

甲氧基 MQ 树脂补强缩合型室温硫化硅橡胶的研究

林俊辉,姜宏伟*

(华南理工大学 材料科学与工程学院,广东 广州 510640)

摘要:通过乙氧基 MQ 树脂与三甲氧基硅烷的硅氢加成反应制得甲氧基 MQ 树脂,采用甲氧基 MQ 树脂补强缩合型室温硫化硅橡胶。结果表明:甲氧基 MQ 树脂补强硅橡胶具有良好的物理性能和透明性,其强度随甲氧基 MQ 树脂用量以及甲氧基含量的增大而增大;当 MQ 树脂(M/Q 摩尔比为 1.3,甲氧基质量分数为 0.075 7)与硅橡胶用量比为 40/60 时,补强硅橡胶的拉伸强度可达 4.0 MPa,撕裂强度为 $8 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,邵尔 A 型硬度为 43 度,透光率为 90.1%。

关键词:甲氧基 MQ 树脂;缩合型室温硫化硅橡胶;补强;透明性

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)08-0474-06

MQ 树脂是由单官能硅氧单元(简称 M 单元)和四官能硅氧单元(简称 Q 单元)通过水解缩合形成的核-壳双层球状结构有机硅树脂,其球核为密度较大的笼状二氧化硅,球壳为 M 单元上的有机基团,而分子尺寸由 M/Q 摩尔比控制(通常在纳米量级),可用作粘接表面处理剂、硅橡胶补强剂和粘度调节剂等^[1-2]。MQ 树脂用于硅橡胶的补强,与传统白炭黑相比不仅能提供硫化前胶料良好的加工流动性,而且能保持硫化胶的高透明度,因此具有良好的应用前景^[3-4]。

目前用于补强缩合型室温硫化硅橡胶的树脂主要为甲基 MQ 树脂,M/Q 摩尔比在 0.8~1.0 之间时,MQ 树脂与基胶有较好的相容性,相应补强硅橡胶具有良好的透明性^[5]。由于甲基 MQ 树脂并不能与基胶发生化学连接,对强度的改善效果有限,因此在甲基 MQ 树脂的合成过程中,保留适量硅羟基不被甲基封端,使其具有能与基胶发生缩合反应的基团,可更有效地改善基胶的强度^[6]。然而,带有残留硅羟基的 MQ 树脂存在两方面缺陷:一是硅羟基含量难以准确控制,导致补强硅橡胶物理性能难以稳定重复;二是树脂分子之间存在进一步缩聚的可能,储存稳定性差。

本研究旨在合成一种甲氧基封端的新型 MQ

树脂,使其具有良好的储存稳定性和可控的甲氧基含量,并根据羟基封端聚二甲基硅氧烷(107 胶)对 MQ 树脂的相容性要求,选择适当相对分子质量(M/Q 摩尔比)的甲氧基 MQ 树脂及甲氧基含量,以期制备出具有良好透明性和强度的补强硅橡胶。

1 实验

1.1 主要原材料

正硅酸乙酯和六甲基二硅氧烷,杭州硅宝化工有限公司产品;二乙氧基四甲基二硅氧烷,三门县恒创橡塑材料有限公司产品;三甲氧基硅烷,湖北新蓝天新材料股份有限公司产品;107 胶,济南瑞元化工有限公司产品;浓盐酸,分析纯,广东光华化学厂产品;甲苯,分析纯,广州市东红化工厂产品;无水乙醇,分析纯,江苏强盛化工有限公司产品;铂催化剂,铂质量分数为 5×10^{-4} ,广州大熙化工有限公司产品;二月桂酸二丁基锡,化学纯,天津市化学试剂一厂产品;蒸馏水、高氯酸乙酰化试剂、混合指示剂、氢氧化钾乙醇溶液、吡啶与蒸馏水混合物,自制。

1.2 主要设备和仪器

VERTEX 70 型傅里叶转换红外光谱(FT-IR)仪,德国布鲁克公司产品;凝胶渗透色谱(GPC)仪,美国 Waters 公司产品;AR-G2 型流变仪,美国 TA 公司产品;Zwick Z010 型拉力试验

