

自粘型聚硼硅氧烷复合材料性能

商旭静*, 薛志博, 沈尔明, 王 刚, 滕佰秋, 朱崇伟

(沈阳发动机研究所 制造工程技术研究室, 沈阳 110015)

摘要: 聚硼硅氧烷属于超分子材料, 材料本身具备物理交联网络结构, 具有耐高低温、耐候、电绝缘、自修复等特性, 但现有方法制备的聚硼硅氧烷材料力学性能差, 限制了其在一些领域的应用。本工作采用高分子量聚甲基乙烯基硅氧烷(VMQ)与硼酸(BA)在高温环境下反应, 制备一种含乙烯基的聚硼硅氧烷, 通过引入乙烯基结构和气相法白炭黑, 经热硫化处理, 得到具有表面自粘性的聚硼硅氧烷复合材料。测定聚硼硅氧烷复合材料的结构、动态力学性能、热稳定性、力学性能以及自粘性能, 通过红外反射光谱确认 B—O—Si 结构。结果表明: 聚硼硅氧烷复合材料的内部形成了 B:O 动态键, 材料表面具有一定的自粘性能, 自粘形成的剥离强度能达到 4 N/cm, 拉伸强度可达 4.154 MPa, 5% 热失重温度为 394.8 °C, 具有良好的力学性能和热稳定性。

关键词: 聚硼硅氧烷复合材料; 损耗因子; 力学性能; 自粘性

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2023.000046

中图分类号: TQ333

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2023)04-0122-07

Properties of self-adhesive polyborosiloxane composite

SHANG Xujing*, XUE Zhibo, SHEN Erming, WANG Gang, TENG Baiqiu, ZHU Chongwei

(Manufacturing Engineering Technology Department, Shenyang Engine Design Institute, Shenyang 110015, China)

Abstract: Polyborosiloxane (PBS) is a supramolecular material, the material itself has a physical cross-linked network structure, and has the characteristics of high and low temperature resistance, weather resistance, electrical insulation and self-healing. However, the mechanical properties of polyborosiloxane material prepared by existing methods are poor, which limits its application in some fields. In order to improve the mechanical properties of polyborosiloxane and broaden the application field of the material, in this paper, a vinyl-containing polyborosiloxane was prepared by reacting high-molecular-weight polymethylvinylsiloxane (VMQ) with boric acid (BA) at high temperature. The polyborosiloxane composite material with surface self-adhesiveness was obtained by introducing vinyl structure and fumed white carbon black and undergoing thermal vulcanization treatment. The structure, dynamic mechanical properties, thermal stability, mechanical properties and self-adhesive properties of polyborosiloxane composite were measured, and the formation of B—O—Si structure was confirmed by infrared reflection spectroscopy. The results show that the B:O dynamic bond is formed inside the polyborosiloxane composite material, and the surface of the material has certain self-adhesive properties. The peel strength formed by self-adhesion can reach 4 N/cm, the tensile strength is 4.154 MPa, and 5 % thermal mass loss temperature is 394.8 °C, which means that the sample has good mechanical properties and thermal stability.

Key words: polyborosiloxane; loss factor; mechanical properties; self-adhesion

随着航空装备的高速发展, 对硅橡胶复合材料的性能提出更高的要求, 如耐高温特性、自修复性、粘接性、电磁屏蔽性和阻尼性, 传统的硅橡胶材料难以满足材料的使用需求, 在硅橡胶分子主链上引入特定的杂原子能赋予材料更多的功能性。聚硼硅氧烷(PBS)是聚二甲基硅氧烷(PDMS)衍生

物, 是由硼元素(B)取代硅氧烷聚合物的 Si—O—Si 分子链上一个或多个 Si 后形成的杂链有机硅聚合物。同 PDMS 相比, 由于 B 具有缺电子结构, 能与分子链结构上的氧原子(O)形成 Si—O:B 结构, 使其具有动态黏弹性、自修复、阻尼、耐高温等特性^[1-3], 属于超分子弹性体材料。基于内

部动态 B:O 配位键的存在, PBS 具有剪切增稠特性, 通过链段结构设计, 引入不同的功能填料, 可制备成粘接材料、耐热材料、自修复材料、阻燃材料, 应用于防护领域^[4-7]。

