高交联密度硅橡胶的制备与性能研究

陈贤宏,余 鹏,付志忠,李纯清*

(湖北工业大学 材料与化学工程学院,湖北 武汉 430068)

摘要:通过液面悬浮法和阶梯升温法,采用四甲基四乙烯基环四硅氧烷和四甲基四氢环四硅氧烷在铂催化剂作用下 发生硅氢加成反应制得高交联密度硬质硅橡胶。利用差示扫描量热仪、傅里叶红外光谱仪、原子力显微镜、邵氏硬度计 和热重分析仪对高交联密度硅橡胶的固化过程、表面形貌、硬度和热稳定性进行分析,并利用平衡溶胀法计算其交联密 度。结果表明:阶梯升温法能有效控制交联反应;高交联密度硅橡胶具有极低的粗糙度,均方根粗糙度R₄为1.74 nm,平 均粗糙度R₄为1.39 nm,邵尔D型硬度为78度,交联密度为2.87×10⁻³ mol・cm⁻³;当高交联密度硅橡胶的质量损失率为 5%时,对应温度为602.1℃,其最终残余质量占分解前质量的83.57%。

关键词:硅橡胶;交联密度;硬度;表面形态;热稳定性

中图分类号:TQ333.93 文献标志码:A 文章编号:1000-890X(2018)11-0000-06

材料交联密度的增大方式除采用改性剂引入 反应基团外,对加工成型液体硅橡胶而言,通常反 应原料中乙烯基含量越大,所需氢基含量也越大, 这使得在固化过程中产生硅氢加成反应的量越 大,形成的交联点越多,因此增大乙烯基和氢基含 量是增大液体硅橡胶交联密度较好的方式^[1-2]。

线性聚二甲基硅氧烷的主要热分解产物为环状三聚硅氧烷和环状四聚硅氧烷。 M.J. Michalczyk等^[3]利用环状单体硅油制备的类玻璃硅橡胶具有紫外透明、热稳定性良好、模量高和表面能低的特点。

本工作通过液面悬浮法和阶梯升温法制备高 交联密度硅橡胶,并对其固化过程和相关性能进 行分析和表征。

1 实验

1.1 主要原材料

四甲基环四硅氧烷(D^H₄),氢基质量分数为 0.0157,粘度为30mPa•s;四甲基四乙烯基环四 硅氧烷(D^{vi}₄),乙烯基质量分数为0.3051,粘度为 28mPa•s,深圳欧斯邦新材料有限公司产品。铂 催化剂,铂质量分数为4×10⁻³,东莞红亿有机硅有 限公司产品。甲苯,分析纯,天津市华鑫化工试剂 厂产品。丙三醇,分析纯,粘度为1 200 mPa•s,西 陇化工股份有限公司产品。

1.2 主要仪器

DSC8000型差示扫描量热仪(DSC)和Dimond TG/DTA型热重分析仪,美国Perkin Elmer公司产品;Nicolet iS-50型傅里叶红外光谱仪(FTIR),美 国Nicolet公司产品;Dimension Iconing型原子力显 微镜(AFM),美国Bruker公司产品;邵氏D型硬度 计,江都市明珠实验机械厂产品。

1.3 试样制备

1.3.1 反应配比的计算

反应配比指反应物之间的计量关系,决定反应基团摩尔比、交联密度和制品性能。D₄^H和D₄^{vi}的质量根据公式(1)进行计算。

$$\frac{m_{\rm D_4^{\rm H}}aA}{27} = m_{\rm D_4^{\rm H}}b \tag{1}$$

式中, $m_{D_4^{ti}}$ 和 $m_{D_4^{vi}}$ 分别表示 D_4^{H} 和 D_4^{vi} 的质量;a和b分别表示乙烯基质量分数和氢基质量分数;A为一Si=H与乙烯基的摩尔比,考虑 D_4^{H} 在反应过程中会发生副反应,取A=2。