作者简介:林俊辉(1988—),男,广东潮阳人,华南理工大学硕士研究生,主要从事高分子材料改性研究。

* 通信联系人

机,德国 Zwick 公司产品;TG5000 型热重分析仪,德国耐驰公司产品;SM-2 型透光率测试仪,中国台湾精工电气有限公司产品;RE-52 型旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂产品;DHG-9145A 型电热恒温鼓风干燥箱,上海一恒科技有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 乙烯基 MQ 树脂

乙烯基 MQ 树脂参照文献[3]制备。

1.3.2 甲氧基 MQ 树脂

在三口圆底烧瓶中加入一定量经甲苯溶解的乙烯基 MQ 树脂和三甲氧基硅烷,搅拌均匀后滴加适量的铂催化剂,升温至 80 °C 继续搅拌反应 4 h。将所得产物在 90 °C 下减压蒸馏 30 min,即得甲氧基封端 MQ 树脂。

1.3.3 胶条

在单口圆底烧瓶中加入一定量经甲苯溶解的甲氧基封端 MQ 树脂和 107 胶,搅拌均匀后用旋转蒸发仪除去甲苯,再滴加适量的二月桂酸二丁基锡催化剂,搅拌均匀后倒入模具中,用真空泵除去气泡,置于室温下硫化 3 d 以上。

1.4 测试分析

(1)FTIR 谱。将乙烯基 MQ 树脂和甲氧基封端 MQ 树脂分别与溴化钾混合压片制样,采用 FTIR 仪进行测试。

(2)相对分子质量。采用 GPC 仪进行测试。

(3)流变曲线。采用流变仪进行测试,平板直径为 40 mm,频率为 1 Hz,应变为 0.5%,测试 25 °C 时的模量-时间曲线。

(4)物理性能。按照相应国家标准进行测试。

(5)透光率。采用透光率测试仪进行测试,试样厚度为 2 mm。

(6)甲氧基质量分数(w)。在文献[7]基础上对测试方法进行修改,高氯酸乙酰化试剂、氢氧化钾乙醇标准液和指示剂按照文献[7]配制。测试步骤:准确移取 5 mL 高氯酸乙酰化试剂到 200 mL 锥形瓶中,加入一定质量的甲氧基 MQ 树脂,于室温下乙酰化 7 min 后加入 1.8 mL 蒸馏水,摇动锥形瓶数秒,再加入 10 mL 体积比为 3:1 的吡啶/蒸馏水混合物,摇匀后于室温下放置、水解 30 min,再用 50 mL 无水乙醇稀释水解产物,加

入 5 滴混合指示剂后用氢氧化钾乙醇溶液滴定,当指示剂由黄色转变成红色时即为终点,得样品体积 V_s ,同时做空白试验得体积 V_c 。计算公式为

$$w = \frac{31.03(V_c - V_s)M_{\text{KOH}}}{10m}$$

式中, M_{KOH} 为氢氧化钾摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为甲氧基 MQ 树脂质量,g。

2 结果与讨论

2.1 甲氧基 MQ 树脂的合成与表征

采用甲氧基 MQ 树脂补强缩合型硅橡胶,合成过程包含两步:(1)由正硅酸乙酯作为 Q 单元、六甲基二硅氧烷 M_1 和二乙烯基四甲基二硅氧烷 M_2 的一种或者两种混合作为 M 单元,即 $M = M_1 + M_2$,在酸催化作用下水解共缩聚制得乙烯基 MQ 树脂;(2)将获得的乙烯基 MQ 树脂与三甲氧基硅烷在铂催化剂作用下进行硅氢加成反应,得到甲氧基 MQ 树脂。反应式见图 1。

