

有机硅泡沫材料的制备与性能

李颖 张广成 李洪春 顾军渭 刘铁民

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

文 摘 介绍了有机硅泡沫材料的国内外发展历史及现状,讨论了采用固体法和液体法制备有机硅泡沫材料时原材料的筛选、制备过程中的化学反应及制备工艺,进行了对比分析;并对有机硅泡沫材料的性能及用途进行了评述,指出具有突出耐高低温性、减震阻尼性、憎水性和生理惰性等特性的有机硅泡沫材料将在航空航天领域中有着重要的应用前景。

关键词 有机硅泡沫材料,制备,性能,用途

Study of Preparation and Performance of Silicone Foam

Li Ying Zhang Guangcheng Li Hongchun Gu Junwei Liu Tien in

(Department of Applied Chemistry of Science College, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract The history and update status of silicone foam at home and aboard are introduced in this article. The choice of materials, chemistry reaction and technics of preparation process of liquid and solid methods are discussed. The performance and the use of silicone foam are also illuminated. It is pointed out that this silicone foam with high and low temperature resistance, damping, water proof and inherent inertia will be highly promising in aviation and space flight area.

Key words Silicone foam, Preparation, Performance, Usage

1 前言

软质聚合物泡沫材料具有质轻、隔音、隔热、绝缘、能吸收冲击载荷等特点^[1~2],因而在交通运输、航空航天等领域中有着广泛的用途。有机硅泡沫材料就是其中一种高性能软质聚合物泡沫材料。

有机硅泡沫材料的化学名称为聚有机硅氧烷泡沫材料(Polysiloxane Foam materials 或 Silicone Foam),结构式为 $(RSiO_{1.5})_x(R_2SiO)_y$ [其中R为烷烃(或芳烃)]^[3]。有机硅泡沫材料是一种低密度、高耐热的泡沫材料,可在2760 K下短期使用,在315 K下连续使用^[4~5],通常用做减震、阻尼、隔音和电绝缘材料。在航空航天方面用作航天器、火箭等的轻质、耐高温及抗湿材料,也可作为推进器、机翼、

机舱的填充材料以及火壁的绝热材料^[6],因此,有机硅泡沫材料作为一种高耐热的泡沫材料必将在航空航天等重要领域受到人们的关注。

2 有机硅泡沫材料的发展历史

从20世纪50年代开始,美国Dow Corning Co., General Electric Co.,日本Shin-Etsu Chemical Industry Co., Toshiba Silicone Co., Three Bond Co., Toray Dow Corning Silicone Co.,德国Minnesota Mining and Mfg Co., Bayer A.-G., Rhone-Poulenc Specialties Chimiques以及前苏联一些公司就已经开始了有机硅泡沫材料的研究工作。商品化的有机硅泡沫材料牌号主要有:美国Dow Corning Co.生产的R-7001、R-7002、R-8003、XR-

收稿日期:2005-01-24;修回日期:2005-06-24

作者简介:李颖,1980年出生,硕士研究生,主要从事聚合物泡沫材料的研究工作

7131; General Electric Co. 生产的 RTV - 757、RTV - 7、RTV - 60、RTV - 90; 前苏联生产的 BP - 1、K - 40、K - 9、B - 1、B - 2 等。1994 年, 美国 MAGNIFOAM TECHNOLOGY NC. 开发生产了一种性能优越的有机硅泡沫材料 (商品名为 MF1 Silicone Foam), 这种有机硅泡沫材料用于航空航天工业的减震、阻燃、绝缘及垫圈等, 其中 MF1 Bunkstock 用于缓冲、填料填充及绝缘等, 如用于 BBJ 700/800、CHALLENGER 600/601/604、COMMANDER 690、LEARJET 31A/35/36/45/55/60 等航行器上的绝缘系统; MF1 Roll stock 用于某些系统上的高温垫圈、密封材料等, 如用于 CESSNA CHATTADN (550), CHATTADN 和 GULFSTREAM / / 等航行器上的耐高温材料。

在国内, 化工部晨光化工研究院、中国科学院化学研究所、上海塑料研究所等单位均对有机硅泡沫材料进行过研制, 曾经报道过的牌号有 GP - 149、GP - 082 有机硅泡沫材料, GP - 084 医用泡沫硅橡胶等, 但都没有形成大规模生产, 其性能与应用同国外相比也有较大的差距。