PBS 主要由端羟基硅氧烷、氯基硅氧烷、烷氧基硅氧烷等与含硼化合物反应来合成, 通过缩合反应, 脱去小分子(H_2O 、醇、 HCl)^[8-9]。Liu 等^[10]以聚二甲基硅氧烷(PDMS)和硼酸(BA)按照质量比 10:1 混合, 在 200 °C 下制备了 PBS, 并研究了 PBS 的反应机理, 在高温条件下, PDMS 链被剪切时, 新的链末端由硼酸形成的极性氢键部分所替代, 由于端基的氢键作用, PBS 动态模量高于 PDMS。Li 等^[11]采用二氯硅烷与硼酸钠制备了 PBS, 研究了 PBS 的非键络合作用, 当硼原子含量增加到一定程度时, 添加更多的硼不再增加 Si—O—B 键的数目而是优先形成了 B—OH 和 B—O—B 键, 且体系内 B 含量越高, 与 O 形成的物理交联点越多, 络合作用越强, 弹性模量越大, Tang 等^[12]选用不同分子量的 PDMS-OH 与 BA 在 120 °C 下合成出 PBS, 发现随着前驱体 PDMS 分子量的增加, PBS 的弹性模量先降低后增加。

基于 PBS 的诸多特性, Wu 等^[13]采用 PDMS-OH 与 BA 在室温下反应合成出 PBS, 引入碳纳米管, 制备出具有良好导电性和自修复性 PBS 复合材料。Qu 等^[14]采用 BA 与 PDMS-OH 制备了 PBS, 再将 PBS 与 PDMS-NH₂ 和 MDI 共混制备出导电型自修复 PBS 复合材料。Tang 等^[15]采用 PBS 与 PDMS 共混, 通过硅氢加成反应, 引入银纳米线做填充, 制备了具有双层网络结构的导电 PBS 复合材料。Zhao 等^[16]采用 PDMS-OH 和 BA 制备了 PBS, 将 PBS 与 VMQ 共混, 制备的 PBS 复合材料具有宽温域阻尼特性。由于 PBS 的性能受制备的前驱体材料性能影响^[17], 现有的 PBS 复合材料的制备原料多为小分子或低聚物, 采用这种方法制备的 PBS 复合材料具有良好的自修复性能, 但材料的力学性能低, 使用场景受限。

目前, 采用非端羟基结构的硅氧烷聚合物制备 PBS 的研究较少, 本工作采用高分子量的聚甲基乙烯基硅氧烷(VMQ)与 BA 为原料, 通过高温缩合法制备 PBS, 通过红外反射光谱研究反应前后的链结构变化; 再将制备的 PBS 与气相法白炭黑共混, 采用过氧化物热硫化的方式^[18], 制备出 PBS 复合材料。通过动态力学分析仪研究聚硼硅氧烷复合材料中 B:O 配位键对体系黏弹性影响, 通过万能材料试验机测定 PBS 复合材料的力学性能。

1 实验材料及方法

1.1 主要原材料

聚甲基乙烯基硅氧烷(VMQ), 型号 110-2, 分子量 40~80 万, 东爵有机硅(南京)有限公司; 硼酸(BA), 分析纯, 阿拉丁生化科技股份有限公司; 气相法白炭黑, XHG-200, 浙江新安集团开化合成材料有限公司; 2, 4-二氯过氧化苯甲酰, 糊膏状, 购于沈阳金帝贸易有限公司; 羟基硅油, 羟基含量 $\geq 8\%$, 购于沈阳金帝贸易有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 聚硼硅氧烷复合材料(PBS 复合材料)制备过程

(1)胶料采用密炼机进行混炼。依次将生胶、BA 加入至密炼机, 在 70 °C 下, 转速为 50 r/min, 混炼 20 min, 取出胶料;

(2)将胶料在(170 $\pm$ 5) °C 温度下恒温反应 2 h, 冷却至室温后得到黏稠状聚硼硅氧烷;

(3)将聚硼硅氧烷、白炭黑、羟基硅油依次加入密炼机, 高温 150 °C 混炼 1 h, 冷却至室温;

