

武汉理工大学

(申请工学硕士学位论文)

高强度低密度室温硫化硅橡胶胶黏  
剂设计及性能研究

培养单位：材料科学与工程学院

学科专业：材料科学与工程

研 究 生：彭正伟

指导教师：秦岩 教授

2021 年 05 月

高强度低密度室温硫化硅橡胶胶黏剂设计及性能研究

彭正伟

武汉理工大学

分类号\_\_\_\_\_

密 级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

学校代码 10497

# 武汉理工大学

## 学 位 论 文

题 目 高强度低密度室温硫化硅橡胶胶黏剂设计及性能研究

英 文 Design and study on properties of high-strength low-density

题 目 room temperature vulcanized silicone rubber adhesive

研究生姓名 彭正伟

姓名 秦岩 职称 教 授 学位 博 士

单位名称 材料科学与工程学院 邮编 430070

申请学位级别 硕 士 学科专业名称 材料科学与工程

论文提交日期 2021 年 03 月 论文答辩日期 2021 年 05 月

学位授予单位 武汉理工大学 学位授予日期 \_\_\_\_\_

答辩委员会主席 \_\_\_\_\_ 评阅人 \_\_\_\_\_

2021 年 05 月

## 独创性声明

本人声明,所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知,除了文中特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得武汉理工大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签名: 彭飞伟 日期: 2021.5.20

## 学位论文使用授权书

本人完全了解武汉理工大学有关保留、使用学位论文的规定,即学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅。本人授权武汉理工大学可以将本学位论文的全部内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或其他复制手段保存或汇编本学位论文。同时授权经武汉理工大学认可的国家有关机构或论文数据库使用或收录本学位论文,并向社会公众提供信息服务。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

研究生(签名): 彭飞伟 导师(签名):  日期: 2021.5.20

## 摘要

复合材料与金属材料越来越频繁地被在航天器中组合使用，但两者热膨胀量差异较大，需要一种柔性胶黏剂将两种材料粘接起来，既保证粘接强度、耐热性，又保证可通过弹性变形消解不同材质构件间的形变差。本文研制了一种双组分缩合型室温硫化(RTV-2)硅橡胶胶黏剂，同时满足低密度、低模量、高强度、耐热和隔热等性能需要，也对此胶黏剂的储存结构化问题进行了研究，还研制出配合 RTV-2 胶黏剂使用的底涂增粘剂与内添加的增粘固化剂。

本论文主要工作及其结论如下：

首先研究 RTV 的储存结构化(储存中粘度增长甚至凝结的现象)。通过无溶剂的气相二氧化硅疏水处理工艺制得了疏水性气相二氧化硅，并通过红外光谱分析和元素分析进行了确定。所制得的疏水性气相二氧化硅能很大程度上延缓 RTV 组合物的结构化。端羟基聚二甲基硅氧烷(HPDMS)中同样加入 8 份，若气相二氧化硅未经疏水处理，则 RTV 组合物粘度立即超过  $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，若经疏水处理则 27 天后粘度仅  $97 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。潮湿气相二氧化硅补强的 RTV 粘度是干燥组的 8.5 倍。RTV 组合物于  $50^\circ\text{C}$  储存 6 天内超过了  $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ，而于  $-15^\circ\text{C}$  下储存 34 天粘度几乎不变。提出 HPDMS 与气相二氧化硅混合物中，二氧化硅-二氧化硅氢键的“溶解”模型。很好地解释了结构化的时间依赖性、温度依赖性、结构化与物理吸附水含量的关系。

进行了胶黏剂配方研究。不添加空心玻璃微珠时，气相二氧化硅从 0 份到 30 份，拉伸强度从  $0.26 \text{ MPa}$  增加到  $2.69 \text{ MPa}$ 。气相二氧化硅固定 30 份时，空心玻璃微珠份数从 0 到 10 份，压缩模量从  $1.12 \text{ MPa}$  升高至  $3.31 \text{ MPa}$ 。每多 1 份空心玻璃微珠硅橡胶邵氏 A 硬度约增加 1。综合性能最优时拉伸强度为  $3.06 \text{ MPa}$ ，断裂伸长率 137%，相对密度为 0.909， $250^\circ\text{C}$  热导率为  $0.1121 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ， $295^\circ\text{C}$  处理 10min 后依然有 64% 的拉伸强度存留。热重分析结果显示，气相二氧化硅使裂解温度发了后移， $500^\circ\text{C}$  时刻，10 份气相二氧化硅的硅橡胶里 PDMS 剩余 81.4%，20 份剩余 86.7%，30 份剩余 91.2%。

最后，研制了用于 RTV-2 胶黏剂的增粘固化剂，可用于增粘 5 种可能用到的粘接基材。还研制了用于 RTV-2 胶黏剂的底涂剂，可增粘铝合金、酚醛树脂和环氧树脂这三种基材。可使剪切测试的内聚破坏率高达 100%，剪切强度达

3.22MPa。将2种偶联剂预先反应后再用于底涂剂和增粘固化剂，也可使剪切测试稳定达到100%内聚破坏率。耐热方面，底涂增粘剂和内添加增粘固化剂带来的粘接，均满足在300℃及以下短时间使用。为研究底涂剂的顽健性，让底涂剂在相对湿度在23%和100%、风干温度在2℃和40℃、风干时长在30 min至1d条件下分别风干，各组均能正常风干、增强粘接。

**关键词：**室温硫化硅橡胶；气相二氧化硅；空心微珠；结构化；粘接促进

## Abstract

Composite materials and metal materials are used more and more frequently in spacecraft, but the thermal expansion difference between the two is large. A flexible adhesive is needed to bond the two materials together with both high bonding strength and heat resistance. It also requires that the deformation between components of different materials can be resolved through elastic deformation. In this paper, a two-component condensation room temperature vulcanization (RTV-2) silicone rubber adhesive is developed, which can meet the performance requirements of low density, low modulus, high strength, heat resistance and heat insulation at the same time. The storage structuring of the adhesive has been studied, and both primer and additive adhesion promoter for the matching RTV-2 adhesive has also been developed.

The main work and conclusions of this paper are as follows:

Structuring during storage of RTV (the phenomenon of viscosity increase and even condensation during storage) has been study firstly. Hydrophobic fumed silica was prepared in a solvent-free hydrophobization art, and the bonding of  $-\text{SiMe}_3$  on the surface of fumed silica was confirmed by FT-IR and elemental analysis. The prepared hydrophobic fumed silica can greatly retard the structuring of the RTV composition. If the fumed silica is not hydrophobicized, 8 parts of silica rendered the viscosity of the RTV composition immediately exceed 2000 Pa·s. If it is hydrophobicized, the viscosity will be only 97 Pa·s after 27 days. The viscosity of RTV composition reinforced by wet fumed silica is 8.5 times that of the dry group. The viscosity of RTV composition exceeded 2000 Pa·s when stored at 50°C for 6 days, and its viscosity almost unchanged after 34 days storage at -15°C. The ‘dissolution’ model of the silica-silica hydrogen bond in the mixture of HPDMS and fumed silica is proposed. It has well explain the time dependence and temperature dependence of structuring, the relationship between structuring and physical adsorption water content.

Then the adhesive formulation has been developed. When hollow glass microspheres were fixed, the tensile strength increased from 0.26 MPa to 2.69 MPa as the amount of fumed silica increased from 0 to 30 parts,—an increase of 935%. When fumed silica fixed at 30 parts, one can see the compression modulus increases from

1.12MPa to 3.31MPa as the number of hollow glass microspheres varies from 0 to 10 parts. For every additional part of hollow glass microsphere, the Shore A hardness of silicone rubber increases by approximately 1. The best adhesive formulation is 8 parts of hollow glass microspheres with 30 parts of fumed silica added for every 100 parts of HPDMS. In this case, the tensile strength is 3.06MPa, the elongation at break is 137%, the relative density is 0.909, the thermal conductivity is  $0.1121\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$  at  $250^\circ\text{C}$ , and 64% of the tensile strength remains after being treated at  $295^\circ\text{C}$  for 10 minutes. TGA showed that fumed silica caused the pyrolysis temperature to be higher. At  $500^\circ\text{C}$ , silicone rubber with 10 parts of fumed silica had 81.4% remaining PDMS, 20 parts remaining 86.7%, and 30 parts remaining 91.2%.

Finally, a primer and an additional adhesive prompter for RTV-2 adhesive to tackify aluminum alloy, phenolic resin and epoxy resin et. have developed. When KH-570 and KH-792 are used in combination to prepare primer and additional adhesive prompter. Then 100% cohesive failure rate can be reached and shear strength up to 3.22MPa. Pre-reacting the two coupling agents and then using them in the primer and the additional adhesive promotion curing agent can also make the shear test cohesive failure rate reach to 100%. In terms of heat resistance, the adhesion brought by the primer and the additional adhesive promotion curing agent can meet the requirements of short-term use at  $300^\circ\text{C}$  and below. In order to study the stubbornness of the primer, let the primer be air-dried under the conditions of relative humidity of 23% and 100%, air-drying temperature of  $2^\circ\text{C}$  and  $40^\circ\text{C}$ , and air-drying time of 30 min to 1d. All groups can be normal Air-dry to enhance bonding.

**Keywords:** room temperature vulcanized silicone rubber; fumed silica; hollow microspheres; structuring; adhesion promotion

# 目录

摘要 .....	I
Abstract.....	III
第 1 章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 硅橡胶简介 .....	1
1.2.1 硅橡胶的结构与性质 .....	1
1.2.2 聚硅氧烷的生产流程 .....	2
1.3 缩合型室温硫化硅橡胶 .....	4
1.3.1 室温硫化硅橡胶 .....	4
1.3.2 室温硫化硅橡胶研究进展 .....	6
1.4 室温硫化硅橡胶的粘接界面 .....	9
1.4.1 粘接界面理论简介 .....	9
1.4.2 硅烷偶联剂及其研究进展 .....	13
1.5 论文研究目的与主要研究内容 .....	15
1.5.1 本论文研究目的与意义 .....	15
1.5.2 论文的主要研究内容 .....	16
第 2 章 室温硫化硅橡胶的结构化及其延缓 .....	17
2.1 引言 .....	17
2.2 原料与设备 .....	18
2.3 实验方法 .....	19
2.3.1 气相二氧化硅碳含量 .....	19
2.3.2 气相二氧化硅的吸水量 .....	21
2.3.3 储存温度 .....	21
2.3.4 非反应性硅油 .....	21
2.4 结果与讨论 .....	22
2.4.1 疏水性气相二氧化硅的表征 .....	22
2.4.2 C 含量对结构化的影响 .....	23
2.4.3 吸水含量 .....	25
2.4.4 储存温度 .....	27
2.4.5 非反应性二甲基硅油 .....	28

2.5	本章小结 .....	30
第 3 章	RTV-2 硅橡胶胶黏剂的制备与性能研究.....	31
3.1	引言 .....	31
3.2	原料与设备 .....	31
3.3	实验方法 .....	32
	3.3.1 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的制备.....	32
	3.3.2 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的硫化与制样.....	33
	3.3.3 交联剂与催化剂的用量 .....	34
3.4	测试与表征 .....	35
	3.4.1 胶黏剂可操作时间的测定 .....	35
	3.4.2 胶黏剂表干时间的测定 .....	35
	3.4.3 硫化的胶黏剂拉伸性能测试 .....	35
	3.4.4 硫化的胶黏剂压缩性能测试 .....	36
	3.4.5 硅橡胶硬度测试 .....	36
	3.4.6 硅橡胶密度测试 .....	36
	3.4.7 经热处理的硅橡胶拉伸性能测试 .....	36
	3.4.8 热导率测试 .....	36
	3.4.9 热失重分析 (TGA) .....	36
3.5	结果与讨论 .....	37
	3.5.1 可操作时间与表干时间 .....	37
	3.5.2 填料对拉伸性能的影响 .....	39
	3.5.3 填料对压缩性能的影响 .....	43
	3.5.4 室温硫化硅橡胶的硬度 .....	45
	3.5.5 室温硫化硅橡胶的密度 .....	46
	3.5.6 经热处理的硅橡胶拉伸性能 .....	48
	3.5.7 硅橡胶的隔热性能 .....	49
	3.5.8 硅橡胶的热稳定性 .....	50
3.6	本章小结 .....	52
第 4 章	RTV-2 硅橡胶胶黏剂的粘接增强.....	53
4.1	引言 .....	53
4.2	原料与设备 .....	54
4.3	实验与方法 .....	54

4.3.1 成膜剂对底涂剂的影响 .....	55
4.3.2 偶联剂种类对底涂剂的影响 .....	55
4.3.3 偶联剂的复配与预反应用于底涂剂 .....	55
4.3.4 溶剂种类对底涂剂的影响 .....	56
4.3.5 内添加增粘剂 .....	56
4.3.6 底涂和内增粘剂的粘接耐温性 .....	57
4.3.7 底涂和内增粘剂的顽健性 .....	57
4.4 测试与表征 .....	58
4.4.1 胶黏剂剪切性能测试 .....	58
4.5 结果与讨论 .....	60
4.5.1 成膜剂对底涂剂的影响 .....	60
4.5.2 偶联剂种类对底涂剂的影响 .....	61
4.5.3 偶联剂的复配与预反应用于底涂剂 .....	62
4.5.4 溶剂种类对底涂剂的影响 .....	66
4.5.5 内添加增粘剂 .....	67
4.5.6 底涂和内增粘剂的粘接耐温性 .....	69
4.5.7 底涂和内增粘剂的顽健性 .....	70
4.6 本章小结 .....	71
第 5 章 结论 .....	72
参考文献 .....	74
致谢 .....	80
附录 .....	81

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

为提升运载能力或射程,依照齐奥尔科夫斯基公式所描述规律,航天器的各种结构必须采用更高比强度的合金、蜂窝结构和复合材料,尤其是树脂基复合材料,因其超强的功能可设计性和超高的比强度上限,越来越多地被用于航天器的关键结构件的设计制造。在这种情况下,用于粘接各部件的胶黏剂及胶接技术的重要性不言而喻。

随之而来的问题是,航天器不同部件,尤其是金属制件与复合材料制件的热膨胀系数差异较大,由此产生的内应力会压碎或撕裂刚性胶黏剂进而使结构失效、航天器破坏。因此,在诸多场合急需研制一种具有柔性、低密度、高耐温性和高强度的胶黏剂。

本论文将在这样的需求指导下,设计、研制满足需求的胶黏剂,解决与应用联系紧密的若干工程技术难题;并揭示一系列未被认识的规律,尝试发展与之相关的科学。综合考虑,硅橡胶胶黏剂是最有可能满足本应用的材料,因此选择硅橡胶作为基础材料来研制胶黏剂。

## 1.2 硅橡胶简介

### 1.2.1 硅橡胶的结构与性质

硅橡胶的聚合物基体主要为线性聚硅氧烷(Polysiloxanes),最常见的线性聚硅氧烷其结构单元为 $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{O}-$ ,其中 $\text{R}^1$ 与 $\text{R}^2$ 可以是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CF}_3$ 和 $-\text{Ph}$ 等有机基团。术语硅橡胶对应的英文名为 silicone rubber, silicone(直译为硅酮)一词被创造就是因为聚硅氧烷的结构单元 $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{O}-$ 与酮类(ketone)有机物 $\text{R}^1-(\text{C=O})-\text{R}^2$ 有相同的化学计量数,但后来对聚硅氧烷的研究证明其结构中并没有 $\text{Si=O}$ 键出现,而是如图 1-1 所示的硅氧烷链结构。

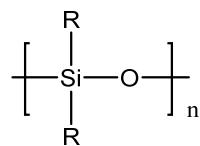


图 1-1 聚二有机基硅氧烷结构式

Si—O 骨架赋予了聚硅氧烷诸多奇异的性质。例如，Si—O 键高达 452kJ/mol<sup>[1]</sup> 的键能使得聚硅氧烷有显著高于其他材料的耐热性<sup>[2]</sup>，也因此可被用于高温(高于 200°C)设备的粘接、密封和导热等。更可用于柔性烧蚀防热材料<sup>[3, 4]</sup>与阻燃防火材料<sup>[5, 6]</sup>。

Si-O-Si 键角的大小为 142.5°<sup>[7]</sup>，并且 Si—O 键的键长 1.64 Å 显著大于有机碳橡胶中 C—C 键的键长 1.53 Å<sup>[8-10]</sup>。这使得围绕 Si—O 键的旋转几乎是完全自由的<sup>[11]</sup>。而相比之下聚乙烯中碳-碳键旋转的能量为 14kJ/mol，聚四氟乙烯大于 20kJ/mol。此外聚二甲基硅氧烷(PDMS)的甲基侧基带来的低分子间力进一步向 PDMS 贡献柔顺性。

甲基侧基是 PDMS 主要的表面活性单位，而超强柔性的 Si—O 主链可按最低势能状态来安排这巨大数量的甲基在界面上出现的方式。<sup>[12]</sup>因此聚硅氧烷在室温下表现出相当低的表面张力，为 16-21mN/m，仅有有机氟材料的表面张力比聚硅氧烷材料更低<sup>[13]</sup>。因为这些表面特性，聚硅氧烷广泛被用于制脱模剂，防水喷雾剂和生物医药材料等<sup>[2]</sup>。

同样因为前述原因，聚硅氧烷有很高的动态柔顺性。因此它的玻璃化转变温度 T<sub>g</sub> 低至 -125°C，熔融温度 T<sub>m</sub> 低至 -40°C<sup>[14-16]</sup>。

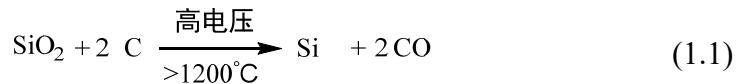
除上述应用之外，还可以在大量领域找到聚硅氧烷的应用。在交通运输领域，尤其是飞机和汽车领域，可以在 50% 的零部件中找到聚硅氧烷的身影，包括安全气囊、轮胎、电子器件和组装用胶黏剂。在建筑部门，尤其是建筑物、桥梁和道路，硅橡胶密封剂和涂料的出现使得许多现代建筑设计和基础设施的使用年限得到大大延长。在光电信息领域的应用包括集成电路的组装和封装、有机波导、透镜和超高亮度高效耐用 LED 的密封剂。在医疗领域的应用包括医用级硅胶管、用于输送治疗剂的硅胶贴剂以及硅胶带和加速伤口愈合的敷料。在个人护理和美容领域，聚硅氧烷出现在洗发用品、护发素、除臭剂、沐浴露、护肤品和化妆品的配方中<sup>[17]</sup>。在纺织工业中，多种改性硅油用作纤维、丝绸柔顺剂。

### 1.2.2 聚硅氧烷的生产流程

以 α, ω-二羟基聚二甲基硅氧烷的工业生产为例介绍聚硅氧烷的工业生产过程。

硅氧烷工业发端于上世纪 30 年代末期 Rochov 发现由硅单质与氯甲烷作用生成氯硅烷的直接过程<sup>[18, 19]</sup>。生产硅氧烷的第一步是通过碳电还原过程将二氧

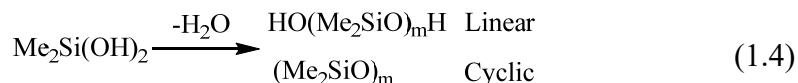
化硅还原为金属硅<sup>[20]</sup>, 见式(1.1):



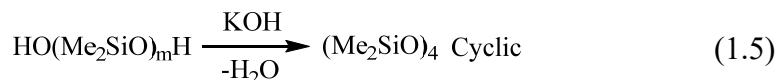
然后通过前述直接过程反应, 在铜催化下生成甲基氯硅烷, 如式(1.2):



随后经过蒸馏提纯得到纯二甲基二氯硅烷( $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ )。精制后的  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  与水反应, 被水解为二甲基硅二醇, 如式(1.3), 而后迅速缩合生成小分子线性硅氧烷和环硅氧烷, 如式(1.4)。



小分子线性硅氧烷用碱处理得到八甲基环四硅氧烷, 即所谓 D<sub>4</sub>, 见式(1.5)。D<sub>4</sub> 在强碱催化下聚合为线性聚合物, 而后通过加入一定量的水进行封端或降解到链转移平衡以控制相对分子质量, 见式(1.6)。



式(1.6)所得产物精制后即得  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷, 国内通称 107 硅橡胶。是缩合型室温硫化(Room temperature vulcanization, RTV)硅橡胶的主要聚合物基体。

若要得到高温硫化硅(High temperature vulcanization, HTV)橡胶, 即混炼胶的聚合物基体——甲基乙烯基硅橡胶, 则通常需要将单体  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$  中掺入少量  $\text{ViMeSiCl}_2$ , 使所得聚合物侧基一部分为乙烯基, 并且式(1.6)过程需将封端剂由  $\text{H}_2\text{O}$  换为六甲基二硅氧烷( $\text{Me}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_3$ )。

若要得到液体硅橡胶(Liquid silicone rubber, LSR)的基体, 则须将式(1.6)过程的封端剂由  $\text{H}_2\text{O}$  换为二乙烯基四甲基二硅氧烷( $\text{ViMe}_2\text{Si}-\text{O}-\text{SiMe}_2\text{Vi}$ )。

### 1.3 缩合型室温硫化硅橡胶

#### 1.3.1 室温硫化硅橡胶

室温硫化硅橡胶(RTV)的聚合物基体  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷的交联通过催化脱小分子缩合完成，此缩合反应在室温下即可进行，因此称为室温硫化硅橡胶。按分装和使用形式分有两种类型，单组分室温硫化硅橡胶和双组分室温硫化硅橡胶，简称 RTV-1 和 RTV-2。

##### (1) 缩合型单组分室温硫化硅橡胶(RTV-1)

RTV-1 硅橡胶按照交联剂的种类不同、以及交联反应所脱去小分子种类不同，可将室温硫化硅橡胶分为以下这些类型：脱乙酸型、脱酮肟型、脱醇型、脱丙酮型和脱酰胺型。以脱酮肟型为例，介绍其交联反应。

RTV-1 硅橡胶接触到空气中的水分即可自发开始硫化，脱酮肟型 RTV-1 的交联中，水参与交联剂甲基三丁酮肟基硅烷的水解，而后水解的交联剂在催化剂如钛酸酯的作用下与  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷的端羟基发生缩合反应，脱酮肟型 RTV-1 的配制与使用过程化学反应如下<sup>[21, 22]</sup>：

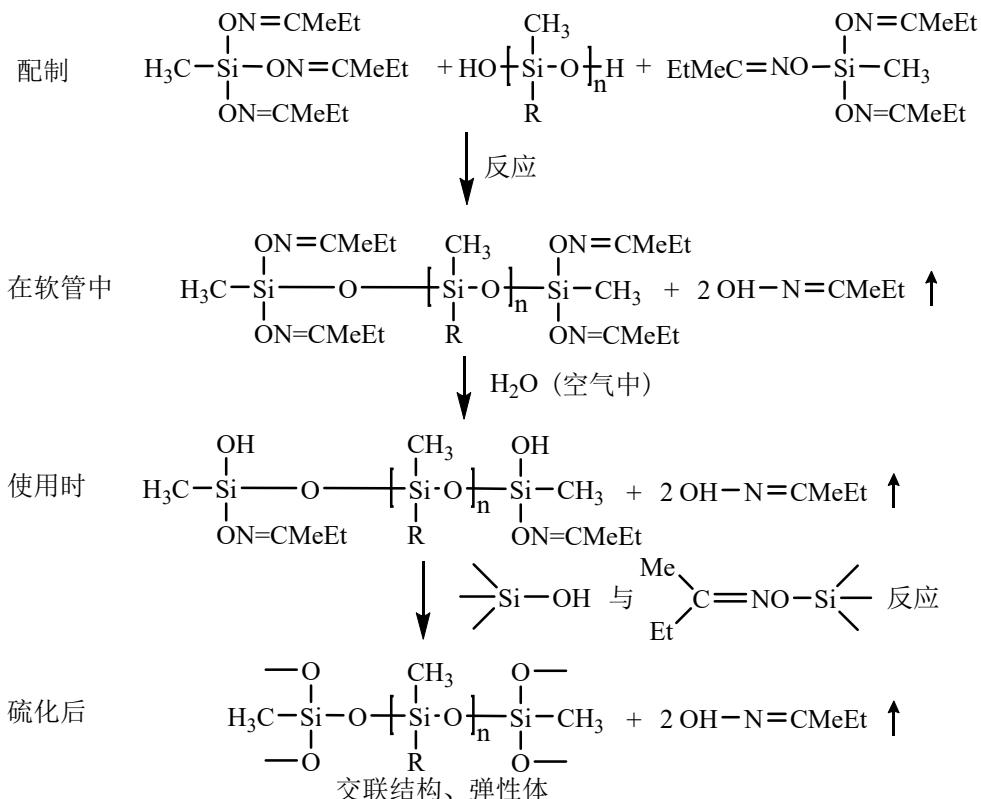


图 1-2 脱酮肟缩合型单组分室温硫化(RTV-1)硅橡胶配制、使用过程中的化学反应

单组分 RTV 胶黏剂或密封剂使用非常便捷，直接从金属包装管里挤出涂抹

到所需粘接或密封的位置，让其自行硫化。不需要进行称重、混合和脱泡等操作。单组分胶黏剂因为其所用的催化体系与固化机理，通常对许多基材有良好的粘接性，比如塑料、玻璃、金属、陶瓷等。RTV-1 的固化速度与催化剂的用量、空气湿度、温度等有关。由于固化过程中水分子的存在是交联反应发生的必要条件，因此 RTV-1 很难实现深层或封闭空间的硫化。如果因为各种原因固化不完全，则在高温下使用时会出现胶体变软的现象。

### (2) 缩合型双组分室温硫化硅橡胶(RTV-2)

RTV-2 硅橡胶按照交联剂的种类不同、以及交联反应所脱去小分子种类不同，可将室温硫化硅橡胶分为脱醇型、脱羟胺型、脱氢型和脱水型。以有机锡催化的脱醇型 RTV-2 为例，说明其交联反应。

RTV-2 的交联不需水的参与<sup>[22]</sup>，多数情况下 A、B 组分比例为 20:1~10~1 之间，也有些建筑用途的为使用稳定性设计为 1:1。RTV-2 在配制阶段并不发生显著的化学过程，这点与 RTV-1 相异。两组分充分混匀后，交联剂上的硅烷氧基与  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷两端的硅羟基在催化剂作用下发生脱醇缩合反应。

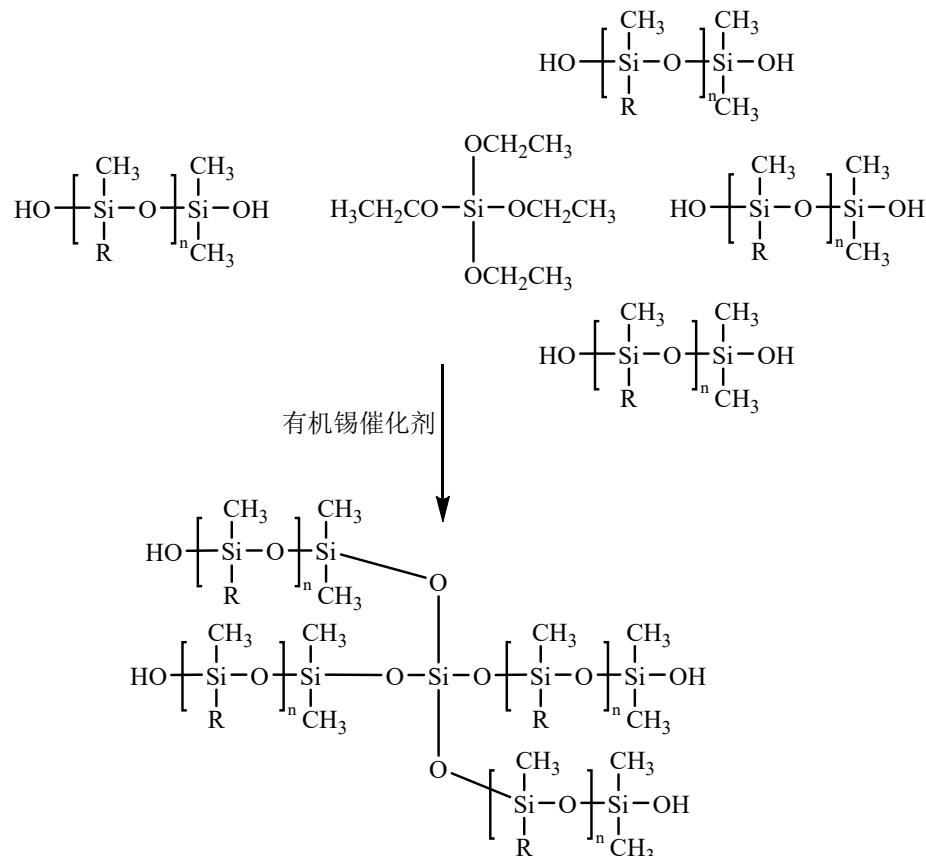


图 1-3 脱醇缩合型双组分室温硫化(RTV-2)硅橡胶的交联反应

对脱醇缩合型 RTV-2 的使用已超过六十年<sup>[23]</sup>，但其交联机理至今众说纷纭，在逐渐完善发展<sup>[24-26]</sup>。

RTV-2 的优点是可以实现封闭空间硫化、深层硫化，因为其固化过程中水的参与并非必要条件，而仅仅可起水解加速缩合的作用，可理解为促进剂。因此 RTV-2 有许多 RTV-1 所实现不了的应用，比如用于翻模的模具胶、分米级甚至米级尺寸制件的密封和粘接。RTV-2 相较于 RTV-1 的缺点是粘接性差，有天然的脱模性，因此在需要粘接性的场合常常需要底涂处理<sup>[22]</sup>。

