

# 空间级有机硅橡胶

郭 勇, 杨立明

(中国科学院兰州化物所, 兰州 730000)

**摘要:**介绍了用液-液提馏和热真空处理硅橡胶, 以减少材料在空间高真空条件下的质量损失和可凝挥发物。重点介绍了几种空间级室温硫化硅橡胶, 及其在真空度为  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa、温度  $125^{\circ}\text{C}$ 、处理 24 h 后的热真空性能。

**关键词:**硅橡胶; 空间材料; 热真空失重

## 前 言

外层空间最大的特点是高真空。在离地球 60 km 处真空度为 133 Pa; 600 km 处的真空度  $1.33 \times 10^{-6}$  Pa; 在更高的高度真空度可达  $(1.33 \times 10^{-11} \sim 1.33 \times 10^{-12})$  Pa。极低的环境温度是其另一特点。当航天器在地球轨道上飞行时, 由于太阳辐射造成飞船表面温度最高可达上百度, 而背阴面温度可低至  $-120^{\circ}\text{C}$ 。由于外层空间的高真空及高低温交变的协同作用, 对宇航飞行器上使用的各种材料的要求极为严格。又由于对宇航飞行器的可靠性、精确度和使用寿命要求很高, 人们对仪器仪表中所用材料提出一个特殊的指标——脱气性能。产生脱气现象的原因在于材料中含有吸附的气体、潮气、有机高分子材料中少量未反应的物质。在热真空环境下, 这些低分子物会从材料中逸出, 一部分会在邻近的冷却表面上重新凝聚, 造成污染, 这会严重影响宇航飞行器的精确性和可靠性, 从而引起严重的后果。因此要求所使用材料在  $125^{\circ}\text{C}$ 、 $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 环境下 24 h 材料总失重不大于 1%, 可凝性挥发物(在  $25^{\circ}\text{C}$  的收集面上)不大于 0.1%<sup>[1,2]</sup>。

由于硅橡胶具有优良的耐高低温性能, 良好的电气性能和耐辐射等特点, 经过特殊处理之后, 其热真空脱气性能达到宇航材料要求。因此在宇航事业方面得到非常广泛的应用, 特别是在飞行器的气密座舱密封和表面材料粘接上更是不可缺少的材料<sup>[3]</sup>。

## 1 硅橡胶的性能特点<sup>[4]</sup>

### 1.1 电绝缘和介电性<sup>[5]</sup>

硅橡胶的介电性在较广的温度范围内变化极微, 在抗电晕性方面接近于云母, 允许在高电流或过载条件下使用, 即使发生燃烧, 其残余物  $\text{SiO}_2$  仍是良好的绝缘层, 故其电线电缆或其他电气绝缘制品可在宇航、飞机等严酷条件下使用; 而液体型 RTV 硅橡胶则可用作电子元件和电气部件的密封或浸渍材料。

**作者简介:**郭 勇 男, 31 岁, 助理研究员。1992 年兰州大学化学系有机专业毕业。作为主要成员, 参加了甘肃省“八五”重点科技攻关项目——中空纤维膜式富氧器的研制, 成果通过省级鉴定; 承担五一 所卫星二次表面镜苯基聚硅氧烷低温粘结剂的研制; 现参加国家自然科学基金项目——新型芳烃/脂肪烃渗透气分离膜材料合成及性能的研究工作。

1.2 热稳定性

硅橡胶具有优异的热稳定性,是多种性能综合作用的结果。首先是热氧化稳定性,这主要与主链上的侧基团有关,如甲基苯基聚硅氧烷在 300℃时,对氧化降解仍然很稳定<sup>[6]</sup>。其次是热解稳定性,这取决于 Si-O 键的高键能,Si-O 的键能为 450 KJ/mol,而一般高聚物的 C-C 键仅为 345KJ/mol。由于硅橡胶主链端基含有羟基,在较高的温度下会产生由端基引发的主链降解,破坏了材料的耐高温性能。根据 Pike 提出的硅羟基与硅氨基反应机理<sup>[7]</sup>,以硅氮聚合物做交联剂,在室温下进行交联反应能除去橡胶中的硅羟基,消除它们所引发的主链降解,材料在 350℃时仍有很好的热稳定性。第三是受热时物理机械性能的稳定性,在各种橡胶中,硅橡胶的抗张强度、伸长率、硬度等物理机构性能,在受热环境中的变化最小。而苯基硅橡胶在 200℃~250℃下可长期工作。