(4)用开炼机进行加硫, 将混炼胶包辊, 加入过氧化物, 混炼均匀后, 薄通出片;

(5)混炼胶采用 1 段硫化, 硫化条件为 150 °C $\times$ 5 min $\times$ 8 MPa, 得到 PBS 复合材料。

1.2.2 硅橡胶复合材料(VMQ 复合材料)制备过程

(1)将聚甲基乙烯基硅氧烷、白炭黑、羟基硅油依次加入密炼机, 填料比例与 PBS 复合材料相同, 高温 150 °C 混炼 1 h, 冷却至室温;

(2)用开炼机进行加硫, 将混炼胶包辊, 加入过氧化物, 混炼均匀后, 薄通出片;

(3)混炼胶采用 1 段硫化, 硫化条件为 150 °C $\times$ 5 min $\times$ 8 MPa, 得到 VMQ 复合材料。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱测试

采用 INVENIO-R 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR-ATR)对样品结构进行测试, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数 128 次。

1.3.2 动态力学性能测试

采用 DMA Q800 系列动态力学热分析仪研究样品的动态力学性能, 测试温度范围为 -100~80 °C, 扫描频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, 所有样品均处于 N₂ 氛围下进行测试。

1.3.3 力学性能测试

采用 Instron 5982 型万能材料试验机测试样品力学性能, 拉伸强度与断裂伸长率测试方法参考

GB/T 528—2009, 拉伸速率为 500 mm/min; 表面粘性测试方法参考 GB/T 532—2009, 测试样品粘接面剥离力和剥离强度, 样品宽度 25 mm, 拉伸速率为 500 mm/min。

1.3.4 热稳定性测试

采用 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 热平衡仪器进行分析, 取样品 8~10 mg 左右, 在 N_2 条件下, 从室温升到 800 $^{\circ}C$, 升温速率为 10 $^{\circ}C/min$ 。

2 结果与讨论

2.1 聚硼硅氧烷结构分析

图 1 是 VMQ 生胶与合成的聚硼硅氧烷(PBS)的红外光谱图。786 cm^{-1} 处吸收峰位为 $Si-CH_3$ 的伸缩振动, 1008~1085 cm^{-1} 处吸收峰为 $Si-O-Si$ 的骨架的伸缩振动, 1257 cm^{-1} 处的吸收峰位对应 $Si-C$ 的弯曲振动, 1340 cm^{-1} 处为 $B-O-Si$ 的吸收峰, 由于 VMQ 在该处无吸收峰, 对比文献结果, 确定该处为聚硼硅氧烷的特征峰。结果表

明, B 已经成功地接枝到 VMQ 分子链段上。其反应机理(图 2)是 BA 可在高温下与聚硅氧烷分子链反应, 使其分子链发生断裂, 形成 $-B-O-Si$ 结构^[8, 13]。

2.2 聚硼硅氧烷复合材料动态力学性能分析

图 3 是 PBS 复合材料与 VMQ 复合材料的动态力学性能。如图 3(a)所示, 在整个测试温度区间, VMQ 复合材料的 $\tan \delta$ 呈现出尖峰, 且随着温度的升高, 逐渐降低; 而 PBS 复合材料则展现出不同的动态力学行为, PBS 复合材料的损耗因子随着温度的升高而升高, 在 80 $^{\circ}C$ 高温下 PBS 复合材料的 $\tan \delta$ 为 0.18, VMQ 复合材料为 0.06, 这是因为 VMQ 复合材料内部主要为 $Si-O-Si$ 链段间的化学交联, 而 PBS 复合材料内部同时存在 $Si-O-Si$ 链段形成的化学交联和 $Si-O-B$ 链段形成的物理交联, 这种物理交联结构与体系内部化学交联结构相互穿插, 临近链段上的 B 会与 O 形成 $B:O$ 配位键, 当 PBS 复合材料受到外力作用时, 分子的相对运动以及 $Si-O-B$ 动态键不断断裂和重建将有