### 1.3.2 室温硫化硅橡胶研究进展

在 RTV 硅橡胶的交联剂、催化剂的选用上有许多新的发展和发现，许多研究者制得了性能比传统 RTV 硅橡胶更加优异的弹性体。

Dongzhi Chen<sup>[27, 28]</sup>等为改善多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)在缩合型室温硫化硅橡胶中作为填料的效果，使用化学方式合成了可以与  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷发生缩合反应的八[(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-POSS。氮气气氛下热失重 10% 的温度从 402°C 提高到了 497°C。氧气气氛下失重 10% 的温度从 388°C 延迟到了 436°C。机械性能和硬度方面有显着改善，八[(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-POSS 和二乙烯基-六[(三甲氧基甲硅烷基)乙基]-POSS 作为交联剂补强的 RTV 抗拉强度提高了两倍，断裂伸长率几乎提高了三倍。作者认为，综合性能的这些增强归因于 PDMS 基体中有效三维网络尺寸增加的协同效应，这是由于新型 POSS 交联剂的特殊三维结构，自交联 POSS 交联剂的增塑和均一化所致 POSS 富集区域的分布。

有机锡类催化剂有相当的毒性，被普遍禁止用于医药、食品等领域。因此许多研究致力于寻找无毒无害，且催化活性可替代有机锡体系的催化交联体系。或者寻找自催化的交联剂。

Qian Zhao<sup>[29]</sup>等为研究避免使用有毒有机金属催化剂的 RTV 硅橡胶，制备了多种  $\alpha$ -胺酮肟基硅烷，并将其用作单组分室温硫化硅橡胶中的自催化交联剂，与使用市售甲基三（甲基乙基酮肟）硅烷的 RTV 硅橡胶的性能相比，使用  $\alpha$ -胺酮肟基硅烷作为交联剂的 RTV 硅橡胶具有更好的性能，包括表干时间，粘度，机械性能和热稳定性。认为是一种有应用前景的 RTV 硅橡胶自催化交联剂。

Huihui Xu<sup>[30]</sup>等对  $\alpha$ -乙二胺甲基三甲基酮肟硅烷、 $\gamma$ -乙二胺甲基三甲基酮肟硅烷这两种潜在可用的 RTV 自催化交联剂的几何结构、与水分子或  $\alpha, \omega$ -二羟基

聚二甲基硅氧烷分子的反应动力学进行了第一性原理计算和密度泛函理论计算，发现  $\alpha$ -乙二胺甲基三甲基酮肟硅烷( $\alpha$ -EAMOS)中胺上的孤对电子可以共轭到 Si 的 3d 轨道中，从而提高 Si 的电负性，进而使得硅烷上的可水解基团更易受到水的攻击；相比之下， $\gamma$ -乙二胺甲基三甲基酮肟硅烷中没有共轭现象，水解速率也远远低于前者。这证明  $\alpha$ -氨基取代的烷氧基硅烷可以用作 RTV 硅橡胶中的有效自催化交联剂。此外， $\alpha$ -EAMOS 与 H<sub>2</sub>O 的反应比  $\alpha$ -EAMOS 与 HO-SiMe<sub>2</sub>-OSiH<sub>3</sub> 的反应具有更快的反应速率，更低的活化能和更高的反应趋势。因此， $\alpha$  官能化的酮肟硅烷可以在硅橡胶表面与 H<sub>2</sub>O 快速反应，但很难与  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷反应。因此，内部几乎没有交联作用。这将导致此交联体系难以对 RTV 硅橡胶进行深层硫化。

同样是 Huihui Xu 等<sup>[31]</sup>在几乎同一时期发表的工作里研究了  $\alpha$ -胺酮肟基硅烷的水解动力学，为了取代有机金属催化剂，这项工作至关重要。研究了  $\alpha$ -(N, N-二乙基) 氨基甲基三(甲基乙基酮肟) 硅烷 (DEMOS)， $\alpha$ -(N, N-二正丁基) 氨基甲基三(甲基乙基酮肟) 硅烷 (DBMOS)， $\alpha$ -(N-丁基) 氨基甲基三(甲基乙基酮肟) 硅烷 (n-BMOS)， $\alpha$ -(N-环己基) 氨基甲基三(甲基乙基酮肟) 硅烷 (CMOS) 和  $\alpha$ -( $\beta$ -氨基甲基) 氨基甲基三(甲基乙基酮肟) 硅烷 (AEMOS)。通过 FT-IR 和电导率测试测定水解反应的动力学。发现在一定的温度和湿度下，动力学常数的变化范围为  $12.2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  至  $7.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ，且大小顺序有 DEMOS>n-BMOS>DBMOS>CMOS>AEMOS。这项成果对自催化 RTV 交联剂的选型有重要的指导意义。

Chen He 等<sup>[32]</sup>研究了室温硫化苯基硅橡胶使用不同交联剂硫化时的热降解机理。RTV 苯基硅橡胶通过四乙氧基硅烷 (TEOS)，四丙氧基硅烷 (TPOS) 和聚硅氮烷的三种交联剂固化羟基封端的聚甲基二苯基硅氧烷而制得的。通过马弗炉和 FT-IR 研究了 RTV 苯基硅橡胶的烧蚀性能。通过热重分析研究了三个样品的热稳定性。最后，为探讨其热降解机理，作者用 TG-质谱连用和热解气相色谱-质谱连用仪对不同交联剂硫化的 RTV 苯基硅橡胶进行了表征，最终发现 RTV 苯基硅橡胶的热稳定性与残余 Si-OH 基团的数量有关。残留的 Si-OH 基团通过“解压缩”机制引发了聚硅氧烷链的降解。

朱华等<sup>[33]</sup>研究了正硅酸乙酯(TEOS)、硅氮烷化合物(KH-CL)以及 TEOS 和 KH-CL 并用比例对缩合型硅橡胶可操作时间、硫化时间、力学性能与耐高温性的影响。结果表明，将 TEOS 和 KH-CL 并用作为交联剂得到了可操作时间长且完全硫化时间短的缩合型 RTV-2 胶黏剂。

Qian 等<sup>[34]</sup>用 Karstedt 催化剂催化硅氢加成合成了三乙氧基(2-(4-甲基环己-3-烯)丙基)硅烷，其结构见图 1-4，将其用作 RTV 硅橡胶的交联剂，以改善 RTV 硅橡胶的性能。结果制得的硅橡胶的耐热性和机械性能显著大于对照组。拉伸强度达到 0.78MPa，提升了 0.39MPa，断裂伸长率达到 334.4%，提升了 173.6%。

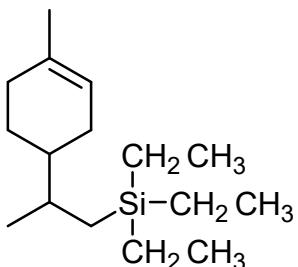


图 1-4 三乙氧基(2-(4-甲基环己-3-烯)丙基)硅烷

$\beta$ -蒎烯被 Guo 等<sup>[35]</sup>用于合成一种三乙氧基硅烷，并和 Qian 等<sup>[34]</sup>的工作类似地将得到的硅烷用来作为 RTV 硅橡胶的交联剂。结果显示硅橡胶较薄弱的机械性能得到了很大提高，透光率大于 87.9%。

Xutao Wu 等<sup>[36]</sup>研究了室温硫化硅橡胶在不同温度和湿度的硫化环境中的性能差异，用接触角法、FTIR 和 TG 来描述疏水性、疏水性官能团和 RTV 硅橡胶的热稳定性。结果表明，不同的硫化条件对 RTV 硅橡胶的特性有影响，表明 RTV 硅橡胶的疏水性随硫化温度变化不大，但随硫化湿度的增加略有增加。温度和湿度对 RTV 硅橡胶的疏水性转移能力有明显影响，硫化温度为 5℃或硫化湿度为 95%时效果较好。从傅立叶变换红外光谱得出结论，硫化条件的湿度和温度对硅橡胶的官能团有很大影响，硫化条件也对 RTV 硅橡胶的热稳定性有影响。当硫化温度为 5℃或硫化湿度为 15%或 95%时，硅橡胶的热稳定性变差。

填料作为 RTV 硅橡胶的主要力学性能来源和重要功能设计点，是 RTV 研究中一个经久不衰的话题。新的填料处理方式、甚至新的填料类型，都能赋予 RTV 硅橡胶特殊的性质。

Jianye Ji 等<sup>[37]</sup>首先通过硅氢加成反应将含乙烯基的 MQ 硅树脂和三甲氧基硅烷的氢化硅烷化反应合成为甲氧基封端的 MQ 硅树脂（MMQ），并用作 RTV 硅橡胶的自增强交联剂。得到的硅橡胶具有较好的透光性。未改性的硅橡胶相比，MMQ 断裂时的 shore A 硬度，拉伸强度和伸长率分别提高了 26.4，2.68 MPa 和 65.1%。此外，质量损失 10% 的特征温度从 353.5℃ 升高到 477.1℃，最大降解速率下的温度也从 408.9℃ 延迟到 528.4℃，并且在 800℃ 时残留物比例从 1.2% 上升至 27.7%。

## 1.4 室温硫化硅橡胶的粘接界面

人类使用胶黏剂有数千年历史，但是直到 20 世纪以前，绝大多数胶黏剂都来自天然产品，例如动物的骨骼、皮肤、鱼、牛奶和植物。约 1900 年以来，数不胜数的基于合成高分子的胶黏剂被发明。RTV 硅橡胶就是其中一种。如今，建筑、交通运输、能源电力、芯片制造、消费电子、航空航天、武器装备……没有哪个现代工业领域能离开胶黏剂而正常运转<sup>[38]</sup>。

### 1.4.1 粘接界面理论简介

粘接理论对人类自然科学知识体系来说，几乎是一个接近“湍流”理论的怪物。长久以来有大量研究尝试对各式各样的粘接现象进行理解、解释，但似乎各个理论始终各自有适用场景和缺点。

#### (1) 机械互锁理论

粘接的吸附理论的许多特征可以追溯到 1920 年代 McBain 和 Hopkins 的经典著作，他们将其称为“specific adhesion”<sup>[39-41]</sup>。他们认为很明显“只要在原位形成牢固的，部分嵌入的胶粘剂连续薄膜，就必定形成良好的连接。”从本质上讲，这是粘接的机械理论。

从概念上讲，机械互锁现象的普遍性长期以来一直是自然，艺术和社会感兴趣的话题<sup>[42]</sup>。上世纪初人们提出了粘接领域的机械互锁技术<sup>[39]</sup>。随着研究粘合性的分析方法的发展，对机械互锁在粘接中的重要性的看法发生了变化，基本理解得到了深入<sup>[43]</sup>。从根本上，机械互锁可分为两类：摩擦互锁(Fraction locking)和燕尾榫互锁(Dovetail locking)(图 1-5)。对于机械互锁的被粘接物，表面往往凹凸不平，有孔隙或缝隙，粘合剂会渗入或吸收到这些微观结构中，以此影响被粘物的机械性能<sup>[44]</sup>。除几何形态外，表面粗糙程度对附着力也有很大影响。较粗糙的被粘物表面比光滑的表面产生更强的附着力。可以通过改善被粘物的表面性能来实现高水平的粘附力，并且可以通过增加表面积来增强机械键合<sup>[45]</sup>。如金属在被粘接前有时会被刻意打磨得更粗糙以获得更强的粘接力<sup>[46]</sup>。

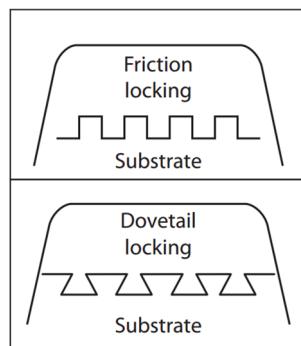


图 1-5 两种机械互锁类型示意图

吸附是机械互锁的重要因素，因为它会影响粘合剂渗入被粘物表面的孔或不规则处。在机械连锁系统中，更好的吸附会带来更好的粘接力<sup>[47]</sup>。取决于相互作用类型的距离尺度会也是影响附着力的一个重要因素。机械互锁在很大程度上取决于表面性能。在研究机械互锁时，应充分表征被粘物的表面特性，包括缝隙，孔隙，粗糙度和不规则性的存在。优化表面性能（例如，增加表面的粗糙度）将产生更强或更强的机械互锁。机械互锁理论的主要局限性在于，它没有考虑在粘合过程中也可能发生的电荷相互作用。

在过去几十年中，粘合领域中机械互锁的焦点一直集中于微纳米材料领域<sup>[48, 49]</sup>。高分子材料中有两个热门研究领域涉及机械互锁理论：机械互锁分子（MIM）<sup>[50]</sup>包括树枝状大分子<sup>[51]</sup>，以及表面微结构化以增强聚合物复合材料的粘合性<sup>[48]</sup>。为了评估机械互锁对聚合物-金属界面粘合强度的影响，通过加工工艺在金属表面引入了微图案化的形貌。发现在界面附近聚合物的分子耗散是力学测试过程中实际分离能的主要根源<sup>[47]</sup>。机械互锁还提供了一种简单有效的方法来增强微机电系统（MEMS）中异种材料之间的粘附力<sup>[52, 53]</sup>。

纳米微粒的形态学特性也与对纳米级机械互锁的理解密切相关。在薄膜应用中添加到有机硅中的纳米多孔金属金颗粒显示出与有机硅的优异粘合性，这得益于与金颗粒与弹性体基材的机械互锁<sup>[54]</sup>。在具有较低纳米填料含量的聚合物纳米复合材料中，石墨烯薄片在增强机械性能方面的性能优于碳纳米管，这被归因于纳米填料-基体界面处的机械互锁、粘合性的改善<sup>[55]</sup>。褶皱在热剥落的化学改性石墨烯中形成纳米级表面粗糙度，从而增强聚合物纳米复合材料应用中的机械互锁<sup>[56]</sup>。在纳米管-聚合物界面观察到了纳米机械互锁，这有助于改善聚合物纳米复合材料的机械性能<sup>[49]</sup>。

## (2) 静电理论

静电理论于 20 世纪 40 年代被 Deryagin 和 Krotova 提出<sup>[57]</sup>。在静电理论里，

粘接界面被视为类似于电荷可以在其上发生转移的电容器。在专著 *Adhesion of Solids* 中, Deryagin 等引入了一个物理模型, 将发生静电效应粘接的电双层表示为聚合物-固体接触处的三维区域<sup>[58]</sup>。

该理论的基础是, 即使在最佳的电介质中, 任何凝结的材料中都多少存在一定量的自由电荷, 并且在接触的两种材料(例如粘合剂和基材)之间的界面上始终会存在电化学电势差。游离的电子或离子电荷载流子将倾向于在接触界面上穿梭移动, 并建立了双电层。经常会伴随着胶粘剂破坏出现电气现象(例如火花)。电容器板的分离功取决于分离速率和环境气压。测得的剥离能量取决于分离速率, 一些公开的结果表明取决于气压。Deryagin 认为这支持了粘接力的静电学说。他发表的文章表明测得的剥离能量与电容器放电能量之间具有显著的相关性。

静电理论常被用来描述粉末对固体表面的粘附行为<sup>[57, 59-61]</sup>。通过胶体相互作用在液相中发生的静电粘附在科学文献中受到了更大的重视, 并且在各种领域中都有大量的实际应用。液体中的静电自组装是纳米科学应用中的重要领域<sup>[59, 62]</sup>。静电理论原理的主要局限性在于, 通过接地或类似机制进行的电荷中和可能会破坏键合。

### (3)润湿性, 表面自由能, 热力学粘附理论

热力学粘附或润湿是指胶黏剂和被粘物之间的原子和分子相互作用。表面张力或表面自由能是这些力的体现, 并被视为理解粘接力的基本材料属性, 因为它们与胶黏剂键的形成有关。键的形成源自材料之间的局分子间相互作用力。因此, 良好的润湿非常有利于粘接的牢固。影响连接强度的主要表面化学和高能因素是粘合剂和被粘物之间的界面张力( $\gamma_{sl}$ ): 随着  $\gamma_{sl}$  的减小, 接合强度增加[34]。参与润湿的原子和分子力包括: (1) 酸碱相互作用, (2) 弱氢键或 (3) 范德华力(偶极子-偶极子和分散力)。自发润湿的必要条件为:

$$\gamma_{sg} > \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \quad (1.7)$$

其中  $\gamma_{sg}$ 、 $\gamma_{sl}$  和  $\gamma_{lg}$  分别是固-气, 固-液和液-气界面的界面自由能。

如果  $\gamma_{sl}$  小至可以忽略, 则该判别式可以简化为:

$$\gamma_{sg} > \gamma_{lg} \text{ or } \gamma_{substrate} > \gamma_{adhesive} \quad (1.8)$$

这意味着当基材的表面自由能大于胶黏剂的表面自由能时, 胶黏剂将自发润湿被粘物的表面, 从而有良好的粘接效果。

### (4)扩散理论

扩散理论基于以下概念: 两种材料彼此互溶, 如果紧密接触, 则它们会彼此溶解并形成中间相、过渡项, 此时两种材料的界面处不会形成物理特性的不连续

性<sup>[63]</sup>。Voyutskii 和 Vakula 首次提到了扩散理论，并考虑了基于扩散现象的聚合物-聚合物相互作用在创建胶粘剂中的作用<sup>[64]</sup>。

### (5) 化学键理论

共价键是两个原子共享一个电子对的键，被认为可以提高被粘物和粘合剂之间的键耐久性。共价键的键强度等于其在粘合力和粘合剂粘合强度上的重要性。在给定的材料中，共价键的键能（内聚键强度）大约是同一材料的表面自由能的 1000 倍。因此，在粘合剂和被粘物之间形成共价键会大大提供粘接强度。在复合材料体系中，桥接两种物质之间化学相互作用的偶联剂一直是粘接技术发展的重要方面<sup>[65, 66]</sup>。

### (6) 氢键理论

氢键在粘附中的作用已得到公认，但是对氢键键能的历史解释通常将其置于 Lifshitz-van der Waals 或酸碱相互作用键强度（8-25 kJ / mol）的范围内（表 1-1）。最近的证据表明，氢键强度（4-188 kJ / mol）接近共价键强度（147-628 kJ / mol）的范围。许多常见的合成和生物基粘合剂，例如环氧树脂，聚氨酯，蛋白质和甲醛基树脂都具有很强的氢键功能。关于粘合的化学键合理论，新的键合强度数据提高了氢键的重要性。

表 1-1 多种化学键或相互作用力的键能<sup>[67]</sup>

化学键或相互作用力	键能(kJ/mol)	键长
静电(离子键)	418	0.1-1 $\mu\text{m}$
Lifshitz-van der Waals	8.4-21	0.5-1.0 nm
共价键	147-628	0.1-0.2 nm
氢键(新) <sup>[68]</sup>	4.2-188	0.15-0.45 nm
氢键(旧)	12.6-25.1	0.1-0.3 nm

### (7) 酸碱理论

基于 Drago 等人的酸碱相互作用的相关性<sup>[69]</sup>，Fowkes 和 Mostafa<sup>[70]</sup>提出了一种新方法来解释聚合物吸附过程中的相互作用，其中极性相互作用称为酸碱相互作用。在这种相互作用中，酸（电子受体）通过共享碱提供的电子对而与碱（电子给体）键合，从而形成配位键。以下简要概述了润湿相关现象中的路易斯酸碱概念。根据 Fowkes<sup>[71]</sup>和 van Oss 等<sup>[72]</sup>的观点，固体和液体之间的界面相互作用中的粘附总功可以表示为 Lifshitz-van der Waals 相互作用和 Lewis 酸-碱相互作用的总和。

酸碱理论在表面化学和粘附方面起着至关重要的作用，并且已经在不同的

材料上得到了广泛的应用<sup>[73, 74]</sup>。多种应用酸碱理论计算固体表面自由能的模型被提出，包括 Fowkes 方法，Good 方法，van Oss 方法和 Chang-Chen 方法<sup>[75]</sup>。

### (8) 弹性体胶黏剂的特殊机理

以弹性体为基体的胶黏剂一般同时显示出液体和固体的物理性质，或者说是显现出黏弹性。这中间包括压敏胶和接触胶。许多基于弹性体的胶黏剂以高粘度液体的形式与基材以胶带的形式粘接在一起，这些胶带可以在低胶合压力下瞬间粘接到各种材料基材上（压敏胶粘剂）。接触粘结胶粘剂以可挤出的建筑胶黏剂，填缝剂和密封胶为代表，这些胶黏剂和填缝剂具有很高的粘性，并且还形成相对瞬时的半结构粘接。压敏胶和接触胶之间的主要区别是胶黏剂的粘合强度和保持粘合所需的时间长短<sup>[76]</sup>。

尽管提出了统一的粘接理论，但目前尚无描述所有粘接键的实用的统一理论<sup>[77]</sup>。就要粘接的材料而言，粘接现象太过复杂，所遇到的粘接条件的多样性导致常见的粘接现象很难用一个单一的理论来描述。了解粘接力需要对要粘接的特定被粘接物的组成和材料表面特性以及粘接过程中使用的特定粘合剂的材料特性有深入的了解。可以预见，除非研究人员采用非常规方法和实验方法来解决这一问题，否则有关粘附理论的许多新知识本质上都是增量性的。粘合理论的研究一直并将继续成为研究人员和粘接与胶黏剂从业者的重要课题。

## 1.4.2 硅烷偶联剂及其研究进展

有机硅烷是具有至少一种可水解烷氧基硅烷的杂化分子。它们通常在一端带有烷氧基硅烷官能团 Si-OR，在另一端带有有机官能团。通式为 R'-Si(OR)<sub>3</sub>，其中 R'往往是可以与聚合物发生反应的官能团，而 OR 为可水解的烷氧基官能团。有时也可能使用双硅烷，其分子的两端各有若干烷氧基，主链中间有一个功能性官能团。也可以根据所需要的特定应用或使用类型来寻求这些结构的各式组合。使用最多的硅烷具有以下有机官能团：乙烯基 (-C=C-)，双键，环氧，氨基（伯胺以及其他胺，-N-）和巯基 (-S)。它们可以溶于溶剂使用，也可以掺入配方中作为功能成分。硅烷也可以单独使用或与其他硅烷结合使用。它们可以沉积在几种基材上：玻璃，金属，以及有机材料。硅烷的应用范围很广，包括复合材料，油漆，胶黏剂和油墨，并且它们可以赋予所使用的材料多种特性，包括疏水性和耐磨性。但是有机硅烷最关键的用途是用作底漆(Primer, 某些用途下也译作底涂剂)和粘接促进剂(adhesion promoter)，硅烷在此处的作用是促进和改善

两种不同或不相容材料之间的粘合或粘接。

硅烷偶联剂设计、发现之初，就是为了使玻璃与聚合物基体相容、提高玻璃纤维复合材料的强度和耐久性。因为尽管玻纤复合材料确实表现出很强的初始强度，但一旦遇到潮湿和炎热的环境，它们就会潮解劣化、纤维界面破坏。界面失效主要是因为水的进入和玻璃的水解。由于玻纤的热膨胀系数远小于合成树脂，这些复合材料在温度交变环境中表现极差<sup>[78,79]</sup>。需要找到一种化学上一部分类似于玻璃并且另一部分类似于有机基质的杂化分子。Edward D. Pluedemann 首先合成了硅烷偶联剂。它们起初被用于玻璃和玻璃纤维，但随后逐渐发展到金属表面应用，后来在聚合物材料上也大量使用<sup>[80]</sup>。三烷氧基硅烷是现在最普遍使用的一种，同时另外一个基团用于与聚合物结合。在玻纤中使用了这些硅烷的复合材料的耐湿水性得到提升。

水对许多金属氧化物或玻璃纤维增强复合材料的机械性能的损害已得到充分证明<sup>[78, 79, 81, 82]</sup>。在填料-聚合物界面处的扩散和与水的相互作用是造成玻璃纤维与聚合物基体之间分层的原因。为了克服这些问题，需要使用偶联剂在聚合物与玻璃或任何无机填料之间形成防水界面<sup>[78, 79, 83-85]</sup>。这些偶联剂必须至少有一部分基团能够与玻璃表面和聚合物反应或相互作用，以改善最终增强复合材料的整体性能。研究证实向无机填料中加入少量硅烷偶联剂后，所得复合材料的性能将得到改善<sup>[78, 79]</sup>。硅烷及其低聚物在固体表面上预定位置的位点选择性吸附是关键的步骤，也是许多应用中的主要难点。

许多理论被提出以解释硅烷偶联剂改善复合材料的性能的机理。用于解释硅烷偶联剂改善复合材料性能有效性的任何单一理论都不能同时解释三烷氧基硅烷偶联剂的多种应用。Plueddemann<sup>[86]</sup>最认可化学键理论，认为硅烷偶联剂与聚合物树脂和玻璃等无机物基材都能形成共价键。他研究了环氧玻璃和聚酯玻璃层压板中的 142 种硅烷后得出结论，如果硅烷能够与树脂和基材两者同时发生化学反应，则整体复合性能将大大提高。

Esfandeh 等<sup>[87]</sup>使用迈图 A-1170、A-2120、A1100 和 A-187 这四种硅烷偶联剂来增强双组分室温硫化硅橡胶涂层对涂覆有环氧树脂的铝合金的粘接能力。最终在使用 1% 浓度的胺基硅烷 A-1170 时效果最好，将粘接强度从 431kN/m<sup>2</sup> 提升到 2097kN/m<sup>2</sup>，并且破坏模式为本体破坏而非界面破坏。<sup>444</sup>

Kim 等<sup>[88]</sup>为增强火箭推进剂的粘接剂对黏土和一种含异氰酸酯基的衬板的粘接，在室温硫化(RTV)硅橡胶中添加了 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷，同时对黏土分别使用 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷和 N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷

来进行改性以进一步改善 RTV 与衬板的粘接性，将未改性的和两种硅烷改性的黏土分别与 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性的 RTV 进行复合。结果显示，当 RTV 不使用 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性时，衬里与 RTV 的剥离强度为 0；而当 RTV 使用 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷改性之后，剥离强度为 3.7 N/cm。

Prakash 等<sup>[89]</sup>将 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷用于无碱玻璃纤维、铝 6061 和 304 不锈钢增强的环氧树脂的界面，以克服增强材料与基体粘接不良和分层的问题。证实此硅烷偶联剂为这种复合材料的机械性能带来显著提高。

活性低和润湿性差，纤维-基体界面较弱是纤维增强聚合物（FRP）复合材料的机械性能差的元凶。Hu 和同事<sup>[90]</sup>以增强碳纤维布/聚苯硫醚复合材料的界面粘合性为目的，设计了两步组合方案——液相氧化和硅烷偶联剂接枝——以改变碳纤维的表面，进而改善与聚苯硫醚的粘接性。处理后，复合材料的拉伸强度、抗弯强度和层间剪切强度分别提高了 6%，36% 和 22%。断面形貌分析也显示材料的破坏方式从界面剥离变为了基体破裂。

## 1.5 论文研究目的与主要研究内容

### 1.5.1 本论文研究目的与意义

航天器的内结构层和外复合材料烧蚀防热层热膨胀系数差异较大，这导致在受热时会出现金属层和复合材料层相挤压、相剥离甚至往两者复交变的情况，因此需要一种模量足够低的弹性体胶黏剂来对以上二种材料进行粘接。由于有外防热层的存在，胶黏剂工作温度为 200℃ 以上。这要求胶黏剂至少能在 200℃ 环境下保持弹性以及相当的强度。导弹在稠密的大气中加速飞行、摩擦时，防热层和合金内舱之间有巨大的剪切作用需要胶黏剂承受。这要求胶黏剂有不小于 2.0 MPa 的剪切强度。硅橡胶体系是 200℃ 以上工作环境中要求低密度高强度需求下的最佳选择。

硅橡胶胶黏剂可室温硫化，有足够长的操作时间，对许多铝合金及热固性树脂均可通过底涂和内增粘方案实现较强粘接，有充足的弹性以匹配外防热层和内舱的热变形差异，应力被硅橡胶分散、防热层和内结构件所受应力得以控制在较低范围。机械强度满足要求，可在 200-300℃ 的下工作一定时间。

本题拟采用双组分缩合型室温硫化硅橡胶方案研制满足使用要求的具有柔性、低密度、高耐温和高强度等性能的胶黏剂。同时研究储存过程中的结构化现象的影响因素、作用机理以及解决方案。由于硅橡胶表面能低且分子间力微弱，

其与许多材料都无法自然形成符合要求的粘接界面。因此本题也将研究用于增强缩合型室温硫化硅橡胶与热固性树脂及金属的粘接能力的底涂剂和内增粘剂。

通过上述研究方案，综合满足高强度、低密度、高粘接强度、高耐温性和优良储存性的需要。

### 1.5.2 论文的主要研究内容

论文主要研究内容如下：

(1) 气相二氧化硅填充的硅橡胶的结构化是影响硅橡胶材料使用工艺和储存性能的一大难题，为此研究气相二氧化硅填充的聚二甲基硅氧烷的结构化现象的影响因素、作用机理。

(2) 以聚二甲基硅氧烷等为原料制备双组分缩合型室温硫化硅橡胶胶黏剂。分别研究气相二氧化硅和空心玻璃微珠的用量对胶黏剂的密度、机械性能、粘接性能、隔热性能与施工性能等的影响；寻找最适宜、综合性能最佳的胶黏剂配方。所选聚二甲基硅氧烷为  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷。研究最适宜的固化剂配方。

(3) 特殊的 Si—O—Si 骨架性质导致了聚硅氧烷有着极低的表面能、极低的分子间力和优异的动态柔性。这些性质又使得硅橡胶天然地表现出与其他物质分离的趋向，表现在硅橡胶的交联过程中，就是有较强的脱模性。本文也将研制用于增强缩合型室温硫化硅橡胶与热固性树脂及金属的粘接能力的底涂剂和内增粘剂。

## 第2章 室温硫化硅橡胶的结构化及其延缓

### 2.1 引言

用于航空航天、轨道交通等领域的 RTV 硅橡胶胶黏剂常常被要求有很高的机械强度。这就使得配方中不得不将较多份数的填料——主要是气相二氧化硅——加入到  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(HPDMS)中。这些较多份数的气相二氧化硅在 RTV 硅橡胶胶黏剂中，一方面会剧烈加大体系的粘度以致无法使用；另一方面会大大加速 RTV 在储存中的粘度增长，导致保质期非常短。气相二氧化硅填充的 RTV 硅橡胶在储存中粘度增长的现象被称为“结构化”(structuring)或“crepe hardening”<sup>[91, 92]</sup>。