3 有机硅泡沫材料的制备原理及工艺

3.1 制备原料

固体制备法所用原料

有机硅树脂为羟基封端聚甲基硅树脂 [羟基封端硅树脂, 结构式 (1)];

交联剂为三甲基硅氧基封端聚羟基氢硅氧烷 [含氢硅油, 结构式 (2)];

发泡剂为 N, N' - 二亚硝基五亚甲基四胺 [发泡剂 H, 结构式 (3)], 4, 4' - 氧代双苯磺酰肼 [发泡剂 OBSH, 结构式 (4)];

催化剂为辛酸盐、环烷酸盐或铵类;

填料为气相法白炭黑、硅藻土、滑石粉、氧化铝、二氧化钛。

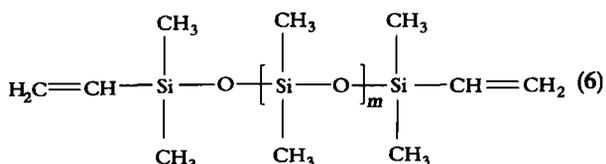
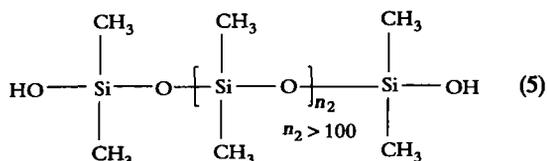
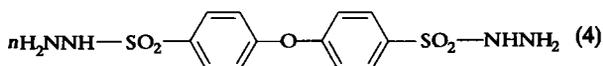
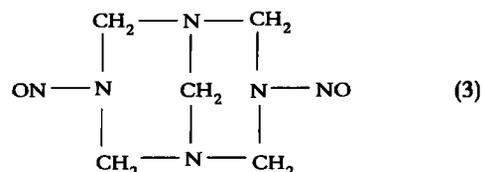
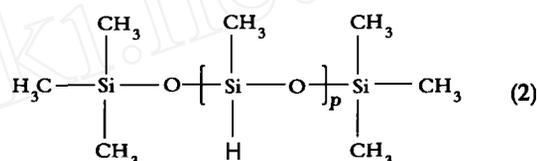
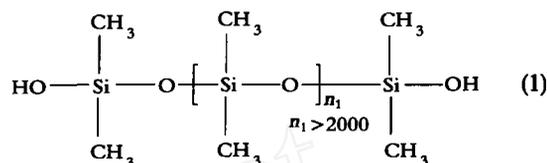
液体制备法所用原料

有机硅氧烷为羟基封端聚甲基硅氧烷 [羟基封端硅氧烷, 结构式 (5)], 乙烯基封端聚甲基硅氧烷 [乙烯基封端硅油, 结构式 (6)];

交联剂为三甲基硅氧基封端聚羟基氢硅氧烷 [含氢硅油, 结构式 (2)];

发泡剂为通过羟基封端硅氧烷中的 Si—OH 与

含氢硅油中的 Si—H 反应产生 H₂ 促使体系发泡; 催化剂为季铵碱, H₂PtCl₆、PtCl₂。



3.2 制备原理及工艺

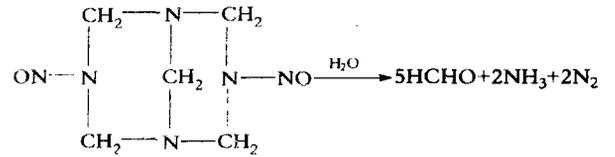
制备有机硅泡沫材料可选择的制备方法有固体法和液体法两种。

3.2.1 固体制备法

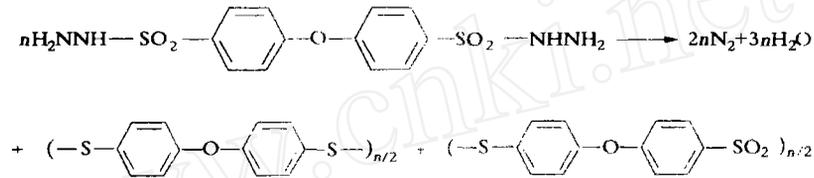
称取羟基封端硅树脂 (760 Pa·s) 100 g 发泡剂 H 12 g 和气相法白炭黑 13 g 于混炼机上混炼, 之后加入含氢硅油 10 g 和催化剂季铵碱 3 g 进行二次混炼至均匀细腻、无肉眼可见颗粒, 然后置于模具中, 在 190 的温度下进行模压发泡, 15 min 后发泡完