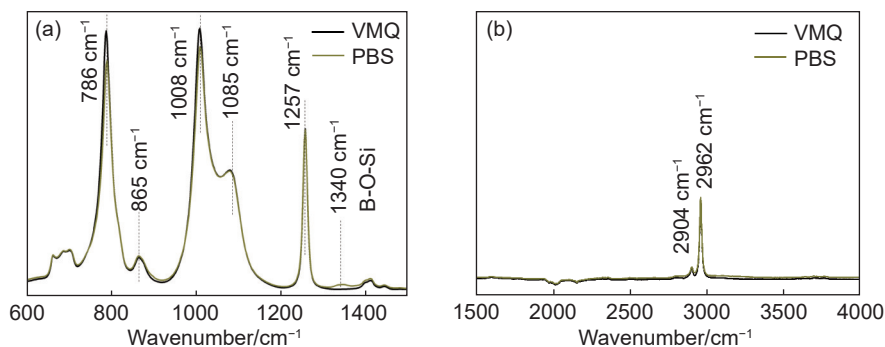


图 1 PBS 与 VMQ 的红外反射光谱 (a)600~1500 cm^{-1} 波段; (b)1500~4000 cm^{-1} 波段
Fig. 1 FTIR spectra of PBS and VMQ (a)600-1500 cm^{-1} band; (b)1500-4000 cm^{-1} band

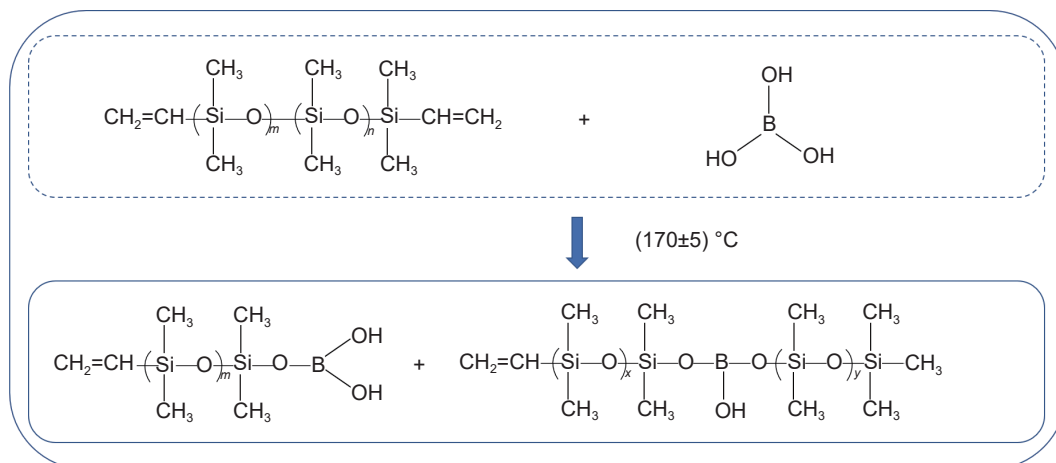


图 2 PBS 合成反应机理示意图
Fig. 2 Mechanism diagrams of PBS synthesis reaction

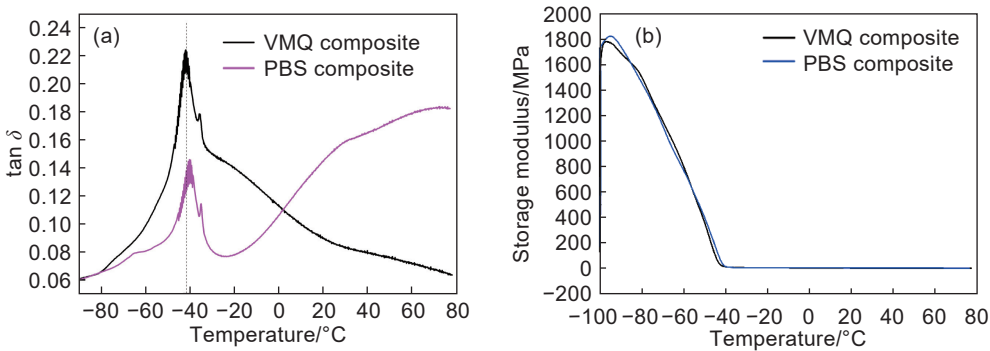


图 3 VMQ 复合材料与 PBS 复合材料的动态力学性能 (a)损耗因子 vs.温度; (b)储能模量 vs 温度

Fig. 3 Dynamic mechanical properties of VMQ composite and polyborosiloxane composite (a) $\tan \delta$ vs. temperature; (b) storage modulus vs. temperature