气相二氧化硅的表面化学主要由 4 种硅羟基(硅醇)行使，分别是孤立硅醇、桥接硅醇、偕二硅醇和硅氧烷<sup>[93]</sup>，它们的结构见图 2-1。

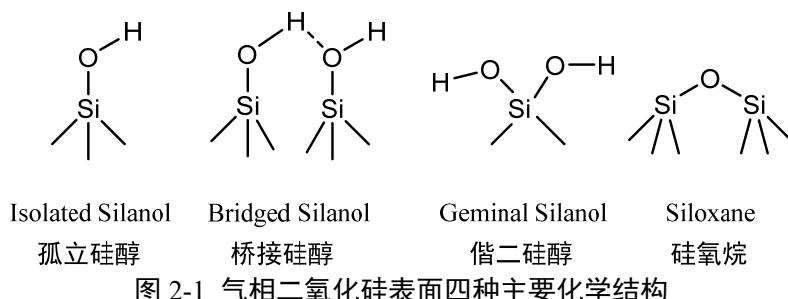


图 2-1 气相二氧化硅表面四种主要化学结构

孤立硅醇和偕二硅醇是亲水性基团，这两类的反应活性也高于其他两种。因此这两种是吸附聚合物、与硅醇进行化学反应的主要位点<sup>[94]</sup>。桥接硅醇之所以得名，是因为它是由两个相邻的硅醇进行氢键键合形成的。因此桥接硅醇的反应性较孤立硅醇和偕二硅醇更弱，但它却有更强的吸水能力<sup>[95]</sup>。Aerosil 200(Degussa AG 提供的一款亲水性气相二氧化硅)的表面 Si-OH 含量大于 2.8 OH/nm<sup>2</sup><sup>[96]</sup>，这意味着每 1g 的此气相二氧化硅样品中至少含有  $5.6 \times 10^{20}$  个 Si-OH 基团。这样巨大量的硅羟基，使得仅仅通过物理混合就可以让气相二氧化硅大量吸附聚二甲基硅氧烷(PDMS)分子链。

Vondráček 和 Schätz 发现键合橡胶形成的活化能为 16.8 kJ/mol<sup>[91]</sup>。这个活化能数值说明形成键合橡胶这一过程是物理吸附而非化学过程。Cochrane 和 Lin 提出与 Si 交替出现的 O 原子与未处理的气相二氧化硅表面的 Si-OH 形成大量氢键(示意图见图 3-8)，通常由较长一段 PDMS 链段通过图示方式吸附于气相二氧

化硅表面，而未被吸附的部分则以随机构象溶解于 PDMS 池中或者吸附于另外的气相二氧化硅再或发生交联反应(如图 3-8 a 和 c)。这些研究解释了气相二氧化硅导致甲基乙烯基硅橡胶结构化的机理，也部分解释了它导致 HPDMS 结构化的机理。除了主链氧原子可与气相二氧化硅表面 Si-OH 形成氢键外，HPDMS 两端的羟基比主链的氧原子可形成更强的氢键。这使得结构化更严重、设计的问题也更加复杂。

本章将聚焦于 HPDMS-气相二氧化硅体系的结构化行为。研究其影响因素和影响机理，并尝试寻找避免或减缓结构化的方法。根据实践，将以下与结构化有相关性的因素纳入研究：气相二氧化硅的疏水改性和 C 含量、气相二氧化硅吸水含量、HPDMS-气相二氧化硅组合物储存温度以及低分子量二甲基硅油的存在与否。

## 2.2 原料与设备

本实验所用到的实验材料、规格及生产厂家见表 2-1。

表 2-1 实验材料、规格及生产厂家

材料名称	规格	厂商
$\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷	10 Pa·s	济南赢裕化工有限公司
$\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷	5 Pa·s	济南赢裕化工有限公司
Aerosil 200 气相二氧化硅	-	德国 Evonik Degussa GmbH
Aerosil R8200 气相二氧化硅	-	德国 Evonik Degussa GmbH
六甲基二硅氮烷(HMDS)	≥98	上海阿拉丁生化科技股份有限公司

其中气相二氧化硅 Aerosil 200 的比表面积为  $203\text{m}^2/\text{g}$ ，Aerosil R8200 为  $148\text{m}^2/\text{g}$ ，Aerosil R8200 的 C 含量为 3.8%。Aerosil R8200 中的 C 元素是通过使用 HMDS 进行疏水处理而引入的，以三甲基硅烷基形式存在。

本实验所用到的实验仪器、型号及生产商见图 2-2。

表 2-2 实验仪器、型号及生产厂家

名称	型号	厂商
傅里叶变换红外光谱	Nicolet-6700	美国 Thermo Electron Scientific Instruments Corporation
CHON/S 元素分析仪	Vario EL cube	德国 Elementar Analysen Systeme GmbH
自动比表面积/介孔分析仪	ASAP 2020M	美国 Micromeritics Instruments Corporation
旋转粘度计	NDJ-8S	上海力辰邦西仪器科技有限公司

## 2.3 实验方法

### 2.3.1 气相二氧化硅碳含量

硅氮烷，例如六甲基二硅氮烷(HMDS)，广泛被用于各种合成无定形二氧化硅的疏水化处理<sup>[97-100]</sup>。本文提出一种无溶剂的处理方法，这相较于广泛采用的有溶剂处理工艺<sup>[98, 99, 101]</sup>，避免了浪费和污染。处理过程中发生的化学反应见图 2-2。无论是否存在水，反应都可发生，羟基最终被三甲基硅烷基取代。

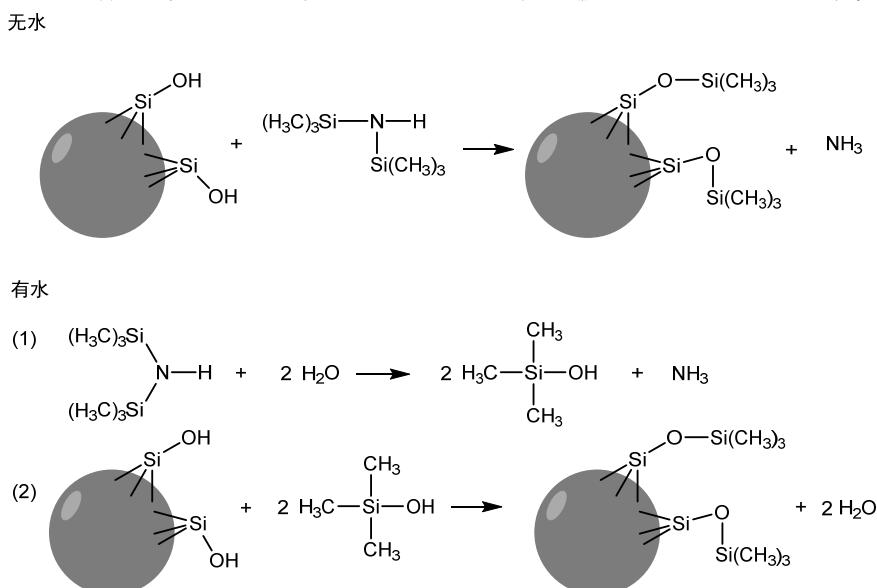


图 2-2 气相二氧化硅表面的硅醇与 HMDS 发生的化学反应。包括有水和无水两种情形

图 2-3 示意了疏水化处理的方法：将 Aerosil 200 二氧化硅投入到接有回流冷凝管、搅拌装置和装盛 HMDS 的恒压漏斗的三颈烧瓶，打开恒压漏斗使 HMDS 逐滴滴入三颈烧瓶。在室温下持续搅拌，反应 1 小时。之后将体系加热至 100℃，并继续搅拌反应 2 小时。最后将体系加热至 120℃，并在 -0.09MPa 的真空中将残留的小分子如 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>O 和 HMDS 蒸出。由此则得到表面有三甲基硅烷基的疏水性气相二氧化硅。

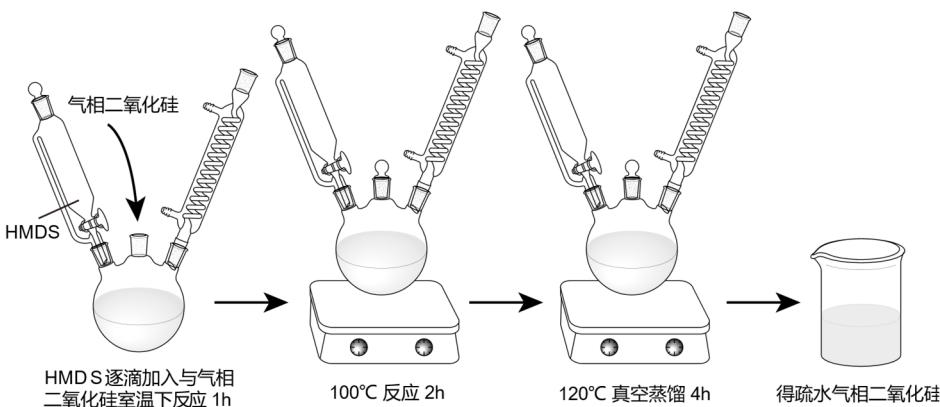


图 2-3 气相二氧化硅疏水化处理流程示意图

为制取不同 C 含量的疏水性气相二氧化硅，改变气相二氧化硅和 HMDS 的比例以改变处理的强度，具体用量和处理强度见。用红外光谱分析证明三甲基硅烷基是否成功接上气相二氧化硅。用比表面积分析仪测定其比表面积。用元素分析仪测定 C 含量和残余氨含量。最后，疏水处理过的气相二氧化硅与 HMDS 混合配制组合物。

表 2-3 不同处理强度的气相二氧化硅和 HMDS 用量及其处理强度 *Level* 值

编号	Aerosil 200/g	HMDS/g	处理强度 <i>Level</i> /(groups/nm <sup>2</sup> )
Level-A	38.0	2.9	2.80
Level-B	43.7	4.6	3.87
Level-C	31.0	4.6	5.48
Level-D	38.0	8.0	7.73

参数 *Level* 的含义是，按所设定的气相二氧化硅和 HMDS 用量，理论上平均每平方纳米气相二氧化硅表面所能分得的三甲基硅烷基数。其计算公式见式(2.1)

$$Level = \frac{2 \cdot MN_A}{161.4 \times 10^{18} \cdot mA} \quad (2.1)$$

其中 *M* 是所用 HMDS 的质量，*N<sub>A</sub>* 是阿伏伽德罗常数，161.4 是 HMDS 的相对分子质量，10<sup>18</sup> 是 m<sup>2</sup> 到 nm<sup>2</sup> 的转换系数，*m* 是所用气相二氧化硅的质量，*A* 是所使用的气相二氧化硅的比表面积，乘以 2 是因为 1 分子 HMDS 产生 2 分子的三甲基硅醇。

将不同处理强度的气相二氧化硅取 8 质量份与 100 份羟基封端聚二甲基硅氧烷混合，制成 RTV 硅橡胶组合物，密封保存并持续监测其温度。

### 2.3.2 气相二氧化硅的吸水量

气相二氧化硅样品被暴露在相对湿度 100% 的环境中以改变其吸水量，具体吸水量的多少则通过控制时长来控制。而当需要比常态下的含水量更低的气相二氧化硅时，需要将气相二氧化硅置于 110℃ 烘箱中烘干若干小时。将 Aerosil R8200 气相二氧化硅用此法处理至吸水含量在 0-1.86% 之间。

此前的研究中有许多线索表面气相二氧化硅的含水量对 RTV 硅橡胶体系的结构化有较大影响，主要是有害于此材料的影响。此实验中，将不同含水量的气相二氧化硅与 HPDMS 混合，以研究其对端羟基硅橡胶结构化的影响。

### 2.3.3 储存温度

意外发现在温度较低时气相二氧化硅-HPDMS 体系 RTV 混合物的粘度上涨相对较慢。以同样方式配制多组 RTV 硅橡胶组合物，将组合物密封放置于不同温度下，监测其粘度随时间的变化。所用 RTV 组合物的配方都是端羟基硅橡胶 100 质量份，Aerosil R8200 气相二氧化硅 30 质量份。

储存于不同温度的 RTV 样品编号与储存温度的对应关系见表 2-4。

表 2-4 RTV 储存于不同温度的实验

编号	储存温度/℃
AR30-H	50
AR30-R	22-30
AR30-L	-2
AR30-VL	-15

### 2.3.4 非反应性硅油

为研究加入非反应性二甲基硅油对 RTV 硅橡胶组合物的结构化的影响，使用三种聚合物，HPDMS(10Pa·s)、二甲基硅油(10Pa·s)和二甲基硅油(5 Pa·s)的不同配比与气相二氧化硅混合制成 RTV 组合物。监测这些 RTV 组合物的粘度随时间的变化。

## 2.4 结果与讨论

### 2.4.1 疏水性气相二氧化硅的表征

于 2.3.1 中所制备的疏水性气相二氧化硅的元素分析结果见表 2-5。从表中可看出所制得疏水性气相二氧化硅的 C 含量明显依赖于处理强度——及加入 HMDS 的量。当处理强度为 7.73 时，意味着反应器平均为平方纳米提供了 7.73 个三甲基硅烷基，此时 C 含量到达了最高的 2.29%，换算成实际 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$  密度即为 3.29 groups/nm<sup>2</sup>。

表 2-5 疏水处理和未疏水处理的气相二氧化硅的表征

	Aerosil 200	Level-A	Level-B	Level-C	Level-D
处理强度, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 理想密度, groups/nm <sup>2</sup>	-	2.80	3.87	5.48	7.73
C 含量, wt. %	0	1.87	2.27	2.36	2.91
比表面积, m <sup>2</sup> /g	203	147	147	147	148
$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 密度 <sup>a</sup> , groups/nm <sup>2</sup>	0	2.13	2.58	2.68	3.29

<sup>a</sup> 基于 C 含量和比表面积计算而来

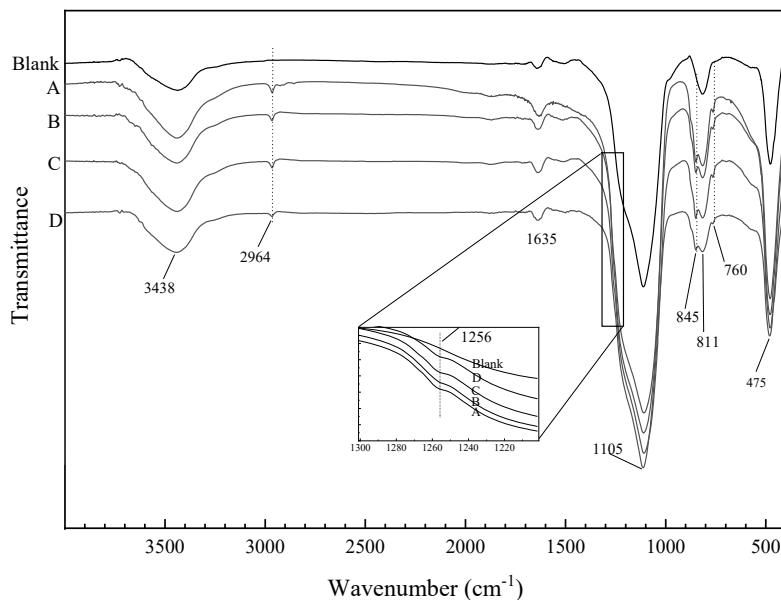


图 2-4 亲水性气相二氧化硅和四种疏水处理气相二氧化硅的傅里叶变换红外光谱图

图 2-4 展示了亲水性气相二氧化硅和所制备的四种疏水性气相二氧化硅的

傅里叶变换红外光吸收谱图。图中可看出四种硅氮烷处理的气相二氧化硅的红外吸收光谱与亲水性气相二氧化硅 Aerosil 200 的相当接近。仅有少部分峰不一样，是疏水处理之后新出现的。在所有谱线中， $3438\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰是桥接硅醇 (bridged silanol)Si—OH 中 O—H 的不对称伸缩振动； $1635\text{ cm}^{-1}$  处的弱吸收峰来自物理吸附水中的 O—H 弯曲振动； $811\text{ cm}^{-1}$  和  $475\text{ cm}^{-1}$  处的峰是对称伸缩振动吸收峰，来自 Si—O； $1105\text{ cm}^{-1}$  处有一宽强峰，它来自 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收；除共有的峰以外，还有一些峰是疏水处理后的气相二氧化硅特有的，见谱线 A、B、C 和 D。 $2964\text{ cm}^{-1}$  处的弱峰来自 Si—(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 中 C—H 的伸缩振动吸收； $1256\text{ cm}^{-1}$ 、 $845\text{ cm}^{-1}$  和  $760\text{ cm}^{-1}$  处是—OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 的特征吸收峰。前面已经测得，尽管已经进行了疏水处理，但气相二氧化硅的 C 含量还是不大于 3.5%。因此与甲基有关的峰相比于来自 SiO<sub>2</sub> 的峰，强度弱了许多。 $1256\text{ cm}^{-1}$  处的峰几乎难以观察到，原因是被  $1105\text{ cm}^{-1}$  处的宽强峰遮蔽了。这些数据证明气相二氧化硅表面的硅醇已被取代成三甲基硅烷氧基。

除红外测试外，还有从性质角度来证明气相二氧化硅已被疏水化的方法。之所以叫“疏水性气相二氧化硅”，正是因为其表面被接上大量 Me 之后呈现出亲油疏水的物理性质。将其置于水中即可判断气相二氧化硅是亲水还是疏水的。分别将少量本章所制备的四种疏水性气相二氧化硅和 Aerosil 200 与水混合。结果 Aerosil 200 在 30 s 内就被水沾湿，混溶成为悬浮液；而四种疏水性气相二氧化硅则完全不可被沾湿：持续震荡 5 分钟，且放置 15 天后依然完全分离。

将所制备的疏水性气相二氧化硅涂抹于木板上，而后吹拂除去多余的，得到均匀粘有疏水性气相二氧化硅的木板平面。将 1 mL 水滴加到此平板上，静置 3 min，稍稍倾斜木板水滴即滑走，与水滴在健康荷叶上的表现无异。作为对照，用亲水性的 Aerosil 200 同样过程处理木板，水滴在木板上静置 3 min 后逐渐将气相二氧化硅溶于水内部，并润湿了木板使木板颜色变深。

这两项试验也说明气相二氧化硅在按照本章方法处理之后获得了相当的疏水性。

#### 2.4.2 C 含量对结构化的影响

从图 2-5 中可看出 Level-D (7.73) 有很低的初始粘度 82 Pa·s；有最好的粘度稳定性，直到第 27 天粘度依旧变化不大，为 97 Pa·s。并且持续稳定不变。Level-A (2.80) 的初始粘度是 Level-D (7.73) 的 4.5 倍，储存 26 天后粘度变为初始粘度的

2.7 倍。Level-B (3.87)组也显示出比较严重的增稠效应和储存结构化现象，但是其程度都比 Level-A (2.80)要轻——直到储存的第 26 天，粘度变为 520 Pa·s。Level-C (5.48)组的样品初始粘度与 Level-D (7.73)相当，但粘度增长却比 Level-D (7.73)快了许多，到储存第 27 天时 Level-C (5.48)组粘度是 218 Pa·s。说明 Level-C (5.48)的结构化程度比 Level-A (2.80)和 Level-B (3.87)要轻许多。作为控制组，100 质量份端羟基聚二甲基硅氧烷中加入 8 质量份 Aerosil 200 气相二氧化硅，组合物粘度立即超过 2000 Pa·s。

Cochrane 等<sup>[102]</sup>提出的模型显示出同样的结果。他们提出，大量的三甲基硅烷基在气相二氧化硅表面的存在阻止了长段聚硅氧烷分子链在气相二氧化硅上的吸附。三甲基硅烷基对 PDMS 的分子链没有吸附作用，同时还能因为空间位阻效应妨碍此基团周围的 Si—OH 对 PDMS 的吸附。引入三甲基硅烷基能同时通过这两种机理阻碍气相二氧化硅对 PDMS 的吸附。这意味着只要能进行充分地疏水处理，气相二氧化硅的增稠和结构化效应就会被极大地削弱。

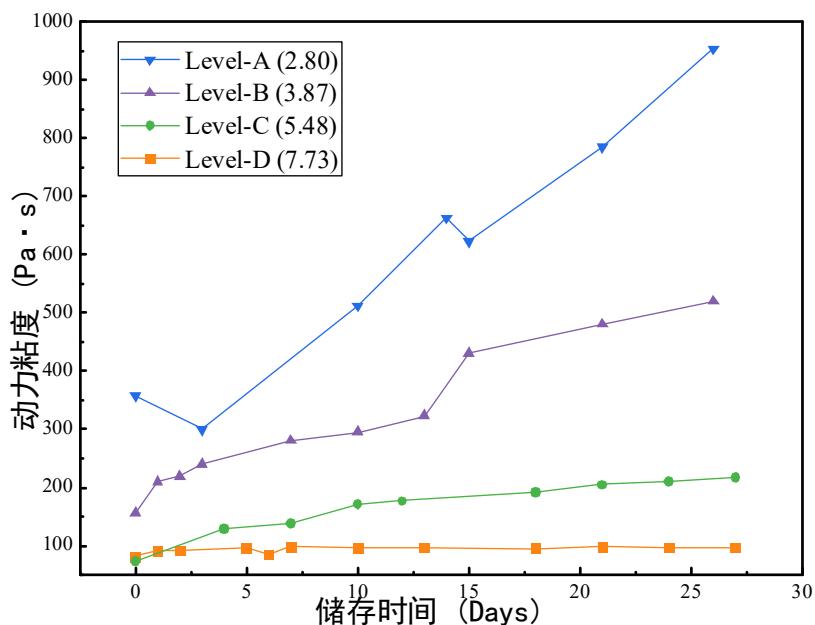


图 2-5 使用不同处理强度级别气相二氧化硅配制 RTV 硅橡胶组合物的粘度变化

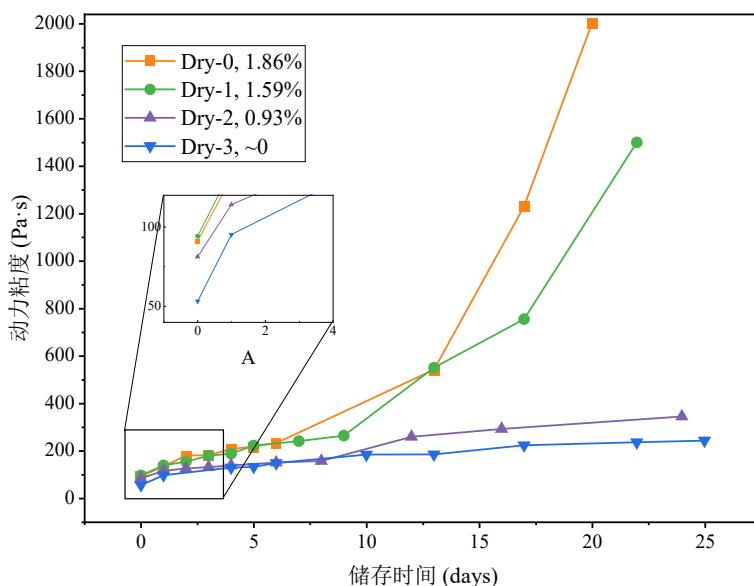


图 2-6 使用不同物理吸附水含量的气相二氧化硅配制 RTV 硅橡胶组合物的粘度随储存时间的变化

### 2.4.3 吸水含量

图 2-6 展示了使用四组不同含水量的 Aerosil R8200 气相二氧化硅与端羟基聚二甲基硅氧烷配制的 RTV 组合物的粘度变化数据，分别是 Dry-0、Dry-1、Dry-2 和 Dry-3，他们所使用的气相二氧化硅含水量分别为 1.86%、1.59%、0.93% 和 0%。这些组合物配制的配方是 100 份端羟基聚二甲基硅氧烷配 30 份相应干燥程度的气相二氧化硅。从图 2-6 中的子图可以清晰地看出气相二氧化硅含水量对初始增稠的影响：四种 RTV 的初始粘度分别为 91 Pa·s、94 Pa·s、81 Pa·s 和 53 Pa·s。Dry-3 的初始粘度几乎是 Dry-0 的一半。随着含水量的增加，增稠效应显著地提升了。

RTV 组合物的结构化行为是一个时间依赖的过程。并且数据显示结构化受物理吸附水含量的影响程度远大于增稠效应所受影响。按含水量降序，储存 7 天后的 RTV 组合物的粘度分别为 271 Pa·s、239 Pa·s、151 Pa·s 和 155 Pa·s，此时 Dry-0 的粘度大约是 Dry-3 的 1.7 倍。在储存 17 天之后，它们的粘度分别为 1230 Pa·s、754 Pa·s、297 Pa·s 和 221 Pa·s，此时 Dry-0 的粘度大约是 Dry-3 的 5.6 倍。在储存的第 20 天，Dry-0 的粘度大约是 Dry-3 的 8.5 倍。一般情况下粘度大于 1000 Pa·s 的 RTV 硅橡胶是无法使用的。所以在配制 RTV 硅橡胶胶黏剂时有必要将气相二氧化硅在 110℃烘箱中烘干 4 小时以上，这可以显著延长胶黏剂的保质期。

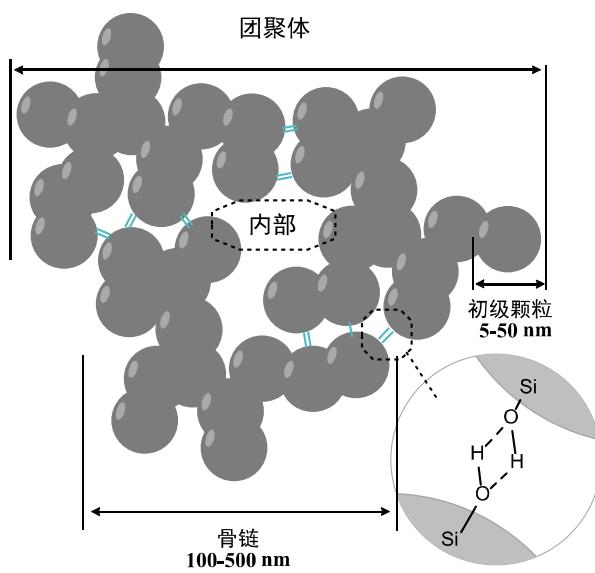


图 2-7 气相二氧化硅在固体粉末状态

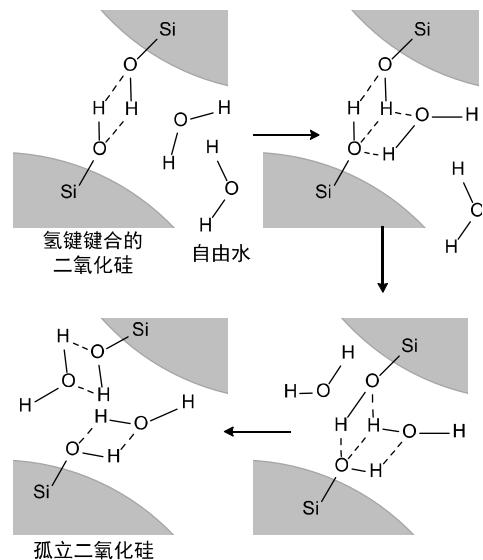


图 2-8 气相二氧化硅团聚体在水的作用下逐渐“溶解”

理解气相二氧化硅独立存在和气相二氧化硅-硅橡胶混合物中气相二氧化硅结构和表面化学的区别，对研究水在结构化中的作用机理至关重要。如图 2-7 所示，气相二氧化硅在使用之前并非以一个个孤立的初级颗粒形式存在，而是先由初级颗粒 (primary particle) 以烧结形式而非物理吸附组成二氧化硅骨链 (aggregates)，然后再由骨链通过氢键等物理作用相互组合而形成团聚体 (agglomerates)。

当气相二氧化硅与硅橡胶混合配制成 RTV 组合物时，初期有大量气相二氧化硅以聚集体形式存在，团聚体内多部分骨链的内部往往有较大未暴露在聚合物池中的中空地带，见图 2-7 “内部”字样。由于起初不能被聚合物接触到，所以这部分未暴露的表面暂时未能引起粘度增加。骨链与骨链之间的结合是通过较弱的物理键形成团聚体的，如图 2-7 所示氢键。然而，由于体系中存在气相二氧化硅引入的游离水，又因为聚硅氧烷这一液态体系赋予了气相二氧化硅一定的运动自由，随着时间的推移，在骨链与骨链之间起主要连接作用的氢键被水“溶解”。具体溶解过程见图 2-8，自由水占领了硅羟基所能形成氢键的位点。气相二氧化硅团聚体由此被分割成独立的骨链。这一过程使得前面提到的未被接触的真空“内部”被暴露了出来，此后气相二氧化硅总质量没变，但却能吸附更多的聚硅氧烷链了。因为“溶解”过程的速度较慢，所以结构化是时间依赖的，即结构化程度随着时间增长逐渐加重。

本文认为“溶解”模型很好地解释了结构化的速度与含水量的关系以及时间

依赖性。后面将看到,此“溶解”模型还能很好地解释温度对结构化速度的影响。

#### 2.4.4 储存温度

从图 2-9 中可看出储存温度对组合物粘度增长的速率有着莫大的影响。当组合物储存于 50℃的烘箱中时(AR30-H), 粘度急剧增加, 在第 5 天粘度为 1760 Pa·s, 在第 6 天超过了我们粘度计的量程 2000 Pa·s; 当 RTV 组合物储存于室温下时(AR30-R, 22–30 ℃), 储存的 4 天内粘度从初始的 100 Pa·s 增加到 200 Pa·s, 第 21 天增加到 1710 Pa·s; 当储存在-2℃时(AR30-L), RTV 组合物的粘度在第 8 天才变为初始粘度的 2 倍, 到第 21 天时粘度是 650 Pa·s; 当组合物被储存于-15℃时(AR30-VL), 直到第 34 天粘度始终稳定在 110 Pa·s 左右。这说明适当低的温度可显著减缓甚至避免结构化的发生。