毕即得到一定密度的泡体。取出泡体,在高温下除去挥发物并进行后处理,后处理的条件为:室温 100 /1 h 130 /1 h 160 /1 h 175 /1 h 185 /1 h 190 /1 h 200/4 h,最后自然冷却到室温,将得到有机硅泡沫材料。上述制备过程中的反应机理如下。

(1)发泡反应:发泡剂 H 加热分解产生氮气、氮气和甲醛,反应式如下所示。

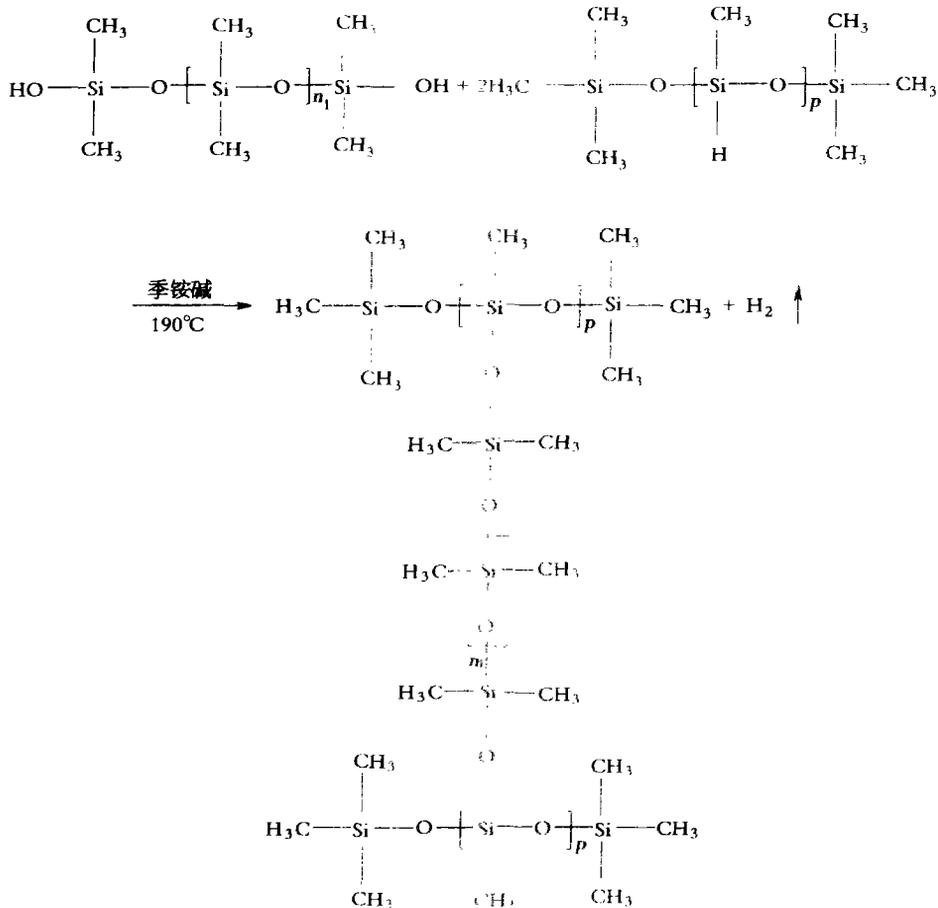


发泡剂 OBSH 加热分解产生氮气、水蒸汽和中间产物——次磺酸,次磺酸再发生变化,放出一部分水蒸汽,反应式如下所示。



(2)交联反应:为了提高发泡过程中树脂体系的强度,避免气体冲破树脂而溢出,还需要加入含氢硅油,含氢硅油除了能和羟基封端硅树脂发生反应

