

环氧树脂改性交联剂的制备及其对室温硫化硅橡胶性能的影响

曹雨扬 唐武飞 覃佐东 王毅 彭村

(湖南科技学院化学与生物工程学院, 永州 425000)

文 摘 力学性能差是制约室温硫化硅橡胶应用发展的主要因素, 而交联剂结构对力学性能有重要影响。为提高室温硫化硅橡胶的力学性能, 本文以环氧树脂E-44与氨丙基三烷氧基硅烷为原料通过开环反应合成了一种改性交联剂(E44-APS), 通过红外光谱、核磁氢谱确定了E44-APS的结构, 并研究了E44-APS交联剂对室温硫化硅橡胶拉伸性能、固化性能、接触角、表面形貌、热稳定性的影响。结果表明, 随E44-APS含量增加, 室温硫化硅橡胶的拉伸强度先增加后降低, 当E44-APS用量为10%时, 拉伸强度和断裂伸长率最大可达0.47 MPa和306%; 固化时间随E44-APS用量增加而增加; 5%热失重温度随E44-APS用量增加而降低; 接触角随E44-APS用量增加先降低后增加。上述结果表明E44-APS可有效提高室温硫化硅橡胶的力学性能, 同时会带来一些负面影响, 如固化时间延长和热稳定性下降及疏水性下降等。

关键词 RTV 硅橡胶, 改性交联剂, 环氧树脂

中图分类号: TB324

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2023.05.008

Preparation of Crosslinking Agent Modified by Epoxy Resin and Its Effect on Properties of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

CAO Yuyang TANG Wufei QIN Zuodong WANG Yi PENG Cun

(College of Chemical and Bioengineering, Hunan University of Science and Engineering, Yongzhou 425000)

Abstract Poor mechanical properties was the major factor restricting the development of room temperature vulcanized silicone rubber application, the structure of crosslinking agent on the mechanical properties had important influence. In order to improve the mechanical properties of room temperature vulcanized silicone rubber, a kind of modified crosslinking agent (E44-APS) was synthesized by epoxy resin E-44 and ammonia propyl three alkoxy silane as raw material through ring opening reaction. The structure of E44-APS was determined by the infrared spectrum, nuclear magnetic hydrogen spectrum. The tensile properties, curing properties, contact angle, surface morphology, thermal stability of the room temperature vulcanized silicone rubber was studied. The experimental data show that with E44-APS content increases, the tensile strength of room temperature vulcanized silicone rubber increase first and then decrease. When E44-APS content is 10%, the tensile strength and elongation at break can be up to 0.47 MPa and 306%. Curing time increases with the increase of E44-APS content, 5% heat temperature loss decreases with increasing content of E44-APS. With the increase of E44-APS content, contact angle reduces first and then increases. The results show that the E44-APS can effectively improve the mechanical properties of room temperature vulcanized silicone rubber, will also bring some negative impacts, such as curing time prolong and thermal stability and hydrophobic descent.

Key words RTV silicone rubber, Modified crosslinking agent, Epoxy resin

0 引言

硅橡胶生胶是一类Si-O-Si为无机主链, 侧基为

收稿日期: 2022-03-21

基金项目: 湖南科技学院校级项目(18XKY075); 湖南省教育厅科学研究项目(20C0849); 湖南科技学院应用特色学科建设项目

第一作者简介: 曹雨扬, 1999年出生, 本科, 主要从事改性高分子材料的研究工作。E-mail: 1030029601@qq.com

通信作者: 唐武飞, 1987年出生, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料改性研究工作。E-mail: buctfiresafetytwf@163.com