1.3 低温性能

硅橡胶是现有各种弹性材料中  $T_g$  最低的。乙基硅橡胶生胶的  $T_g$  为 -138℃<sup>[8]</sup>。而特低温专用的低苯基硅橡胶可在 -110℃~+250℃范围内使用。这是因为在分子主链上与硅相连的甲基部分被少量苯基取代,破坏了链的规整性,从而改善了聚合物的低温性能。低苯基硅橡胶的耐塞性不但比乙烯基硅橡胶的好,而且还优于中苯基硅橡胶。当苯基含量为 7%~10%时低温性能最好<sup>[9,10]</sup>,与所用的苯基单体类型无关。当苯基含量增加时,脆性温度逐渐增高。低苯基硅橡胶是目前应用较为广泛的耐低温弹性材料。实验表明,二苯基硅橡胶与甲基苯基硅橡胶的物理机械和低温性能相似。

2 空间级硅橡胶的处理方法

由于硅橡胶在熟化过程中产生的副产物及少量未反应的低分子量直链或环状低聚物,影响了材料的真空脱气性能。在外层空间的高真空条件下,从硅橡胶中逸出的低分子量物质,会严重影响仪器的工作性能和工作效率。为了使硅橡胶的热真空脱气性能符合空间级材料的要求,一般对硅橡胶生胶进行预处理,以减少其挥发组份。对生胶的预处理大体上有两种方法,热真空处理法和液-液提馏法。

2.1 热真空处理法<sup>[11,12]</sup>

将生胶在一定温度和高真空条件下进行一定时间的预处理。以除去生胶中的小分子物质,使熟化后硅橡胶的热真空脱气性能符合要求。在以上方法中,升高温度、提高真空度、延长处理时间都有利于小分子物质的去除。将处理后的硅橡胶熟化,并在 125℃,  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa 脱气 24 h 后,测试其总失重。现将三种不同熟化类型的硅橡胶的处理和测试结果列于表 1 中。

表 1 热真空法处理有机硅橡胶

| 硫化类型<br>条件及性能 | 生胶处理条件           |      |      | 硫化胶片的测试条件        |      |      | 质量损失<br>/% | 未处理质损<br>/% |
|---------------|------------------|------|------|------------------|------|------|------------|-------------|
|               | 压力/Pa            | 温度/℃ | 时间/h | 压力/Pa            | 温度/℃ | 时间/h |            |             |
| A             | 10 <sup>-2</sup> | 200  | 24   | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 0.28       | 1.02        |
| B             | 10 <sup>-4</sup> | 140  | 28   | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 2.33       | 4.95        |
| C             | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 1.28       | 1.97        |

A—高温硫化型硅橡胶;B—室温缩合硫化型硅橡胶;C—室温加成硫化型硅橡胶;

由表 1 看出,只有 A 型质损小于 1%。这是因为低分子产物在高温处理下大部分被除去;另一方面,也说明在高温熟化过程中低分子物质参加了交联,致使挥发逸出减小。而 B、C 两型经热真空

预处理后,硫化胶片的热真空脱气性能有所改善,但仍超过空间级材料所规定的热真空脱气指标。B 型在固化过程中会形成易挥发的小分子,C 型在熟化过程不生成易挥发的小分子,但低分子量环体用热真空预处理法较难去除。再者,B、C 两型生胶由于受自身结构特性限制,不能借助高温除去低分子量的物质,使质损大于 1%。所以热真空处理法不适于室温硫化型硅橡胶的处理。

2.2 液-液提馏处理法<sup>[13,12]</sup>

对于室温或低温熟化硅橡胶来说,由于它们不能借助高温熟化减少挥发物,而对生胶的热真空预处理又受到温度的限制,难以除去其中的低分子量环体。因此用液-液提馏处理生胶便具有更重要的意义。选取适当的混合溶剂,连续提馏生胶中的小分子物质,以减小热真空下的质量损失。表 2 列出了 B、C 两种室温型硫化硅橡胶的液-液提馏处理结果。