助于增加能量消耗^[16]。在低温环境下, PBS 复合材料的储能模量略高于 VMQ 复合材料, 这是因为含硼结构的引入虽然影响了链段的规整性, 但体系内部同时存在物理交联与化学交联, 内部交联点更多, 随着温度升高, 两种材料的趋势一致, 表现为储能模量降低, 体系的柔韧性增加。

2.3 聚硼硅氧烷复合材料力学性能分析

PBS 复合材料的应力应变曲线如图 4 所示, 具体的力学性能参数列于表 1。文献中采用的低分子量羟基硅油合成的 PBS, 拉伸强度一般小于 1 MPa, 力学性能较弱^[19]。从图 4 可以看出, 采用含有端乙烯基的前驱体制备 PBS, 并引入气相法白炭黑进行热硫化处理, 能显著提高 PBS 复合材料的力学性能, 制备的 PBS 复合材料拉伸强度为 4.15 MPa, 断裂伸长率为 949.77 %。虽然同等白炭黑含量下, PBS 复合材料的力学性能弱于 VMQ 复合材料, 但本工作制备的 PBS 复合材料仍具有良好的力学性能。

2.4 聚硼硅氧烷复合材料热稳定性分析

图 5 为两种复合材料在 N_2 氛围下的热分解曲线, 两种复合材料的热分解参数列于表 2。PBS

复合材料初始分解温度与 VMQ 复合材料无明显区别, 当质量损失到达 5 % 时, PBS 复合材料的热分

表 1 PBS 复合材料与 VMQ 复合材料力学性能参数
Table 1 Mechanical properties of PBS composite and VMQ composite

Composite	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
VMQ composite	5.17±0.45	1058.12±65.96
PBS composite	4.15±0.43	949.77±60.52

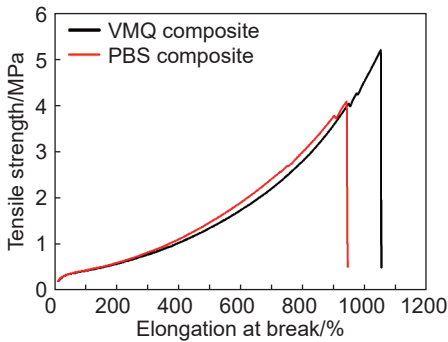


图 4 VMQ 复合材料与 PBS 复合材料的应力应变曲线
Fig. 4 Stress vs. strain curves of VMQ composite and PBS composite

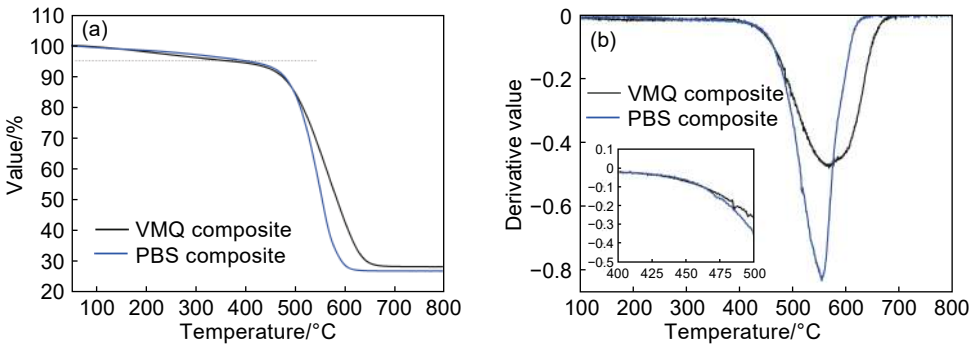


图 5 在 N_2 氛围下聚硼硅氧烷复合材料热稳定性 (a)TGA 曲线; (b)DTGA 曲线

Fig. 5 Thermal stability of polyborosiloxane composite in N_2 (a) TGA curves; (b) DTGA curves