有机基团的线型元素高分子,兼具无机及有机材料的性质,拥有许多独特而优异的性能,如耐高低温、耐紫外、耐辐照、耐候、电绝缘性、高透气性、生理惰性等^[1],因此广泛应用于航空航天、电子电气、建筑、医学、日化品等各个领域。然而,硅橡胶生胶的力学强度极差,不经补强就没有实用价值,为此研究者们开发了各种硅橡胶增强技术。其中最常用的为无机填料增强,主要包括白炭黑、碳酸钙、硅藻土、硅树脂等填料,此外还有铁粉^[2]、炭黑^[3]、碳纳米管^[4]、钛酸钾晶须^[5]、玻璃纤维^[6]、石墨烯^[7]、氧化石墨烯^[8]等亦可增强硅橡胶。无机填料增强硅橡胶,操作简便、经济实惠,但存在能耗高、混炼时间长、粉尘污染严重、易“结构化”以及不易分散均匀等问题^[9]。因此研究者们同样关注非无机填料增强硅橡胶技术,并开发了诸如原位增强硅橡胶^[10]、其他聚合物共混增强硅橡胶^[11-13]、牺牲键增强硅橡胶^[14-15]、化学改性聚硅氧烷分子^[16-18]等硅橡胶增强技术。

采用新型交联剂也是一种有效的增强硅橡胶的方法^[19]。HAN等^[20]合成了一类侧基含甲氧基的线型聚硅氧烷(PMOS)作为室温硫化(RTV)硅橡胶的交联剂,结果表明PMOS在固化过程中会原位形成大量增强相,硅橡胶的强度、模量、热稳定性随PMOS含量增加而增加,但断裂伸长率会随之下降。CHEN等^[21-23]分别合成了含有多三乙氧基、多硅羟基、多乙烯基的多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为RTV硅橡胶交联剂,可显著提高硅橡胶的力学性能和热稳定性。ZHAN等^[24]合成了一系列侧基含有二甲基酮肟的线型聚硅氧烷(PMKS)作为室温硫化(RTV)硅橡胶的交联剂,与常规交联剂相比,硅橡胶的机械性能和热稳定性得到提升。LI等^[25-26]分别将天然产物松香及其衍生物丙烯海松酸与氨丙基三烷氧基硅烷反应得到改性氨丙基三烷氧基硅烷(RA、APA-APTES),并以此作为室温硫化(RTV)硅橡胶的交联

剂,该交联剂增加了硅橡胶分子链刚性和交联密度,能同时提高硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率。然而,这些改性方法却存在着合成反应复杂,不能同时提高强度和断裂伸长率、原料纯度低等问题。为此,本文以成熟工业商品环氧树脂E-44为原料,与氨丙基三烷氧基硅烷反应得环氧树脂改性氨基硅烷(E44-APS),并以此作为室温硫化硅橡胶的交联剂,以期能提高硅橡胶的力学性能,得到一种能工业化的室温硫化硅橡胶增强交联剂。

1 实验

1.1 试剂及仪器

环氧树脂(E-44,工业纯),中国石化集团;氨丙基三乙氧基硅烷(APS,98%纯度),上海泰坦科技股份有限公司;端羟基聚二甲基硅氧烷(107胶),5 Pa·s,湖北新四海化工股份有限公司;辛酸亚锡(95%纯度),阿拉丁试剂有限公司;正硅酸乙酯(TEOS,分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, AVATAR-360型),美国Nicole公司;核磁共振波谱仪(NMR, BRUKER AVANCE III HD 400型),德国布鲁克公司;热重分析仪(TG, 209F3型),德国耐驰仪器制造有限公司;微机控制电子万能试验机(WDW-100型),济南恒思盛大仪器有限公司;接触角测定仪(JY-PHb),承德金和仪器制造有限公司;扫描电子显微镜(SEM, EVO MA10型),德国蔡司公司。

1.2 试验过程

环氧树脂改性氨基硅烷(E44-APS)的合成:在装有搅拌磁子、温度计、冷凝管和N₂通入口的干净三口烧瓶中,加入4.54 g环氧树脂E-44与4.42 g氨丙基三乙氧基硅烷,摩尔比 $n(\text{E-44}):n(\text{APS})$ 为1:2,与40℃搅拌反应1 h,烧瓶内混合物由浑浊变为透明,即得环氧树脂改性氨基硅烷(E44-APS)。

