

# 热老化对硅橡胶材料性能影响探讨

何芳 孙志丹 王振林 孙浩 李游

哈尔滨飞机工业集团有限责任公司 黑龙江哈尔滨 150040

**摘要:** 硅橡胶因具有优良的耐高低温性能、弹性好,化学稳定性好和电气绝缘性能而在航空航天、电子电气和汽车工业中被广泛使用。但实际应用时硅橡胶常暴露在高温环境下,长时间热老化作用可使性能恶化,表现为机械强度降低,弹性减弱及颜色改变。这样不仅会影响它的使用寿命,而且也会带来安全问题。所以研究硅橡胶热老化过程中的性能变化,探索老化机制与改性方法对增强硅橡胶耐久性与可靠性有着十分重要的意义,文章就此展开了探讨。

**关键词:** 热老化; 硅橡胶材料; 性能影响

## 引言

硅橡胶主要由线性聚二甲基硅氧烷组成,其分子链是由硅氧键(Si-O)和有机侧基组成的。硅氧键高键可赋予其优良热稳定性,但是当温度较高长期服役后材料必然会产生物理、化学变化如分子链断裂等、交联、侧基被氧化等变化对硅橡胶性能有明显影响。另外,周围环境的氧气和湿度等外界因素都能加快老化的进程。

## 一、硅橡胶的基本结构与性能

硅橡胶是一种主要由硅氧键(Si-O)构成的高分子弹性材料,它的基础分子构造是由交替排列的硅原子和氧原子所组成的,每个硅原子还通过两个有机基团(通常为甲基或乙烯基)与其他原子相连。硅氧键的高键能(约451 kJ/mol)赋予硅橡胶优异的热稳定性,使其能够在-60℃至250℃的广泛温度范围内保持性能稳定。其分子链具有高度柔性,表现出低玻璃化转变温度(通常在-123℃至-150℃之间),这使得硅橡胶在低温环境下依然具有良好的弹性。硅橡胶还有优良的抗氧化性、耐紫外线等特性,长时间接触阳光或者臭氧环境下不容易降解。硅橡胶因硅氧键极性大而呈现出优异的憎水性,水在表面会产生水珠状而在电绝缘领域得到了广泛的应用。另外,硅橡胶具有化学惰性,使得硅橡胶在多数化学介质下都比较稳定,不容易受到酸、碱及有机溶剂的腐蚀。该材料还有着优良的生物相容性从而被广泛地应用于医疗、食品等领域。通过向分子链上引入特定官能团或者交联剂可使硅橡胶形成形态各异的交联网络,进而对硅橡胶的硬度,拉伸强度,断裂伸长率以及耐磨性

能等力学特性进行调节。硅橡胶所具有的优势,使得硅橡胶在航空航天,电子电气,汽车工业以及医疗器械方面有着不可替代的用途。

## 二、热老化对硅橡胶性能的影响

### (一) 力学性能变化规律分析

热老化时硅橡胶力学性能将发生显著改变,具体表现为拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量明显波动。随老化时间增加,硅橡胶拉伸强度前期一般会有小幅增加,后期因高温环境分子链进一步交联而形成更致密网络结构。但是,当老化持续进行时,过高的交联程度会造成分子链过度刚化,内部应力不断积累,最后拉伸强度也会开始降低。断裂伸长率可能在热老化前期趋于稳定或者略有升高,而老化后期则急剧降低,主要原因是分子链发生断裂、材料脆性增大、延展性能明显变差。弹性模量的波动是由交联和降解两个过程共同作用的结果。在材料老化的初始阶段,弹性模量可能会稍微增加。然而,在长时间的高温暴露条件下,由于分子链的断裂和氧化降解加速,弹性模量有可能呈现下降趋势。这些改变体现了热老化过程中硅橡胶微观结构破坏累积效应,实质是分子链断裂、交联密度改变和填料分布调整等因素综合影响材料宏观力学性能的结果。