1.3.2 胶液配制

通常,D₄^{vi}用量取100份,催化剂取0.5份,根 据公式(1)计算得到含氢硅油用量为271.2份,以 此为基础进行配比,后期根据制品尺寸的比例增

作者简介:陈贤宏(1990一),男,湖北罗田人,湖北工业大学在 读硕士研究生,主要从事硅橡胶合成与改性的研究。

^{*}通信联系人(lichunqing2008@aliyun.com)

减用量。胶液配制环境为室温,且整个过程不升 温。将用电子天平称量的原料D⁴ 倒入圆底烧瓶 中,开启磁搅拌并通氮气,然后缓慢倒入D^H,搅拌3 min,最后逐滴加入铂催化剂,边滴加边搅拌,5 min 后立即停止搅拌,将反应体系转入烧杯中静置,用 塑料膜密封烧杯口。

1.3.3 液面悬浮法

液面悬浮法是指整个反应过程在液面上进 行,选用丙三醇作为铺层。利用丙三醇的沸点高 (290 ℃)、密度大(1.3 Mg·m⁻³)、无色透明、与硅 油互不相容以及两者间不发生任何反应的特点, 将丙三醇倒于聚四氟乙烯模具中置于底层作为铺 层,倾倒过程中产生的气泡采用真空消泡处理,然 后将反应体系缓缓倾倒在丙三醇液面上,最终在 液面铺展开,并形成均匀硅油层。在重力作用下, 不论模具如何放置,反应体系始终能保持绝对水 平,在固化形成软质弹性体之前,整个装置需处于 静止状态且不受外界作用力(震动或移位等)干 扰。此外,由于聚四氟乙烯突出的不粘性以及极 低的表面张力,反应体系与聚四氟乙烯接触处不 会产生任何粘附现象,消除了由于液体表面张力 导致的其与模具壁接触地方出现粘附的现象。反 应装置如图1所示。

1.3.4 阶梯升温法

采用阶梯升温法时,反应体系首先在(25± 0.1) ℃环境中静置10 h,体系粘度逐渐增大呈现 粘流态;然后倒入下层铺有丙三醇的聚四氟乙烯 模具(型腔深度为50 mm)中,在40 ℃下固化3 h,此 过程中制品开始在一定温度下发生交联反应(保 证整个装置不发生震动或者偏移),3 h后制品呈软 质弹性体特征,此时可进行初步脱模,根据检测或 使用要求裁剪成不同长宽的片材;最后在120 ℃下 进行1 h完全固化,体系发生进一步交联,此时片材 呈硬质类玻璃状。利用阶梯升温法可有效避免体 系在制备过程中出现爆聚和燃烧的现象。



1.4 测试分析

1.4.1 固化过程

(1)固化升温速率与放热的关系。采用差示扫描量热仪研究高交联密度硅橡胶(约9 mg)
固化过程中不同升温速率(5,10,15,20,30和40 ℃•min⁻¹)下放热情况,试验过程通氮气保护,气体流量为20 mL•min⁻¹,温度范围为30~200 ℃。

(2)固化过程监测:采用傅里叶红外光谱仪研 究固化过程中4个特征阶段(初混阶段、25 ℃×10 h阶段、40 ℃×3 h阶段、120 ℃×1 h阶段)反应性 基团的变化规律。

1.4.2 硬度

采用邵氏D型硬度计测量试样的硬度,试样尺 寸为50 mm×50 mm×3.8 mm。

1.4.3 交联密度

利用平衡溶胀法测定试样的交联密度,具体 步骤如下:

(1)将试样制成直径为10 mm、厚度为1 mm的 圆片,用天平精确测量其质量;

(2)将硅橡胶圆片分别放入棕色试剂瓶内,每 个试剂瓶均加入足量甲苯,然后放入恒温箱,温度 设置为25℃;

(3)4 d后,硅橡胶溶胀基本平衡,取出硅橡胶圆片,快速擦干表面溶剂,然后称取质量,再将硅橡胶圆片放入棕色试剂瓶内继续溶胀。

(4)每隔4 h测量一次硅橡胶圆片的质量,直至 两次称量结果小于0.01 g,视为溶胀达到平衡。

根据Flory公式^[4-5]计算交联密度:

 $v_{e} = \rho/M_{c} = - [\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi \varphi^{2}]/V_{0} \varphi^{1/3}$ (2) 式中, v_{e} 为交联密度, M_{c} 为硅橡胶中交联点之间 的平均相对分子质量, ρ 为硅橡胶密度, χ 为Flory-Huggins溶剂与硅橡胶基体之间的相互作用参数^[4], φ 为硅橡胶在溶胀样品中所占体积分数, V_{0} 为甲苯 的摩尔体积。

φ可由公式(3)^[5]计算得到:

 $\varphi = (m_0/\rho)/[m_0/\rho + (m_1 - m_0)\rho_s]$ (3) 式中, m_0 为硅橡胶试样质量, m_1 为溶胀后硅橡胶试 样质量, ρ_s 为甲苯密度。

1.4.4 表面性能

采用原子力显微镜观察试样表面粗糙度,测 量模式为PeakForce QNM轻敲模式(Tap150),探 针扫描范围为10 μm×10 μm。

1.4.5 热稳定性

采用热重分析仪测试高交联度硅橡胶以及传 统线性结构硅橡胶的热稳定性。试样质量为5~9 mg,试验过程通氮气保护,温度范围为30~1 000 ℃,升温速率为20 ℃・min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 固化过程分析

高交联密度硅橡胶在不同升温速率系下固化 过程中的热性能(固化反应放热和固化温度)测试 结果如图2所示。





由图2可知:当升温速率为5 ℃•min⁻¹时,反 应放热速率较小,这是因为升温速率较小,反应体 系的反应速率较小,反应过程放出的热量呈长时 间少热量散发形式^[6];随着升温速率增大,温度使 反应速率逐渐增大,反应放热速率也迅速增大,呈 短时间大热量散发形式,表明固化过程对温度极 其敏感,高温度下反应放热量大,容易引发爆聚和 燃烧。

图3示出了固化过程中放热随反应时间的变 化曲线,曲线所包含的面积即为反应过程中放出 的热量。

由图3可知,5组固化反应放出的热量基本相等,但升温速率越大,反应时间越短,放出热量越迅速,反应越容易出现爆聚或燃烧现象。因此,对于此固化过程,在催化剂用量不变的条件下,温度控制成为保证反应进行的唯一途径。

高交联密度硅橡胶固化过程中4个特征阶段



图3 不同升温速率下反应体系放热与时间的关系曲线的红外吸收光谱如图4所示。

红外光谱图中,950~1 300 cm⁻¹处为Si-O-Si 的吸收带^[7],2 167 cm⁻¹处为Si一H的吸收峰,1 598 cm⁻¹处为乙烯基的伸缩振动峰,2 963和2 906 cm⁻¹ 处分别为Si-CH,的不对称伸缩振动和对称伸缩 振动峰,3 056 cm⁻¹处为C==C中C--H的伸缩振动 峰。由图4可知,对比粘流态阶段(初混阶段和25 ℃×10 h阶段),室温下静置10 h后,1 598 cm⁻¹处 C==C峰强度减弱,Si-H峰强度明显减弱,1140 cm⁻¹处产生新吸收峰,此为C-C的伸缩振动峰^[8], 这表明≡Si-H和≡Si-CH=CH₂之间已经开始 发生反应生成=Si-CH2-CH2-Si=,但反应速 率较小,此时Si-H的消耗逐渐破坏了体系在高温 下发生自燃的条件,同时表明预交联的存在。对 比弹性体状和硬质类玻璃状阶段(40 ℃×3 h阶段 和120 ℃×1 h阶段),Si-H和C=C峰强度进一 步减弱,硬质类玻璃状阶段中已不含C=C键,但



仍存在少量Si-H。综上所述,通过温度控制可 以减小反应速率,从而防止体系出现剧烈燃烧现 象。此外,也可以通过控制催化剂浓度减小反应 速率。

2.2 交联密度

利用平衡溶胀法测定的高交联密度硅橡胶的 交联密度为2.87×10⁻³ mol·cm⁻³,明显大于传统线 型结构加成型液体硅橡胶(2.65×10⁻⁴ mol·cm⁻³) 和支链型结构加成型液体硅橡胶(7.60×10⁻⁴ mol·cm⁻³)^[9-10]。这是因为,一方面,高交联密度 硅橡胶所用四甲基四乙烯基环四硅氧烷的乙烯基 质量分数为0.3051,能够发生更多硅氢加成反应, 产生更多交联点;另一方面,采用硅氢基和硅乙烯 基摩尔比为2:1,有助于乙烯基充分反应,从而形 成致密的网状结构。