E44-APS的合成路线如图1所示。

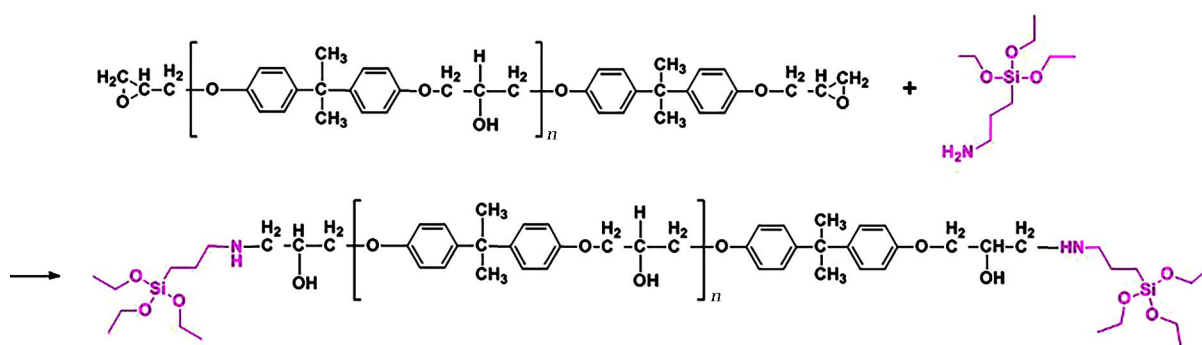


图1 环氧树脂改性氨基硅烷(E44-APS)合成路线

Fig. 1 Synthetic route of E44-APS

E44-APS改性室温硅橡胶(EA-SR)的制备:将107胶、交联剂E44-APS或交联剂TEOS按表1所述

配方加入烧杯中,用玻璃棒搅拌均匀,加入适量催化剂辛酸亚锡,搅拌均匀,然后放入真空干燥箱中室温

减压脱除气泡,取出倒入聚四氟乙烯模具中,室温固化得 E44-APS 改性室温硅橡胶样条。

表 1 室温硫化硅橡胶配方

样品名	E44-APS	TEOS	辛酸亚锡	羟基硅油
EA-SR-5%	5	0	0.05	100
EA-SR-10%	10	0	0.05	100
EA-SR-15%	15	0	0.05	100
EA-SR-20%	20	0	0.05	100
TEOS-SR	0	10	0.05	100

1.3 测试与表征

FT-IR 分析:采用 KBr 压片法制备待测样品,波数扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,分辨率 4.0。

NMR 分析:为除去未反应的氨丙基三乙氧基硅烷,将所合成的 E44-APS 用甲醇沉析,取不溶于甲醇的沉淀物分析,氘代试剂采用氘代氯仿 CDCl_3 ,不加内标。

拉伸性能测试:测试方法参照 GB/T528—2009,样条为哑铃形,中间狭窄部分尺寸为 25 mm×4 mm×2 mm,测试温度 23 $^{\circ}\text{C}$,拉伸速度为 500 mm/min,相对湿度为 50%。每个样品至少测量 3 次取其平均值作为测试结果。

TG 分析:取 5~10 mg 样品放入 Al_2O_3 坩埚,在 N_2 气氛中以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热至 800 $^{\circ}\text{C}$,得到 TGA 曲线和 DTG 曲线。

SEM 分析:将硅橡胶样品固定在样品台上,喷金处理后,用扫描电子显微镜 EVO MA10 型观察表面形貌。

静态接触角分析:通过微量注射器将去离子水滴在硅橡胶表面,数码相机拍照获取水滴图像,然后通过宽高测量法得到硅橡胶表面静态接触角,测试温度为 20~25 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 50%,每个样品选取 5 个不同区域测量,取其平均值作为结果。

交联密度测量:采用平衡溶胀法测量硅橡胶交联密度。实验参照文献[27],交联密度计算公式如下:

$$\varphi = V_0/V_1 \quad (1)$$

$$\gamma_c = \rho/M_c = -[\ln(1-\varphi) + \varphi + \chi_1\varphi^2]/(V_m\varphi^{1/3}) \quad (2)$$

式中: φ 为硅橡胶在溶胀平衡体系中的体积分数; V_0 为硅橡胶溶胀前体积; V_1 为硅橡胶溶胀后体积; ρ 为硅橡胶密度; γ_c 为硅橡胶交联密度; χ_1 为硅橡胶与溶剂间相互作用参数,取值 0.465; M_c 为交联聚合物中两交联点之间的平均相对分子质量; V_m 为甲苯摩尔体积,取值 106.54 cm^3/mol 。