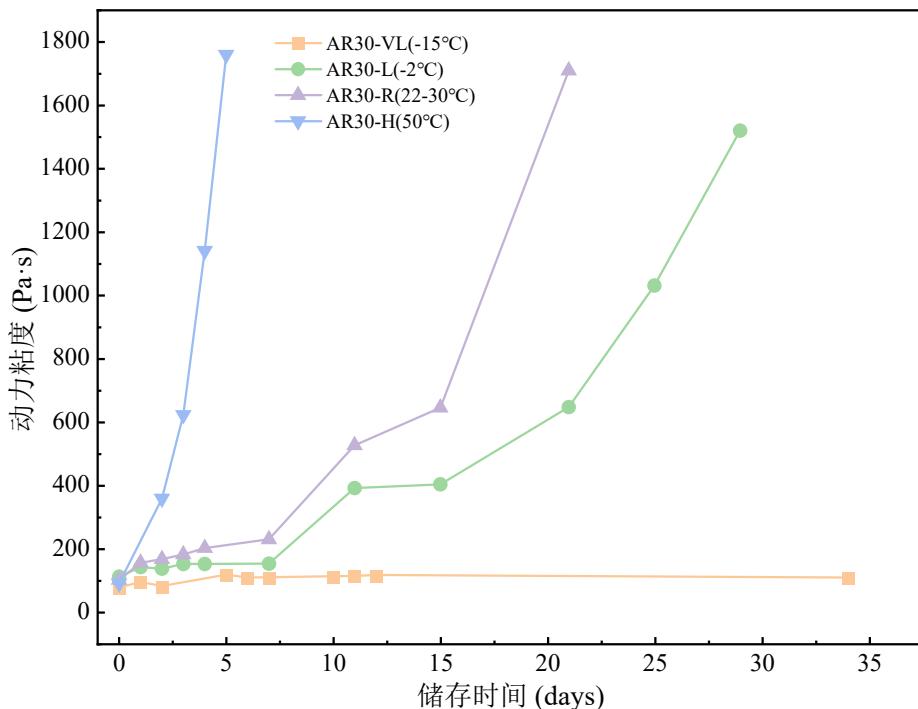


图 2-9 RTV 硅橡胶组合物在不同温度下储存时粘度的变化

1.2.1(P.1)中已经对 Si–O–Si 链卓越的柔顺性进行了综述,这样的性质使硅橡胶的结晶温度低至-60℃,有着非常低的玻璃化转变温度约-120℃,并且是一种非缠结性的聚合物<sup>[103]</sup>。所有这些性质使得未交联的 PDMS 在室温下以液态存在,即使是分子量大于 50 万的甲基乙烯基硅橡胶,也是可流平的液体。同样,端羟

基聚二甲基硅氧烷与气相二氧化硅配制而成的 RTV 组合物也是液体。聚硅氧烷分子链在聚合物池中进行着相对自由的热运动，直到它们被按照图 3-8(P.41)所示状态被气相二氧化硅吸附。在此理论模型中，环境温度越高，能自由运动的每个链段就越短，整体运动的自由度越大，单位时间内端羟基聚硅氧烷的端羟基和硅氧烷主链接触气相二氧化硅的频次就越多，自然就有更快的结构化速度了。这解释了气相二氧化硅填充的硅橡胶结构化的温度依赖性。

应用此模型，具体到本节实验来说。当存储在-15℃时，温度离聚硅氧烷的软化点比较近，因此此温度下的聚硅氧烷链相较于室温下的，更难运动也活性更低。端羟基聚硅氧烷的羟基和主链都更难与气相二氧化硅形成物理或化学键合以发生结构化。至此我们可以断定，适当低的温度，如-15℃可有效地延长 RTV 组合物的储存期限。

#### 2.4.5 非反应性二甲基硅油

表 2-6 使用不同基础聚合物配制 RTV 硅橡胶的配方

Groups	HPDMS (10 Pa·s)	Dimethicone (10 Pa·s)	HPDMS (5 Pa·s)	Aerosil R8200
a	90+10	--	--	30
b	90	--	10	30
c	90	10	--	30
d	--	100	--	30

表 2-6 描述了本节实验的分组设计。本实验可观察加入部分低粘度端羟基硅橡胶对组合物结构化的影响、少量二甲基硅油的存在对组合物结构化的影响以及端羟基对组合物结构化的贡献占比。粘度监测结果示于图 2-10 中。

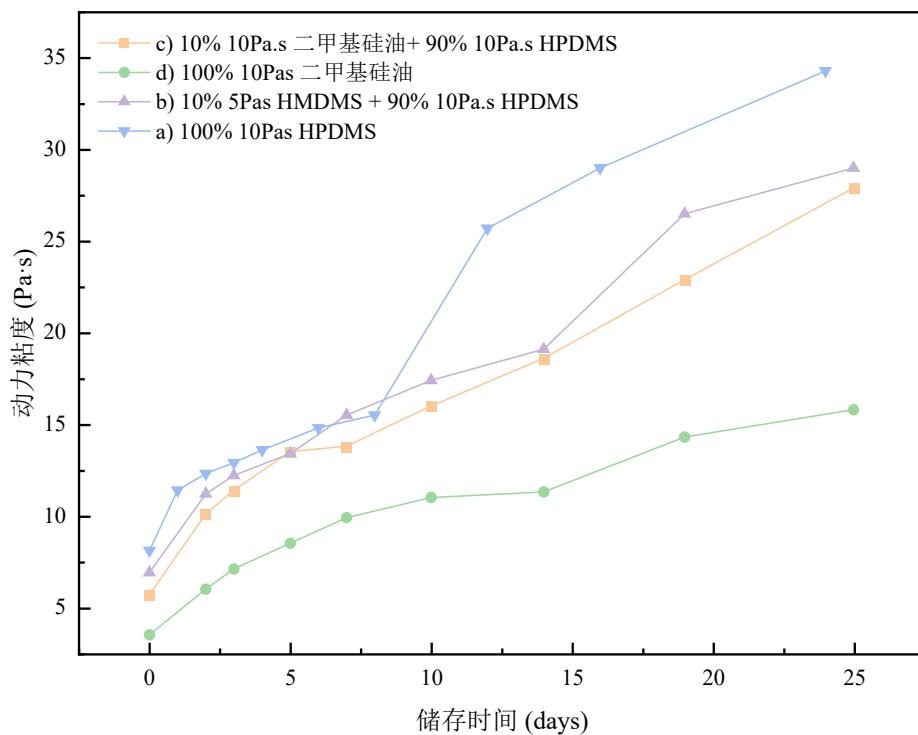


图 2-10 基础聚合物配合不同比例和类型的二甲基硅油时粘度随时间的变化

将 b 组和 a 组比较, 可以发现将 10% 的  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  端羟基聚硅氧烷替换为  $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  端羟基聚硅氧烷之后, 粘度的绝对大小有了一定程度的降低。一部分聚合物的分子量降低, 总粘度降低是显而易见的结果。但并未见结构化速度有明显的低。将 c 组和 a 组比较, 将 10% 的  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  端羟基聚硅氧烷替换为粘度同样为  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  但没有端羟基的二甲基硅油之后, 略微降低了粘度的大小, 也略微降低了结构化的速度。这说明端羟基对组合物的粘度有较大贡献, 也影响着结构化速度。将 d 组与 a 组比较, 将  $10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  端羟基聚硅氧烷全部替换为同样粘度的二甲基硅油。可见尽管基础聚合物的粘度相同, 但无论是初始粘度大小还是粘度增长速率, 使用二甲基硅油的 d 组都远小于使用端羟基聚硅氧烷的 a 组。a 组的初始粘度为  $81 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 而 d 组的初始粘度仅为  $35 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 经过 24 天的储存, a 组的粘度增长到  $343 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ , 而 d 组的粘度增长到  $158 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。经计算, d 组将二甲基硅油两端的甲基换为羟基后, 初始粘度变成 a 组的 231%, 24 天后的粘度变为 a 组的 217%。说明端羟基聚硅氧烷的端羟基对增稠效应有很大贡献。

对端羟基的影响可提出有效的解释。一方面, HPDMS 两端的羟基有较强的极性, 相比于 Si—O—Si 主链, 它更容易与气相二氧化硅表面的羟基形成氢键。另一方面, 一个端羟基可与一个二氧化硅上的硅羟基形成 2 个氢键, 而硅氧烷结构

单元与硅羟基仅能形成 1 个氢键。

## 2.5 本章小结

本章的研究目的是各种因素对气相二氧化硅填充的端羟基聚二甲基硅氧烷组合物结构化的影响，影响因素有：气相二氧化硅疏水处理强度、物理吸附水含量、组合物的储存温度和聚硅氧烷的具体组成。以下为本章主要结论：

(1) 亲水性气相二氧化硅加入到  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷中会使体系立刻增稠至粘度极大。通过无溶剂的气相二氧化硅疏水处理工艺制得了疏水性气相二氧化硅。所制得的疏水性气相二氧化硅能很大程度上延缓 RTV 组合物的结构化。

(2) 自由水的存在是结构化的重要影响因素。使用干燥处理过的气相二氧化硅配制的 RTV 组合物在储存 17 天之后的粘度是未干燥气相二氧化硅组的 5.6 倍。在 110℃下充分干燥对延缓 RTV 组合物的结构化帮助巨大。

(3) 温度也是结构化的重要影响因素。将组合物密封储存于 -15℃ 的环境能基本避免 100:30 比例配制的 RTV 组合物的结构化：34 天内粘度没有明显变化。

(4) 对比二甲基硅油与  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷(HPDMS)分别与 30 质量份气相二氧化硅配制成 RTV 组合物后的结构化情况，可得知  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷的端羟基对增稠效应和结构化都有较大的贡献。

此外，提出了 HPDMS 与气相二氧化硅混合物中，二氧化硅-二氧化硅氢键的“溶解”模型。其核心思想是，RTV 体系中意外引入的水分会部分以自由水形式存在，这些自由水会逐渐“溶解”气相二氧化硅的骨链之间的氢键而暴露原本未暴露的气相二氧化硅表面，进而使聚硅氧烷分子链更加不自由、粘度变大发生结构化。此模型开创性地解释了结构化的时间依赖性、温度依赖性和结构化与物理吸附水含量的关系。

## 第3章 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的制备与性能研究

### 3.1 引言

在第2章解决了胶黏剂储存过程中快速结构化、增稠至无法使用的问题，本章着手室温硫化硅橡胶胶黏剂本身的配方设计和性能研究。双组分室温硫化硅橡胶胶黏剂(以下简称RTV-2胶黏剂)一种常见分装方式和最简主要成分见表3-1。使用时，将AB组分按25:1~10:1的比例混匀即可开始施工。

表3-1 RTV-2 硅橡胶胶黏剂最简分装方式

组分	A组分	B组分(固化剂)
成分	基础聚合物	交联剂
	补强填料	催化剂
	功能填料	

本论文所研究的胶黏剂若按用途分类，为结构胶，对力学性能的要求是首要的。因此本章将以表3-1所示的模式设计研制RTV-2胶黏剂。

### 3.2 原料与设备

先对原料选择种类和理由作说明。

所选基础聚合物为 $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷，依不同应用场景，此物质常用的称谓还有羟基封端聚二甲基硅氧烷、端羟基硅油、107硅橡胶等。

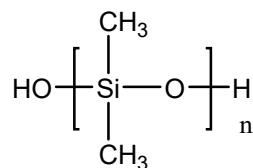


图3-1  $\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷结构式

补强填料的选取，对RTV硅橡胶的力学性能来说是重中之重。本章所选气相二氧化硅型号为赢创德固赛AEROSIL® R812S。

为降低胶黏剂密度，本论文选择使用空心玻璃微珠作为低密度填料来降低RTV-2胶黏剂的密度。所选型号为3M™空心玻璃微珠K25。

表 3-2 实验材料、规格及生产商

材料名称	型号规格	厂商
$\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷	粘度 10000mPa.s	济南赢裕化工有限公司
气相二氧化硅	AEROSIL® R812S	德国 Evonik Degussa GmbH
空心玻璃微珠	K25; 真密度 0.25	美国 3M Company
正硅酸四乙酯 (TEOS)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)	化学纯	国药集团化学试剂有限公司

表 3-3 实验设备、测试设备与工具信息

设备名称	型号	厂商
三辊研磨机	SM260	莱州市胜龙化工机械有限公司
真空干燥箱	101-2AB	天津市泰斯特仪器有限公司
马弗炉	KSY-6D-16	合肥科晶材料技术有限公司
万能力学试验机	RGM4100	深圳瑞格尔仪器有限公司
Shore A 硬度计	LXD-A	上海思为仪器制造有限公司
全自动电子密度计	DK-300	厦门金测电子科技有限公司

### 3.3 实验方法

#### 3.3.1 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的制备

本论文将 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的制备分为原料前处理、配制两个阶段。

##### (1) 原料前处理

根据第 2 章的结论, RTV 体系里游离的水分子和气相二氧化硅表面过量的羟基是 RTV 胶料配制过程中和储存过程中增稠至不可用的主要原因。因此在配制 RTV 胶黏剂前应对 107 硅橡胶、气相二氧化硅和空心玻璃微珠都进行充分的干燥处理, 使用鼓风干燥箱将气相二氧化硅和空心玻璃微珠在 120℃下烘干 12 小时, 使用真空干燥箱将 107 硅橡胶在 110℃, -0.095MPa 真空度下干燥 4 小时。并且干燥后的原料立即使用。

##### (2) 配制胶黏剂

将干燥后的 107 硅橡胶倒入开启的三辊研磨机, 待 107 在前两辊上均匀分布, 随后逐渐在辊上加入预定质量份数的气相二氧化硅, 加完之后研磨混合三次

至气相二氧化硅在 107 硅橡胶中充分均匀分散。之后加入预定质量份数的空心玻璃微珠，此时调大辊间距避免空心玻璃微珠被剪切破碎。同样混合三次之后将产物取出，密封备用。

表 3-4 配制 RTV 胶黏剂 A 组分若干组别的配方<sup>\*</sup>

气相二氧化硅/phr	30	25	20	15	10	0
空心玻璃微珠/phr						
10	S <sup>30</sup> P <sup>10</sup>	S <sup>25</sup> P <sup>10</sup>	S <sup>20</sup> P <sup>10</sup>	S <sup>15</sup> P <sup>10</sup>	S <sup>10</sup> P <sup>10</sup>	S <sup>0</sup> P <sup>10</sup>
8	S <sup>30</sup> P <sup>8</sup>	S <sup>25</sup> P <sup>8</sup>	S <sup>20</sup> P <sup>8</sup>	S <sup>15</sup> P <sup>8</sup>	S <sup>10</sup> P <sup>8</sup>	S <sup>0</sup> P <sup>8</sup>
6	S <sup>30</sup> P <sup>6</sup>	S <sup>25</sup> P <sup>6</sup>	S <sup>20</sup> P <sup>6</sup>	S <sup>15</sup> P <sup>6</sup>	S <sup>10</sup> P <sup>6</sup>	S <sup>0</sup> P <sup>6</sup>
4	S <sup>30</sup> P <sup>4</sup>	S <sup>25</sup> P <sup>4</sup>	S <sup>20</sup> P <sup>4</sup>	S <sup>15</sup> P <sup>4</sup>	S <sup>10</sup> P <sup>4</sup>	S <sup>0</sup> P <sup>4</sup>
0	S <sup>30</sup> P <sup>0</sup>	S <sup>25</sup> P <sup>0</sup>	S <sup>20</sup> P <sup>0</sup>	S <sup>15</sup> P <sup>0</sup>	S <sup>10</sup> P <sup>0</sup>	S <sup>0</sup> P <sup>0</sup>

\*注：样品型号 S<sup>m</sup>P<sup>n</sup> 表示此胶黏剂样品由 100 质量份 107 硅橡胶，m 质量份气相二氧化硅和 n 份空心玻璃微珠，经过前述前处理过程和胶黏剂 A 组分主剂制备的工艺过程之后所得到的胶黏剂。其中 S=silica, P=sphere。

### 3.3.2 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的硫化与制样

不同于第 2 章，本章大多数测试研究都聚焦于硫化后的硅橡胶弹性体。本章将先研究满足操作时间、表干时间要求的交联剂、催化剂用量。之后用此最佳用量来硫化不同气相二氧化硅和空心玻璃微珠份数的硅橡胶以研究配方与各种性能的关系。

交联剂的硫化过程如下：

称取一定质量的胶黏剂主剂，以主剂中含有的 107 硅橡胶的质量为 100 质量份计，按预定量分别称取正硅酸四乙酯和二月桂酸二丁基锡。例如样品使用表 3-5 中 L<sup>2</sup>C<sup>42</sup> 表示该样品使用交联剂 2 phr，使用催化剂 0.42 份(以 107 硅橡胶 100 份计)。称取完的催化剂和交联剂加入到胶黏剂主剂中，充分搅拌，混合 3min 之后浇注于聚四氟乙烯模具中等待固化。作为力学测试的样品固化时间为 7 天，期间环境温度为 10-25℃。

胶黏剂的配制、制样与固化过程如图 3-2。

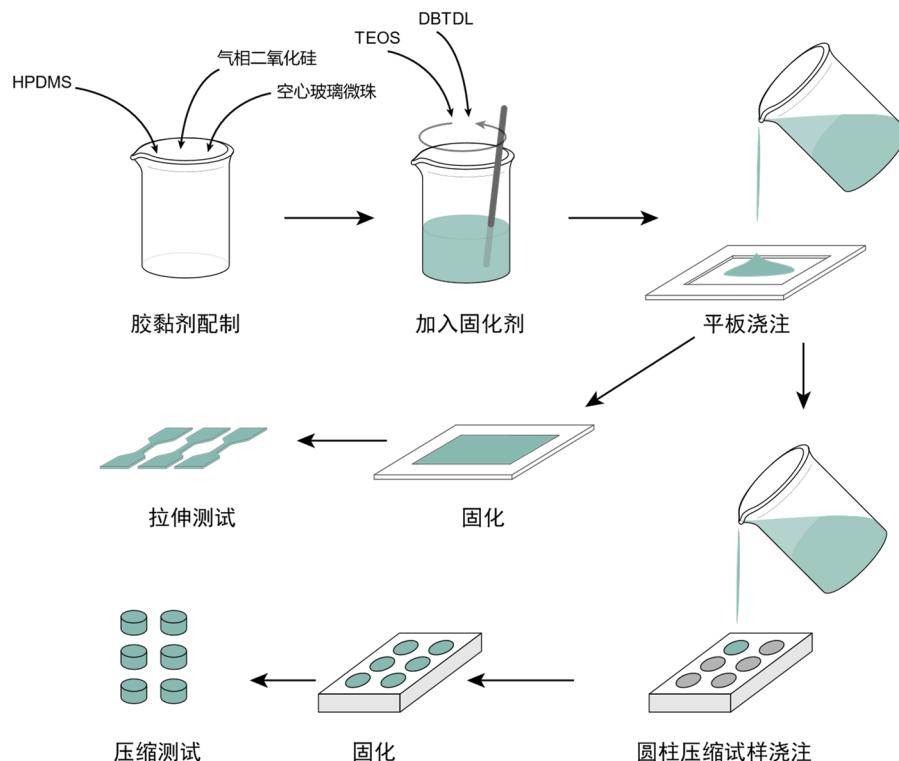


图 3-2 胶黏剂的配制、制样与固化过程示意图

### 3.3.3 交联剂与催化剂的用量

交联剂和催化剂，尤其是催化剂的用量，是 RTV 胶黏剂硫化速度的首要影响因素。为研究催化剂、交联剂对可操作时间与表干时间的影响，本章制备以下样品以测试其可操作时间与表干时间等，其中所有样品均，用于研究交联剂的用量对室温硫化硅橡胶的硫化速度的影响的相关实验见表 3-5，研究交联剂的用量对室温硫化硅橡胶的硫化速度的影响的相关实验见表 3-6。

表 3-5 催化剂含量一定时改变交联剂量的试样

样品编号	正硅酸四乙酯/phr*	二月桂酸二丁基锡/phr
L <sup>2</sup> C <sup>42</sup> *	2	0.42
L <sup>3</sup> C <sup>42</sup>	3	0.42
L <sup>4</sup> C <sup>42</sup>	4	0.42
L <sup>5</sup> C <sup>42</sup>	5	0.42
L <sup>7</sup> C <sup>42</sup>	7	0.42

\*注: phr=质量份, 以 107 硅橡胶 100 份计, 下同; L=crosslinker, C=Catalyst. 下同

表 3-6 交联剂含量一定时改变催化剂量的试样

样品编号	正硅酸四乙酯/phr	二月桂酸二丁基锡/phr
L <sup>5</sup> C <sup>32</sup>	5	0.32
L <sup>5</sup> C <sup>37</sup>	5	0.37
L <sup>5</sup> C <sup>42</sup>	5	0.42
L <sup>5</sup> C <sup>50</sup>	5	0.50
L <sup>5</sup> C <sup>62</sup>	5	0.62
L <sup>5</sup> C <sup>90</sup>	5	0.90

### 3.4 测试与表征

#### 3.4.1 胶黏剂可操作时间的测定

参考国家标准《GB/T 7123.1—2015 多组分胶粘剂可操作时间的测定》, 文件中定义了可操作时间(working life): 多组分胶黏剂配制后至规定条件下能维持胶粘剂施工性能的时间。标准里提供了多种操作时间的测试方法, 本论文选择铺展法, 其原理是通过计量从胶黏剂两组分混匀直到无法手动铺展开来的时长。

具体方法是, 在温度为( $23 \pm 2$ )℃条件下, 称取约 200g 前面所制备的胶黏剂与预定的固化剂混合均匀, 开始计时, 每间隔 5-10 分钟尝试一次将胶黏剂翻动然后铺展开来, 知道无法顺利铺展时停止计时。将此计时时长作为胶黏剂的可操作时间。

#### 3.4.2 胶黏剂表干时间的测定

参考标准 GB/T 13477.5—2002, 本文对胶黏剂表干时间所用测试方法如下: 将胶黏剂与固化剂混合均匀后置于模具中, 若干时间后, 用无水乙醇擦净手指, 然后用手指轻按固化中的试样的三个不同部位, 每隔一定时间操作一次。无试样粘附在手指上使即为试样表干时间到时。

#### 3.4.3 硫化的胶黏剂拉伸性能测试

前述硫化与制样过程中已硫化制得 2mm 厚的正方形橡胶板, 按照 GB/T

528—2009 中所描述的“1型”哑铃样来冲裁出哑铃型样条。使用深圳瑞格尔仪器有限公司生产的 RGM4100 万能材料试验机进行测试，记录拉伸试样的拉断强度和断裂伸长率，万能试验机的拉伸移动速率为  $500\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

### 3.4.4 硫化的胶黏剂压缩性能测试

前述硫化与制样过程中已硫化制得截面直径 30mm，高 12.5mm 的圆柱体，按照 GB/T 7757—2009，以 10mm/min 的压缩位移速度测定其压缩性能。记录应变为 20%时的压缩模量。

### 3.4.5 硅橡胶硬度测试

依据标准 GB/T 531.1—2008，将硅橡胶的圆柱形压缩样在被进行压缩测试之前先用邵氏 A 型硬度计进行硬度测试。

### 3.4.6 硅橡胶密度测试

使用全自动电子密度计对硅橡胶样品进行相对密度测试。

### 3.4.7 经热处理的硅橡胶拉伸性能测试

为研究胶黏剂硫化后在高温工作环境中的力学性能，将哑铃形拉伸试样在 200℃，250℃ 和 300℃ 马弗炉空气气氛中处理 10 分钟后取出，立即按前述方式测试其拉伸强度。

### 3.4.8 热导率测试

使用日本京都电子工业株式会社生产的 QTM-500 型导热系数测定仪测定硅橡胶的导热系数。

### 3.4.9 热失重分析（TGA）

使用德国耐驰（NETZSCH）STA449C/3/G 型同步综合热分析仪研究室温硫化硅橡胶在高温下的行为。测试条件为：空气气氛，升温速率：10K/min，室温至 1300℃。

### 3.5 结果与讨论

#### 3.5.1 可操作时间与表干时间

图 3-3 所示数据为催化剂用量 0.42 份时, 交联剂 TEOS 用量对 RTV 硅橡胶表干时间和可操作时间的影响。交联剂用量为 2 份时, 可操作时间为 250 min, 表干时间为 120 h。此时可操作时间远远大于所需要的可操作时间 100 min, 而表干时间过长, 严重影响后续施工进度。随着 TEOS 增加到 4 份, 可操作时间降低到了 153 min, 表干时间也缩短到了 27 h, 但还是超出了所需要的时长。TEOS 用量增加到 5 份, RTV 硅橡胶可操作时间为 102 min, 表干时间为 18 h。此时长较为符合本研究所面向的实际工程需要, 因此认为 5 份 TEOS 为合适的交联剂份数。随着 TEOS 用量继续增加到 7 份, 可操作时间降低至 70 分钟, 这一时间已经低于本胶黏剂所需要的操作时长。

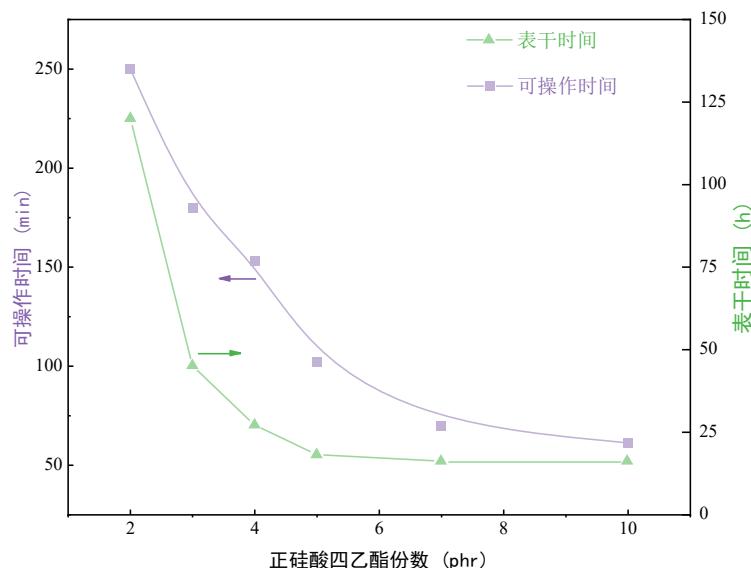


图 3-3 DBTDL 用量为 0.42 份时, TEOS 用量对 RTV 硅橡胶表干时间  
和可操作时间的影响

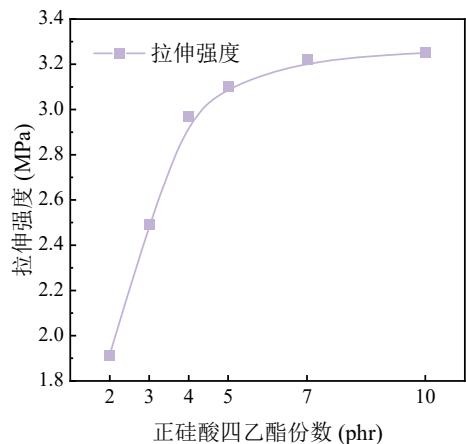


图 3-4 DBTDL 用量为 0.42 份时，  
TEOS 的用量对拉伸强度的影响

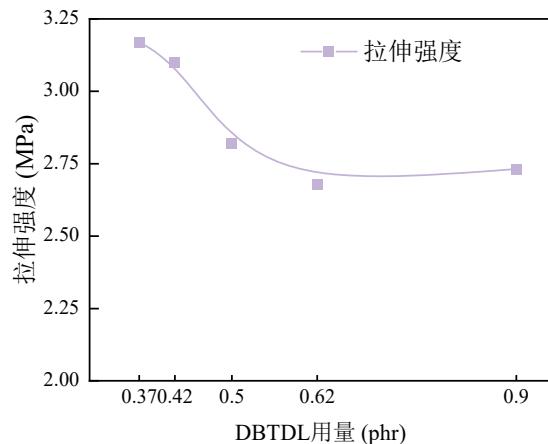


图 3-5 TEOS 的用量为 5 份时，DBTDL 用量对  
拉伸强度的影响

随着交联剂用量的变化，拉伸强度的变化如图 3-7 所示。TEOS 量 2 份时拉伸强度仅 1.91 MPa, 5 份时拉伸强度为 3.10 MPa, 7 份和 10 份时分别为 3.22 MPa 和 3.25 MPa。交联之后多余的 TEOS 会水解形成二氧化硅，并事实上构成对硅橡胶的补强作用<sup>[104]</sup>。这是 TEOS 多于 5 份之后拉伸强度还在缓慢上升的主要原因。有研究指出 TEOS 在过量时引起“返原”现象<sup>[33]</sup>，所以权衡之下同样应选择 5 phr TEOS 作为交联剂用量。

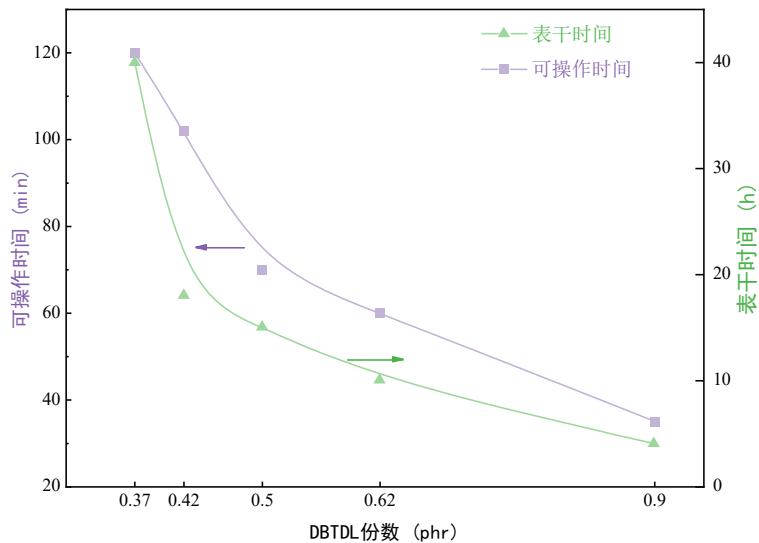


图 3-6 TEOS 用量控制为 5 份时，DBTDL 的用量对可操作时间和  
表干时间的影响

TEOS 用量为 5 phr 不变时，催化剂的用量对可操作时间和表干时间的影响

如图 3-6 所示。当催化剂较少, 为 0.37 份时, 可操作时间为 120 min, 表干时间为 40 h, 表干太慢影响后续施工流程。催化剂 0.42 份时, 可操作时间为 102 min, 表干时间 18 h。催化剂多至 0.9 份时, 可操作时间仅 35 min, 表干时间为 4 h。此时固化速度过快, 操作时间过短。0.42 份为合适的催化剂份数。