表 2 液-液提馏处理有机硅橡胶

| 条件及性能<br>硫化类型 | 生胶处理条件    | 胶片热真空测试条件        |      |      | 质量损失 % |
|---------------|-----------|------------------|------|------|--------|
|               |           | 压力/Pa            | 温度/℃ | 时间/h |        |
| B             | 连续提馏 72 h | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 0.9    |
| C             | 连续提馏 48 h | 10 <sup>-4</sup> | 125  | 24   | 0.1    |

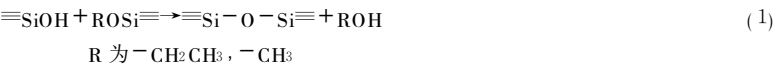
从上表得出,两者的质损均小于 1%,这说明生胶中的低分子产物溶于混合溶剂中而被有效的除去。

3 空间级室温硫化硅橡胶

室温硫化硅橡胶除具有硅橡胶的优良特性外,还具有硫化温度低、硫化速度快和操作方便等特点,被认为是最适合的空间材料之一。目前航天器所使用的室温硫化硅橡胶有缩合型和加成型两种。

3.1 缩合型室温硫化硅橡胶

缩合型室温硫化硅橡胶是具有端羟基的聚硅氧烷基础聚合物,和具有活性官能团的硅烷交联剂及锡类催化剂组成。其硫化是在催化剂存在下由基础聚合物末端羟基与交联剂中的可水解基团进行缩合反应。现应用于航天器上主要以脱醇缩合型为主。其反应式由(1)式表示。



为了降低缩合型硅橡胶的热真空失重,首先对基础胶料进行液-液提馏预处理,而交联剂正硅酸乙酯用量较大,分子量较小,用聚硅酸乙酯代替正硅酸乙酯可有效的减少小分子挥发物。表 3 列出了不同预处理条件对硫化后胶片热真空失重的影响

表 3 不同预处理条件对热真空失重的影响

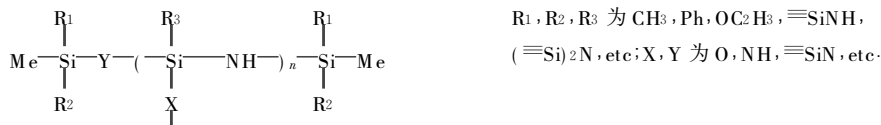
| 处理条件    | 热真空预处理 | 提馏处理 |      | 未处理  |
|---------|--------|------|------|------|
|         |        | 生胶   | 熟化胶片 |      |
| 热真空失重/% | 2.33   | 0.24 | 0.9  | 4.93 |

缩合型室温硫化硅橡胶经连续提馏后,生胶的热真空失重为 0.24%,说明其中的低分子产物大部分已被除去,而熟化后胶片失重为 0.9%,这主要是由于硅橡胶在固化过程中会产生易挥发的

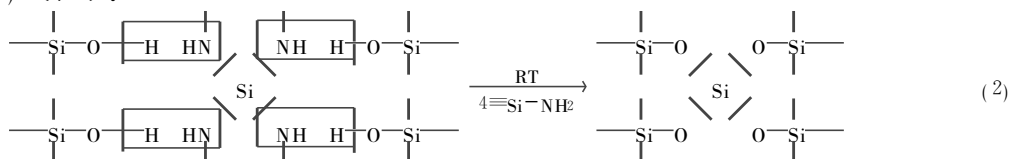
小分子副产物所造成。但是,此类硅橡胶使用的交联催化剂一般为有机金属化合物。由于催化剂残存于硅橡胶之中,在使用温度较高时催化剂会引发硅橡胶的主链降解,放出易挥发的硅氧烷环体,造成热真空失重指标不符合航天器环境要求,限制了此类材料的使用范围。

### 3.2 非催化交联型室温硫化硅橡胶<sup>[14~19]</sup>

一般的缩合型室温硫化硅橡胶在交联剂、催化剂和微量水存在下才能硫化,而残存的催化剂以及硫化反应的副产物在高温下能引起或促使硅氧主链降解,使橡胶性能下降。所以这类材料通常只能在 200℃ 左右使用,且残存催化剂还会影响硅橡胶在高温时的电性能。根据某些结构的硅氮聚合物易与室温硫化硅橡胶的硅羟基反应的特点,用硅氮聚合物作交联剂,在没有催化剂存在下进行交联反应。硅橡胶在硫化后其热真空失重和耐热性能等方面均优于催化缩合型硅橡胶。硅氮聚合物交联剂的组成为:



交联反应应用(2)式表示:



由于硅橡胶交联采用非催化硅氮聚合物做交联剂进行交联反应,硅氮聚合物能除去硅橡胶中的硅羟基和吸附水,消除它们引发的主链降解。在很大程度上提高了材料在高温下的热稳定性,同时硅氮聚合物还具有链增长剂的作用。这种硅氮聚合物交联剂用作硅橡胶,硅树脂所得的混料,可应用于耐高温灌封料、涂复料、粘接剂等方面。不仅可以显著改善材料力学性能,还可以减少高温下小分子环体的产生。故材料热真空失重由催化缩合型的 0.9% 降到 0.25%,耐热性能由 200℃ 提高到 350℃。

### 3.3 加成型室温硫化硅橡胶<sup>[20~25]</sup>

加成型硅橡胶是有机硅产品中档次较高的一类品种。它的硫化机理完全不同于缩合型体系,是由含乙烯基的有机聚硅氧烷作为基础聚合物,与含硅氢键的有机聚合硅氧烷,在铂催化剂存在下进行硅氢加成反应。与缩合型硅橡胶比较,加成型硅橡胶硫化过程不产生副产物,收缩率极小,且透明性好,强度高,在高温下的密封性及抗返还性比缩合型好。在工艺上可采用模压、挤出和传递模塑成型,特别是制品可以在常压下快速深层熟化,这些特点显示了它在实际应用中前景广阔。但是,加成型硅橡胶在使用时有一个非常重要的禁忌,即不能接触含有 N、P、S 等元素的有机物,Sn、Pb、Hg、Bi、As 等重金属的离子性化合物及含炔基等不饱和键的有机化合物。如有机橡胶(含硫及防老剂)、环氧树脂(含胺固化剂)、缩合型室温硫化硅橡胶(含有机锡催化剂、硅氮交联剂)等。这些都会使铂催化剂中毒失去催化能力。

加成型室温硫化苯基硅橡胶作为航天器表面玻璃材料粘结剂,具有较好的耐辐射性和耐紫外性能。由于胶体无色透明有较好的透光率,基础胶经溶剂处理后,分子量分布窄( $M_w/M_n = 1.2 \sim 1.4$ ),熟化后胶片热真空失重仅为 0.1%。从表 4 可以了解到做为粘结剂使用的空间级加成型硅橡胶的性能数据。

表 4 加成型硅橡胶粘结剂的一般性能

| 热真空失重<br>m % | 拉伸强度<br>/MPa | 伸长率<br>/% | 硬度<br>/A | 与玻璃粘接剪切<br>强度/MPa | 脆性温度<br>/℃ | 透光率<br>/% | 分解温度<br>/℃ |
|--------------|--------------|-----------|----------|-------------------|------------|-----------|------------|
| 0.1 %        | 0.43         | 200       | 20       | 0.2~0.4           | -110       | >92       | 300        |

4 工作发展

空间级有机硅橡胶粘结剂是空间级有机硅产品的一个重要分枝。它主要是将高分子材料,陶瓷,玻璃等粘结到金属或塑料上。如果粘结强度低,就经受不住航天器发射时的振动,导致被粘结材料从航天器表面脱落,所以粘结剂具有高的粘结强度是非常必要的。如果在加成型硅橡胶的主链上引入一定量 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  或 $\equiv\text{Si}-\text{R}-\text{OH}$ ( $\text{R}$  为 $-\text{CH}_2-$ ),其上的羟基可以与金属表面氧化物形成稳定的缩合物,又能与玻璃或陶瓷表面的羟基缩合成键,如此就能提高玻璃或陶瓷和金属之间的粘结能力,满足航天器发射时的振动对粘结剂粘结强度的要求。

参考文献:

[ 1 ] Haefler R A, Vacuum, 1972, 22( 8) :303.  
[ 2 ] Materials Engineering, 1968, 67( 6) :46.  
[ 3 ] Lindyberg J V, Elastomerics, 1982, 114( 1) :24.  
[ 4 ] Lewis F M, Rubb Chem Technol, 1962, 35( 5) :1222.  
[ 5 ] Lynch W, Handbook Silicone Rubber Fabrication, 1978.  
[ 6 ] Scala L C, J Appl Polymer Sci, 1959, 2:297.  
[ 7 ] Pike R O, J Org Chem, 1961, 26 :232.  
[ 8 ] 晨光化工研究院有机硅编写组. 有机硅单体及聚合物, 北京:化学工业出版社, 1986, 243.  
[ 9 ] Polmanteer K E, Rubb Chem Technol, 1981, 54( 5) :1051.  
[ 10 ] Warrick E L, Rubb Chem Technol, 1976, 49( 4) :909.  
[ 11 ] Seidenberg B J. US Pat. 3 733 350, 1973.  
[ 12 ] 曹镛, 胡春野, 贝建中. 特种橡胶制品, 1981( 6) :1.  
[ 13 ] Guillaumon J C, Guillin J, Eval Action Environ Spat Mater Colluq Int, 1974, 271.  
[ 14 ] 王清天, 谢择民, 王金亭. 合成胶工业, 1995, ( 811) :5.  
[ 15 ] 王清正, 师丹, 谢择民. 有机硅材料及应用, 1994, ( 6) :9.  
[ 16 ] 谢择民, 王金亭, 李其山. 高分子学报, 1989, ( 1) :6.  
[ 17 ] 谢择民, 王清正, 王金亭. CN93. 117929, 1993.  
[ 18 ] 王清正, 王金亭. 合成橡胶工业, 1993, 16( 4) :230.  
[ 19 ] Yokoyama T, Polym Eng Sci, 1986, 26( 13) :941.  
[ 20 ] 黄文澜. 有机硅材料及应用, 1994, ( 1) :1.  
[ 21 ] 黄英. 有机硅材料及应用, 1994( 3) :16.  
[ 22 ] 吴观丽, 叶利梅, 曾镛. 合成橡胶工业, 1982, 4( 4) :299.  
[ 23 ] 韩淑玉, 雷育民. 特种橡胶制品, 1981( 3) :7.  
[ 24 ] 戴孟贤, 汤文浑, 潘冰心. 合成橡胶工业, 1984, 7( 3) :199.  
[ 25 ] 杜作栋. 有机硅化学, 北京:高等教育出版社, 1986, 96.

## Space-grade Silicone Rubber

Guo Yong, Yang Li-ming

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

**Abstract:** In this review, the space-grade RTV silicone materials and their outgassing property of heat vacuum are presented. Space-grade silicone materials were exposed to a vacuum of  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa and a temperature of about  $125^{\circ}\text{C}$  for 24 hours. Total weight loss of the material is less than 1%. The product is treated by liquid-liquid extraction or thermal vacuum to reduce weight loss and vapor condensation under vacuum.

**Key words:** Silicone rubber; Space material; Weight loss under thermal vacuum

(上接第 72 页)

- [ 9 ] Vladimir J, et al. Polym Mate Sci Eng, 1996, 39, 195.
- [10] Frances Abrams. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 548.
- [11] Vastava R B, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 526.
- [12] Daniel L. Goodman, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 515.
- [13] Anna Yen, Ram Vastava. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 498.
- [14] Thomas C. Walton, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 537.
- [15] Mishin A V, et al. 28th International SAMPE Technical Conference, 1996, 931.
- [16] Kevin R. Uleck, et al. Journal of Advanced Materials, 1997, ( 11 ) : 38.
- [17] Christopher J, et al. 42nd International SAMPE Symposium, 1997, 477.
- [18] Chris B. Saunders, et al. 37th International SAMPE Symposium, 1992, 944.
- [19] Daniel Beziers. 35nd International SAMPE Symposium, 1990, 1220.
- [20] Captain Jeffrey D. Farmer, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1647.
- [21] Margaret E. Roylance. et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1660.
- [22] Vincent J. Lopata, et al. 43rd International SAMPE Symposium, 1998, 1672.
- [23] Lisa C. Veitch, et al. 29th International SAMPE Techniacal Conference, 1997, 220.

## Recent Advances in Electron-beam Cured Composites

BAO Jian-wen, CHEN Xiang-bao

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

**Abstract:** A review with the resins matrix of electron beam cured composites, the advantage of electron beam curing process, the issue in this process and the situations of this material at home and abroad.

**Key words:** Electron beam; Resin matrix; Composites; Low cost manufacturing