反应进程可以通过红外光谱进行监测,所合成乙烯基 MQ 树脂和甲氧基 MQ 树脂的典型红外光谱见图 2,其中 M/Q 摩尔比为 1.0、 M_2/M_1 质量比为 1/6。对比图 2 曲线可以看到,曲线 2 在 $3\,053\text{ cm}^{-1}$ 处的乙烯基 C—H 键伸缩振动吸收峰以及 $1\,597$ 和 957 cm^{-1} 处的 C=C 键特征吸收峰基本消失,且在 $2\,842\text{ cm}^{-1}$ 处出现了亚甲基伸缩振动吸收峰,说明三甲氧基硅烷已成功与乙烯基发生加成反应。此外,曲线 2 在 $2\,961$ 和 $2\,902\text{ cm}^{-1}$ 处出现的窄峰为 $-\text{CH}_3$ 伸缩振动吸收峰, $1\,255$, 840 和 757 cm^{-1} 处的吸收峰为 M ($\text{Me}_3\text{SiO}_{0.5}$) 单元的特征吸收峰, $1\,000 \sim 1\,120\text{ cm}^{-1}$ 处出现的宽而强的吸收带为 Si—O—Si 反对称伸缩振动吸收峰,这几个吸收峰的存在表明产物确系甲氧基 MQ 树脂。

MQ 树脂活性基团(乙烯基或甲氧基)含量和相对分子质量可通过调节反应原料质量配比控制。前者由两种单官能单体的质量比 M_2/M_1 决定;后者由 M/Q 摩尔比调节,M/Q 摩尔比越高,相应的相对分子质量越小,这是由于单官能单体作为封端剂限制了 Q 单元水解缩合形成笼状二氧化硅球核的增长。当 M/Q 摩尔比 ≥ 1.2 时 MQ 树脂呈无色透明液态;当 M/Q 摩尔比 ≤ 1.0

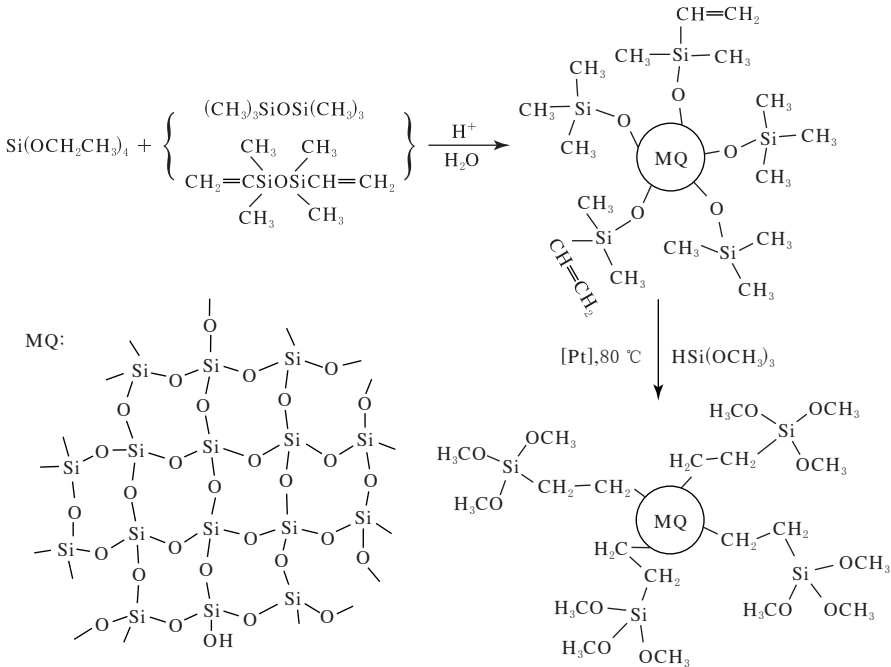
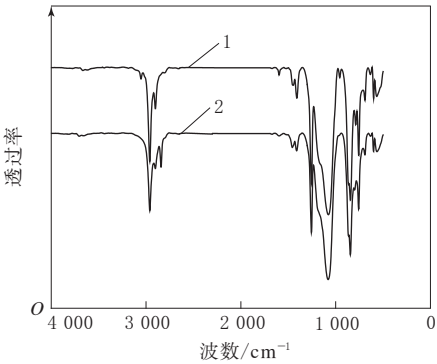