产生少量氢气外,两者还能产生交联反应促使发泡体系交联固化^[7],有利于发泡过程的进行并提高泡体的弹性和强度,反应式如下所示。

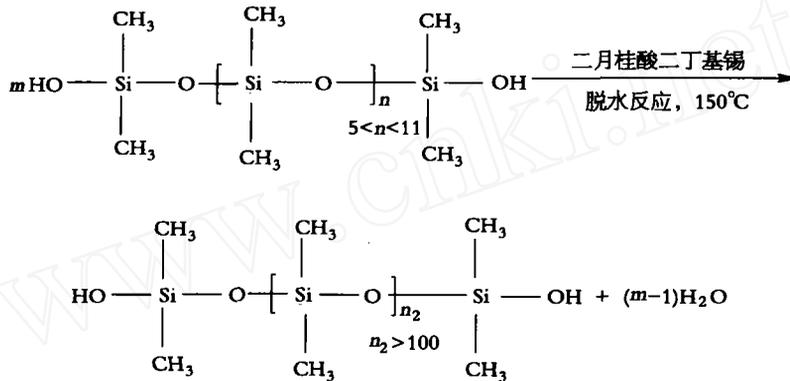


3.2.2 液体制备法

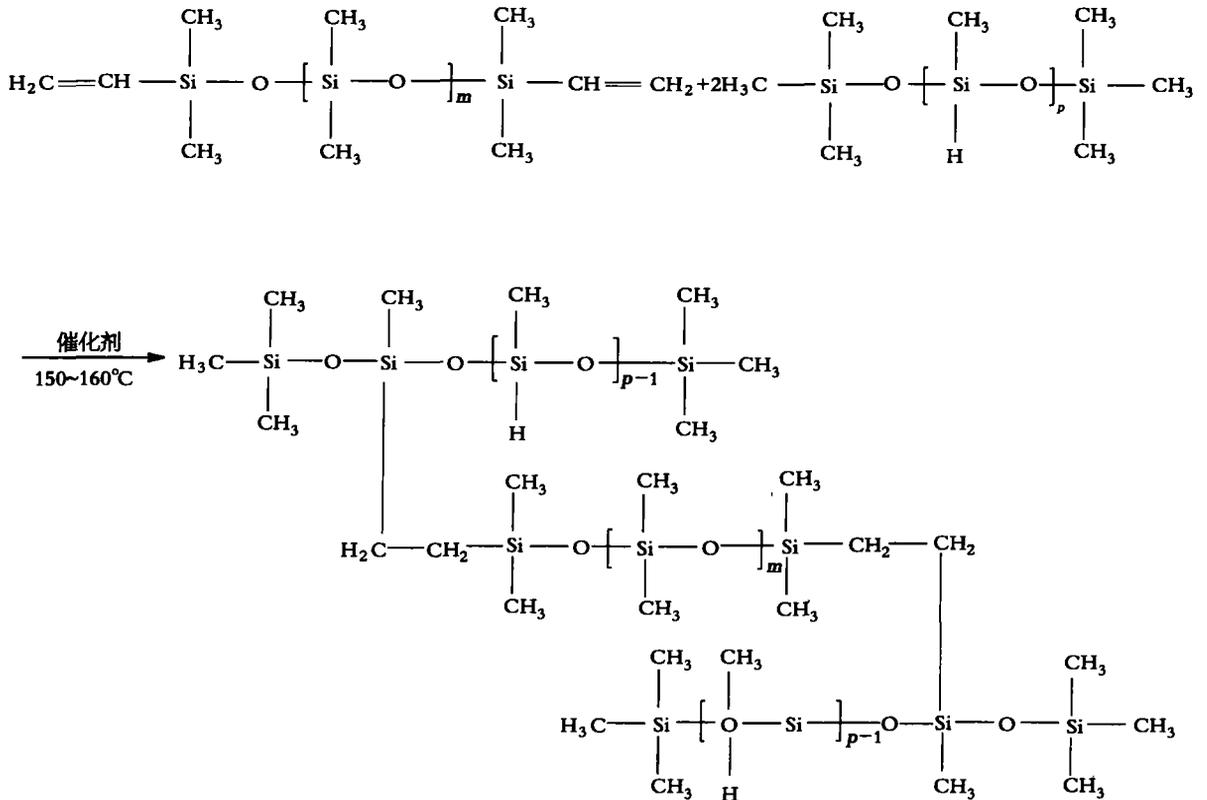
称取羟基封端硅氧烷 (17 Pa·s) 100 g、乙烯基封端硅油 15 g 和含氢硅油 23 g 并混合均匀, 再加入催化剂季铵碱 5 g 或 H_2PtCl_6 2 g 进行二次混合至均匀, 采用在 155 °C 下自由发泡的方式促使体系发泡,

发泡时间为 8 min。其反应机理如下。

(1) 扩链反应: 为了增大发泡体系的黏度, 采用在催化剂二月桂酸二丁基锡的作用下使低分子量的羟基封端硅氧烷产生扩链反应以增大其分子量从而增加发泡体系黏度的方法, 反应式如下所示。