2 结果与讨论

2.1 E44-APS 合成与结构表征

2.1.1 E44-APS 合成

环氧树脂 E-44 与氨丙基三乙氧基硅烷 APS 经开

环反应制备了 E44-APS。环氧基和氨基反应活性高,二者之间非常容易发生开环加成反应。E-44 与 APS 并不相容,随着反应的进行,反应体系由浑浊变为澄清。需要注意的是,当反应的温度过高,如超过 80 $^{\circ}\text{C}$,反应体系易发生交联,可能原因是所生成的 E44-APS 中—OH 与 Si—OR 缩合从而发生自交联反应^[28]。

2.1.2 FT-IR 分析

图 2 为 APS、E-44 和 E44-APS 的红外图谱。APS 谱图中,1 080、1 105 cm^{-1} 处为 Si—O—C 伸缩振动吸收峰,3 300~3 400 cm^{-1} 处的弱钝峰为氨基吸收峰^[26]。E-44 谱图中,912 cm^{-1} 处为端环氧基的特征吸收峰^[29],3 493 cm^{-1} 处的钝峰为缔合羟基的吸收峰,3 100~3 000 cm^{-1} 处为苯环上 C—H 的伸缩振动峰,1 600~2 100 cm^{-1} 处的锯齿状峰为苯环结构的倍频吸收峰,1 609、1 568 cm^{-1} 处为苯环骨架伸缩振动吸收峰。对比 E44-APS 谱图与 E-44 谱图,可以发现 912 cm^{-1} 处的环氧基吸收峰已经消失,说明 E-44 与 APS 已经发生了开环反应并反应完全。

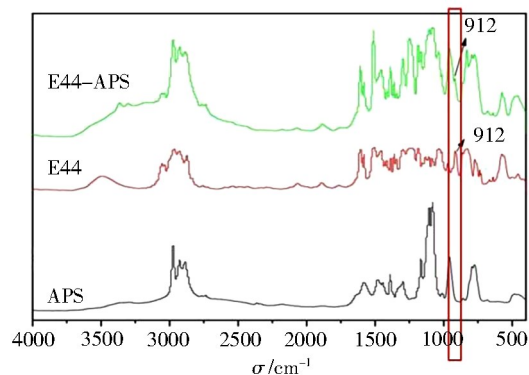


图 2 APS、E-44 和 E44-APS 的红外图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of APS, E-44 and E44-APS

2.1.3 NMR 分析

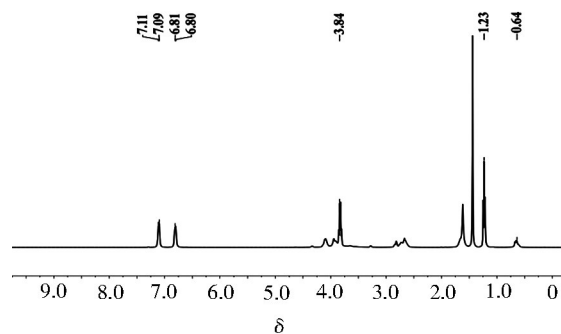


图 3 E44-APS 的 ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectra of E44-APS

图 3 为 E44-APS 的 ^1H -NMR 谱图,图中化学位移 $\delta=1.23$ 及 $\delta=3.84$ 处为硅乙氧基质子峰, $\delta=0.64$ 处为与硅原子相连的— CH_2 —的质子峰, $\delta=6.8\sim 7.11$ 处表示环氧树脂中苯环上的质子峰,并且 $\delta=0.64$ 处与 $\delta=$

6.8~7.11处质子峰的积分面积比为1:4.16,按照图1的分子结构,理论上此两处的积分面积比为4:(8n+8),通过计算表明所合成的E44-APS样品分子中n值约为1。

2.2 E44-APS改性室温硫化硅橡胶性能分析

2.2.1 固化性能

图4为室温硫化硅橡胶的固化时间。与TEOS相比,用E44-APS交联的室温硫化硅橡胶的固化速率变慢,这是因为与TEOS相比,E44-APS分子量较大,交联活性下降。并且E44-APS添加量越大,固化速度越慢。