2.3 硬度

常见热塑性树脂PVC,PLA,POM,PA6,PC和 PC-A380-5的邵尔D型硬度分别为80,81±0.7, 74±0.5,72,56±2和75±2度^[11-13]。高交联密度 硅橡胶的邵尔D型硬度为78度。高交联密度硅橡 胶的硬度与增塑前的PVC相近。这是因为随着硅 氢加成反应的进行,交联点随之产生,硅橡胶分子 链的运动逐渐被锁住,交联点越多,链段之间的相 互作用越强,固化形成的硅橡胶越硬。此外,与线 型结构硅橡胶不同,高交联密度硅橡胶所用原料 自身亦赋予其刚性和稳定性。

2.4 表面形貌

采用原子力显微镜对高交联密度硅橡胶的 表面粗糙度及3D表面形貌进行测试,结果如图5 所示。

由图5可知,高交联密度硅橡胶表面无明显起 伏,达到分子水平光滑程度,表面粗糙度 R_q 为1.74 nm, R_a 为1.39 nm。图6示出了高交联密度硅橡胶 3D表面形貌中在相应截面处对应厚度的起伏曲 线。在此截面上,试样表面最高点与最低点间的 距离仅为8 nm。

2.5 热稳定性

高交联密度硅橡胶与传统线型硅橡胶的热重 分析曲线如图7所示。

由图7可知,高交联密度硅橡胶具有优异的 热稳定性。分析认为,高交联密度硅橡胶为一阶



(a) 3D表面形貌



(b)2D高度影像





图6 3D表面形貌中5 µm长度截面分析

失重曲线,而线型硅橡胶为二阶失重曲线(线型结构热降解生成环状结构),这从侧面说明高交联密度硅橡胶结构简单且不含其他杂质,在热降解过程中无其他复杂反应或发生二次降解。此外,高交联密度硅橡胶的初始降解温度远高于线型硅橡胶,在质量损失率为5%时,两者所对应的温度分别为602.1和405.4℃。在热分解残余(主要为残炭、硅和二氧化硅)质量上,高交联密度硅橡胶的残余质量占分解前质量的83.57%,而线型硅橡胶的残余质量仅占分解前质量的60.93%。分析认为,D^H₄和D^v₄通常作为合成高粘度硅油的原料,而线型结



图7 高交联密度硅橡胶和线型硅橡胶的热重分析曲线 构硅油的热分解最终产物主要为环状三聚硅氧烷 和环状四聚硅氧烷^[3],环状结构更稳定,需更高的 温度才能让其分解,因此相比于线型硅橡胶,高交 联密度硅橡胶的热稳定性更好。

3 结论

(1) DSC分析表明,固化过程温度控制应为 多梯度且从较低温度开始;FTIR分析表明,1 140 cm⁻¹处峰的出现证明体系预交联的存在;阶梯升温 过程中交联反应得到有效控制,反应性基团逐渐 减少,交联反应缓慢进行,直至Si-CH=CH₂反应 完全。

(2) 高交联密度硅橡胶的交联密度为 2.87×10⁻³ mol·cm⁻³,远大于传统线型或直链型 硅橡胶,其邵尔D型硬度高达78.3度。AFM分析表 明,高交联密度硅橡胶的均方根粗糙度 R_q 为1.74 nm,平均粗糙度 R_a 为1.39 nm,具有极低的表面粗 糙度。

(3) 热重分析表明,当高交联密度硅橡胶的质量损失率为5%时,对应温度为602.1℃,最终残余质量占降解前质量的83.57%,具有较好的热稳定性。

参考文献:

- 徐胜良,章园园,王敏,等. 硅橡胶交联密度测定方法的对比研究
 [J]. 橡胶工业,2017,64(10):624-626.
- [2] 李冈效,王天强,,张立群,等.碳酸钙分散状态对硅橡胶流变性能 的影响[J].橡胶工业,2018,65(3):258-262.
- [3] Michalczyk M J, Farneth W E, Vega V J. High-temperature Stabilization of Cross-linked Siloxanes Glasses[J]. Chemical of Materials, 1993, 5 (12): 1687–1689.
- [4] Vieyres A, Albouy P A, Sanseau O. Sulfur-cured Natural Rubber Elastomer Networks: Correlating Cross-link Density, Chain Orientation, and Mechanical Response by Combined Techniques[J]. Macromolecules, 2013, 46 (3): 889–899.
- [5] Flory P J, Paul J, Rehner J. Effect of deformation on the Swelling Capacity of Rubber[J]. Journal of Chemical Physics, 1944, 12 (10): 412–414.
- [6] Hong I K, Lee S. Cure Kinetics and Modeling the Reaction of Silicone Rubber[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2013, 19 (1):42–47.
- [7] Shi Y H, Huang G S, Liu Y F, et al. Synthesis and Thermal Properties of Novel Room Temperature Vulcanized (RTV) Silicone Rubber Containing POSS Units in Polysioxane Main Chains[J]. Journal of Polymer Research, 2013, 20 (9):1–11.
- [8] Fang W Z, Zeng X R, Lai X J, et al. Thermal Degradation Mechanism of Addition-cure Liquid Silicone Rubber with Urea-containing Silane[J]. Thermochimica Acta, 2015, 605:28–36.
- [9] Xu Q, Pang M L, Zhu L X, et al. Mechanical Properties of Silicone Rubber Composed of Diverse Vinyl Content Silicone Gums Blending[J]. Materials and Design, 2010, 31 (9) :4083–4087.
- [10] Yin Y L, Chen X T, Lu J, et al. Influences of Branched Vinyl Silicone Oil on Highly Ultraviolet Transparent Silicone Rubber[J]. Journal of Rubber Research, 2014, 17 (23):161–169.
- [11] Clarizio S C, Tatara R A. Tensile Strength, Elongation, Hardness, and Tensile and Flexural Moduli of PLA Filled with Glycerolplasticized DDGS[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 30 (3):638–646.
- [12] Baena L, Jaramillo F, Calderon J A. Aggressiveness of a 20% Bioethanol 80% Gasoline Mixture on Autoparts: Behavior of Polymeric Materials[J]. Fuel, 95:312–319.
- [13] Luyt A S, Messori M, Fabbri P. Polycarbonate Reinforced with Silica Nanoparticles[J]. Polymer Bulletin, 2011, 66 (7):991–1004. 收稿日期:2018-05-16

Preparation and Properties of High Crosslinking Density Silicone Rubber

CHEN Xianhong, YU Peng, FU Zhizhong, LI Chunqing (Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China)

Abstract: The high crosslinking density and hard silicone rubber was obtained by hydrosilylation reaction of tetramethyltetravinylcyclotetrasiloxane and tetramethyltetrahydrocyclotetrasiloxane under the action of platinum catalyst by liquid level suspension method and multi-step heating method. The curing

橡胶工业

process, urface morphology, hardness and thermal stability of high crosslinking density silicone rubber were analyzed by differential scanning calorimeter, Fourier infrared spectrometer, atomic force microscope, Shore hardness tester and thermogravimetric analyzer, and the crosslink density was calculated by equilibrium swelling method. The results showed that, multi-step heating method could effectively control the crosslinking reaction. The high crosslinking density silicone rubber had a very low roughness, the root mean square roughness R_q was 1. 74 nm, the average roughness R_a was 1. 39 nm, the Shore D hardness was 78, and the crosslinking density was 2. 87×10^{-3} mol • cm⁻³. When the mass loss rate of high crosslinking density silicone rubber was 5%, the corresponding temperature was 602. 1 °C, and the final residual mass accounted for 83. 57% of mass before decomposed.

Key words: silicone rubber; crosslinking density; hardness; surface morphology; thermal stability