(2) 交联反应: 乙烯基封端硅氧烷与含氢硅油在催化剂的催化作用下发生加成反应, 反应式如下所示。



(3) 发泡反应: 在催化剂的催化作用下促使 Si—OH 与 Si—H 键反应放出氢气而进行发泡, 反应式如下所示。

性,以及良好的物理机械性能、耐磨性、成型工艺性。一般来说,固体法制备有机硅泡沫材料的孔径 <0.2 mm,热导率为 0.052 W / (m·K);液体法制备有机硅泡沫材料的孔径 >0.35 mm,热导率为 0.049 W / (m

·K)。当前,有机硅泡沫材料以美国 MAGNIFOAM TECHNOLOGY INC.生产的有机硅泡沫材料最具有代表性,性能如表 1 所示。

表 1 MAGNIFOAM TECHNOLOGY INC. 有机硅泡沫材料的性能

Tab 1 Performance of silicone foam provided by MAGNIFOAM TECHNOLOGY INC.

材料	密度 /g·cm ⁻³	压缩形变 /%	拉伸强度 /kPa	伸长率 /%	失重 /%	噪音降低 系数	耐热性 /M ² ·S·J ⁻¹	有毒气体 释放	吸水性 /%
MF1 - 6535 TM	0.10	0	82.7	100	0	0.65	0.86	通过	0
MF1 - 8055 TM	0.13	0	103	100	0	0.65	0.86	通过	0
MF1 - 9575 TM	0.15	0	117	100	0	0.65	0.86	通过	0
MFSiltec TM	0.19	2	207	100	0	0	0.79	通过	3

5 有机硅泡沫材料的用途

固体法制备的有机硅泡沫材料可用作喷气式飞机和导弹中热敏元件的绝热保护材料。可用做火箭材料,如推进剂、机翼、机舵的填充材料以及绝缘材料等^[14]。液体法制备的有机硅泡沫材料主要用做绝热电气灌封料及电子元件及组合件的封包材料,能对仪器及所封器件起到防潮、防震、防腐蚀的保护作用^[15],还可做绝热夹层的填充材料及盐雾气氛中的漂浮材料及密封材料。

有机硅泡沫材料除了军用外,在民用领域也具有极大的潜力。如在医学上作为矫形外科用的填充和修补材料,在日常生活中可用作床垫、坐垫和垫肩等。由于有机硅泡沫材料与软质聚氨酯泡沫塑料(海绵)相比具有无毒、不易燃、耐高低温、防潮、抗紫外线、抗化学腐蚀、抗老化以及不易变形等优点,如果能够克服价格瓶颈,有机硅泡沫材料将会越来越多的应用在民用领域。

参考文献

- Inoue Y, Kimura, T. Foamable Polysiloxane Composition, 1990; 541: 2 ~ 51
- 吴舜英,马小明等. 泡沫塑料成型机理研究. 材料科学与工艺, 1998; 16(3): 1 ~ 31
- 解德良,姜标. 有机硅泡沫塑料的研究进展(上). 上海化工, 1999; 24(2): 18
- 区英鸿. 塑料手册. 北京:兵器工业出版社, 1992:

1 067 ~ 1 068

- 辛松民,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用. 北京:化学工业出版社, 2000: 642 ~ 660
- 章机凯. 有机硅材料. 北京:中国物资出版社, 1999: 326 ~ 327
- 潘大海,刘梅. 室温硫化泡沫硅橡胶的研究. 有机硅材料, 2004; 18(3): 10 ~ 12
- 胡义,姚国平. 用物理发泡剂制备韧性泡沫硅橡胶. 有机硅材料, 2000; 14(1): 11 ~ 14
- 雷海军,王近文. 热硫化型硅橡胶海绵发泡机理浅析. 弹性体, 2002; 12(1): 24 ~ 30
- 刘占芳,励凌峰等. 泡沫硅橡胶的多孔超弹性模型. 重庆大学学报, 2001; 24(4): 12
- Rabe J A, Lee C L. Evaluation of silicone foam for flat plate solar collector insulation. Solar Energy Materials, 1981; 4(2): 159 ~ 168
- US 5, 332, 762. Blowing agent for silicone foams. Additives for Polymers, 1994; 10: 6
- 吴舜英,徐敬一. 泡沫塑料成型. 北京:化学工业出版社, 1992: 326 ~ 327
- 胡文军,黄琨等. 离子束表面沉积对泡沫硅橡胶性能的影响. 橡胶工业, 2002; 49(11): 654 ~ 657
- Yuko Kobayashi, Tatsuya Kagosak. Silicone foam molding method for sealing timing belt cover gasket. JSAE Review, 1995; 16(3): 315

(编辑 任涛)