### (二) 热性能的劣化行为

硅橡胶热老化时,热性能随高温作用而逐渐恶化,具体表现为热分解温度下降,热稳定性下降和热老化后残炭率改变。硅橡胶的热分解通常分为两个主要阶段,第一阶段是低温下有机基团(如甲基或乙烯基)的氧化和挥发,第二阶段是更高温度下硅氧链的断裂和分解。

热老化时，高温环境加快了硅橡胶有机基团去除速度，分解初始温度明显降低。同时尽管硅氧链热稳定性高，但是长时间暴露在高温下，由于氧化反应及机械应力等原因，链段会逐渐发生断裂而使材料整体耐热性下降。热重分析（TGA）的结果显示，经过老化处理的硅橡胶样本的热失重曲线有所前移，其热分解速度也有所加快，同时热分解后的残炭率可能会有所下降，这反映了分子结构的逐渐降解和网络完整性的损害。另外，通过差示扫描量热法（DSC）的分析，我们发现硅橡胶的玻璃化转变温度可能会因为交联密度的变化而略有上升。但是，过度的老化过程可能会导致其热特性曲线出现混乱，这进一步证明了热历史对材料结构有着深远的影响。这些热性能恶化行为不但揭示出硅橡胶热老化过程中的复杂机制，而且为高温环境中硅橡胶使用寿命的评价提供重要基础。

### （三）化学结构的变化

在热老化过程中，硅橡胶的化学结构会发生显著变化，主要表现为分子链的断裂、交联密度的变化以及表

面化学成分的氧化和重组。高温条件下，硅氧键虽具有较高的键能，但长期暴露在热氧化环境中仍会发生局部断裂，这种断裂主要集中在缺陷部位或受应力集中区域。分子链断裂后，可能形成更多的自由基，这些活性基团进一步参与交联反应，从而导致交联密度的增加。交联密度的变化直接影响材料的力学性能和弹性行为，同时也导致硅橡胶内部网络结构的不均匀性加剧。红外光谱（FTIR）分析表明，老化过程中硅橡胶样品中Si-CH<sub>3</sub>基团的吸收峰减弱，说明有机侧基发生了氧化或挥发，而Si-O-Si键的吸收峰可能增强，反映出新的交联结构形成。X射线光电子能谱（XPS）进一步揭示，老化后硅橡胶表面的氧元素含量增加，表明热氧化反应导致硅橡胶表层形成硅氧化物或硅羟基等极性基团。这种氧化过程不仅改变了材料的化学组分，还对其表面能和亲水性产生显著影响。总之，化学结构的演变是热老化对硅橡胶性能影响的本质原因，直接决定了材料在高温环境下的耐久性和可靠性。

表 1 热老化对硅橡胶化学结构变化示意

检测方法	老化前	老化后（不同老化时间）	变化趋势
红外光谱（FTIR）	Si-CH <sub>3</sub> 吸收峰（1260 cm <sup>-1</sup> ） 强度：1.00	老化10h：0.85 老化50h：0.65 老化100h：0.45	Si-CH <sub>3</sub> 基团减少，表明氧化或挥发
	Si-O-Si吸收峰（1070 cm <sup>-1</sup> ） 强度：1.00	老化10h：1.10 老化50h：1.25 老化100h：1.35	Si-O-Si网络交联增强
XPS分析	Si/O比值：2.0	老化10h：1.8 老化50h：1.6 老化100h：1.4	表面氧含量增加，氧化作用显著
	C元素原子含量（%）：30	老化10h：27 老化50h：24 老化100h：20	C含量减少，可能由于挥发或氧化生成气体
	Si-OH（硅羟基）比例：5%	老化10h：10% 老化50h：15% 老化100h：20%	硅羟基比例上升，表面氧化与水解反应增强
热重分析（TGA）	失重率（300℃以下）：5%	老化10h：7% 老化50h：10% 老化100h：15%	有机基团分解和挥发导致失重率增加
	残炭率（700℃）：45%	老化10h：43% 老化50h：40% 老化100h：35%	分解产物减少，表明高温下结构稳定性下降
接触角测量	接触角：105°	老化10h：100° 老化50h：90° 老化100h：80°	接触角减小，表面亲水性增强