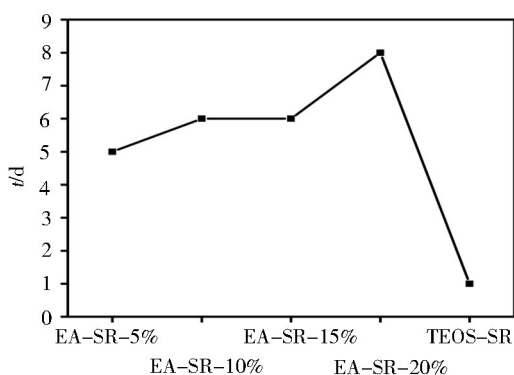


图4 室温硫化硅橡胶的固化时间

Fig. 4 Curing time of RTV silicone rubber

2.2.2 静态接触角分析

图5为室温硫化硅橡胶的静态接触角,可见随着E44-APS含量的增加,硅橡胶的静态接触角逐渐减小,这是因为环氧树脂分子结构的极性较大,表面能较高。

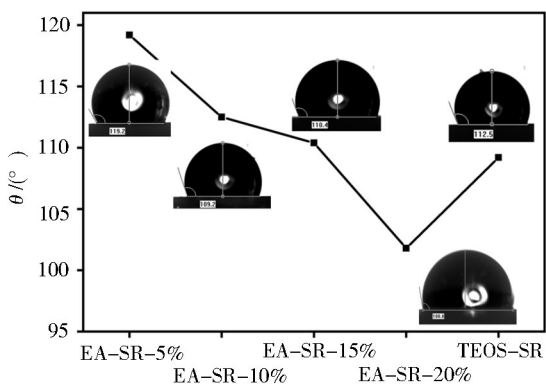


图5 室温硫化硅橡胶的静态接触角

Fig. 5 Contact angle of RVT silicone rubber

总体来看,E44-APS交联剂会降低硅橡胶的疏水性,但所有样品的接触角均在 100° 以上,这是由于硅橡胶分子表面能较低,容易在表面富集,所以尽管引入极性的环氧树脂分子结构,但硅橡胶表面依旧保持较好的疏水性。令人意外的是,使用5%的E44-APS作为交联剂的硅橡胶,其接触角竟比使用

TEOS交联剂的硅橡胶还高,这可能是因为表面形成了微观的褶皱结构,产生了类似荷叶表面的效果,从而导致疏水性提高。

2.2.3 SEM分析

E44-APS改性室温硫化硅橡胶的微观表面形貌如图6所示。可见,随着E44-APS添加量增加,硅橡胶表面变得粗糙,说明刚性、极性较大的环氧树脂结构与柔性良好的硅橡胶聚硅氧烷结构存在着微观相分离现象。含5%的E44-APS的硅橡胶表面还出现了褶皱现象,这可能是导致其疏水性高于TEOS交联硅橡胶的原因。