图1 甲氧基MQ树脂合成反应式



1—乙烯基MQ树脂;2—甲氧基MQ树脂。

图2 乙烯基MQ树脂和甲氧基MQ树脂的FTIR谱

时MQ树脂呈白色粉末态。另外,MQ树脂在甲苯中的溶解度也随M/Q摩尔比的增大而增大,这一方面归结于相应低的相对分子质量,另一方面源于其高的有机基团含量。

表1示出了一组典型的MQ树脂(M/Q摩尔比为1.3)甲氧基含量与相对分子质量数据。

从表1可以看出,对于给定的M/Q摩尔比,3种不同甲氧基含量的树脂相对分子质量及其分布仅有小差别,即从MQ₁,MQ₂到MQ₃,树脂相对分子质量呈略微增大趋势,这可能是由其进一步与三甲氧基硅烷加成反应引起;M₂/M₁质量比不同,使得乙烯基MQ树脂的乙烯基含量有差

表1 MQ树脂甲氧基含量和相对分子质量

项 目	树脂种类		
	MQ ₁ ¹⁾	MQ ₂ ²⁾	MQ ₃ ²⁾
M ₂ /M ₁ 质量比	0	1/12	1/6
数均相对分子质量	1 069.5	1 185.7	1 306.9
相对分子质量分布指数	1.36	1.45	1.49
甲氧基质量分数	0	0.043 6	0.075 7

注:1)甲基MQ树脂;2)甲氧基MQ树脂。

别,进而导致封端的甲氧基含量不同,当M₂/M₁质量比为零时,所得甲基MQ树脂MQ₁分子中不存在乙烯基,自然也不含甲氧基;当M₂/M₁质量比增大时,所得甲氧基MQ树脂MQ₂和MQ₃的甲氧基质量分数也相应增大,分别为0.043 6和0.075 7。

2.2 补强硅橡胶的硫化

将甲氧基MQ树脂与107胶混合搅拌均匀,再加入少许二月桂酸二丁基锡作为催化剂,即得甲氧基MQ树脂补强的缩合型硅橡胶,其硫化交联化学反应机理见图3,甲氧基MQ树脂分子上的Si—OCH₃可直接与107胶上的端羟基发生异官能团缩合反应,或者Si—OCH₃先与空气中的水分发生水解反应生成Si—OH,进而与107胶的端羟基进行缩合,其硫化过程可以通过红外光谱中107胶在3 071 cm⁻¹处的Si—OH的游离伸

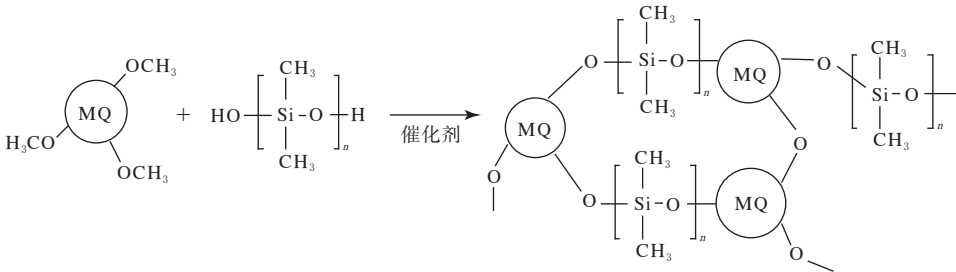


图 3 甲氧基 MQ 树脂补强 107 胶硫化反应机理

缩振动吸收峰消失来监测。

催化剂质量分数固定为 0.01,在室温下,107 纯胶(通常以正硅酸乙酯作为硫化剂)的表干时间为 105 min,而添加 20 份 MQ₃ 的补强硅橡胶(MQ 树脂和 107 胶合计 100 份,下同)的表干时间为 47 min。补强硅橡胶的硫化时间相对于纯 107 胶大幅缩短,这归因于上述化学交联反应。补强硅橡胶从液态逐渐交联至橡胶弹性态的硫化过程可以进一步通过流变曲线的模量变化分析。硫化过程的模量-时间流变曲线见图 4,其中 G' 和 G'' 分别为储能模量和损耗模量。