表 2 PBS 复合材料与 VMQ 复合材料的热分解温度参数
Table 2 Thermal decomposition temperature parameters of PBS composite and VMQ composite

Composite	$T_{d-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d-10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{d-\max}/^{\circ}\text{C}$
VMQ Composite	356.0	472.5	568.8
PBS Composite	394.8	477.0	533.1

解温度比 VMQ 复合材料高出 38.8°C , 造成这种现象的原因是因为 PBS 分子主链引入 B, 形成的 B—O 键 (537.6 kJ/mol) 的键能要高于 Si—O 键 (451 kJ/mol) 的键能^[20-21], 与 VMQ 体系相比, 内部形成了耐热性更好的 Si—O—B 键, B 还具有稳定

自由基的作用, 使 PBS 分子主链更加牢固, 在更高的温度下才会发生断裂。

2.5 聚硼硅氧烷复合材料自粘性

PBS 的自修复性能主要是通过动态键的重新缔合, 依靠的是体系的物理交联。图 6 为 PBS 复合材料的自粘性过程。图 7 为材料自修复示意图。基于分子链上的 B:O 配位键作用, 分切后的试样, 在断口处重新贴合后仍能粘接在一起, 具有一定的自修复性, 但由于制备的 PBS 复合材料内部同时存在化学交联结构与物理交联结构, 切口处的化学交联结构无法恢复, 因此, 只能完成物理交联的恢复,

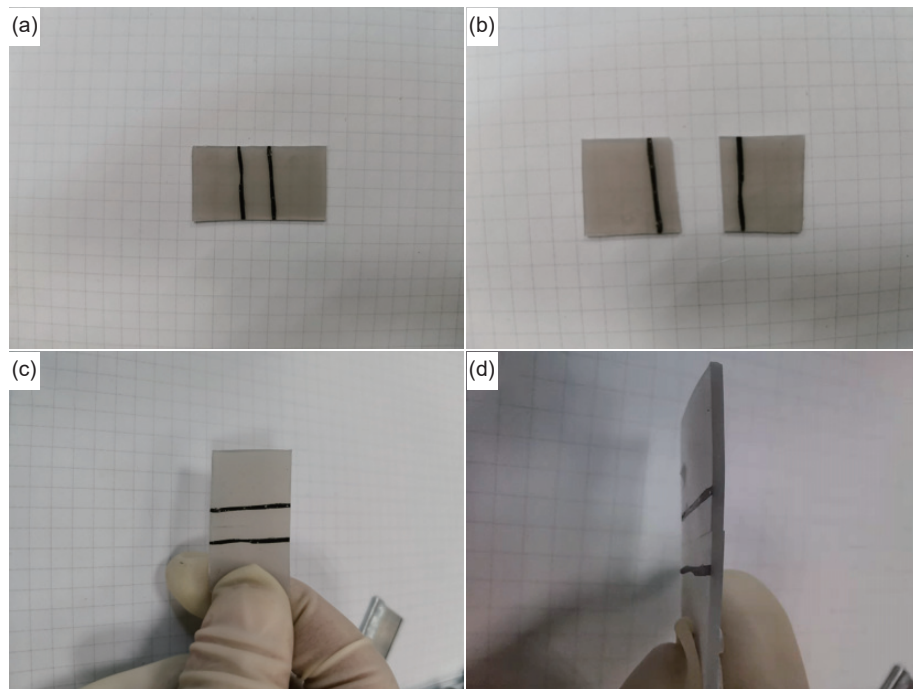


图 6 PBS 复合材料自粘接过程 (a)原样; (b)切断处理; (c)分切后断面重新贴合; (d)自粘后试样

Fig. 6 Self-adhesive process of PBS composite (a) initial sample; (b) cut processing; (c) re-pasted section after slitting; (d) self-adhesive sample