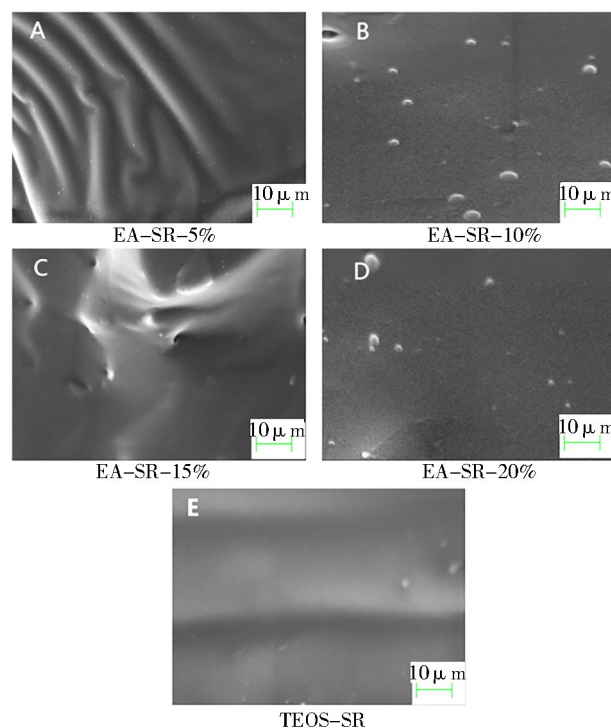


图6 室温硫化硅橡胶的表面SEM图

Fig. 6 SEM micrographs of RTV silicone rubber

2.2.4 热重分析

E44-APS改性室温硫化硅橡胶的TG和DTG曲线见图7,热重分析数据见表2。可见,与TOES交联剂相比,E44-APS作为交联剂会降低硅橡胶的热稳定性,因为环氧树脂分子结构属于碳链结构,其热稳定性不如聚硅氧烷链结构。并且随着E44-APS添加量增加,E44-APS改性硅橡胶的起始分解温度(5%热失重温度 t_d^5)逐渐降低,但最大热分解速率温度基本保持在 406°C 不变。从DTG曲线中可以看出,E44-APS的引入加快了硅橡胶的分解(DTG曲线峰变尖锐),这可能是因为E44-APS中的碱性氨基促进了聚硅氧烷链降解。当E44-APS添加量较高时,DTG曲线中能明显发现热分解过程分为2个阶段:第1阶段发生在 $250\sim 350^\circ\text{C}$,为环氧树脂结构的热分解;第2阶段发生在 $350\sim 470^\circ\text{C}$,为聚硅氧烷链的热

分解。另外, E44-APS 的引入还能降低硅橡胶的最

终残重率。

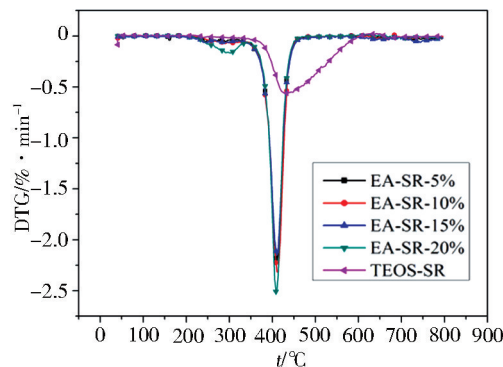
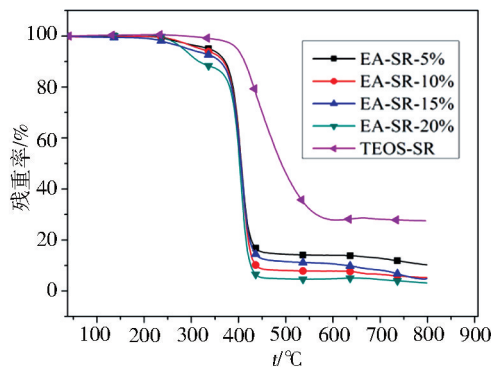


图7 室温硫化硅橡胶的TG(左)和DTG(右)曲线

Fig. 7 TG(left) and DTG(right) curves of RTV silicone rubber

表2 室温硫化硅橡胶热重分析数据

Tab. 2 The TGA data of RTV silicone rubber

样品名	$t_d^5/^\circ\text{C}$	$t_{\max}/^\circ\text{C}$	最终残重率/%
EA-SR-5%	336	405	10.3
EA-SR-10%	318	406	5.3
EA-SR-15%	291	405	4.8
EA-SR-20%	281	407	3.1
TEOS-SR	391	437	27.4

表3 室温硫化硅橡胶的力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of RTV silicone rubber

样品名	σ_b/MPa	$\delta/\%$	50%定伸应力/MPa	交联密度/ $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$
EA-SR-5%	0.33	276	0.05	0.065
EA-SR-10%	0.47	306	0.08	0.073
EA-SR-15%	0.36	247	0.08	0.078
EA-SR-20%	0.29	210	0.08	0.086
TEOS-SR	0.22	75	0.18	0.112