图 3-5 示出了此时拉伸强度的变化。催化剂用量低时, 胶黏剂由足够的时间进行流动、排出气泡, 因此硫化后细微缺陷较少, 而催化剂 0.62 份甚至 0.9 份时, 由于硫化较快, 许多细小的气泡没来得及逸出就被快速交联的胶黏剂束缚在内部了。因此从数据表面上看, 呈现出催化剂越多拉伸强度越低的趋势。无论如何, 0.42 份的催化剂份数可以兼顾拉伸强度和固化速度。

依据以上测试与分析, 选择 5 质量份的交联剂 TEOS, 0.42 质量份的 DBTDL 作为固化剂的最终比例。并以此配方制成固化剂用于制备力学性能等其他所有测试的样品。

### 3.5.2 填料对拉伸性能的影响

表 3-4 所示的所有 RTV 硅橡胶样品编号均严格按 3.3.1 所述工艺过程制成胶黏剂主剂, 按 3.3.2 所述过程硫化制样, 并制成哑铃形试样做了拉伸测试。

各组胶黏剂的拉伸强度测试数据如图 3-7 所示。气相二氧化硅份数 S 变化而空心玻璃微珠份数 P 不变时。气相二氧化硅和空心玻璃微珠均不加入的  $S^0P^0$  拉伸强度为 0.26MPa, 不加入空心玻璃微珠, 加入 10 份气相二氧化硅的样品  $S^{10}P^0$  的拉伸强度为 0.67MPa, 而加入 15 份气相二氧化硅的  $S^{15}P^0$  拉伸强度为 1.03MPa。 $S^{20}P^0$  的拉伸强度为 1.26MPa,  $S^{25}P^0$  为 2.05,  $S^{30}P^0$  为 2.69MPa。拉伸强度从 0.26MPa 增加到 2.69MPa, 增长了 935%。对于空心玻璃微珠份数为最多的 10 份的一组  $P^{10}$  组, 拉伸强度从  $S^0P^{10}$  的 0.45MPa 持续增加到  $S^{30}P^{10}$  的 3.15MPa, 增加了  $S^0P^{10}$  的 600%。同样, 对于空心玻璃微珠份数分别为 4 份、6 份和 8 份的  $P^4$ 、 $P^6$  和  $P^8$  组, 也有类似的现象。从这些数据可看出, 在空心玻璃微珠份数相同时, 随着气相二氧化硅份数的增多, 拉伸强度增长非常剧烈。事实上在  $S^{30}P^{10}$  组的多个样品中, 拉伸强度最高的到达了 3.31MPa。

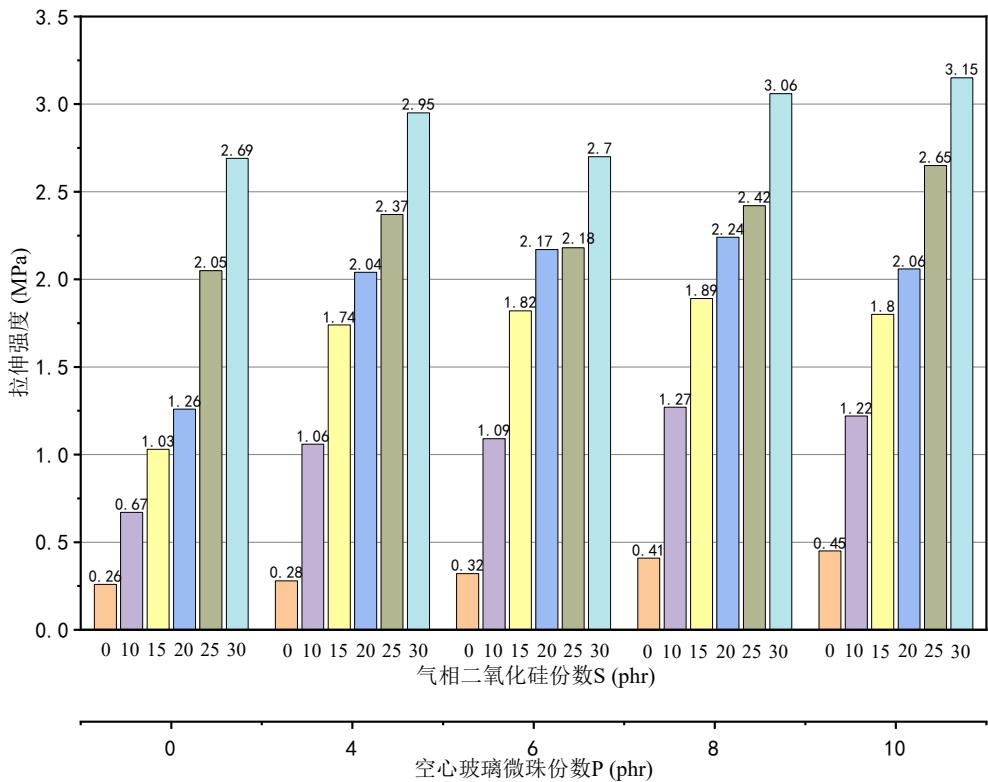


图 3-7 所有不同配方胶黏剂的拉伸强度测试数据

在将气相二氧化硅份数 S 相同，而空心玻璃微珠份数 P 不同的样品进行比较时，观察图 3-7 中不同组、颜色相同的数据柱。当不加入气相二氧化硅时，随着空心玻璃微珠的份数从 0 份到 10 份，RTV 硅橡胶拉伸强度从空白的 0.26MPa 增加到  $S^0P^{10}$  的 0.45MPa，增加了 73%。当气相二氧化硅份数为 15 份时，随着空心玻璃微珠的份数从 0 份到 10 份，RTV 硅橡胶拉伸强度从 1.03MPa 增加到 1.80MPa。且在空心玻璃微珠为 8 份时到达峰值 1.89MPa，比 0 份时增加 83%。而在气相二氧化硅为 30 份时，随着空心玻璃微珠从 0 到 10 份，拉伸强度从 2.69MPa 增加到 3.15MPa，增加了 17%。

以上数据说明，气相二氧化硅和空心玻璃微珠都能对 RTV 硅橡胶胶黏剂硫化后的拉伸强度有提升，其中气相二氧化硅带来的提升幅度极大，是主要的力学强度来源。而空心玻璃微珠在胶黏剂中原本是作为一种用于降低密度的填料，但图 3-7 数据表明其也能对力学性能有较强提升。

Cochrane<sup>[102]</sup>提出了详尽的气相二氧化硅在硅橡胶硫化前后所起作用的模型，模型描述了包括硫化前、储存中和硫化后的多达 9 种气相二氧化硅与聚二甲基

硅氧烷(PDMS)的结合状态。按照其观点，气相二氧化硅补强 107 硅橡胶的情况可用图 3-8 所示模型简化描述。

O 原子电负性为 3.5, Si 为 1.8, 因此 Si–O–Si 主链上的 O 原子能部分吸收 Si 的电子云而一定程度上呈现负电性，这使得 O 的孤对电子迫切需要找到电正性的电子进行电中和。同时，对于气相二氧化硅表面的–O–H，因为氢的电负性 2.1 同样显著小于 O 的 3.5，所以 H 原子电子云密度因 O 的吸引而变稀薄，从而呈现一定正电性。在 PDMS 与气相二氧化硅混合阶段，持续机械搅拌作用下，PDMS 主链上的氧原子有大量机会接触气相二氧化硅表面的硅羟基。两者接触时负电性 O 会和正电性的 H 相互吸引形成氢键，达成能量更低、更稳定的构象。

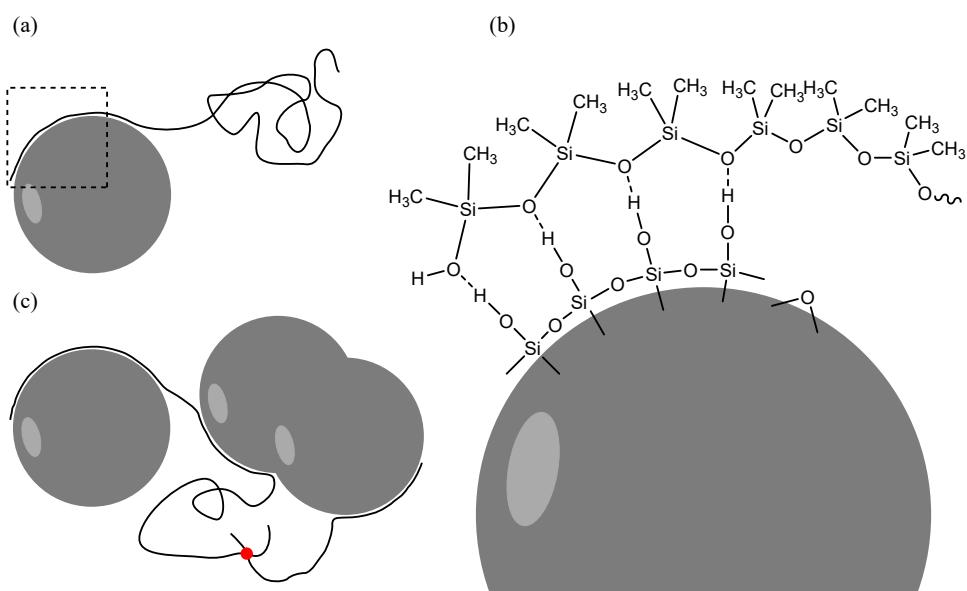


图 3-8 气相二氧化硅补强 107 硅橡胶的结合机理。其中，(a)为配制完成未交联的胶黏剂中气相二氧化硅与 PDMS 结合示意图。(b)为(a)中虚线框的放大示意图，(c)为 a 交联后的示意图，其中红点为化学交联点。

对拉伸强度数据的分析已经得出结论——气相二氧化硅份数的增加对硅橡胶的拉伸强度贡献相当大。这一现象可以得到解释。在不加入或者少量加入气相二氧化硅的情况下，硅橡胶由于其非常高的分子柔顺性和非常低的分子间力(见 1.2.1 相关叙述)，在外应力作用下会轻易发生分子间滑移和撕裂，显示出很低的拉伸强度；而当硅橡胶中气相二氧化硅含量较多时，每一个气相二氧化硅颗粒都可以与多条 PDMS 分子链发生氢键吸附，也就能事实上成为一个物理交联点。此时，虽然 PDMS 的分子间力非常弱，但与基础粒径约 14nm 的气相二氧化硅表面巨大数量的硅羟基吸引力强。所以可以认为气相二氧化硅本身是一种“胶黏

剂”，能作为“桥梁”将原本分子间力很弱的 PDMS 分子链桥接起来，形成“代分子间力”。这是气相二氧化硅增强硅橡胶有如此显著效果的原因。导致以上效应的性质根源总结起来就是：①气相二氧化硅比表面积相当大；②气相二氧化硅表面单位面积羟基含量大；③气相二氧化硅表面的羟基可与 Si—O—Si 主链形成数量巨大的氢键。

除了气相二氧化硅的影响，还可以看到空心玻璃微珠对拉伸强度有可观的贡献。这一影响可以用同气相二氧化硅补强机理类似的模型来解释。空心玻璃微珠的化学成分为碱石灰-硼硅酸盐玻璃(CAS: 65997-17-3)，其表面也有较多羟基可以吸附 PDMS 分子链，因此对 RTV 硅橡胶有一定的补强作用。

为充分解释两者补强作用大小差异悬殊的原因，下面考察两者比表面积的差异。本文所选用的空心玻璃微珠的直径约为  $90\mu\text{m}$ ，真密度为 0.25。已知比表面积公式，

$$A_s = \frac{3}{\rho R} \quad (3.1)$$

其中  $A_s$  为比表面积，单位为  $\text{cm}^2/\text{g}$ ， $\rho$  为真密度，单位为  $\text{g}/\text{cm}^3$ ， $R$  为球体半径，单位  $\mu\text{m}$ 。

将  $\rho = 0.25$  和  $R = 0.045$  代入此式计算得比表面积  $A_s = 267\text{cm}^2/\text{g}$ 。而本章所用气相二氧化硅的比表面积大约  $200\text{m}^2/\text{g}$ ，相差四个数量级，因此即使空心玻璃微珠有和气相二氧化硅相同的 Si—OH 面密度，也无法弥补两者表面积四个数量级的差距。这一分析解释了单位质量份数的气相二氧化硅与空心玻璃微珠的补强效果的差异。

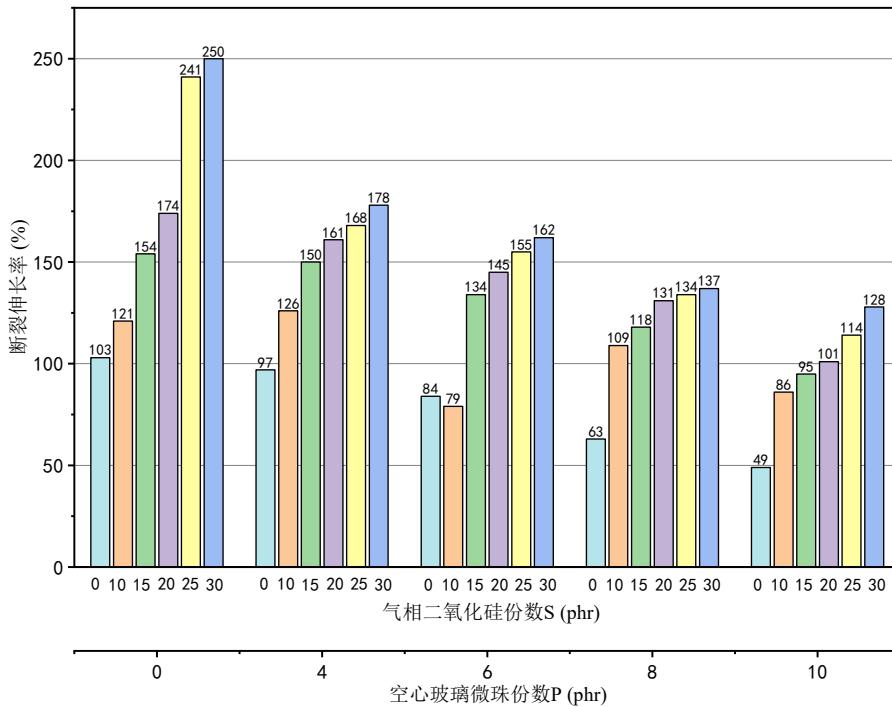


图 3-9 所有不同配方胶黏剂的断裂伸长率测试数据

图 3-9 展示了不同配方胶黏剂的断裂伸长率测试数据。观察空心玻璃微珠 P 相同时气相二氧化硅份数 S 对断裂伸长率的影响。可以明显地看到，随着 S 增大，硅橡胶的伸长率规律地增长。比如 P<sup>4</sup> 组，随着气相二氧化硅份数 P 按 0、10、15、20、25 和 30 增加，断裂伸长率依次为 97%、126%、150%、161%、168% 和 178%。又如 P<sup>10</sup> 组，伸长率依次为 49%、86%、95%、101%、114% 和 128%。

观察 S 不变时空心玻璃微珠份数 P 对硅橡胶断裂伸长率的影响。与气相二氧化硅相反，P 的增加会显著降低硅橡胶的断裂伸长率。如 S<sup>30</sup> 组(蓝色)，随着空心玻璃微珠的份数 P 增加，断裂伸长率依次为 250%、178%、162%、137% 和 128%。再如 S<sup>0</sup> 组，伸长率依次为 103%、97%、84%、63% 和 49%。

### 3.5.3 填料对压缩性能的影响

当气相二氧化硅与空心玻璃微珠份数变化时，S<sup>0</sup>P<sup>0</sup>~S<sup>30</sup>P<sup>10</sup> 硫化硅橡胶样品 20% 应变时的压缩模量如图 3-10 所示。从图中可以看到，从 S<sup>30</sup>P<sup>0</sup> 到 S<sup>30</sup>P<sup>10</sup>(气相二氧化硅份数为 30 份不变，空心玻璃微珠份数从 0 到 10 份)，压缩模量从 1.12MPa 升高至 3.31MPa，升高了 196%。在气相二氧化硅份数为 0、10 份、15 份、20 份和 25 份时，压缩模量随空心玻璃微珠份数的升高有同样的趋势，均为稳步提升。

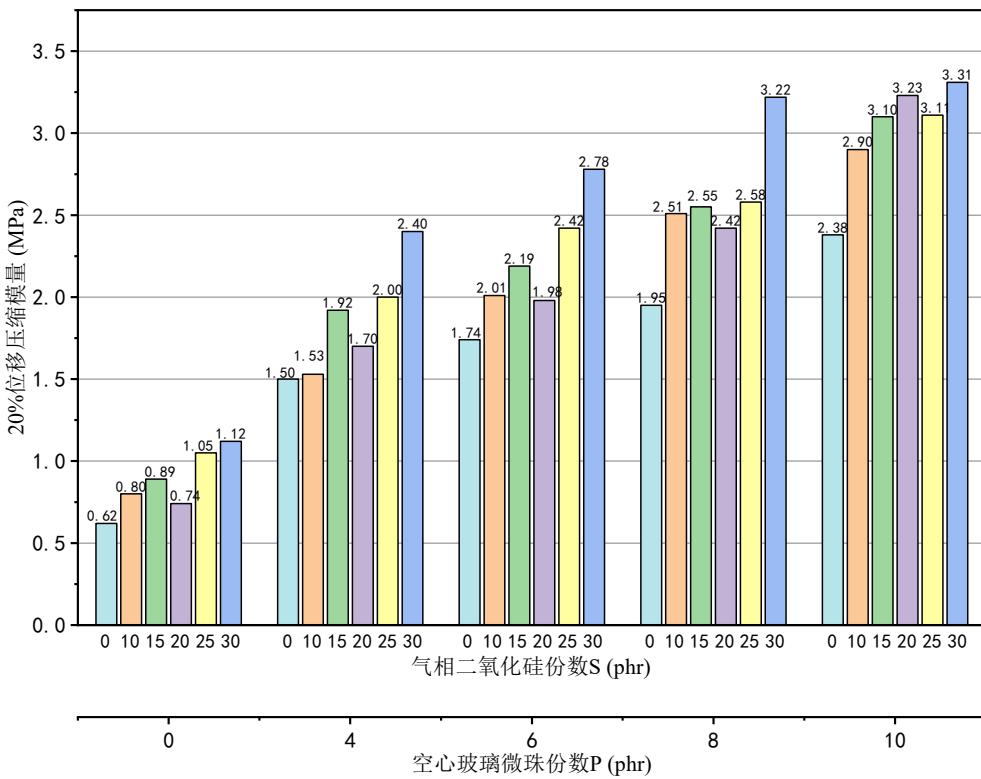


图 3-10 不同配方胶黏剂的 20%应变压缩模量测试数据

观察空心玻璃微珠份数不变时气相二氧化硅份数对压缩模量的影响。尽管有少许反常数据存在，但总体趋势能看出，在空心玻璃微珠份数不变时，气相二氧化硅的份数越多，压缩模量越大。气相二氧化硅对压缩模量的增强作用同样可用本章 3.5.2 部分提出的模型来解释。即气相二氧化硅越多，物理交联点越多，发生同样大小的应变，所需要的应力越大。根据体积压缩模量公式(3.2)得知体积压缩模量  $M_c$  也就越大。

$$M_c = \frac{F}{A\varepsilon} \quad (3.2)$$

此外，数据表明单位质量份数的气相二氧化硅带来的压缩模量的提升远远小于单位质量份数的空心玻璃微珠带来的提升。气相二氧化硅与空心玻璃微珠的关键差异是密度和体积，气相二氧化硅的颗粒密度应为 2.7 左右，直径小于 30nm，而空心玻璃微珠的颗粒密度为 0.25，直径约为 90μm，密度相差 10.8 倍，直径相差至少 3000 倍。直径 90μm 的空心玻璃微珠在本章所配制的胶黏剂体系里是一个庞然大物，在橡胶被拉伸时，空心玻璃微珠之间由于随橡胶被拉伸而远离，对拉伸强度影响有限，主要影响拉伸模量(如图 3-11.a)。而当橡胶被压缩时，空心玻璃微珠相互靠近、挤压，因其较大的体积和一定的抗压强度，硅橡胶的压

缩需要更大的力以克服整个玻璃微珠所涉及的阻力(如图 3-11.b)。所谓“涉及的阻力”，是指一个“巨大的”玻璃微珠移动所需要推动巨大数量的硅橡胶分子链和气相二氧化硅。

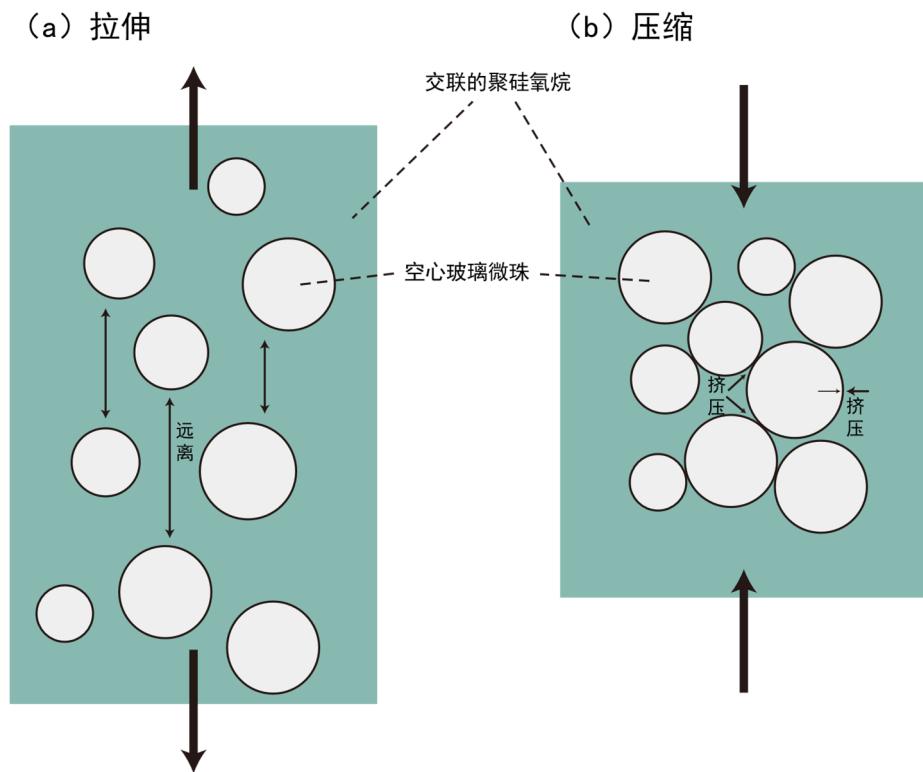


图 3-11 气相二氧化硅和空心玻璃微珠填充的硅橡胶体积微元在(a)拉伸和(b)压缩时的表现示意图

### 3.5.4 室温硫化硅橡胶的硬度

图 3-12 示出了硅橡胶在硫化后的硬度测试数据。

对于同样气相二氧化硅份数  $S$  的硅橡胶，其空心玻璃微珠份数越多，硬度就越大。例如从  $S^{15}P^0$  到  $S^{15}P^{10}$ (图 3-12 中绿色条)，硬度依次分别为 31, 37, 43, 46, 52。将此数据关于式子  $H = aS + b$  最小二乘拟合( $H$  为硬度， $S$  为空心玻璃微珠份数)，得到  $a = 2.09$ ,  $b = 30.1$ ，意味着  $S^{15}$  系列样空心玻璃微珠每增加 2 份，硬度增加约 2。此外  $S^{10}$ 、 $S^{20}$ 、 $S^{25}$  和  $S^{30}$  系列样的  $a$  值分别为 2.24、1.95、2.00 和 1.56。说明整体上也有每 1 质量份空心玻璃微珠贡献约 1 邵氏 A 硬度的规律。

而气相二氧化硅对硬度的提升则相对较小。这些现象均与压缩模量的情况类似。

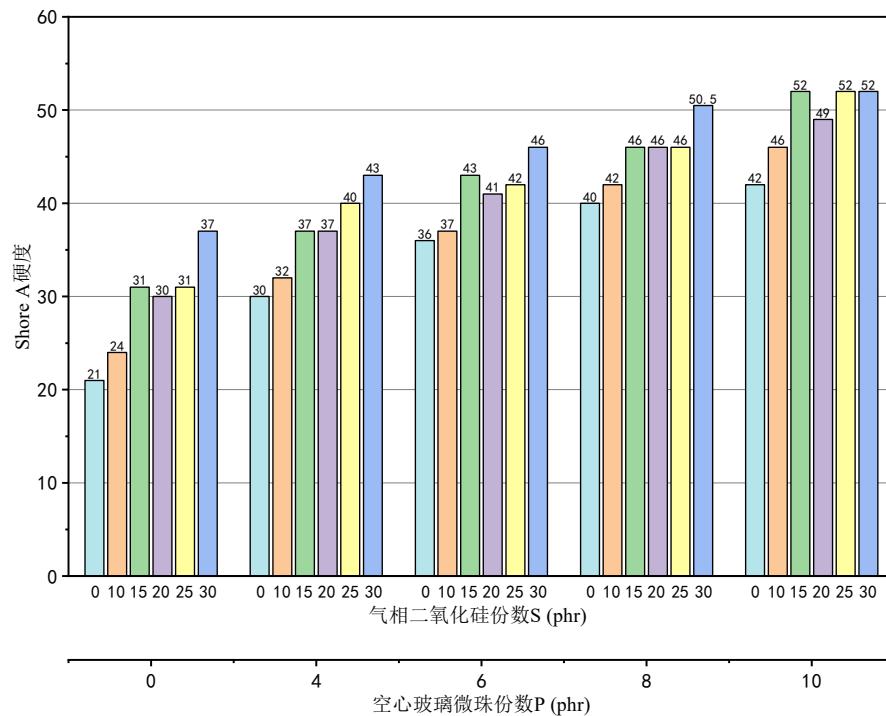


图 3-12 不同配方胶黏剂的硬度测试数据

### 3.5.5 室温硫化硅橡胶的密度

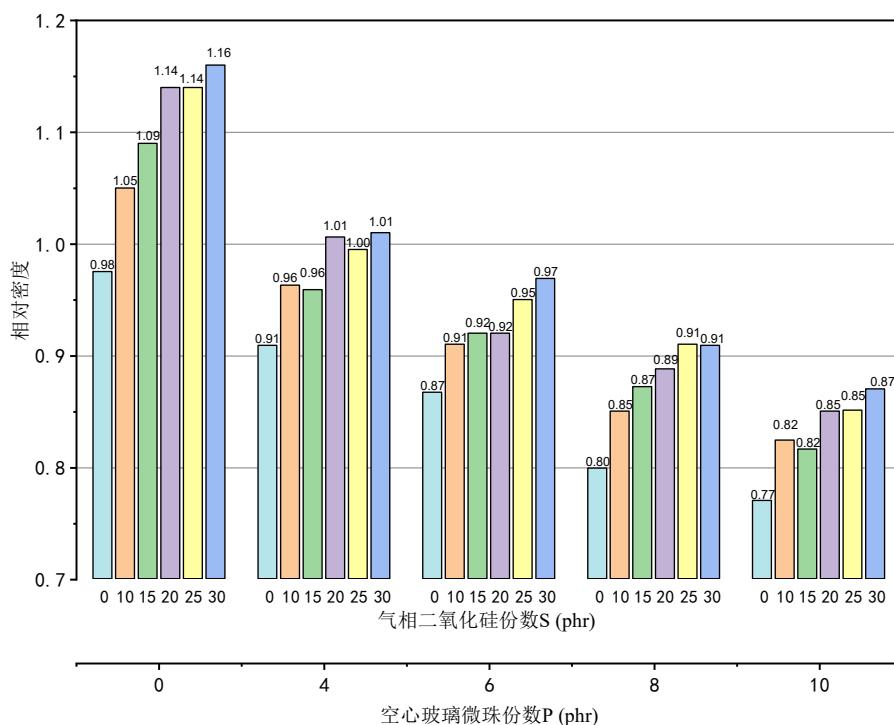


图 3-13 不同配方胶黏剂的密度测试数据

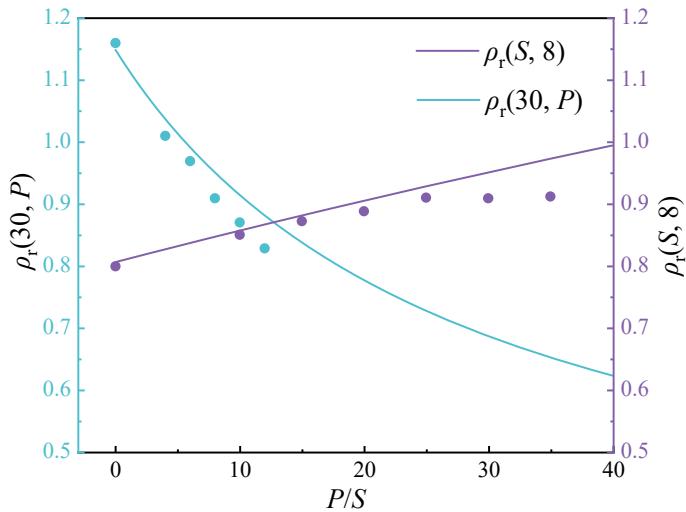


图 3-14 橡胶相对密度理论值与实际测试值的对比

密度是本胶黏剂的一项重要参数，关系到飞行器的航/射程或运载能力。图 3-13 所示为不同配方胶黏剂  $S^0P^0-S^{30}P^{10}$  的密度测试数据，从图中看出，当空心玻璃微珠的份数  $P$  分别为 0、4、6、8、10 phr 时， $S^0$  组(图 3-13 青色柱)的相对密度依次为 0.975、0.909、0.867、0.799 和 0.770，最多降低了 21%； $S^{30}$  组(图 3-13 蓝色柱)的相对密度依次为 1.16、1.01、0.969、0.909 和 0.87，最多降低了 25%。随着空心玻璃微珠份数  $P$  增大，密度有依次减小规律，且减小的幅度较大。说明此空心玻璃微珠降低密度的效果显著。