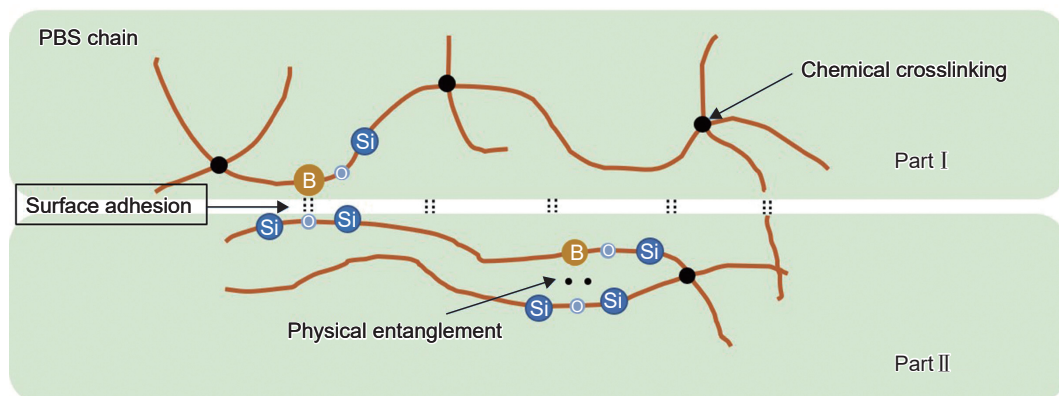


图 7 PBS 复合材料自修复示意图

Fig. 7 Self-healing mechanism of PBS composite

宏观表现为自粘性,但自修复后力学性能减弱。图8为试样表面的粘接力大小与距离关系。由图8看出,VMQ复合材料表面不具备自粘性,剥离力为0 N,而PBS复合材料的表面自粘后的剥离力最高可达10 N,自粘后的剥离强度为4 N/cm。实验结果表明,经过白炭黑补强和硫化处理后,PBS复合材料仍具有超分子材料的特性。基于这种自粘与自修复特性,结合热稳定性测试结果,PBS复合材料可制成自修复耐高温透光膜,也可以与碳纳米管、纳米Ag粉、镀银玻璃空心微珠等功能填料复合,制备出自修复屏蔽膜,用于5G信号发生器的电磁屏蔽防护。

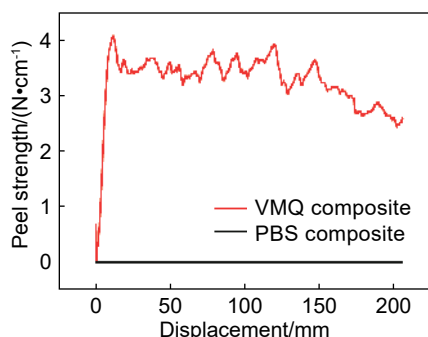


图8 PBS复合材料的表面贴合后的剥离强度

Fig. 8 Peel strength of PBS composite after surface adhesion

3 结论

(1)选用高分子量的VMQ与BA进行高温缩聚,通过结构分析,确认了Si—O—B结构,制备出聚硼硅氧烷。

(2)制备的PBS复合材料具有良好的热稳定性,当温度达到394.8℃时,PBS复合材料的质量损失为5%;制备的PBS复合材料拉伸强度可达4.154 MPa,力学性能良好,同时,PBS复合材料还具有本征自修复和自粘性能,25 mm宽试样的贴合后的表面剥离强度达到4 N/cm。

(3)在PDMS分子主链上引入有机B杂原子,能够赋予体系良好的自粘性、耐热性,进一步拓宽PDMS的应用领域。

参考文献:

[1] CHRUŚCIEL J J, JANOWSKA G, FEJDYŚ M. Thermal properties of polymethylvinylborosiloxanes[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 109(2): 1049-1058.
[2] DROZDOV F V, MANOKHINA E A, VU T D, et al.

Polyborosiloxanes (PBS): evolution of approaches to the synthesis and the prospects of their application[J]. *Polymer*, 2022, 14(22): 4824.