### 三、提高硅橡胶抗热老化性能的策略

#### (一) 添加抗氧化剂的作用效果

添加抗氧化剂可以显著提升硅橡胶的热老化性能和使用寿命，主要通过抑制或延缓材料在高温环境下的氧化反应来实现。抗氧化剂通过捕捉自由基，减少分子链的断裂和氧化降解，从而有效降低老化速度。常用的抗氧化剂包括亚磷酸酯类、酚类和有机硅烷等，这些物质能够在高温条件下形成保护性屏障，阻止氧气与硅橡胶基体的直接接触，为材料提供额外的保护。在实验研究中，添加抗氧化剂的硅橡胶样品表现出更高的热稳定性和更低的热失重率，热重分析（TGA）结果显示，相较于未添加抗氧化剂的样品，添加抗氧化剂的硅橡胶在300℃下的失重率显著减小，表明其分解和挥发的速率降低。此外，抗氧化剂的存在亦能改善材料的力学性能，拉伸强度和弹性模量经过老化测试后，添加抗氧化剂的样品通常保持较高的峰值，显示出了优异的耐老化能力。通过红外光谱（FTIR）分析，发现抗氧化剂有效减缓了Si-CH<sub>3</sub>基团的衰减速度，并保持了较好的交联结构。总体而言，抗氧化剂不仅提升了硅橡胶在高温环境下的化学稳定性，还改善了其物理性能，为其在高温应用场合提供了可靠的保障。

#### (二) 填料改性及复合增强技术

填料改性及复合增强技术对增强硅橡胶热老化性能及机械性能有显著效果，对填料进行合理筛选及改性可明显改善其物理化学性质。通常使用的填料有炭黑、硅石及纳米材料，其中炭黑既能增强硅橡胶强度及耐磨性，又能改善材料热导性并有助于散热及延缓局部过热诱发老化进程。炭黑表面经化学改性后可提高与硅橡胶基体相容性以优化填料在物料中分散性和强化效果。此外，纳米填料（例如纳米硅、纳米钛的氧化物等）的引入，利用其高比表面积和优异的力学性质，可以在微观层面构建三维网络结构，显著增强硅橡胶的弹性和热稳定性。

热老化测试时，填料改性硅橡胶呈现较高拉伸强度及延展性，弹性模量相应增加，减缓老化时力学性能下降。对该复合材料进行了研究，结果表明：通过调整配比及加工工艺可使不同种类填料复合应用达到协同效应并进一步提高整体性能，本实用新型能够对材料流变性以及成型性进行优化，满足不同使用环境要求。填料改性及复合增强技术在改善硅橡胶综合性能的同时，也为硅橡胶在航空航天，汽车及电子等高性能领域中的广泛使用提供有力支撑。

#### 结束语

综上所述，深入研究热老化对硅橡胶的影响机制，以及在实际应用中采取有效的应对措施，将为硅橡胶在航空航天、汽车工业、电子电气等领域的广泛应用提供坚实的理论基础和实践保障。通过不断提升硅橡胶的耐热性与抗老化能力，将更好地满足现代工业对材料性能的高要求。

#### 参考文献

- [1] 蒋建强. 湿热老化对硅橡胶材料性能影响探讨[J]. 轻型汽车技术, 2023(3): 28-32.
- [2] 樊艳艳, 李志辉, 魏浩. 湿热盐雾环境对硅橡胶老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2022, 69(10): 785-789.
- [3] 林利宏. 特高压输电用复合绝缘子HTV硅橡胶的湿热老化特性研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022(002): 051.
- [4] 孟祥龙, 尚瑞琦, 樊浩楠, 等. 湿热环境下脂环族环氧树脂绝缘子和硅橡胶复合绝缘子芯棒-护套界面老化特性研究[J]. 电网技术, 2023, 47(1): 8.
- [5] 周卓伟, 袁伟明, 曹昕, 等. 湿热环境硅橡胶含水率的激光诱导击穿光谱检测[J]. 高压电器, 2022.