2.2.5 力学性能分析

图8为E44-APS改性室温硫化硅橡胶的应力-应变曲线,表3为硅橡胶力学性能测试数据。

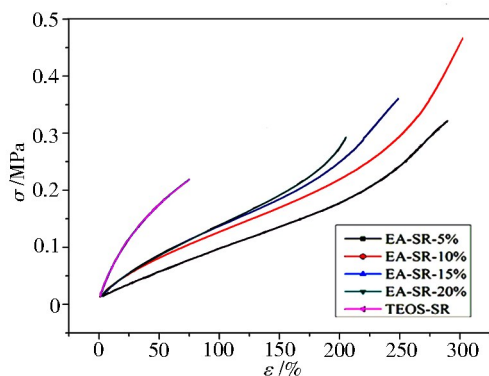


图8 室温硫化硅橡胶的应力-应变曲线

Fig. 8 The stress-strain curves of RTV silicone rubber

结果表明, E44-APS 作为交联剂, 能够明显提高硅橡胶的力学性能, 并能同时增加硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率。该结果也证实了环氧树脂改性交联剂增强室温硫化硅橡胶是可行的。当E44-APS添加量为10%时, 硅橡胶的拉伸强度为0.47 MPa, 断裂伸长率为306%, 与TOES交联的硅橡胶相比, 拉伸强度和断裂伸长率分别提高了113%和300%。另外, 由硅橡胶的50%定伸应力数据可知, E44-APS的引入会降低硅橡胶的拉伸模量, 这是因为E44-APS交联剂分子量较大, 反应活性较低, 从而导致硅橡胶的交联密度较低。

3 结论

(1) 以环氧树脂E-44和氨丙基三烷氧基硅烷为原料通过开环反应得一种新型的交联剂E44-APS, 通过红外图谱及核磁图谱确定了其结构。

(2) 将E44-APS用作室温硫化硅橡胶的交联剂, 当E44-APS用量为10%时, 室温硫化硅橡胶的拉伸强度和断裂伸长率最大可达0.47 MPa和306%, 可有效提高室温硫化硅橡胶的力学性能。

参考文献

- [1] 冯圣玉, 张美洁, 李美江, 等. 有机硅高分子及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 74.
FENG S Y, ZHANG M J, LI M J, et al. Silicone polymer and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 74.
- [2] 刘军, 冯永宝, 丘泰. 改性羰基铁粉/硅橡胶材料的制备及其力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(3): 53-55.
LIU J, FENG Y B, QIU T. Preparation and mechanical properties of modified carbonyl iron powder/Silicone rubber composite [J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(3): 53-55.
- [3] 张继华, 任灵, 王立峰, 等. 炭黑填充导电硅橡胶的结构与性能[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(2): 79-82.
ZHANG J H, REN L, WANG L F, et al. Structure and properties of electric conducting silicone rubber filled with carbon black [J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(2): 79-82.
- [4] PRADHAN B, SRIVASTAVA S K. Layered double hydroxide/multiwalled carbon nanotube hybrids as reinforcing filler in silicone rubber [J]. Composites Part A: Applied Science and
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第5期

Manufacturing, 2014, 56(26):290-299.

[5] 杨萌. 钛酸钾晶须/硅橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.

YANG M. Preparation and properties of potassium titanate whisker/silicone rubber composites [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.

[6] Ni M J, YU L, WU G. Silicone rubber reinforced by self-welded short glass fibers: Effect of resin viscosity on preferential segregation [J]. Composites Science and Technology, 2021, 209: 108789-108799.

[7] SONG Y Z, YU J H, YU L H, et al. Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets [J]. Materials & Design, 2015, 88: 950-957.

[8] SONG J N, ZHANG Y. Vertically aligned silicon carbide nanowires/reduced graphene oxide networks for enhancing the thermal conductivity of silicone rubber composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2020, 133: 105873-105881.

[9] ETIENNE D, CHEN Y L, MARKUS B, et al. Toughening elastomers with sacrificial bonds and watching them break [J]. Science, 2014, 344(6180): 186-189.

[10] 伍川, 蒋剑雄, 邱化玉, 等. 有机硅橡胶原位增强新工艺[J]. 材料科学与工程学报, 2008, 111(1):147-151.

WU C, JIANG J X, QIU H Y, et al. In-situ reinforcement of silicone rubber [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2008, 111(1):147-151.

[11] 孙钲. 硅橡胶/溶聚丁苯并用胶在高性能胎面胶中的应用基础研究[D]. 北京:北京化工大学, 2018.

