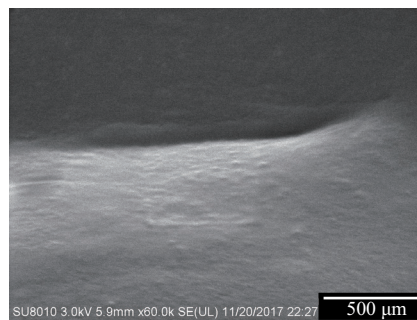
### 2.4 PSC的分散性

在MVQ中分别添加3份普通耐热添加剂纳米氧化铈( $\text{CeO}_2$ )和PSC(B方案),二段硫化胶试样的SEM照片如图7所示。

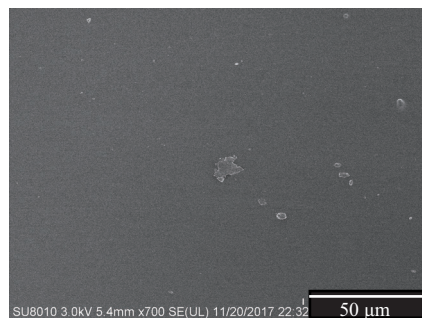
从图7可以看出,二段硫化胶试样断面均较平整、光滑。图7(a)中有较突出的明亮相间的颗粒,这是纳米氧化铈的团聚体;图7(c)中只有少量PSC颗粒。可以得出,PSC与MVQ的相容性比纳米氧



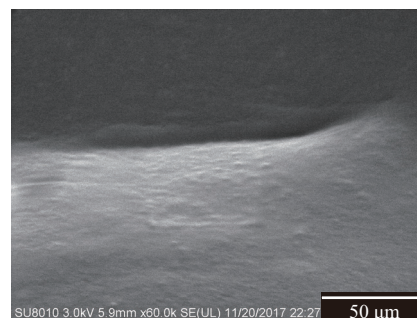
(a) 氧化铈(放大600倍)



(b) 氧化铈(放大60 000倍)



(c) PSC(放大700倍)



(d) PSC(放大60 000倍)

图7 添加纳米氧化铈和B方案PSC的二段硫化胶的SEM照片

化铈更好,在MVQ中分散良好。

### 3 结论

(1) 分别以 $\alpha$ 、 $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷和八甲基环四硅氧烷与无水三氯化铈为主要原料进行聚合反应,成功将铈原子接到两硅氧烷上,制得两种PSC。

(2) 采用 $\alpha$ 、 $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷制备的PSC可以提高MVQ的耐热老化性能,当其用量为5份时,MVQ热老化前后的性能均较好。

(3) 添加八甲基环四硅氧烷制备的PSC的MVQ物理性能和耐热老化性能均优于添加 $\alpha$ 、 $\omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷制备的PSC的MVQ。

(4) 添加PSC提高了MVQ的热稳定性性能,添加5份八甲基环四硅氧烷制备的PSC可使MVQ(二段硫化胶)的最大分解速率温度提高122.8℃。

(5) PSC与MVQ的相容性优于纳米氧化铈,在MVQ中分散性良好。

### 参考文献:

- [1] 冯圣玉,张杰,李美江. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2004:94-95.
- [2] 黄月文,王斌,方天勇,等. 耐高温高导热硅橡胶的研究与应用进展

[J]. 广州化学,2015,40(4):71-79.

- [3] 卢琴芳,徐常龙,李小兵,等. 耐高温硅橡胶实验制备及耐热性能研究[J]. 实验技术与管理,2013(9):50-52.
- [4] 李洪彦. 碳纳米管协同氧化铁对硅橡胶热氧稳定作用及机理研究[D]. 天津:天津大学,2013.
- [5] Kucera M, Lanikova J. Thermal Stability of Polydimethylsiloxane[J]. Journal of Polymer Science, 1961, 54(160):375-379.
- [6] Mol G J. How to Get More Out of Thermogravimetric Data[J]. Polymer Preprint, 1973, 14(1):618-625.
- [7] Clarke S R, Graiver D, Matison J G, et al. Method of Making Dialkali Metal Silanates and Siloxanates[P]. USA:USP 5 969 173, 1999-10-19.
- [8] Grubb W T, Osthoff R C. Kinetics of the Polymerization of a Cyclic Dimethylsiloxane[J]. Journal of American Chemical Society, 1955, 77(6):77-78.
- [9] 黄文润. 热硫化硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009:54-58.
- [10] 杨茜,方庆红,王娜,等. 氧化铈对双组分室温硫化硅橡胶耐热性能的影响[J]. 合成橡胶工业,2012,35(4):304-307.
- [11] 张玉环,申屠宝卿,翁志学. 金属化合物对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 科技通报,2009,25(3):311-314.
- [12] 郑俊萍. 过渡金属氧化物对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 合成橡胶工业,1997,20(5):296-299.
- [13] 赵敏. 耐高温耐油硅橡胶[J]. 橡胶工业,2017,64(3):185-185.
- [14] 陈诚,徐校,丁婉琦,等. 导热绝缘防沉降室温硫化硅橡胶的制备与性能研究[J]. 橡胶工业,2016,63(7):412-416.
- [15] 周毅,周英志. 耐热橡胶输送带概述[J]. 橡胶科技,2017,15(12):5-9.

收稿日期:2017-12-27

## Preparation of Polysiloxane Containing Cerium and Its Effect on Properties of MVQ

SHA Hui<sup>1</sup>, CAO Youming<sup>1</sup>, LI Wenkang<sup>2</sup>

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Dongguan Zhengnan Organic Silicon Technology Co., Ltd, Dongguan 52300, China)

**Abstract:** Polysiloxane containing cerium (PSC) was synthesized from  $\alpha$ 、 $\omega$ -dihydroxypolydimethylsiloxane or octamethylcyclotetrasiloxane and anhydrous cerium trichloride as main raw materials, the effect of PSC on properties of MVQ was investigated. The results showed that, two kinds of PSC were successfully prepared by connecting cerium atom to the siloxane. The PSC prepared from  $\alpha$ 、 $\omega$ -dihydroxypolydimethylsiloxane could improve the heat aging resistance of silicone rubber. When 5 phr PSC was used, the performances of MVQ before and after thermal aging were better. The physical properties and heat aging resistance of MVQ adding PSC prepared by octamethylcyclotetrasiloxane were superior to those of MVQ adding PSC prepared by  $\alpha$ 、 $\omega$ -dihydroxypolydimethylsiloxane. PSC could improve the thermal stability of MVQ. When adding 5phr PSC prepared by octamethylcyclotetrasiloxane, the temperature at maximum decomposition rate of MVQ (secondary vulcanizate) increased 122.8℃, and PSC was well dispersed in MVQ.

**Key words:** MVQ; polysiloxane containing cerium;  $\alpha$ 、 $\omega$ -dihydroxypolydimethylsiloxane; octamethylcyclotetrasiloxane; heat aging resistance; thermal stability