

## 硅氮聚合物交联剂交联的室温 硫化硅橡胶的热稳定性\*

王清正 师 彤 谢择民 孙 羨 王金亭 李光亮

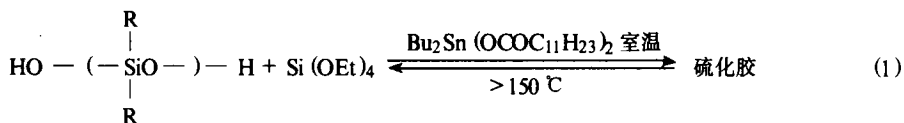
(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

### 摘 要

利用硅氮聚合物作交联剂使双组分缩合型室温硫化硅橡胶在不需催化剂存在下硫化, 通过对硫化胶老化后的热失重、交联密度和力学性能的测定, 表明这种硫化胶的耐温性能由 200 °C 提高到 350 °C. 对硫化胶的降解动力学研究表明: 降解反应活化能由 70 KJ/mol 提高到 330 KJ/mol, 这是由于消除了端基引发的主链降解.

**关键词** 硅氮聚合物交联剂、室温硫化硅橡胶、热稳定性、主链降解、KH-CL 交联剂

室温硫化硅橡胶(简称室温胶)已广泛应用于电子、建筑、模具和宇航等领域, 但它要在催化剂和微量水存在下才能交联硫化<sup>[1]</sup>, 而残存催化剂及交联反应的副产物在高温时又能引起主链迅速降解:



尤其是在封闭或隋性气氛下这种降解更为突出, 与此同时还会引起室温胶的电性能下降<sup>[2]</sup>, 所以通常只能在 200 °C 左右使用, 为了延缓这种降解, 人们曾做过大量研究, 如: 降低催化剂的用量, 或在使用前先进行高温处理, 或加入有机过氧化物使其在高温时增加交联点等; 1987 年日本学者曾报道: 用不含羟基的填料和非金属盐作催化剂, 可使这种胶的耐温性提高到 300 °C<sup>[3]</sup>. 本文用硅氮聚合物作交联剂, 使这种胶在没有催化剂存在下进行交联, 硫化胶在氮气气氛中能耐 350 °C, 其降解反应活化能提高到 330 KJ/mol.

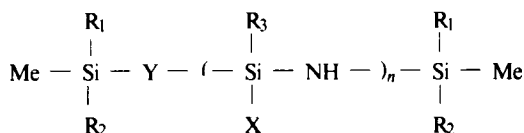
\* 1992 年 4 月 8 日收到; 国家自然科学基金资助项目

## 实 验 部 分

### 1. 试剂及原材料

107 室温硫化硅橡胶 (分子量 6.8 万, 北京化工二厂); KH-RTV-1 (含有填料的室温胶, 中国科学院化学研究所);  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  (C.P);  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$  (C.P);

硅氮聚合物交联剂 (简称 KH-CL, 参照文献 [4], 通过三氯硅烷和二氯硅烷的氨解反应制得), 其组成为:



$\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{Ph}, \text{OC}_2\text{H}_5, \equiv \text{SiNH}, (\equiv \text{Si})_2\text{N}, \text{etc.}$

$\text{X}, \text{Y} = \text{O}, \text{NH}, \equiv \text{SiN}, \text{etc.}$

### 2. 硫化胶的制备

在 100 份 (重量) 的室温胶中, 加入 3—7 份的 KH-CL 交联剂或 1—2 份的  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  交联剂和适量的  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ , 混合调匀后, 在真空中脱气数分钟, 然后倒入聚四氟乙烯模具中进行室温硫化, 制备约 2 mm 厚的硫化胶片, 供下一步实验使用. 硫化胶的配方如表 1 所示.