SUN Z. Fundamental and applied research of SR/SSBR blends for high-performance tread [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.

[12] 涂婷, 陈福林, 岑兰, 等. 硅橡胶的物理改性研究进展[J]. 弹性体, 2010, 20(2):77-82.

TU T, CHEN F L, CEN L, et al. Progress in physical modification of silicone [J]. Elastomer, 2010, 20(2):77-82.

[13] 朱晓蒙. ABS/硅橡胶动态硫化技术的研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2017.

ZHU X. Study on dynamic vulcanization technology of ABS/silicone rubber [D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2017.

[14] LV C, WANG J K, LI Z X, et al. Degradable, reprocessable, self-healing PDMS/CNTs nanocomposite elastomers with high stretchability and toughness based on novel dual-dynamic covalent sacrificial system [J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 177(36): 107270-107281.

[15] 赵丹南. 氢键构建牺牲键增强聚硅氧烷[D]. 济南: 山东大学, 2018.

ZHAO D N. High performance polysiloxane constructed by sacrificial bond [D]. Jinan: Shandong University, 2018.

[16] 彭村, 尤真红, 王毅. 聚硅氧烷酰亚胺共聚物的合成及应用研究进展[J]. 绝缘材料, 2020, 53(10): 16-24.

PENG C, YOU Z H, WANG Y. Research progress in synthesis and properties of polyimide-siloxane [J]. Insulating Materials,

2020, 53(10):16-24.

[17] 朱丹, 陈利贞, 刘辉, 等. 聚硅氧烷嵌段共聚物的研究进展[J]. 石油化工高等学校学报, 2019, 32(3): 1-7.

ZHU D, CHEN L Z, LIU H, et al. Research progress of polysiloxane block copolymers [J]. Journal of Petrochemical Universities, 2019, 32(3): 1-7.

[18] YI B, WANG S, HOU C S, et al. Dynamic siloxane materials: From molecular engineering to emerging applications [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405(1): 127023-127030.

[19] 李艳, 芦艾, 杨海波. 集中交联硅橡胶硫化体系及其工艺[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(4):27-31.

LI Y, LU A, YANG H B. Curing system and process of silicone rubber with concentrative crosslinker [J]. Aerospace Materials & Technology, 2011, 41(4):27-31.

[20] HAN Y, ZHANG J, YANG Q, et al. Novel polymethoxysiloxane-based crosslinking reagent and its in-situ improvement for thermal and mechanical properties of siloxane elastomer [J]. Journal of Applied. Polymer Science, 2008, 107(6): 3788-3795.

[21] CHEN D, YI S, FANG P, et al. Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using octa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as crosslinker [J]. Reactive & Functional Polymer, 2011, 71(4): 502-511.

[22] 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.

[23] 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 crosslinker [J]. Polymer Degradation Stability, 2010, 95(4): 618-626.

[24] ZHAN X B, CAI X Q, ZHANG J Y. A novel crosslinking agent of polymethyl (ketoxime) siloxane for room temperature vulcanized silicone rubbers: synthesis, properties and thermal stability [J]. RSC Advances, 2018, 8(23): 12517-12525.

[25] LI Q G, HUANG X J, LIU H, et al. Rubber by rosin modified aminopropyltriethoxysilane as a crosslinking agent [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 10002-10010.

[26] YANG X X, LI Q G, LI Z S, et al. Preparation and characterization of room-temperature vulcanized silicone rubber using acrylic acid-modified aminopropyltriethoxysilane as a crosslinking agent [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(5): 4964-4974.

[27] XU Q, PANG M L, ZHU L X, et al. Mechanical properties of silicone rubber composed of diverse vinyl content silicone gums blending [J]. Materials & Design, 2010, 31(9): 4083-4087.

[28] LIU R, YAN H, ZHANG Y, et al. Cyanate ester resins containing Si-O-C hyperbranched polysiloxane with favorable curing processability and toughness for electronic packaging [J]. Chemical Engineering Journal, 433(3): 133827-133836.

[29] ZHAO S, HUANG X, ANDREW J, et al. Formaldehyde-free method for incorporating lignin into epoxy thermosets [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(8): 10628-10636.