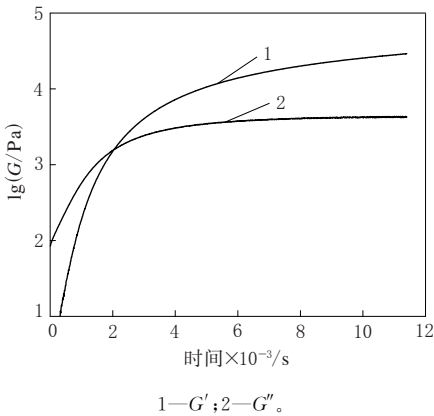


图 4 硫化过程的模量-时间曲线

从图 4 可以看出,补强硅橡胶的硫化主要分为 3 个阶段:(1)液态阶段, G' (反映材料弹性大小)小于 G'' (反应材料粘性大小),说明此时胶料粘度较大,主要发生不可逆的粘性形变,仍保持着液体的特征行为;(2)凝胶阶段,随着交联反应的不进行, G' 和 G'' 迅速增大,反应至约 2 040 s 时, G' 和 G'' 均达到 1 589 Pa,此时即为凝胶点,胶料交联达到半固态;(3)固态阶段, G' 开始超过 G'' ,这是由于胶料已经形成了交联网络,分子运动受到较大限制,尺寸变得稳定,主要发生弹性形

变,呈现固态特征。如 6 000 s 时, G' 为 13.9 kPa,约为 G'' 的 3.7 倍。在 8 000 s 左右, G' 达到 4.1 kPa 后几乎保持不变,而 G' 仍继续增大,说明胶料硫化还不完全,硫化反应仍在进行。

2.3 补强硅橡胶物理性能

硫化后补强硅橡胶的物理性能与甲氧基 MQ 树脂用量和甲氧基含量有关,MQ 树脂补强硅橡胶的物理性能和透光性如表 2 所示。

表 2 不同 MQ 树脂对补强硅橡胶物理性能的影响

项 目	空白 ¹⁾	树脂种类					
		MQ ₁		MQ ₂		MQ ₃	
MQ 树脂用量/份	0	20	40	20	40	20	40
透光率/%	94.8	93.7	91.5	93.4	90.7	92.9	90.1
邵尔 A 型							
硬度/度	18	21	25	26	33	32	43
拉伸强度/MPa	0.4	0.6	0.9	1.0	1.7	1.5	4.0
拉断伸长率/%	73	81	92	115	121	128	124
撕裂强度(直角型)/ (kN·m ⁻¹)	1	1	2	3	5	4	8

注:1)采用正硅酸乙酯硫化。

从表 2 可以看出,无论添加甲基 MQ 树脂还是甲氧基 MQ 树脂,补强硅橡胶的物理性能均随 MQ 树脂用量的增大而逐渐增大。当 MQ₁ 树脂用量为 40 份时,补强硅橡胶的拉伸强度为 0.9 MPa,拉断伸长率为 92%,撕裂强度为 2 kN·m⁻¹,邵尔 A 型硬度为 25 度,相比空白试样分别提升了 125%,26%,100%和 39%。补强硅橡胶强度得到提升的原因可能是由于 MQ 树脂中心为笼状二氧化硅结构,可以产生类似二氧化硅补强硅橡胶的效果,填充比例越大,补强效果越好。

MQ 树脂用量相同时,两种甲氧基 MQ 树脂的补强效果明显优于甲基 MQ 树脂。当 MQ₃ 用量为 40 份时,补强硅橡胶的拉伸强度为 4.0

MPa,撕裂强度为 $8 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$,邵尔 A 型硬度为 43 度,相比 MQ₁ 补强硅橡胶分别提升了 344%, 300% 和 72%。甲氧基 MQ 树脂补强效果优于甲基 MQ 树脂主要是由于前者具有活性基团,能与 107 胶产生化学交联,随着甲氧基 MQ 树脂用量的增大,交联点增多,体系更易形成完整的网状交联结构,因此强度不断提高。