在空心玻璃微珠份数一定时，随着气相二氧化硅份数  $S$  增大，密度有可观测的增长。例如， $S^0P^0-S^{30}P^0$ ，相对密度依次为 0.975、1.05、1.09、1.14、1.14 和 1.16，最多增长了 19%。

橡胶的相对密度与空心玻璃微珠和气相二氧化硅的份数有上述关系并不让人意外。聚硅氧烷本身相对密度约 0.98，空心玻璃微珠的真密度为  $0.25 \text{ g/cm}^3$ ，而气相二氧化硅作为一种无定形二氧化硅，密度约为  $2.7 \text{ g/cm}^3$ 。根据密度的计算式，聚硅氧烷、气相二氧化硅和空心玻璃微珠的致密混合物的密度与各组成物单独的密度有如下关系式，

$$\rho_r(S, P) = \frac{100 + S + P}{\frac{100}{0.98} + \frac{S}{2.7} + \frac{P}{0.25}} \quad (3.3)$$

其中  $S$  为气相二氧化硅质量份数(phr)， $P$  为空心玻璃微珠质量份数(phr)。在式 (3.3) 中，令  $S=30$  得到  $\rho(30, P)$  的表达式，令  $P=8$  得到  $\rho(S, 8)$  的表达式：

$$\rho_r(30, P) = \frac{100 + 30 + P}{\frac{100}{0.98} + \frac{30}{2.7} + \frac{P}{0.25}} \quad (3.4)$$

$$\rho_r(S, 8) = \frac{100 + S + 8}{\frac{100}{0.98} + \frac{S}{2.7} + \frac{8}{0.25}} \quad (3.5)$$

绘出其函数图象与实际测试值对比, 见图 3-14。图中淡紫色线为  $\rho(S, 8)$  图象。从图可看出在填料份数较低时, 实测密度和理想密度是很接近的。但接近而不完全重合, 实测密度普遍小于理论密度, 在填料份数较多时这一偏离尤其明显。事实上在使用式(3.3)都默认了唯一的一条假设: “混合物是致密的”, 然而实际上并不存在理想致密的橡胶, 尤其是本文所研究的常温常压固化的橡胶。橡胶中的孔隙越多, 密度自然就会越小、越偏离理论值。这就是本节相对密度数据普遍低于理论值的原因。

而填料份数越多, 密度实测值偏离越远, 也意味着填料份数越多硫化橡胶里孔隙越多。此现象与 RTV-2 胶黏剂的固化反应动力学有关。RTV-2 胶黏剂在固化过程中, 有一对竞争关系: 胶黏剂内部空气排出与固化进程竞争。当填料份数增多时, 胶黏剂粘度会显著增大, 粘度越大则空气排出速率越慢, 而固化速率并不因填料份数而明显改变, 因此在胶黏剂凝胶后被束缚在内部的气孔也就更多。

### 3.5.6 经热处理的硅橡胶拉伸性能

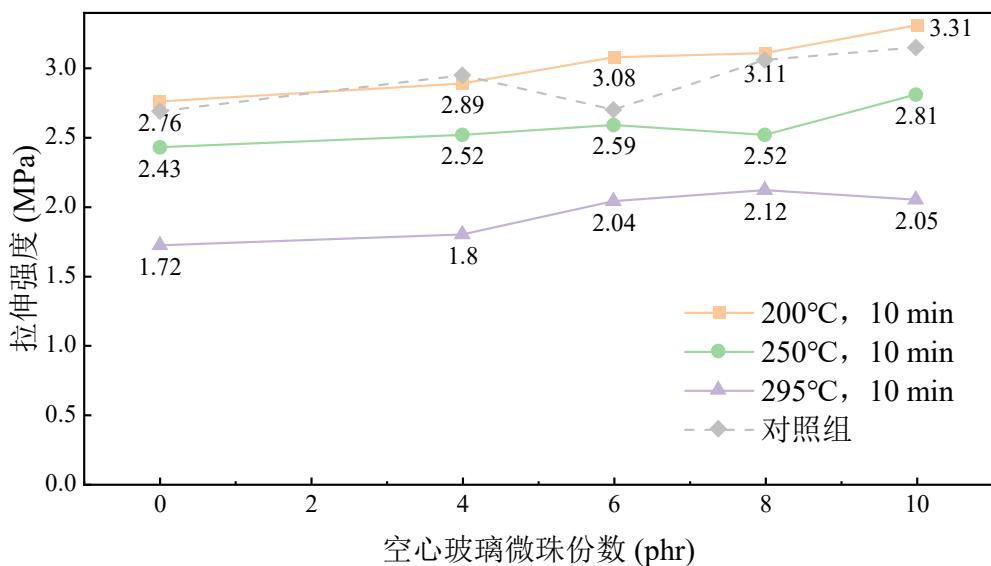


图 3-15 热处理后硅橡胶的拉伸强度数据

图 3-15 绘出的是硅橡胶经 200°C、250°C 和 295°C 热处理 10 分钟之后立即进

行拉伸强度测试的数据。其中灰色倾斜正方形符号虚线为未经热处理的对照组的数据。从数据可以直观地看出规律。200℃处理 10 min 后硅橡胶的拉伸强度未发生降低，甚至可见细微的升高。这可归因于缩合型硅橡胶在高温下乙醇进一步逸出，缩合交联反应的正反应得以进一步进行，强度也就有所提升了。在 250℃ 下处理 10 min 后，S<sup>30</sup> 组的拉伸强度相比 200℃ 情况平均降低了 0.46 MPa，剩余强度 85%；在 295℃ 处理 10 min 后，S<sup>30</sup> 组的拉伸强度相比 200℃ 情况平均降低了 1.08 MPa，剩余强度 64%。

295℃ 热空气处理 10 min 后依然有 64% 的拉伸强度存留，S<sup>30</sup>P<sup>8</sup> 在 295℃ 热空气处理 10 min 后的拉伸强度依然高达 2.12 MPa，可见胶黏剂的耐热性远远满足需要。

### 3.5.7 硅橡胶的隔热性能

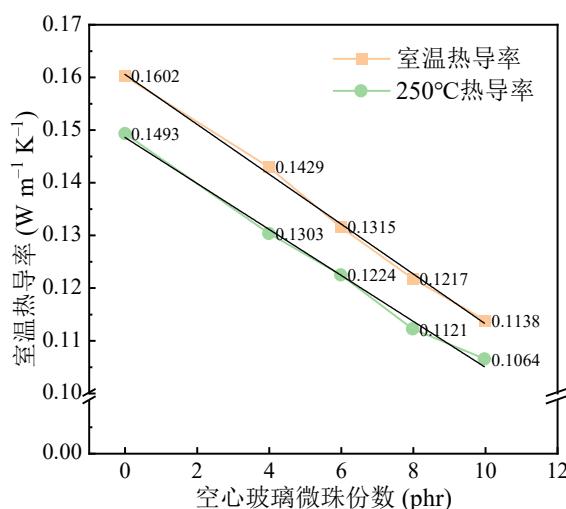


图 3-16 不同空心玻璃微珠份数硅橡胶的导热率

图 3-16 显示了当气相二氧化硅用量控制为 30 份时，空心玻璃微珠的份数对硫化硅橡胶热导率的影响。

室温下，随着空心玻璃微珠增多 S<sup>30</sup> 组的热导率依次为  $0.1602 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1429 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1315 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1217 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  和  $0.1138 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，从点线图可看出，热导率与空心玻璃微珠份数近乎有线性的负相关关系。对这些数据进行线性拟合，得到斜率为 -0.00474、截距为 0.1605 的直线段(见图 3-16 中的黑色实线)。线性拟合的  $R^2$  为 0.9974，说明此线性拟合优度很高。而斜率值 -0.00474 说明，在空心玻璃微珠用量不大于 10 份时，每增加 2 份，室温导热率降

低将近  $0.01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ; 而截距为 0.1605 说明, 不加入空心玻璃微珠时导热率为约 0.1605, 这与实际测试值 1.602 几乎一致。

250°C 时, 随着空心玻璃微珠增多 S<sup>30</sup> 组的热导率依次为  $0.1493 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1303 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1224 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $0.1121 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  和  $0.1064 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , 这些数据直观看来同样有线性负相关关系。线性回归得到的直线段斜率为 -0.00436, 截距为 0.14854。线性拟合的  $R^2$  为 0.9949。说明此拟合优度同样很高。在空心玻璃微珠不多于 10 份的情况下, 每增加 2 份空心玻璃微珠, 250°C 导热率降低约  $0.009 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

### 3.5.8 硅橡胶的热稳定性

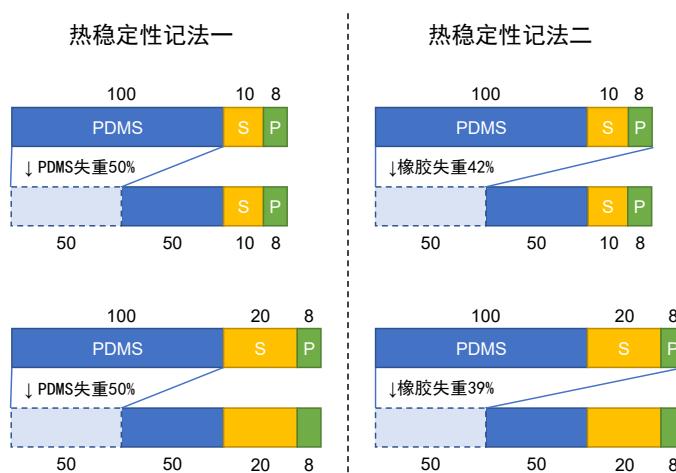


图 3-17 不同热失重率计算方法导致不同结论

对 S<sup>10</sup>P<sup>8</sup>、S<sup>20</sup>P<sup>8</sup> 和 S<sup>30</sup>P<sup>8</sup> 三组(气相二氧化硅份数分别为 10、20 和 30)硫化硅橡胶试样做了 TG 测试, TG 图象见图 3-18。

考虑到气相二氧化硅和空心玻璃微珠均为中高温惰性填料(有填料 TG 数据佐证), 质量损失几乎全为聚合物的损失, 不同配方的胶黏剂中聚合物 PDMS 所占比例不同。随着填料份数增多, PDMS 质量占比就降低, 整体热失重率必然降低, 但这并不一定意味着橡胶中聚合物成分 PDMS 的热失重减少, 更不能说明橡胶热稳定性得到了提升。如图 3-17 所假设的情形, 计法二仅仅因为填料份数增多 10 份就显得最大热失重从 42% 降低到了 39%, 而实际上受热损失 PDMS 的比例 50% 并未发生变化(计算方法一)。

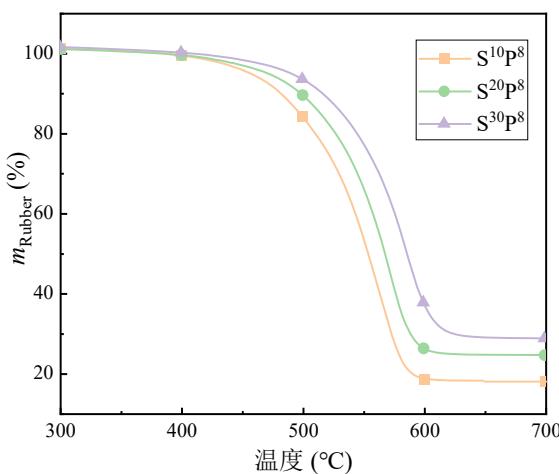


图 3-18 硫化硅橡胶的 TG 图

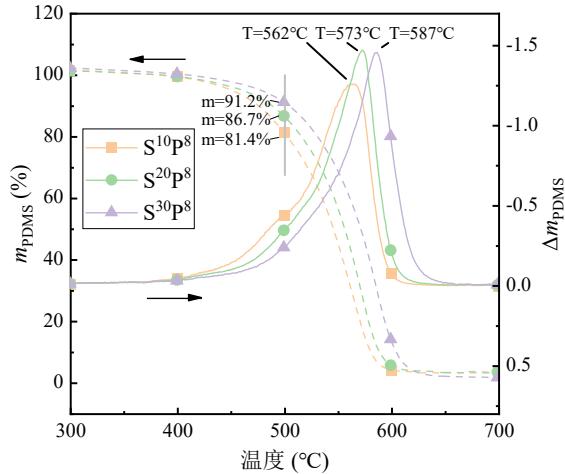


图 3-19 硫化硅橡胶中 PDMS 的 TG 和 DTG

因此本文将各组硅橡胶的 TG 数据按所含聚合物基体 PDMS 的比例进行修正之后得到图 3-19 虚线所示的 PDMS 热重曲线，修正所用算式为式(3.6)，

$$m_{\text{PDMS}} = 100\% - (100\% - m_{\text{Rubber}}) \frac{100 + S + P}{100} \quad (3.6)$$

式中， $m_{\text{PDMS}}$  为某温度点处 PDMS 的剩余质量比率，单位%； $m_{\text{Rubber}}$  为测试所得的硅橡胶的剩余质量比率，单位%； $S$  和  $P$  分别是硅橡胶样品中气相二氧化硅和空心玻璃微珠份数。

从 $m_{\text{PDMS}}$  数据可看出，即使消除填料份数的干扰，随着气相二氧化硅份数增加，让 PDMS 裂解失重的温度确实发生了后移。以温度 500°C 时为例，S<sup>10</sup>P<sup>8</sup> 的剩余重量为 81.4%，S<sup>20</sup>P<sup>8</sup> 剩余 86.7%，S<sup>30</sup>P<sup>8</sup> 剩余 91.2%。可见气相二氧化硅份数越多，事实上提高了硅橡胶里聚合物分子链的耐热性。这是因为更多的气相二氧化硅可与分子链形成更多的物理交联点，这会使 PDMS 分子链更难被断链。而从 700°C 时的 $m_{\text{PDMS}}$  值可看出，气相二氧化硅从 10 份提高到 30 份，并未改变因 700°C 氮气气氛裂解而损失的 PDMS 的总质量，仅仅是将裂解温度略微提高而已。

对 $m_{\text{PDMS}}$  取离散微分得 $\Delta m_{\text{PDMS}}$  数据，其数值大小代表残重的变化速率。绘出图象见图 3-19 中实线。此图象的最高点代表 PDMS 裂解最快的温度点(时间点)，随着气相二氧化硅从 10 份增加到 30 份，裂解最快温度依次为 562°C、573°C 和 587°C，有些许上升。这也说明更多的气相二氧化硅份数确实赋予了硅橡胶更高的裂解温度，更好的热稳定性。

硅橡胶的裂解过程，通常认为过程是长链聚硅氧烷断裂生成相对短、相对分子量更小的聚硅氧烷链，随着温度进一步升高，生成以 D<sub>3</sub>、D<sub>4</sub> 为主的小硅氧烷

环体，两者共占 80%以上摩尔分数<sup>[105]</sup>。此外也有一定数量的环五至环九硅氧烷，以及短直链硅氧烷。

### 3.6 本章小结

本章成功研制出各项性能优秀的 RTV-2 胶黏剂配方，确定了合适的固化剂配方，对其各项性能进行了详细的测试和分析，其中拉伸强度可达 3.15MPa。其他结论详述如下：

(1) 选择 5 份 TEOS、0.42 份 DBTDL 为固化剂配方，可使胶黏剂固化时间和可操作时间为 102 min 和 18 h。

(2) 制备出 随着气相二氧化硅份数的增加，拉伸强度迅速增长，不添加空心玻璃微珠时，气相二氧化硅从 0 份到 30 份，拉伸强度增长 935%。空心玻璃微珠对胶黏剂的拉伸强度也有可观的贡献： $S^{15}P^0$  到  $S^{15}P^8$  强度增加 83%。解释了气相二氧化硅补强的机理。提出空心玻璃微珠补强效果相对较弱是因为其比表面积几乎是气相二氧化硅的万分之一。胶黏剂的断裂伸长率随气相二氧化硅增多而增大，随空心玻璃微珠增多而降低。

(3) 胶黏剂的压缩模量随空心玻璃微珠份数增多而显著增大，提出 PDMS-空心玻璃微珠弹性体抗压模型。对硬度数据的线性拟合显示每 1 质量份空心玻璃微珠贡献约 1 邵氏 A 硬度。硅橡胶胶黏剂的实测密度在填料份数较低时较接近理论计算数据；而填料份数过多导致胶黏剂黏度太大，气孔变多，密度偏离理想数据。每 100 份 107 硅橡胶加入 30 份气相二氧化硅、8 份空心玻璃微珠的胶黏剂的密度、拉伸压缩性能等综合最优。

(4) 固化的胶黏剂在 295℃热空气处理 10 min 后依然有 64%的拉伸强度残留， $S^{30}P^8$  在 295℃热空气处理 10 min 后的拉伸强度依然高达 2.12 MPa。 $S^{30}P^8$  在室温下热导率为  $0.1217 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，在 250℃下热导率为  $0.1121 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。在空心玻璃微珠不多于 10 份的情况下，每增加 2 份空心玻璃微珠，室温导热率降低将近  $0.01 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，250℃导热率降低约  $0.009 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

(5) 排除热稳定的填料对数据的干扰后，TG 及 DTG 分析表明，不论填料添加量多少，硅橡胶在 650℃以后都损失了 96%以上的聚合物，但气相二氧化硅份数的增加能延缓硅橡胶的裂解进程。

## 第4章 RTV-2 硅橡胶胶黏剂的粘接增强

### 4.1 引言

对于硅橡胶，如前(1.2.1, P.1)所述，极其特殊的 Si—O—Si 骨架性质导致了聚硅氧烷有着极低的表面能、极低的分子间力和优异的动态柔性。这些性质又使得硅橡胶天然地表现出与其他物质分离的趋向，表现在硅橡胶的交联过程中，就是有较强的脱模性。人们也很容易发现，鲜有被发表的工作用物理共混的方法来将聚硅氧烷与其他聚合物(环氧树脂、酚醛树脂、热塑性塑料等)进行混杂，一大原因就是硅橡胶无法与这些材料实现均匀的物理混合。而通过化学方法获得共聚物的例子则比比皆是，有机硅改性增韧的环氧树脂已经商业化。

这些状况都反应了一个事实：硅橡胶与其他材料的粘接是很难自发发生的，聚硅氧烷有着天然的离型性质。但由于硅橡胶的优异的物理化学性质，室温硫化硅橡胶产品发现之后人们看到了巨大的经济效益前景，美国通用电气、道康宁，日本信越化学等公司均在室温硫化硅橡胶的粘接上做了大量研究并申请专利。

一般来说单组分 RTV 硅橡胶可以通过添加某些硅烷偶联剂来获得对常见基材(如铝、钢、玻璃和环氧树脂等)的良好粘接性。而双组分 RTV 硅橡胶却往往难以通过内添加偶联剂作为增粘剂来获得对这些基材的粘接能力。这是与两者的硫化过程相关的，单组分 RTV 的硫化本就有水参与，并且催化剂是促进 Si—OR 水解的，这些催化剂在催化交联剂水解的同时也能加速偶联剂的水解，进而使偶联剂得以迁移到界面处与基材发生键合。相比之下双组分 RTV-2 就不那么幸运，有机锡类的催化剂是直接催化 Si—OH 与 Si—OR 的脱醇过程而非催化 H<sub>2</sub>O 对 Si—OR 的水解。这导致即使在 RTV-2 内添加了硅烷偶联剂，偶联剂也无法被水解形成大量 Si—OH 来与基材反应键合。另一方面，这些偶联剂分子在水解之前也会被聚硅氧烷两端的 Si—OH 迅速捕获(RTV-2 是内外同时固化)，事实上成为了交联剂，失去向界面迁移的能力。

在这样的化学背景下，工程上 RTV-2 如果作为胶黏剂使用，为获得良好粘接往往需要将基材进行底涂处理，让基材表面先具备与 RTV-2 的交联体系发生反应的能力。本章将首先进行底涂剂的研究，达到 250℃短时间粘接不破坏的效果；随后进行内添加增粘剂的研究，以使胶黏剂使用流程不繁琐，达到更高的完成度。

## 4.2 原料与设备

表 4-1 实验材料、规格及生产商

材料名称	型号或规格	厂商
$\alpha, \omega$ -二羟基聚二甲基硅氧烷	粘度 10000mPa.s	济南赢裕化工有限公司
气相二氧化硅	AEROSIL® R812S	德国 Evonik Degussa GmbH
空心玻璃微珠	K25	美国 3M Company
正硅酸四乙酯(TEOS)	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二月桂酸二丁基锡(DBTDL)	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
乙烯基三乙氧基硅烷 (KH-151)	98%	国药集团化学试剂有限公司
$\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 (KH-230)	98%	国药集团化学试剂有限公司
N-(2-氨基乙基)-3-氨丙基三甲 氧基硅烷 (KH-792)	98%	东莞市康锦新材料科技有限公司
$\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (KH-550)	98%	东莞市康锦新材料科技有限公司
$\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧 基硅烷 (KH-560)	98%	东莞市康锦新材料科技有限公司
$\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲 氧基硅烷 (KH-570)	98%	东莞市康锦新材料科技有限公司
甲基三乙氧基硅烷	98%	南京坤成化工有限公司
钛酸四正丁酯	98%	国药集团化学试剂有限公司
正己烷	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二甲苯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
八甲基环四硅氧烷(D4)	98%	Dowsil(陶熙)
二苯基二甲氧基硅烷	98%	佛山市道麒生物科技有限公司

表 4-2 实验设备、测试设备与工具信息

设备名称	型号	厂商
万能力学试验机	RGM4100	深圳瑞格尔仪器有限公司
电热鼓风干燥箱(烘箱)	101-2AB	天津泰斯特仪器有限公司

## 4.3 实验与方法

4.1 引言中已经提到, 对 RTV-2 硅橡胶来说, 底涂是效果较好的粘接增强方案。相比之下内添加增粘剂的方案往往收效甚微。本章将主要围绕底涂方案粘接

促进展开研究。

### 4.3.1 成膜剂对底涂剂的影响

成膜剂在底涂剂中是必不可少的成分。本文选成膜剂甲基三乙氧基硅烷，按表 4-6 所设计的配方配制底涂剂。为方便讨论与阅读，实验方案表列于结果与讨论一节，而并未在本节列表。

底涂剂具体配制过程以 PA560 为例说明：依次将 120#溶剂油、钛酸四正丁酯、甲基三乙氧基硅烷和 KH-560 按预定量称取，在室温下搅拌 5 分钟。之后再在室温下静置 12 h 以上。

RTV-2 硅橡胶胶黏剂使用底涂剂增强粘接界面的具体用法：将所需要粘接的基材试片（如本章所用铝合金片、环氧树脂片和酚醛树脂片）用丙酮擦洗干净，待溶剂自然干燥之后，用洁净的擦机布蘸取适量所需底涂的底涂剂均匀涂抹于基材待粘接表面。而后静置 30 min，至基材表面干燥。此后即可配制胶黏剂进行粘接试验，制剪切强度试样。本章所用胶黏剂均按表 4-3 配方配制：

表 4-3 测粘接性能所用胶黏剂配方

组分	材料	质量份数/phr
A 组分	107 硅橡胶	100
	气相二氧化硅	30
	空心玻璃微珠	8
B 组分	正硅酸四乙酯	5
	二月桂酸二丁基锡	0.42

### 4.3.2 偶联剂种类对底涂剂的影响

本章所用偶联剂均为硅烷类的偶联剂。偶联剂的选择对底涂剂的促粘效果有着决定性的作用。为研究偶联剂的种类对底涂剂为 RTV-2 胶黏剂增粘效果的影响，本章将设计实验对比不同偶联剂配制的底涂剂的增粘效果。

底涂剂配制方法和底涂剂使用方法同 4.3.1 所述。

### 4.3.3 偶联剂的复配与预反应用于底涂剂

本目考虑这样两种可能——

(1)不使用成膜剂，用两种不同偶联剂加上催化剂和溶剂制成底涂剂；

(2)不使用成膜剂，用两种可相互反应的偶联剂预先反应成更大的分子而后再加上催化剂和溶剂制成底涂剂。

针对第(1)种情况，实验设计如下表 4-4 中 PB550/560 和 PB570/792：

表 4-4 偶联剂复合使用的实验方案

	PB550/560	PB570/792	PB56	PB59
D4	65	65	65	65
钛酸四正丁酯	15	15	15	15
甲基三乙氧基硅烷	0	0	0	0
KH-560	10	-	-	-
KH-550	10	-	-	-
KH-570	-	10	-	-
KH-792	-	10	-	-
C56	-	-	20	-
C59	-	-	-	20

对第(2)种情况，KH-550( $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷)的胺和 KH-560( $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)中的环氧基可发生开环反应，先将 KH-550 和 KH560 按摩尔比 1 : 2 (质量比 0.47 : 1) 混合之后，在 80℃油浴下搅拌反应 1h，密封放置于阴凉处备用。此母液命名为 C56。

类似地，将 KH-792 与 KH-560 按摩尔比 1 : 3 (质量比 0.314 : 1)混合之后同样反应，命名为 C59。

之后将 C56 和 C59 按表 4-4 所示配制成 PB56 和 PB59 底涂剂。

#### 4.3.4 溶剂种类对底涂剂的影响

溶剂在底涂剂中的作用是提供给偶联剂和成膜剂一个可以自由反应的、时间充分的环境。本章对正己烷、二甲苯、甲基环四硅氧烷(D4)、二苯基二甲氧基硅烷这些溶剂进行研究。实验方案与结果均见错误!未找到引用源。

#### 4.3.5 内添加增粘剂

RTV-2 最常见用途是制成模具胶用于制模翻模，往往会在内部添加不参与固化交联反应的二甲基硅油，以获得更好的脱模性。而在用于胶黏剂时，由于其固有的优异的脱模性正意味着较差的粘接性，故前文所设计研究的底涂剂是对粘接性能提升最大，最可靠的解决办法。

但此法有包装复杂，工艺繁琐的缺点。本文为突破繁琐的使用工艺，实现无需底涂就可获得牢固粘接，设计并实施实验如下：

表 4-5 添加增粘剂之后的胶黏剂的 B 组分

份数/phr	TA550	TA560	TA570	TA792	TA56	TA59
总计	5.92	5.92	5.92	5.92	5.92	5.92
TEOS	5	5	5	5	5	5
DBTDL	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42
KH550	0.5	-	-	-	-	-
KH560	-	0.5	-	-	-	-
KH570	-	-	0.5	-	-	-
KH792	-	-	-	0.5	-	-
56	-	-	-	-	0.5	-
59	-	-	-	-	-	0.5

具体配制方式同第 2 章配制固化剂的方式。在制样时，除粘接底涂剂试验中使用的铝合金、酚醛树脂和环氧树脂外，还使用玻璃和木板来测试粘接效果。具体制样方式与国家标准中推荐的方法相比略有改动，详见 4.4.1(P.58)。

#### 4.3.6 底涂和内增粘剂的粘接耐温性

由于胶黏剂工作环境温度较高，在 3.5.6 (P.48) 中已经对胶黏剂本体的耐温性进行了讨论，本章将讨论底涂剂处理过的基材在用 RTV-2 粘接之后的粘接界面耐高温性能，内增粘剂加入固化后的胶黏剂粘接未底涂的基础的界面耐高温性能。与 3.5.6 类似地，将铝合金样品粘接制成的剪切样于 250 摄氏度烘箱中处理 10 min，而后立即测其剪切性能。

#### 4.3.7 底涂和内增粘剂的顽健性

室温硫化硅橡胶胶黏剂使用底涂剂和内增粘剂增强粘接时会有许多因素导致粘接失效。建筑领域的粘接失效可除去胶黏剂重新施工，而本论文所用场合若发生粘接失效会导致巨额经济损失甚至严重事故。因此，在确保胶黏剂强度的情况下，保障粘接在高低温、湿度和底涂干燥时间长短等外部环境因素干扰下的稳定性(即顽健性)也是研究的一大关注点。

本章将围绕高低温、湿度和干燥时间长短等 3 个变量对底涂剂增粘的影响，以及高低温、湿度两个因素对内增粘的影响进行研究。

对底涂剂来说，高低温的耐性是同时包括在底涂剂风干期间和 RTV-2 硅橡胶固化期间的，高温环境通过烘箱获取，低温环境通过冰袋获取；风干期间的湿度主要通过季节控制变量；而干燥时长则指底涂剂涂抹于基材表面之后风干所用时长。对内增粘剂来说，高低温耐性则仅指固化过程的温度对粘接效果无影响

的性能。

## 4.4 测试与表征

### 4.4.1 胶黏剂剪切性能测试

剪切性能按《GB/T 13936—2014 硫化橡胶 与金属粘接拉伸剪切强度测定方法》测试，仅对粘接与搭接尺寸进行一定适应性改变。剪切测试除记录剪切强度外，还记录每一次剪切破坏后的破坏类型，将胶黏剂牢牢粘住无法剥离的部分面积占比记为内聚破坏率。底涂剂方法、内增粘方法剪切样制样方法如图 4-1 和图 4-2 所示。