Tab.1 Composition of vulcanizates

| Sample         | RTV<br>Silicone rubber | Crosslinking agent        |                      | $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$<br>Weight fraction (%)* |
|----------------|------------------------|---------------------------|----------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
|                |                        | Type                      | Weight fraction (%)* |                                                                                 |
| C <sub>0</sub> | 107                    | KH-CL                     | 5                    | 0                                                                               |
| E <sub>0</sub> | 107                    | $\text{Si}(\text{OEt})_4$ | 2                    | 0.5                                                                             |
| C <sub>1</sub> | KH-RTV-1               | KH-CL                     | 5                    | 0                                                                               |
| E <sub>1</sub> | KH-RTV-1               | $\text{Si}(\text{OEt})_4$ | 1                    | 1                                                                               |

\* Based on the weight of RTV silicone rubber

### 3. 硫化胶在氮气下的热稳定性

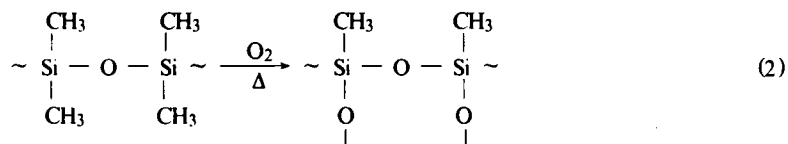
将硫化胶片放入一根玻璃试管底部, 在 120 °C 烘 3 小时后趁热通入高纯氮气 30 分钟 (通氮气的针头插到玻璃试管底部), 然后在氮气流下将玻璃管封死, 放入炉中 (玻璃管末端露在炉外), 在指定温度 (控制在  $\pm 1$  °C) 下老化一定时间后测定其热失重 (见图 1). 用溶胀法 (以甲苯作溶剂) 测定硫化胶样品的交联密度<sup>[5-6]</sup>.

根据 Brodlo<sup>[7]</sup> 和 Gordon<sup>[8]</sup> 研究硅橡胶的热降解动力学方程式计算硫化胶的降解速度常数  $K$ , 然后, 根据 Arrhenius 方程式, 求出其降解反应活化能 (见表 2).

对 KH-RTV-1 的硫化胶热老化前后的力学性能和失重进行了测定, 其结果列于表 3, 这些数据是 5 片亚铃状试片的平均值.

## 结果与讨论

大家知道硅橡胶在高温时会发生两种反应，一是侧链甲基的氧化(2)和主链降解(3):



文献报道的脱丙酮型室温胶在 300 ℃ 的失重很小,但在 350 ℃ 氮气下加热 30 小时失重达 78%<sup>[3]</sup>,说明仍然存在端基引发的主链降解.

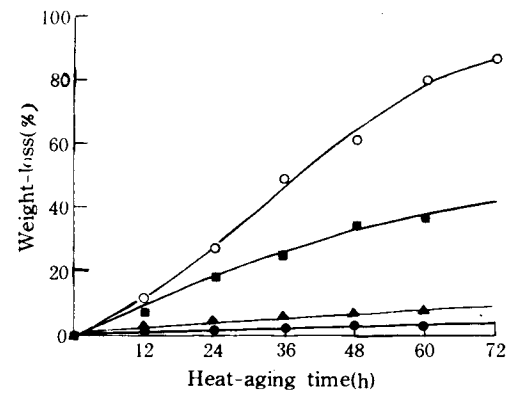


Fig.1 The weight-loss of vulcanizates as a function of heat-aging time  
○ E<sub>0</sub>: 250 ℃    ■ C<sub>0</sub>: 380 ℃  
▲ E<sub>0</sub>: 200 ℃    ● C<sub>0</sub>: 350 ℃

它不发生 (3b) 那种端基引发的主链降解,非常接近 (3a) 的降解反应活化能,所以这种室温胶若要发生主链降解,只能是 (3a) 那种单纯热重排降解.

2. 热降解动力学

表 2 的结果显示出用 KH-CL 交联的硫化胶在 350 ℃ 的降解速度比用 Si (OEt)<sub>4</sub> 交联的硫化胶在 200 ℃ 时的降解速度还要慢,其降解反应活化能为 330 KJ/mol,这说明

Tab.2 Data of kinetics of thermodegradation reaction

| Crosslinking agent    | Temperature (℃) | K (× 10 <sup>-3</sup> h <sup>-1</sup> ) | Activation energy (KJ/mol) |
|-----------------------|-----------------|-----------------------------------------|----------------------------|
| KH-CL                 | 350             | 0.42                                    | 330                        |
|                       | 365             | 2.08                                    |                            |
|                       | 380             | 7.70                                    |                            |
|                       | 390             | 20.80                                   |                            |
|                       | 420             | 57.70                                   |                            |
| Si (OEt) <sub>4</sub> | 200             | 1.24                                    | 70                         |
|                       | 235             | 3.28                                    |                            |
|                       | 250             | 34.08                                   |                            |
|                       | 380             | 184.60                                  |                            |