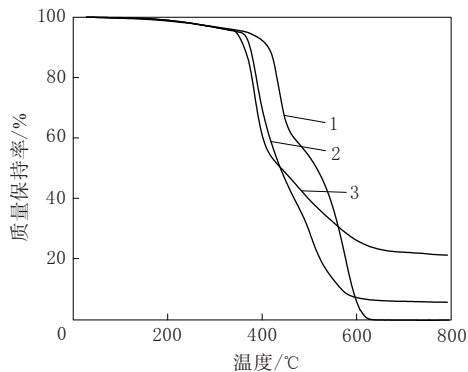
增大甲氧基含量,无论 MQ 树脂用量是 20 份还是 40 份,补强硅橡胶的物理性能均提高。出现这种现象的原因可能是甲氧基含量低时,体系中交联点较少,难以形成完整的交联网络,硫化后的硅橡胶强度小;当甲氧基质量分数增大到 0.075 7 时,适量的甲氧基给体系提供了足够的交联点,从而形成完整的交联网络;而甲氧基含量为零时,树脂与 107 胶并没有发生交联,只是物理分散,因此补强效果非常有限。

补强硅橡胶的透明性可通过胶条的透光率考察。从表 2 可以看出,添加 MQ 树脂后,试样透光率均有小幅下降,但透明性依然较好,例如当 MQ₃ 用量为 40 份时,试样的透光率保持在 90.1%。值得一提的是,若采用 M/Q 摩尔比小于 1.2 的甲氧基 MQ 树脂,由于其相对分子质量较大,与 107 胶相容性差,因此限制了 MQ 树脂的用量,导致补强硅橡胶透明性下降,甚至出现泛白现象;若 M/Q 摩尔比大于 1.4, MQ 树脂相对分子质量较小, MQ 球壳上的甲氧基数量多,导致 MQ 树脂分子之间交联度较高,使得补强硅橡胶的韧性和撕裂强度下降。

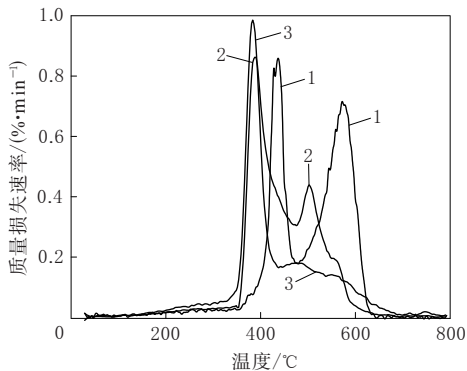
2.4 补强硅橡胶热性能

MQ₃ 补强硅橡胶的热分析曲线如图 5 所示。

从图 5 可以清楚看到:质量保持率为 95% 时,添加 20 和 40 份 MQ₃ 的补强硅橡胶的温度分别为 352.2 和 344.7 °C,相比纯 107 胶的 369.6 °C 分别下降了 17.4 和 24.9 °C;2 种补强硅橡胶的最大质量损失率温度均较纯 107 胶有所降低;2 种补强硅橡胶的第 2 个最大质量损失速率随 MQ₃ 用量的增大迅速减小。当 MQ₃ 用量为 40 份时,相应补强硅橡胶第 2 个最大质量损失速率为 $0.18 \% \cdot \text{min}^{-1}$,相比纯 107 胶的 $0.71 \% \cdot \text{min}^{-1}$ 减小了 $0.53 \% \cdot \text{min}^{-1}$,表明经 MQ₃ 树脂补强的硅橡胶在第 2 阶段热降解过程



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

MQ₃ 用量/份: 1—0; 2—20; 3—40。

图 5 补强硅橡胶的热分析曲线

中,硅-氧-硅链段并没有完全分解,而是发生了一定程度的交联反应生成凝聚物残留下来,从而表现为 TG 曲线的质量残余率逐渐增大至 21%。

3 结论

通过乙烯基 MQ 树脂与三甲氧基硅烷的硅氢加成反应,制得的甲氧基 MQ 树脂具有可控的甲氧基含量和良好的储存稳定性,用其补强缩合型室温硫化硅橡胶,能有效改善胶料的拉伸强度和撕裂强度,补强硅橡胶还具有良好的拉断伸长率和透明性。

参考文献:

- [1] 李茹,张保坦,陈修宁,等. MQ 硅树脂合成及应用研究进展[J]. 有机硅材料, 2010, 24(2): 107-112.
- [2] Xu X Q, Wu C, Zhang B H, et al. Preparation, Structure Characterization, and Thermal Performance of Phenyl-modified MQ Silicone Resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(6): 4189-4200.