- [3] ZHANG Y, ZANG C, JIAO Q. Thermal stability and mechanical property of vinyl-functionalized polyborosiloxane and silicone rubber[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2020, 1637: 012051.
[4] ZHANG X, WANG S, JIANG Z, et al. Boronic ester based vitrimers with enhanced stability via internal boron-nitrogen coordination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(52): 21852-21860.
[5] QIU J, LAI X, LI H, et al. Facile fabrication of a novel polyborosiloxane-decorated layered double hydroxide for remarkably reducing fire hazard of silicone rubber[J]. *Composites Part B*, 2019, 175: 107068-107079.
[6] MOSURKAL R, KIRBY R, MULLER W S, et al. Simple green synthesis of polyborosiloxanes as environmentally-safe, non-halogenated flame retardant polymers[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(3): 659-665.
[7] RAN G, LIU X, GUO J, et al. Improving the flame retardancy and water resistance of polylactic acid by introducing polyborosiloxane microencapsulated ammonium polyphosphate[J]. *Composites Part B*, 2019, 173: 106772-106783.
[8] LOBKOV V D, KLEBANSKII A L, KOGAN E V. Boric acid-induced reactions of polydimethylsiloxanes[J]. *Polymer Science USSR*, 1965, 7(9): 1699-1703.
[9] MASHCHENKO V I, SITNIKOV N N, KHABIBUL-LINA I A, et al. Effect of boric acid on the structure and properties of borosiloxanes[J]. *Polymer Science, Series A*, 2021, 63: 91-99.
[10] LIU Z, PICKEN S J, BESSELING N A M. Polyborosiloxanes (PBSs), synthetic kinetics, and characterization[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(14): 4531-4537.
[11] LL X, ZHANG D, XIANG K, et al. Synthesis of polyborosiloxane and its reversible physical crosslinks[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(62): 32894-32901.
[12] TANG M, WANG W, XU D, et al. Synthesis of structure-controlled polyborosiloxanes and investigation on their viscoelastic response to molecular mass of polydimethylsiloxane triggered by both chemical and physical interactions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(49): 12582-12589.
[13] WU T, CHEN B. Synthesis of multiwalled carbon nanotube-reinforced polyborosiloxane nanocomposites with mechanically adaptive and self-healing capabilities for flexible conductors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36): 24071-24078.
[14] QU P, LV C, QI Y, et al. A highly stretchable, self-healing elastomer with rate sensing capability based on a

- dynamic dual network[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(7): 9043-9052.
- [15] TANG M, ZHENG P, WANG K, et al. Autonomous self-healing, self-adhesive, highly conductive composites based on a silver-filled polyborosiloxane/polydimethylsiloxane double-network elastomer[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(48): 27278-27288.
- [16] ZHAO J, JIANG N, ZHANG D, et al. Study on optimization of damping performance and damping temperature range of silicone rubber by polyborosiloxane gel[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1196-1209.
- [17] KURKIN A, LIPIK V, TAN K B L, et al. Correlations between precursor molecular weight and dynamic mechanical properties of polyborosiloxane (PBS) [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021 306(11): 2100360.
- [18] 王磊, 张玥, 孙全吉, 等. 双硫化体系耐高温硅橡胶的性能 [J]. *航空材料学报*, 2022, 42(5): 135-141.
- WANG L, ZHANG Y, SUN Q J, et al. Properties of heat-resistant silicone rubber prepared via a dual-vulcanizer system [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(5): 135-141.
- [19] WANG P, YANG L, SUN M, et al. Self-healable and transparent elastomers based on dual reversible networks[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(3): 2000621.
- [20] 黄艳华, 石扬, 薛磊, 等. 航空硅橡胶材料研究及应用进展 [J]. *航空材料学报*, 2016, 36(3): 79-91.
- HUANG Y H, SHI Y, XUE L et al. Research and application progress of silicone rubber materials in aviation[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(3): 79-91.
- [21] 李旭峰, 洪夕佳, 许成章, 等. 聚硼硅氧烷的制备及非键络合作用 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2014 (8): 22-26.
- LI X F, HONG X J, XU C Z, et al. Preparation of polyborosiloxane and non-bonding crosslink interaction[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(8): 22-26.

收稿日期: 2023-03-30; 修订日期: 2023-05-28

通讯作者: 商旭静(1992—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为材料选用与设计, 联系地址: 辽宁省沈阳市沈河区万莲路1号(110015), E-mail: shangxujing@tju.edu.cn

(责任编辑: 徐永祥)