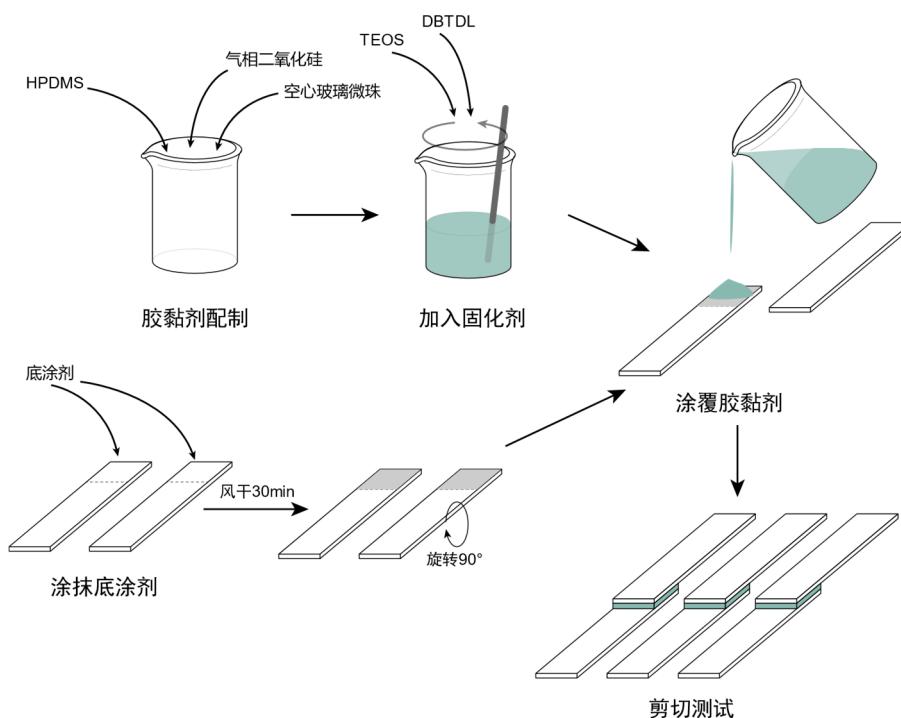


图 4-1 底涂剂剪切制样流程示意图

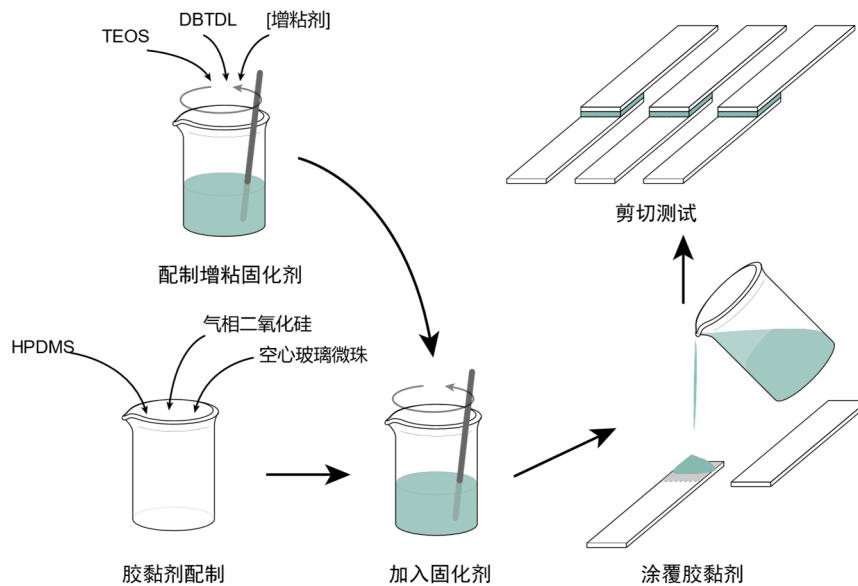


图 4-2 内增粘剂剪切制样流程示意图

本章所用铝合金粘接试片尺寸为  $2\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 25\text{ mm}$ , 环氧树脂和酚醛树脂粘接试片尺寸为  $2\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 。

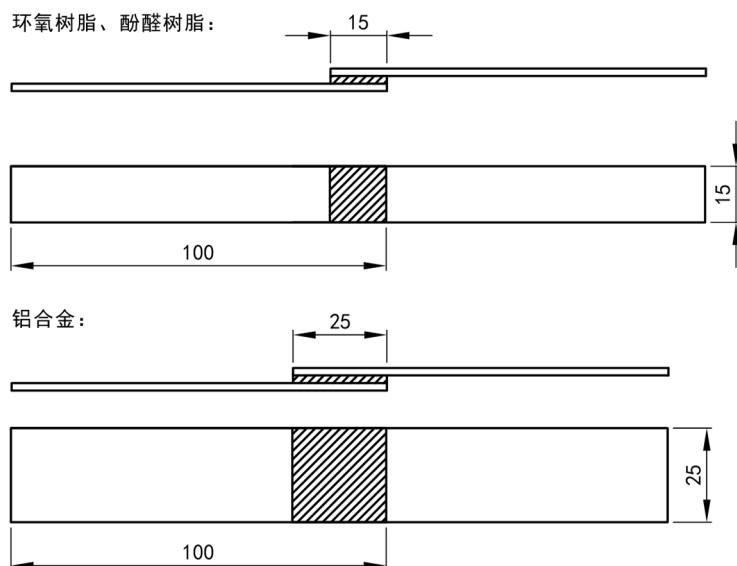


图 4-3 三种粘接基材的两种试片尺寸及粘接方式示意

为测验内增粘方法对玻璃和木材的粘接性，制作如图 4-4 形式的剪切试样。图中除木材和玻璃的上下两面外，其他粘接界面均用 PB59 底涂之后用自制的硅橡胶胶黏剂粘接。

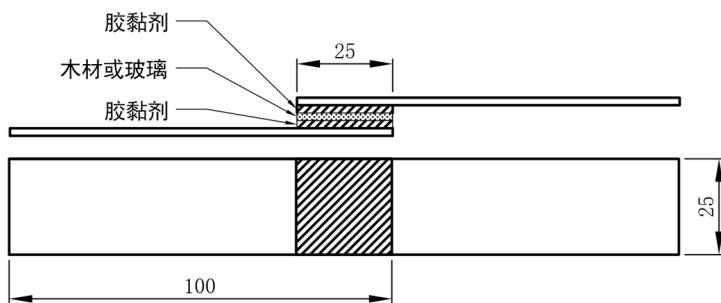


图 4-4 用于检测胶黏剂对木材和玻璃两种基材的剪切试样尺寸及粘接方式示意

## 4.5 结果与讨论

### 4.5.1 成膜剂对底涂剂的影响

表 4-6 成膜剂对底涂剂效果的影响实验方案与测试数据\*

		PA550	PB550	PA560	PB560	PA570	PB570	PA792	PB792
D4		50	65	50	65	50	65	50	65
钛酸四正丁酯		15	15	15	15	15	15	15	15
甲基三乙氧基硅烷		15	-	15	-	15	-	15	-
KH-550		20	20	-	-	-	-	-	-
KH-560		-	-	20	20	-	-	-	-
KH-570		-	-	-	-	20	20	-	-
KH-792		-	-	-	-	-	-	20	20
铝合	内聚破坏率	100	0	100	0	100	0	100	0
金	剪切强度	2.61	1.37	3.22	1.05	3.26	0.43	2.1	0.89
酚醛	内聚破坏率	0	0	90	0	0	0	30	0
树脂	剪切强度	2.97	1.50	2.74	0.67	0.35	0.66	0.9	1.07
环氧	内聚破坏率	80	0	100	0	100	0	0	0
树脂	剪切强度	2.83	1.44	3.11	1.53	3.03	0.43	-	0.84

\*注：内聚破坏率单位%，剪切强度 MPa。PA 指添加成膜剂而 PB 则未添加。下同。

表 4-6 列出了与本论文所选的成膜剂甲基三乙氧基硅烷对各种底涂剂配方下的粘接性能影响。对比 PA550 和 PB550 两组，底涂剂配方差异在于 PB 将 PA 中的 15 份甲基三乙氧基硅烷替换成了 D4。均选择 KH-550 作为偶联剂。从实验结果看，PA550 比 PB550 有更好的增粘效果，两者对铝合金、环氧树脂的粘接差异较大，PA550 使 RTV 对铝合金和环氧树脂的粘接本体破坏率分别为 100% 和 80%，而 PB550 对铝合金和环氧树脂为 0。两者对酚醛树脂的增粘效果都较差，但 PA550 比 PB550 有更大的剪切强度。对 PA550 和 PB550 两组的比较说明，外加成膜剂甲基三乙氧基硅烷对 KH-550 促粘效果有较大帮助，但对酚醛树脂粘接促进未表现出效果。

对比 PA560 和 PB560, PA560 对铝合金、酚醛树脂和环氧树脂的促粘内聚破坏率分别为 100%、90% 和 100%; 而 PB560 对此三种基材的促粘内聚破坏率均为 0。说明成膜剂对 KH-560 配制的底涂剂有较大提升。

对比 PA570 和 PB570, PA570 对铝合金、酚醛树脂和环氧树脂的促粘内聚破坏率分别为 100%、0 和 100%; 而 PB570 对此三种基材的促粘内聚破坏率均为 0。说明成膜剂对 KH-570 配制的底涂剂的增粘效果也有较大提升, 但对酚醛树脂粘接无效果。

对比 PA792 和 PB792, PA792 对铝合金、酚醛树脂和环氧树脂的促粘内聚破坏率分别为 100%、30% 和 0; 而 PB792 对此三种基材的促粘内聚破坏率均为 0。说明成膜剂对 KH-792 配制的底涂剂的增粘效果也有些许提升, 但对酚醛树脂粘接效果有限, 对环氧树脂无促粘效果。

综上, 选用甲基三乙氧基硅烷作为底涂剂的成膜剂成分, 对多种偶联剂所配制底涂剂的促粘效果有积极影响。其中, 对 KH-560 的促进作用最为明显。

#### 4.5.2 偶联剂种类对底涂剂的影响

表 4-7 偶联剂对底涂剂效果的影响实验方案与测试数据

	PA0	PA230	PA151	PB0	PB230	PB151
D4	50	50	50	85	65	65
钛酸四正丁酯	15	15	15	15	15	15
甲基三乙氧基硅烷	35	15	15	-	-	-
KH-230	-	20	-	-	20	-
KH-151	-	-	20	-	-	20
铝合金	内聚破坏率	0	100	100	0	0
	剪切强度	1.18	3.12	3.00	0.40	0.85
酚醛树脂	内聚破坏率	0	0	20	0	0
	剪切强度	0.99	2.30	2.10	-	0.43
环氧树脂	内聚破坏率	0	20	70	0	0
	剪切强度	1.80	2.54	2.37	0.37	1.26

表 4-7 列出了对照组 PA0、和  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷 (KH-230)、乙烯基三乙氧基硅烷 (KH-151) 作为偶联剂配制的四组底涂剂的增粘效果数据。在本目所需数据中, 作为对表 4-6 数据的补充。

观察 PA 系列底涂剂(包括表 4-6 和表 4-7)。PA0、PA230、PA151、PA550、PA560、PA570 和 PA792, 均为添加了成膜剂的配方。

PA0 仅含有溶剂 D4、钛催化剂和甲基三乙氧基硅烷。对 3 种基材都没有有效的粘接, 内聚破坏率全为 0。PA230 添加有偶联剂  $\gamma$ -氯丙基三乙氧基硅烷, 对

铝合金有优异的粘接，但对酚醛树脂和环氧树脂基本无粘接；PA151 添加有乙烯基三乙氧基硅烷，对铝合金有优异的粘接，对酚醛树脂粘接很弱，对环氧树脂有 70%本体破坏率，说明有一定粘接性；PA550 含有  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷，对铝合金和环氧树脂有优良粘接，但未能对酚醛树脂建立良好粘接；PA560 添加了含环氧基的偶联剂 KH-560，对铝合金、酚醛树脂和环氧树脂三种基材均有优异粘接性，是相对理想的底涂剂配方；PA570 选用了含甲基丙烯酰氧基的 KH-570 偶联剂，底涂铝合金和环氧树脂时 RTV-2 有优异的粘接，但底涂酚醛树脂无可靠粘接。PA792 所添加的偶联剂 KH-792 同时含有伯胺和仲胺，底涂后使 RTV-2 对铝合金有优异粘接，但对酚醛树脂粘接不良，环氧树脂无粘接。综合来看，多数偶联剂都能带来对铝合金的优良粘接性，但对酚醛树脂和环氧树脂的粘接则有一定选择性。仅有 PA560 底涂剂能确保三种基材均有良好粘接性。

再看 PB 系列——未添加成膜剂的情况下各偶联剂的表现。PB0、PB230 和 PB151 均无有效粘接。表 4-6 中的 PB550、PB560、PB570 和 PB792 的剪切试样内聚破坏率同为 0，因此 PB 系列实验不能对偶联剂进行选择。

综上，PA560 组底涂剂对 RTV-2 粘接铝合金、酚醛树脂和环氧树脂三种基材的粘接性改进较大；对比之下，选用其他偶联剂的实验仅能对其中一二种基材有效。

#### 4.5.3 偶联剂的复配与预反应用于底涂剂

偶联剂复合使用的实验结果如表 4-8 所示，本章只试验了 2 种情形：(1) PB550/560 是 KH-550 和 KH-560 复合使用，直接与钛酸酯催化剂溶于 D4 中制得。底涂于铝合金、酚醛树脂和环氧树脂之后，RTV-2 粘接这三种基材的内聚破坏率分别为 100%、70% 和 40%。对铝合金和酚醛树脂的粘接性尚可，但对环氧树脂的粘接性较差。(2) PB570/792 是由 KH-570 和 KH-792 复合使用，与钛酸四正丁酯溶于 D4 而得。RTV-2 对此底涂剂所底涂的三种基材均有优异的粘接效果，且剪切强度均大于 3 MPa，是 RTV-2 胶黏剂的一种理想的底涂剂。

表 4-8 偶联剂复合使用的实验方案与结果

	PB550/560	PB570/792	PB56	PB59
D4	65	65	65	65
钛酸四正丁酯	15	15	15	15
甲基三乙氧基硅烷	0	0	0	0
KH-560	10	-	-	-
KH-550	10	-	-	-
KH-570	-	10	-	-
KH-792	-	10	-	-
C56	-	-	20	-
C59	-	-	-	20
铝合金	内聚破坏率	100	100	100
	剪切强度	3.15	3.08	3.33
酚醛树脂	内聚破坏率	70	100	100
	剪切强度	2.65	3.28	3.31
环氧树脂	内聚破坏率	40	90	100
	剪切强度	1.66	3.14	3.44

\*注：内聚破坏率单位%，剪切强度单位 MPa。

含胺基和环氧基的偶联剂预先反应后再配制底涂剂的实验结果见表 4-8 PB56 和 PB59。PB56 含有由 KH-550 和 KH-560 摩尔比 1:2 反应后的产物，底涂后 RTV-2 对三种基材的剪切测试内聚破坏率均为 100%，剪切强度均大于 3.3 MPa，说明粘接性能优异。PB59 含有由 KH-792 和 KH-560 摩尔比 1:3 反应后的产物，底涂后 RTV-2 剪切测试内聚破坏率均为 100%，剪切强度均大于 3.1 MPa，说明粘接性能优异。

综上，对于偶联剂直接复配使用的情形，KH-570 和 KH-792 复配制取底涂剂时有很好的粘接效果，但 KH-550 和 KH-560 复配效果有限。对于将 2 种偶联剂预先反应后再用于底涂剂的方案，无论是 KH-550 和 KH-560 反应还是 KH-792 和 KH-560 反应得到的母液配制的底涂剂，均表现出非常好的底涂粘接效果。

为证明所设想的反应已经发生，分别测(1)KH-550 和 KH-560 摩尔比 1:2 的混合物；(2)KH-792 和 KH-560 摩尔比 1:3 的混合物，在刚混合时、混合 80℃ 反应 1h 后，80℃ 反应 2h 后三个阶段的红外吸收光谱图。

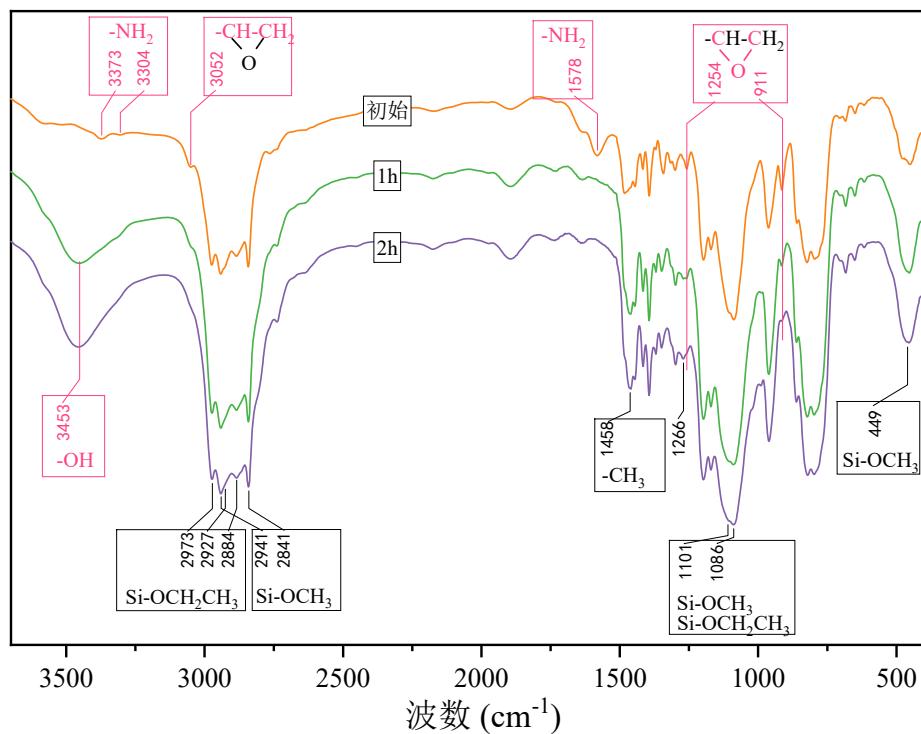


图 4-5 KH-550 和 KH-560 摩尔比 1 : 2 的混合物(C56)三阶段红外光谱图

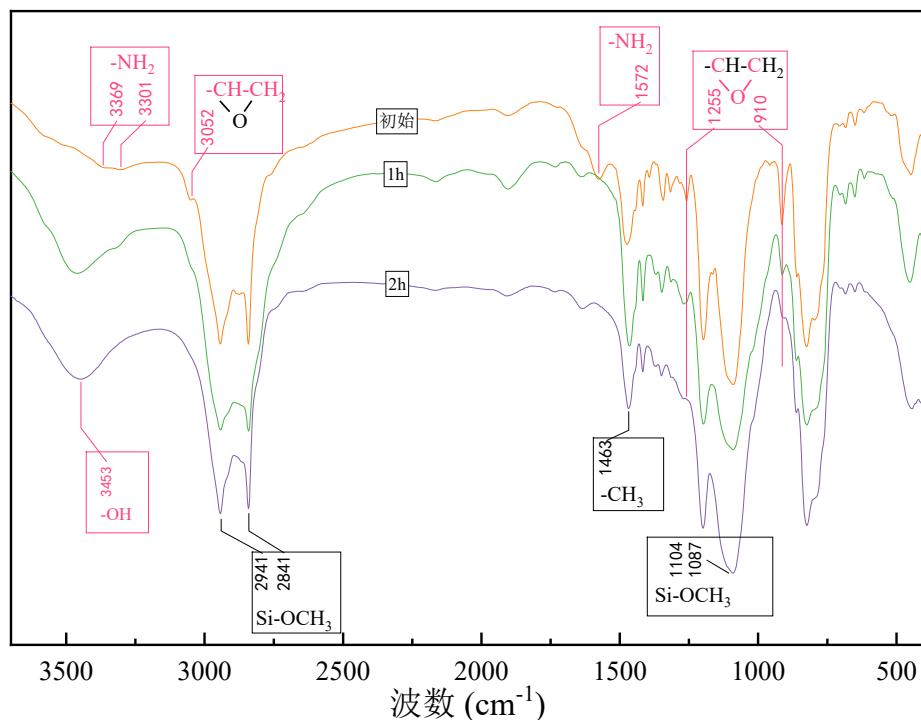


图 4-6 KH-792 和 KH-560 摩尔比 1 : 3 的混合物(C59)三阶段红外光谱图

图 4-5 是 C56 分别在刚混合未反应前、反应 1h 后、反应 2h 后的红外吸收光谱图。在初始状态，可看到  $3304\text{cm}^{-1}$  和  $3373\text{cm}^{-1}$  处有弱双峰，是 KH-550 中伯胺存在的证据。 $1578\text{cm}^{-1}$  处是-NH<sub>2</sub> 的弯曲震动吸收。在 1h、2h 的红外谱线上已经找不到-NH<sub>2</sub> 的吸收峰，可见伯胺已经在化学反应中消耗。 $3052\text{cm}^{-1}$  处是环氧基团上 C-H 的伸缩振动吸收， $1254\text{cm}^{-1}$  和  $911\text{cm}^{-1}$  是环氧基上 C-O 键的吸收峰。在 1h、2h 的红外谱线上看出环氧基已经消失。此外，经反应 1h、2h 后的谱线上  $3453\text{cm}^{-1}$  处出现醇羟基的伸缩振动吸收，说明确实发生了环氧基开环反应生成醇。观察反应前和反应后共有的吸收峰， $2973\text{cm}^{-1}$  处尖峰为-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 中 CH<sub>3</sub> 的反对称伸缩振动吸收峰， $2927\text{cm}^{-1}$  处的肩为各处-CH<sub>2</sub>-的反对称伸缩振动吸收， $2884\text{cm}^{-1}$  处的峰来自-OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 中 -CH<sub>3</sub> 的对称伸缩振动吸收。 $2941\text{cm}^{-1}$  和  $2841\text{cm}^{-1}$  分别为-OCH<sub>3</sub> 中 -CH<sub>3</sub> 的反对称和对称伸缩振动吸收峰。 $1458\text{cm}^{-1}$  处为甲基的特征峰。 $1101\text{cm}^{-1}$ 、 $1086\text{cm}^{-1}$  处的强双峰为 Si-O 键的特征吸收。

以上分析，尤其是环氧基与胺基的消失、醇羟基的产生，证实图 4-7 所示反应已经进行。但实际上转化率不可能到 100%。也许有些 KH-550 分子上只有一个 N-H 发生了反应。

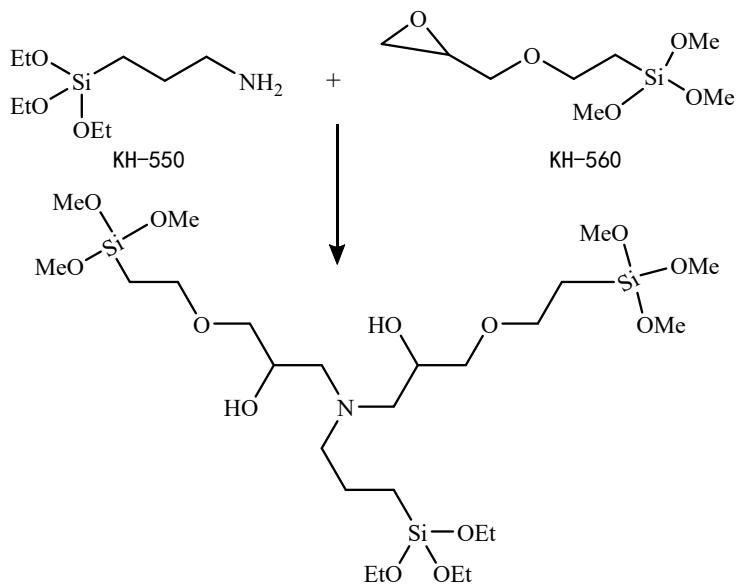


图 4-7 C56 配制过程中的开环反应

图 4-6 是 C59 分别在刚混合未反应前、反应 1h 后、反应 2h 后的红外吸收光谱图。在初始状态，可看到  $3301\text{cm}^{-1}$  和  $3369\text{cm}^{-1}$  处有弱双峰，是 KH-550 中伯胺存在的证据。 $1572\text{cm}^{-1}$  处是-NH<sub>2</sub> 的弯曲震动吸收。在 1h、2h 的红外谱线上已经找不到-NH<sub>2</sub> 的吸收峰，可见伯胺已经参与化学反应。 $3052\text{cm}^{-1}$  处是环氧基团上 C-H 的伸缩振动吸收， $1255\text{cm}^{-1}$  和  $910\text{cm}^{-1}$  是环氧基上 C-O 键的吸收峰。

在 1h、2h 的红外谱线上看出环氧基已经消失。经反应 1h、2h 后的谱线上 3453 cm<sup>-1</sup> 处出现醇羟基的伸缩振动吸收，说明确实发生了环氧基开环反应生成醇。这些同样证明预期的反应(如图 4-8)已经发生。

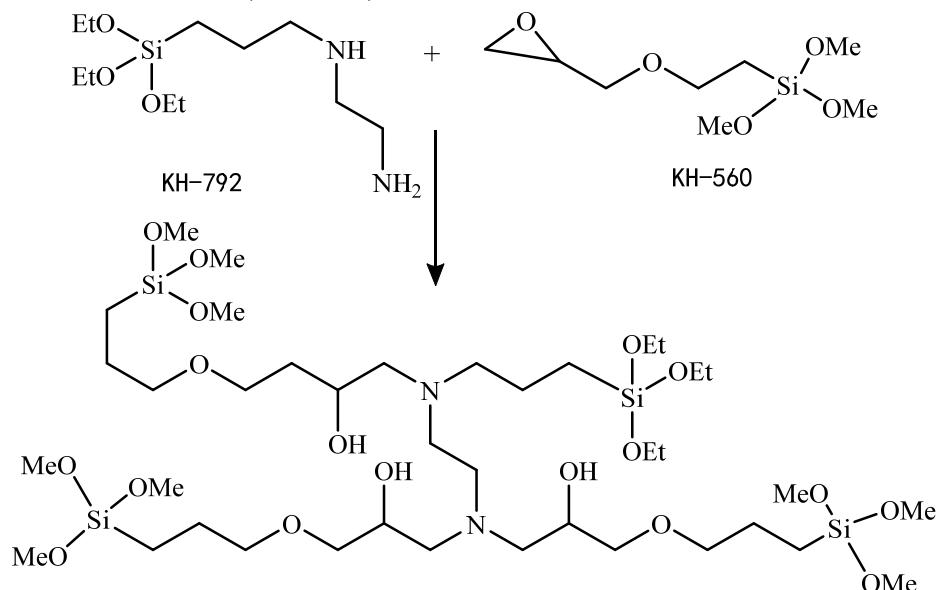


图 4-8 C56 配制过程中的开环反应

#### 4.5.4 溶剂种类对底涂剂的影响

表 4-9 改变溶剂种类的实验方案与结果

	PB59	PD59(nHA)	PD59(DMB)	PD59(DPDM)	
八甲基环四硅氧烷 (D4)	65	-	-	-	
正己烷 (nHA)	-	65	-	-	
二甲苯 (DMB)	-	-	65	-	
二苯基二甲氧基硅烷 (DPDM)	-	-	-	65	
钛酸四正丁酯	15	15	15	15	
C59	20	20	20	20	
铝合金	内聚破坏率 剪切强度	100 3.20	100 3.02	100 2.85	0 1.27
酚醛树脂	内聚破坏率 剪切强度	100 3.24	100 2.71	100 3.53	100 3.26
环氧树脂	内聚破坏率 剪切强度	100 3.17	90 2.90	100 3.18	80 3.00

本章选择了 4 种常用溶剂来研究溶剂的种类对底涂剂作用效果的影响，实验方案与结果列于错误!未找到引用源。。PB59 与表 4-8 中的无异，使用 D4 作为溶剂。底涂粘接性优异。PD59 (nHA) 使用正己烷作为溶剂，其他成分及份数与 PB59 相同，此组同样粘接性优异，内聚破坏率全为 100%。PD59 (DMB) 使用二

甲苯替代 D4 作为溶剂，同样收效很好——对 3 种基材内聚破坏率皆为 100%，铝合金、酚醛树脂和环氧树脂剪切强度分别为 2.85 MPa、3.53 MPa 和 3.18 MPa。PD59 (DPDM) 使用二苯基二甲氧基硅烷代替 D4 作为溶剂，此组底涂于铝合金上后，RTV-2 对铝合金没有形成有效的粘接；而酚醛树脂用 PD59 (DPDM) 底涂后有很好的粘接性(100%)，环氧树脂剪切样内聚破坏率为 80%，属于较好粘接。

溶剂的影响主要通过以下几个方面发生：

(1) 挥发速率影响能维持液体状态的时长。

表 4-10 所用多种溶剂的挥发参数

溶剂	相对分子质量	熔点/°C	沸点/°C	比挥发速度
D4	296.6	17.5	175	-
正己烷	86.2	-95	69	1000
二甲苯	106.2	-34	137	68
二苯基二甲氧基硅烷	244	<0	286	-

底涂剂涂抹厚度一定的情况下，溶剂挥发越慢，能让偶联剂和催化剂等处于液体状态的时间就越长，但时间过长会导致底涂剂无法及时干燥而失效。从错误！未找到引用源。中看到，二苯基二甲氧基硅烷的沸点是 286°C，其挥发速度定会大大低于其他 3 种溶剂。结合笔者实验过程中观察到，二苯基二甲氧基硅烷作溶剂的底涂剂涂抹于基材上放置 30 min 之后依然可见圆形油滴，尤其是无吸收能力的铝合金试片，这就是 PD59 (DPDM) 对铝底涂无粘接效果的原因。

(2) 与基材的表面张力、润湿性决定细微结构被润湿的程度。

在 1.4.1(P.9) 中已经综述了润湿性对粘接优劣的影响。显然溶剂与基材的界面张力对润湿性、进而对粘接效果有非常关键的影响。

(3) 溶剂物理性质决定偶联剂等在其中与基材上的活性基团发生物理化学作用的热力学和动力学，决定偶联剂接触水而水解形成更活泼硅醇基团的机会。

综上，考虑选择何种溶剂时应结合实际应用严格考察溶剂对底涂剂在这 3 方面的影响。单就本章需求而言，铝合金、酚醛树脂和环氧树脂的粘接用 D4、正己烷或二甲苯均可满足。

#### 4.5.5 内添加增粘剂

表 4-11 列出了为改善 RTV-2 胶黏剂的粘接性，对固化剂(B 组分)内添加部分有增粘作用的物质的实验及其结果。从表可见，六组分别添加了六种不同的物质作为增粘剂，分别为 KH-550、KH-560、KH-570、KH-792、C56 和 C59，其中 C56 和 C59 的制法见 4.3.3(P.55)。在原本 5 质量份 TEOS 加 0.42 质量份 DBTDL