3. 硫化胶的力学性能

Tab.3 The mechanical properties of vulcanizates (heat-aging 24 hours in inert atmosphere)

| Crosslinking agent        | Temperature (℃) | Before heat-aging |     |    | After heat-aging |     |    |
|---------------------------|-----------------|-------------------|-----|----|------------------|-----|----|
|                           |                 | TS                | El  | H  | TS               | El  | H  |
| KH-CL                     | 350             | 2.4               | 370 | 30 | 2.3              | 370 | 29 |
|                           |                 | TS × El = 888     |     |    | TS × El = 851    |     |    |
| Si (OEt) <sub>4</sub>     | 250             | 1.8               | 170 | 41 | 1.1              | 240 | 24 |
|                           |                 | TS × El = 306     |     |    | TS × El = 264    |     |    |
| literature <sup>[3]</sup> | 300             | TS × El = 750     |     |    | TS × El = 700    |     |    |

TS-Tensile strength (MPa) El-Elongation (%) H-(Shore's) hardness

表 3 的结果表明: 用 KH-CL 交联的硫化胶在 350 ℃ 老化 24 小时后的力学性能几乎不变,这进一步说明在此温度下主链降解被消除和抑制,其性能比文献<sup>[3]</sup>报道

的硫化胶在 300 °C 老化后的结果还要好; 而  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  交联的硫化胶在 250 °C 老化后, 其抗拉强度和硬度几乎下降了一半, 而且伸长率也明显增大, 表明它发生了严重的主链降解。

综上所述, KH-CL 交联剂交联的硫化胶消除了 (3b) 那种端基引发的主链降解, 在 350 °C 时有很好的热稳定。原因一是未使用催化剂; 二是 KH-CL 交联剂的用量是过量的, 能除去硅橡胶中残存的硅羟基和吸附水, 从而消除了它们引发的主链降解<sup>[11]</sup>。

### 参 考 文 献

- [1] Willem, F., *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 2541
- [2] Yokoyama, T., *Polym. Eng. Sci.*, **1986**, 26 (13), 941
- [3] 井上凯夫, 化学と工业, **1987**, 40 (12), 1034
- [4] 谢择民, 李其山, 王金亭, 谢祖寿, 高分子通讯, **1979**, (4), 215
- [5] Yanyo, L. C., *Rubber Chem. Technol.*, **1988**, 61, 100
- [6] Oberth, A. E., *Rubber Chem. Technol.*, **1990**, 63, 56
- [7] Broido, A., *J. Polym. Sci.*, **1969**, A-2, 7, 1761
- [8] Gordon, J. M., *Polym. Prepr.*, **1973**, 14 (1), 618
- [9] Thomas, T. H., *J. Polym. Sci.*, **1969**, A-2, 7, 537
- [10] Pike, R. O., *J. Org. Chem.*, **1961**, 26, 232
- [11] 谢择民, 王金亭, 李其山, 高分子学报, **1989**, (1), 46

## STUDY ON THERMAL STABILITY OF THE CONDENSATION-TYPE RTV SILICONE RUBBER VULCANIZED BY POLYSILAZANE

WANG Qingzheng, SHI Tong, XIE Zemin, SUN Xian,  
WANG Jinting, LI Guangliang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

### ABSTRACT

The conventional two-component condensation-type RTV silicone rubber vulcanized by novel crosslinking agent of polysilazane was studied. The experimental results showed that RTV silicone rubber samples vulcanized by the KH-CL crosslinking agent had the resistant temperature up to 350 °C and the activation energy of thermal degradation reaction of the vulcanizates increased to 330 KJ/mol. This might be attributed the elimination of the degradation of siloxane chain initiated by the residual catalyst and the silanol groups in the vulcanizates.

**Key words** Crosslinking agent of polysilazane, Silicone rubber, Thermal stability, Degradation of siloxane chain, KH-CL Crosslinking agent.