- [3] 梁银杏,郭鹏,任碧野,等. MQ 硅树脂制备工艺对 RTV 硅橡胶补强效果的影响[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2013,41(2):123-128.
- [4] 陈婷,胡飞,戴宏程,等. 加成型室温硫化硅橡胶补强研究[J]. 粘接,2009(3):42-45.
- [5] 廖宏. 粘接特种炸药的双组份室温硫化硅橡胶的研究[D]. 成

都:四川大学,2003.

- [6] 黄伟,黄英,余云照. MQ 硅树脂增强缩合型室温硫化硅橡胶[J]. 合成橡胶工业,1999,22(5):281-284.
- [7] 李洪源. 快速准确的硅乙氧基容量分析法——高氯酸乙酰化法[J]. 有机硅材料及应用,1996(6):20-23.

收稿日期:2015-02-15

MQ Resin Reinforced Condensation Type RTV Silicone Rubber

LIN Jun-hui, JIANG Hong-wei

(South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Methoxy MQ resins were synthesized through the hydrosilylation reaction of vinyl MQ resin and trimethoxysilane, and then filled in the condensation type RTV silicone rubber. The results showed that, the methoxy MQ resin filled silicone rubber displayed good physical properties and transparency, and the strength increased with the increase of addition level of MQ resin and methoxy content. When the blending ratio of MQ resin (the mole ratio of M and Q was 1.3, and the mass fraction of methoxy was 0.075 7) and silicone rubber was 40/60, the tensile strength of the reinforced silicone rubber reached to 4.0 MPa, tear strength was $8 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, Shore A hardness was 43 degree, and light transmittance was 90.1%.

Key words: methoxy MQ resin; condensation type RTV silicone rubber; reinforcement; transparency

防肩空剂助轮胎“增寿”

中图分类号: TQ330.38⁺7 文献标志码: D

2015年6月9日,从烟台宏泰达化工有限公司传出消息,该公司开发的轮胎防肩空剂在广州市华南橡胶轮胎有限公司、徐州徐轮橡胶有限公司等企业应用表明,轮胎胶料配方中加入这种防肩空剂可使斜交轮胎寿命延长50%以上,子午线轮胎寿命延长14%。

汽车行驶过程中轮胎在不断地反复屈挠中工作,轮胎各部位之间、原材料分子间的相对运动和摩擦使轮胎产生并积累了大量的热量,特别是轮胎最厚的胎肩部位,更不易散热而导致不断升温。在热氧的作用下硫化胶的交联键会发生断裂,交联密度急剧下降,最后导致胎肩处脱层而形成“肩空”破坏。

轮胎防肩空剂以纳米级氧化物、多金属氧化物的混合物及高分子为主导材料。其中,纳米级氧化物表面具有活性很强的化学基团,很容易形成交联网络;特种化学因子是耐高温、熔点在2 000℃以上的多金属化合物,具有高稳定性。

当前橡胶加工主要使用炭黑作补强剂,但炭黑生热大,是导致轮胎内部生热的主要原料。轮胎防肩空剂按一定的比例替代炭黑时,经混炼和硫化后,与橡胶大分子反应生成橡胶大分子-轮胎防肩空剂-橡胶大分子的交联结构,提升了硫化胶的动态性能,降低了胶料在压缩和屈挠时的生热。

(摘自《中国化工报》,2015-06-10)

一种高强度耐强酸强碱环氧树脂密封胶

中图分类号: TQ336.4⁺2 文献标志码: D

由安徽康瑞鑫电子科技有限公司申请的专利(公开号 CN 103614106A,公开日期 2014-03-05)“一种高强度耐强酸强碱环氧树脂密封胶”,涉及的密封胶配方为: E-51 环氧树脂 100, JLY-121 聚硫橡胶 15, 间苯二酚二缩水甘油醚 50, HG-600 活性硅微粉 200, 钛白粉 10, 硅烷偶联剂 KH-550 2, 三氧化二铬 2。该发明配方简单,各种配方组分通过加热固化,便于制作,固化性能优异,工艺性能好。

(本刊编辑部 赵 敏)