作为固化剂的基础上，加上 0.5 份的上述物质作为增粘剂。随后将此固化剂加入到胶黏剂主剂进行制样固化。

表 4-11 内添加增粘剂的配制方案和实验结果

	TA0	TA550	TA560	TA570	TA792	TA56	TA59	
总计份数	5.42	5.92*	5.92	5.92	5.92	5.92	5.92	
TEOS	5	5	5	5	5	5	5	
DBTDL	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	0.42	
KH-550	-	0.5	-	-	-	-	-	
KH-560	-	-	0.5	-	-	-	-	
KH-570	-	-	-	0.5	-	-	-	
KH-792	-	-	-	-	0.5	-	-	
C56	-	-	-	-	-	0.5	-	
C59	-	-	-	-	-	-	0.5	
<hr/>								
铝合金	内聚破坏率/%	0	50	0	0	70	0	90
	剪切强度/MPa	-	0.80	0.27	0.31	1.21	0.45	2.54
酚醛树	内聚破坏率/%	0	0	0	100	0	100	100
脂	剪切强度/MPa	-	-	1.42	3.39	-	3.19	3.12
环氧树	内聚破坏率/%	0	100	10	0	100	0	100
脂	剪切强度/MPa	-	2.53	2.31	1.10	1.43	1.02	2.80
木板	内聚破坏率/%	0	80	0	0	60	100	100
	剪切强度/MPa	-	1.44	-	-	1.57	3.23	2.34
玻璃	内聚破坏率/%	0	100	50	80	100	100	100
	剪切强度/MPa	-	2.64	1.66	1.27	3.05	3.12	2.57

\*虚线分割的上部均表示每组含增粘成分固化剂中各物质的质量份数

从所得内聚破坏率数据来看，KH-550 的加入对环氧树脂、木板和玻璃这几种木材的粘接促进效果较好，但对铝合金和酚醛树脂粘接性较差。相较于对照组 TA0，0.5 份 KH-560 的加入几乎未改变胶黏剂的粘接性，仅对玻璃略有粘接能力，但并不牢固。KH-570 的加入使胶黏剂对酚醛树脂和玻璃产生了较好的粘接能力，但对其他基材无粘接作用。KH-792 的加入赋予了胶黏剂对环氧树脂和玻璃的优异粘接，使胶黏剂对铝合金和木板有一定的粘接能力，对酚醛树脂无粘接性。在固化剂中加入 0.5 份 C56 使得胶黏剂对酚醛树脂、木板和玻璃产生优异粘接性，但对铝合金和环氧树脂无粘接能力。加入 0.5 份 C59 使得胶黏剂对全部 5 种基材都有了优异的粘接性。

此外，TA550、TA792、TA56 和 TA59 均会使胶黏剂的固化速率快于 TA0 的情形，缩短可操作时间。这是由于里面的各级胺对 RTV 缩合反应有促进作用。

此节实验结果显示，在固化剂组分里加入偶联剂能让 RTV-2 胶黏剂获得粘接少数基材的能力，但粘接强度不大。在固化剂里加入 0.5 份的 C56 和 C59 可使 RTV-2 胶黏剂获得对各种基材的优异粘接，尤其是 C59，加入后可同时对铝

合金、酚醛树脂、环氧树脂、木材和玻璃粘接剪切测试的内聚破坏率均为 90% 或 100%，说明获得了优异的粘接效果。

#### 4.5.6 底涂和内增粘剂的粘接耐温性

本章分别用底涂剂和内添加增粘方法制成剪切试样，对铝合金剪切试样在 200℃、250℃ 和 300℃ 和 350℃ 下热处理 10 min 后的剪切强度和内聚破坏率进行测试。实验方案和结果列出于表 4-12。试样在 200℃、250℃ 和 300℃ 10min 处理后还保有较大比例的力学强度，说明此粘接方案可短时间耐 300℃ 高温。从表数据可看出本章所研制的底涂剂至少可耐 300℃ 10 min 高温而不发生开裂或者其他自发破坏。而 350℃ 的破坏是硅橡胶本体的“返原”，即更高温度下发生的大量链断裂、橡胶发软发黏的现象。

表中数据说明，无论是底涂增粘方法还是内添加增粘方法，形成的粘接都能耐至少 300℃ 短时应用。

表 4-12 底涂粘接耐热性实验及结果

增粘类型	实验方案	热处理条件	本体破坏率/%	剪切强度/MPa
底涂增粘	铝合金, PB56	200℃, 10min	100	3.24
		250℃, 10min	100	2.74
		300℃, 10min	100	2.07
		350℃, 10min	-	-(胶返原失效)
	铝合金, PB59	200℃, 10min	100	3.02
		250℃, 10min	100	2.89
		300℃, 10min	100	1.83
		350℃, 10min	-	-(胶返原失效)
内添加增粘	铝合金, TA59	200℃, 10min	100	2.56
		250℃, 10min	100	2.24
		300℃, 10min	90	1.35
		350℃, 10min	-	-(胶返原失效)

#### 4.5.7 底涂和内增粘剂的顽健性

表 4-13 底涂粘接顽健性实验及结果

实验方案	条件变量	条件	内聚破坏率 /%	剪切强度 /MPa
底涂 PB56 铝合金	对照组	RH 90%/20℃/30min	100	3.07
	相对湿度	RH 23%	100	2.51
		RH 100%	100	3.15
	风干及固化	2℃	100	2.97
	温度	40℃	100	2.71
		15 min	80	2.98
内增粘 TA59 铝合金	风干时长	3 h	100	3.04
		1 d	100	3.12
	对照组	RH 90%/20℃/30min	90	2.54
	相对湿度	RH 23%	90	2.60
		RH 100%	100	2.82
	固化温度	2℃	100	2.75
		40℃	90	2.08

在不同环境条件下以 PB56 为例对底涂剂的顽健性进行考核, 方案及结果见表 4-13。相对湿度分别改为 23% 和 100%, 模拟冬季和夏季湿度低和高的环境, 结果内聚破坏率均为 100%, 剪切强度分别为 2.51 MPa 和 3.15 MPa, 说明低至 23% 的相对湿度对 PB56 底涂剂的风干没有显著影响, 高湿度更无影响。风干及固化温度的考核分别选择 2℃ 和 40℃, 分别代表寒冷天气和炎热天气下的基材温度。内聚破坏率依然是 100%, 剪切强度分别为 2.97 MPa 和 2.71 MPa。说明此底涂剂在冬季寒冷空气中和夏季炎热天气中可正常使用。底涂剂风干时长短至 15 min, RTV-2 胶黏剂内聚破坏率为 80%, 可见 15 分钟的风干时间不足以让底涂达到最佳状态。而风干时长 3h 和 1d 的试样粘接优异, 与风干 30min 的情况基本相同。这说明风干时间长至 1 天也未影响底涂剂促粘功能。

同样在不同温湿度条件下对 TA59 赋予 RTV-2 的粘接性进行考核, 发现温湿度偏高和偏低都没有显著影响剪切测试的内聚破坏率, 粘接性良好, 剪切强度大于 2.0 MPa。

综上, PB56 底涂剂和 TA59 内增粘固化剂的顽健性优良, 在各种正常的室内条件下均可确保让 RTV-2 对基材产生优异的粘接。

## 4.6 本章小结

由于 RTV-2 胶黏剂无法自发对许多基材形成有效的粘接，本章研制出了能使 RTV-2 硅橡胶胶黏剂在铝合金、酚醛树脂和环氧树脂三种基材上形成优异粘接的底涂剂配方及配制工艺。也研制出了不须底涂即可让 RTV-2 胶黏剂对木材和玻璃形成良好粘接的增粘固化剂。本章主要结论有：

(1) 在加入了成膜剂甲基三乙氧基硅烷的情况下，许多种偶联剂配制而成的底涂剂都能使 RTV-2 对一、二种基材形成较好粘接，但仅有 PA560 一组对三种基材均有优异粘接效果。不加入成膜剂则无有效粘接。不同偶联剂对三种基材有一定选择性。

(2) 偶联剂的复配使用对粘接性改善有很大帮助，如由 KH-570 和 KH-792 复合使用、未加成膜剂的 PB570/792，带来优良的粘接效果。此外，将 2 种偶联剂预先开环反应后再用于底涂剂和内增粘固化剂，无论是 KH-550 和 KH-560 反应还是 KH-792 和 KH-560 反应，均有非常好的促粘效果。

(3) 研制出了不须底涂即可产生强力粘接的有增粘作用的固化剂 TA59。可使胶黏剂对铝合金、酚醛树脂、环氧树脂、木材和玻璃都产生强力粘接。

(4) 通过底涂剂增粘和内增粘剂增粘后，RTV-2 与基材粘接界面处在 300℃ 热处理 10 min 后的强度不小于同条件下硅橡胶的强度。且 300℃ 处理后剪切强度不小于 200℃ 处理后剪切强度的 60%。

(5) 相对湿度在 23%–100% 范围内、风干温度在 2–40℃、风干时长在 30 min–1d，均属于底涂剂能正常风干、增强粘接的环境。

## 第5章 结论

本论文围绕室温硫化硅橡胶胶黏剂的高强度低密度这一现实应用需要开展了较全面的研究。涵盖话题包括①RTV-2 硅橡胶储存结构化的现象与机理研究，②高强度低密度的 RTV-2 硅橡胶配方研究与硫化胶性能研究，③RTV-2 硅橡胶增强粘接所需底涂剂(促粘剂)的研究。主要结论简述如下：

(1) 通过无溶剂的气相二氧化硅疏水处理工艺制得了疏水性气相二氧化硅。所制得的疏水性气相二氧化硅能很大程度上延缓 RTV 组合物的结构化。

(2) 自由水的存在是结构化的重要影响因素。使用干燥处理过的气相二氧化硅配制的 RTV 组合物在储存 17 天之后的粘度是未干燥气相二氧化硅组的 5.6 倍。在 110℃下充分干燥能有效延缓 RTV 组合物的结构化。储存温度越高，结构化越迅速越严重，低温储存能延缓甚至避免结构化。将组合物密封储存于-15℃ 的环境能基本避免 100 : 30 比例配制的 RTV 组合物的结构化：34 天内粘度没有明显变化。

(3) 提出了 HPDMS 与气相二氧化硅混合物中，二氧化硅-二氧化硅氢键的“溶解”模型。核心观点是，RTV 体系中意外引入的水分会部分以自由水形式存在，这些自由水会逐渐“溶解”气相二氧化硅的骨链之间的氢键而暴露原本未暴露的气相二氧化硅表面，进而使聚硅氧烷分子链更加不自由、粘度变大发生结构化。此模型开创性地解释了结构化的时间依赖性、温度依赖性以及结构化与物理吸附水含量的关系。

(4) 选定 5 份 TEOS、0.42 份 DBTDL 作为固化剂配方，固化时间和可操作时间为 102 min 和 18 h。胶黏剂的断裂伸长率随气相二氧化硅增多而增大，随空心玻璃微珠增多而降低。选定 100 份 107 硅橡胶、30 份气相二氧化硅、8 份空心玻璃微珠为胶黏剂配方，此时 RTV-2 硅橡胶拉伸强度为 3.06 MPa，相对密度为 0.909。空心玻璃微珠补强效果相对较弱是因为其比表面积几乎是气相二氧化硅的万分之一。硅橡胶的压缩模量和硬度与空心玻璃微珠的份数紧密相关。

(5) 本胶黏剂短时耐热性优异。在 200℃热处理 10min 后力学性能无变化， $S^{30}P^8$  拉伸强度 3.11 MPa，250℃处理后拉伸强度 2.52 MPa，295℃处理后拉伸强度为 2.12 MPa，存留 68%。

(6) 本胶黏剂有良好的隔热性。 $S^{30}P^8$  在室温下热导率为  $0.1217 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，在 250℃下热导率为  $0.1121 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。排除热稳定的填料对数据的干扰后，TG

及 DTG 分析表明，气相二氧化硅份数的增加能略微延缓硅橡胶的裂解进程，增强耐热性。

(7) 成膜剂的加入对底涂剂促粘效果有很大帮助。而偶联剂复配使用时，即使不加入成膜剂，也能获得优异的粘接性，内聚破坏率为 100%，最大剪切强度为 3.33 MPa。将 2 种偶联剂预先开环反应后再用于底涂剂和内增粘固化剂，无论是 KH-550 和 KH-560 反应得到的 C56 还是 KH-792 和 KH-560 反应得到的 C59，均有非常好的促粘效果。选择合适的溶剂对底涂剂很重要，且与所需要粘接的基材有关。

(8) 通过底涂剂增粘和内增粘固化剂增粘后，RTV-2 与基材粘接界面处在 300℃热处理 10 min 后的内聚破坏依然为 90%或 100%。且 300℃处理后剪切强度不小于 200℃处理后剪切强度的 60%。相对湿度在 23%–100%范围内、风干温度在 2–40℃、风干时长在 30 min–1d，底涂剂均能正常风干、增强 RTV-2 胶黏剂粘接。而内增粘剂也有优秀的顽健性。

## 参考文献

- [1] Cottrell T L. The strengths of chemical bonds[M]. Butterworths Scientific Publications, 1958.
- [2] Mark J E, Schaefer D W, Lin G. The polysiloxanes[M]. Oxford University Press, 2015.
- [3] 任劲文, 宋九强, 傅华东, 等. 氮化硼/硅橡胶可瓷化复合材料的制备及性能研究[J]. 橡胶工业, 2020,67(03): 163-169.
- [4] 谢文峰, 李云霞, 秦岩, 等. 有机硅聚合物复合材料陶瓷化研究进展[J]. 武汉理工大学学报, 2013,35(02): 53-56.
- [5] 季辰焘, 王金合, 宋佳男, 等. 可瓷化阻燃耐火硅橡胶研究进展[J]. 功能材料, 2015,46(04): 4001-4008.
- [6] 韦震宇, 张立群, 田明. 硅橡胶阻燃技术研究进展[J]. 合成橡胶工业, 2011,34(01): 74-80.
- [7] Steinfink H, Post B, Fankuchen I. The crystal structure of octamethyl cyclotetrasiloxane[J]. Acta Crystallographica, 1955,8(7): 420-424.
- [8] Flory P J, Volkenstein M. Statistical mechanics of chain molecules[J]. 1969.
- [9] Mattice W L, Suter U W. Conformational theory of large molecules: the rotational isomeric state model in macromolecular systems[M]. Wiley-Interscience, 1994.
- [10] Rehan M, Mattice W L, Suter U W. Rotational isomeric state models in macromolecular systems[M]. 2006.
- [11] Tobolsky A V, Callinan T D. Properties and Structure of Polymers[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1960,107(10): 243C.
- [12] Owen M J. The Surface Activity of Silicones: A Short Review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1980,19(1): 97-103.
- [13] Owen M J. Siloxane Surface Activity[M]//American Chemical Society, 1989:705-739.
- [14] Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, et al. Polymer handbook[M]. Wiley New York, 1999.
- [15] Mark J E. Polymer Data Handbook[M]. Oxford University Press: New York, 1999.
- [16] Mark J E. Physical properties of polymers handbook[M]. Springer, 2007.
- [17] Lee V Y. Organosilicon compounds: experiment (physico-chemical studies) and applications[M]. Academic Press, 2017.
- [18] Lewis L N. Chemistry of Organosilicon Compounds, Part 3[M]. Sussex, England: John Wiley, 1998.
- [19] Rochow E G. Preparation of organosilicon halides: US 2,380,995[P]. Aug. 7, 1945.
- [20] Lewis L N. From sand to silicones: an overview of the chemistry of silicones[J]. ACS Symposium Series, 2000(729).
- [21] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 科学出版社, 1998.
- [22] 赵陈超, 章基凯. 硅橡胶及其应用[M]. 化学工业出版社, 2015.
- [23] 晨光化工研究院有机硅编写组编. 有机硅单体及聚合物[M]. 化学工业出版社, 1986.
- [24] van Der Weij F W. The action of tin compounds in condensation-type RTV silicone

- rubbers[J]. Die Makromolekulare Chemie, 1980,181(12): 2541-2548.
- [25] Novikov A S, Kaluzhenine K F, Nudelman Z N. Soviet Rubber Technology, 1960,19(3).
- [26] Severnyi V V, Minas'yan R M, Makarenko I A, et al. The mechanism of “cold-curing” low molecular weight polyorganosiloxane rubbers[J]. Polymer Science U.S.S.R., 1976,18(6): 1464-1471.
- [27] Chen D, Yi S, Wu W, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using Vinyl-POSS derivatives as cross linking agents[J]. Polymer, 2010,51(17): 3867-3878.
- [28] Chen D, Nie J, Yi S, et al. Thermal behaviour and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010,95(4): 618-626.
- [29] Zhao Q, Liu Q, Xu H, et al. Preparation and characterization of room temperature vulcanized silicone rubber using  $\alpha$ -amine ketoximesilanes as auto-catalyzed cross-linkers[J]. RSC Advances, 2016,6(44): 38447-38453.
- [30] Xu H, Gao Y, Liu Z, et al. Theoretical Investigation of the Hydrolytic Mechanism of  $\alpha$ -Functionalized Alkoxy silanes as Effective Crosslinkers and the Difficulty of Deep Vulcanization in RTV Silicone Rubber[J]. Materials, 2018,11(9).
- [31] Xu H, Liu Z, Liu Q, et al. Impacts of Different Functional Groups on the Kinetic Rates of  $\alpha$ -Amine Ketoximesilanes Hydrolysis in the Preparation of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber[J]. Materials, 2018,11(5).
- [32] He C, Li B, Ren Y, et al. How the Crosslinking Agent Influences the Thermal Stability of RTV Phenyl Silicone Rubber[J]. Materials, 2019,12(1).
- [33] 朱华, 孙全吉, 吴娜, 等. 耐高温双组分缩合型室温硫化硅橡胶硫化体系的研究[J]. 粘接, 2015,36(10): 47-50.
- [34] Qian Y, Dong F, Guo L, et al. Preparation and properties of room temperature vulcanized silicone rubber using triethoxy(2-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl)propyl)silane as a novel cross-linking agent[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020,173: 109068.
- [35] Guo L, Yang X, Dong F, et al. A pinene-based silane crosslinker for improved mechanical strength/transparency of room-temperature vulcanizing silicone rubber[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020,247: 122868.
- [36] Wu X, Li X, Hao L, et al. Effect of vulcanization temperature and humidity on the properties of RTV silicone rubber[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017,207: 12011.
- [37] Ji J, Ge X, Pang X, et al. Synthesis and Characterization of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Using Methoxyl-Capped MQ Silicone Resin as Self-Reinforced Cross-Linker[J]. Polymers, 2019,11(7): 1142.
- [38] Da Silva L F M, öchsner A, Adams R D. Handbook of adhesion technology[M]. Springer, 2018.
- [39] McBain J W, Hopkins D G. On Adhesives and Adhesive Action[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1925,29(2): 188-204.

- [40] Packham D E. The mechanical theory of adhesion – A seventy year perspective and its current status: VSP Netherland, 1998.
- [41] Packham D E. Surface roughness and adhesion[M]//Elsevier, 2002:317-349.
- [42] Bruns C J, Stoddart J F. The mechanical bond: a work of art[J]. *Beauty in Chemistry*, 2011: 19-72.
- [43] Packham D E. The Mechanical Theory of Adhesion—Changing Perceptions 1925-1991[J]. *the Journal of Adhesion*, 1992,39(2-3): 137-144.
- [44] Weiss H. Adhesion of advanced overlay coatings: mechanisms and quantitative assessment[J]. *Surface and Coatings Technology*, 1995,71(2): 201-207.
- [45] Wake W C. Adhesion and the Formulation of Adhesives[M]. 1982.
- [46] Picard L, Phalip P, Fleury E, et al. Chemical adhesion of silicone elastomers on primed metal surfaces: A comprehensive survey of open and patent literatures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2015,80: 120-141.
- [47] Kim W, Yun I, Lee J, et al. Evaluation of mechanical interlock effect on adhesion strength of polymer – metal interfaces using micro-patterned surface topography[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2010,30(6): 408-417.
- [48] Byskov-Nielsen J, Boll J V, Holm A H, et al. Ultra-high-strength micro-mechanical interlocking by injection molding into laser-structured surfaces[J]. *International journal of adhesion and adhesives*, 2010,30(6): 485-488.
- [49] Lau K, Gu C, Hui D. A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2006,37(6): 425-436.
- [50] Rambo B M, Gong H, Oh M, et al. The “Texas-Sized” Molecular Box: A Versatile Building Block for the Construction of Anion-Directed Mechanically Interlocked Structures[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2012,45(8): 1390-1401.
- [51] Leung K C, Aricó F, Cantrill S J, et al. Template-directed dynamic synthesis of mechanically interlocked dendrimers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005,127(16): 5808-5810.
- [52] Larsson M P, Ahmad M M. Improved polymer – glass adhesion through micro-mechanical interlocking[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2006,16(6): S161.
- [53] Kim S H, Dugger M T, Mittal K L. Adhesion aspects in MEMS/NEMS[M]. CRC Press, 2011.
- [54] Seker E, Reed M, Utz M, et al. Flexible and conductive bilayer membranes of nanoporous gold and silicone: Synthesis and characterization[J]. *Applied Physics Letters*, 2008,92(15): 154101.
- [55] Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content[J]. *ACS Nano*, 2009,3(12): 3884-3890.
- [56] Verdejo R, Bernal M M, Romasanta L J, et al. Graphene filled polymer nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011,21(10): 3301-3310.
- [57] Derjaguin B V, Aleinikova I N, Toporov Y P. On the role of electrostatic forces in the adhesion of polymer particles to solid surfaces[J]. *Powder Technology*, 1969,2(3): 154-158.

- [58] Deryagin B V, Krotova N A, Smilga V. Adhesion of solids[M]. Springer, 1978.
- [59] Horenstein M N. Electrostatics and nanoparticles: What's the same, what's different?[J]. Journal of Electrostatics, 2009,67(2): 384-393.
- [60] Bailey A G. The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating1This invited paper is in commemoration of Prof. Bill Bright who contributed so much to electrostatics and especially to powder coating both directly and by stimulating numerous researchers in this field.[J]. Journal of Electrostatics, 1998,45(2): 85-120.
- [61] Inculet I I. Electrostatics in industry[J]. Journal of Electrostatics, 1978,4(2): 175-192.
- [62] Ariga K, Hill J P, Lee M V, et al. Challenges and breakthroughs in recent research on self-assembly[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2008,9(1): 14109.
- [63] Pocius A V. Adhesion and adhesives technology: an introduction[M]. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.
- [64] Voyutskii S S, Vakula V L. The role of diffusion phenomena in polymer - to - polymer adhesion[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1963,7(2): 475-491.
- [65] Ishida H. A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints[J]. Polymer Composites, 1984,5(2): 101-123.
- [66] Marsden J G. Organofunctional silane coupling agents[M]//Springer, 1990:536-548.
- [67] Gardner D J, Blumentritt M, Wang L, et al. Adhesion theories in wood adhesive bonding[J]. Reviews of Adhesion and Adhesives, 2014,2(2): 127-172.
- [68] Gilli G, Gilli P. The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory[M]. Oxford university press, 2009.
- [69] Drago R S, Vogel G C, Needham T E. Four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation[J]. Journal of the American Chemical Society, 1971,93(23): 6014-6026.
- [70] Fowkes F M, Mostafa M A. Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1978,17(1): 3-7.
- [71] Fowkes F M. Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion[M]//Georges J M. Tribology Series. Elsevier, 1981:119-137.
- [72] van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Monopolar surfaces[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1987,28: 35-64.
- [73] Mittal K L. Acid-base interactions: relevance to adhesion science and technology[M]. VSP, 2000.
- [74] Chehimi M M, Azioune A, Cabet-Deliry E. Acid-base interactions: Relevance to adhesion and adhesive bonding: Handbook of Adhesive Technology[M]. New York: CRC Press, 2003: 95-144.
- [75] Etzler F M. Determination of the surface free energy of solids[J]. Reviews of Adhesion and Adhesives, 2013,1(1): 3-45.
- [76] Pocius A V. Adhesion and adhesives technology: an introduction[M]. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2012.
- [77] Chung F H. Unified theory and guidelines on adhesion[J]. Journal of applied polymer science, 1991,42(5): 1319-1331.

- [78] Plueddemann E P. Nature of adhesion through silane coupling agents[M]/Springer, 1991:115-152.
- [79] Plueddemann E P. Reminiscing on silane coupling agents[J]. Journal of adhesion science and technology, 1991,5(4): 261-277.
- [80] Smith J A. The adsorption of organosilanes on low energy surfaces.[D]. University of Surrey, 1999.
- [81] Atkins A G. Intermittent bonding for high toughness/high strength composites[J]. Journal of Materials Science, 1975,10(5): 819-832.
- [82] Outwater J O, Murphy M C. The influences of environment and glass finishes on the fracture energy of glass-epoxy joints[J]. The Journal of Adhesion, 1970,2(4): 242-253.
- [83] Brook M A. Silicon in organic, organometallic, and polymer chemistry/; Michael A. Brook.[J]. 2000.
- [84] Angst D L, Simmons G W. Moisture absorption characteristics of organosiloxane self-assembled monolayers[J]. Langmuir, 1991,7(10): 2236-2242.
- [85] Park J M, Subramanian R V. Interfacial shear strength and durability improvement by monomeric and polymeric silanes in basalt fiber/epoxy single-filament composite specimens[J]. Journal of adhesion science and technology, 1991,5(6): 459-477.
- [86] Plueddemann E P, Clark H A, Nelson L E, et al. Silane coupling agents for reinforced plastics[J]. Mod. Plast, 1962,39(12): 135.
- [87] Esfandeh M, Mirabedini S M, Pazokifard S, et al. Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds: Effect of silane type and application method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007,302(1): 11-16.
- [88] Kim E S, Kim E J, Lee T H, et al. Improvement of the adhesion properties of silicone rubber by the incorporation of silane-modified montmorillonite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013,128(4): 2563-2570.
- [89] Prakash V A, Jaisingh S J. Mechanical strength behaviour of silane treated E-glass fibre/Al 6061 & SS-304 wire mesh reinforced epoxy resin hybrid composite[J]. Silicon, 2018,10(5): 2279-2286.
- [90] Hu J, Li F, Wang B, et al. A two-step combination strategy for significantly enhancing the interfacial adhesion of CF/PPS composites: The liquid-phase oxidation followed by grafting of silane coupling agent[J]. Composites Part B: Engineering, 2020,191: 107966.
- [91] Vondráček P, Schätz M. Bound rubber and “crepe hardening” in silicone rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1977,21(12): 3211-3222.
- [92] Osaheni J A, Truby K E, Silvi N. The influence of filler morphology and surface hydroxyls on crepe - hardening of uncured silicone elastomers[J]. Macromolecular Symposia, 2001,169(1): 261-268.
- [93] Liu C C, Maciel G E. The fumed silica surface: A study by NMR[J]. Journal of the American Chemical Society, 1996,118(21): 5103-5119.
- [94] Boonstra B B, Cochrane H, Dannenberg E M. Reinforcement of silicone rubber by particulate silica[J]. Rubber chemistry and technology, 1975,48(4): 558-576.
- [95] Hair M L, Hertl W. Adsorption on hydroxylated silica surfaces[J]. The Journal of Physical

- Chemistry, 1969,73(12): 4269-4276.
- [96] Mueller R, Kammler H K, Wegner K, et al. OH Surface Density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by Thermogravimetric Analysis[J]. Langmuir, 2003,19(1): 160-165.
- [97] Deusser H, Göbel T, Meyer J, et al. Surface-modified silicon dioxides: U.S. 5,429,873[P].
- [98] Meyer J, Zeizinger H, Ettlinger M, et al. Surface-modified, Aerogel-type Structured Silica: US7402293B2[P].
- [99] Jones F R. Optimization of the reaction of hexamethyldisilazane on a fumed silica surface[D]. Eastern Illinois University, 1999.
- [100] Delebecq E, Ganachaud F. Looking over Liquid Silicone Rubbers: (1) Network Topology vs Chemical Formulations[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012,4(7): 3340-3352.
- [101] Meyer J, Scholz M, Schumacher K. Surface-modified, pyrogenically prepared silicas: U.S. 8,507,033 [P].
- [102] Cochrane H, Lin C S. The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber[J]. Rubber chemistry and technology, 1993,66(1): 48-60.
- [103] Blackley D C. Synthetic Rubbers: Their Chemistry and Technology[M]. Applied Science Publishers LTD, 1983.
- [104] 姜承永. 硅橡胶就地填充补强的新方法[J]. 合成橡胶工业, 1991(02): 140-144.
- [105] 曹宏伟, 王迪, 郭洛伽, 等. 退役硅橡胶复合绝缘子热降解行为的研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2018,45(02): 38-42.

## 致谢

短短三年研究生学习生活，让我的能力、认识和思想状况发生了脱胎换骨般成长。这少不了我的导师秦岩老师和课题组其他老师的悉心教导，少不了课题组同学们同我的交流与相互学习。

秦老师对研究工作永远热情高昂、对待学问严谨务实，心思缜密、考虑周到。老师的这些特点是我学习的标杆和重要的精神力量来源。老师总是鼓励勉励而几乎从不责备学生，即使在我科研工作中犯错时，老师也只是笑着反复提醒我吸取教训。这样的教导方式对我快速学习成长起到关键作用。秦老师对待具体科研难题有独特的解构方法。总是能抓住主要矛盾带领队伍迅速突破，瓦解难题。由衷地感谢秦老师两年多来对我的言传身教。黄志雄教授、梅启林教授、王雁冰教授、石敏先教授、郭冬云教授和丁杰老师对我研究和生活中有不少帮助和关照，在此表示感谢。

感谢宋九强师兄和朱笛师兄在我刚进入实验室时对我的实验技术指导和知识传授。感谢王莹师姐和邹镇岳师兄等对我研究中的指导、帮助和对我生活的关照。感谢任劲文、李壮壮、邓宗义、王菁珂、王兵、陈道远、祁曼、乐江来、刘龙和唐青秀等同学的陪伴、支持与帮助，感谢王肖天、赵成龙、范佳敏和薛宸沂同学的协助与帮助。

最后，感谢多年来家人对我无私的支持。

彭正伟

2021年3月19日于武汉理工大学

## 附录

作者在攻读硕士期间发表的学术成果：

- [1] Peng Z, Qin Y, Song J, Zhu D, Chen S, Ren J, Li Z and Zou Z 2021 Structuring of hydroxy-terminated polydimethylsiloxane filled by fumed silica E-Polymers 21 131-139
- [2] Cai L, Hou S, Wei X, Tan G, Peng Z, Yan Y, Wang L, Lei D, Wu Y and Liu Z 2020 Exfoliation and stabilization mechanism of graphene in carbon dioxide expanded organic solvents: Molecular dynamics simulations Phys. Chem. Chem. Phys. 22 2061-2072