

耐辐照硅油的研究进展

李金辉¹ 李 冰¹ 彭 丹¹ 牟秋红¹ 张 硕¹ 于一涛¹ 赵 宁¹ 王 峰¹
张方志¹ 焦金玲² 律微波^{1*}

(1.齐鲁工业大学(山东省科学院),山东省科学院新材料研究所,山东省特种含硅新材料重点实验室,
济南 250014;2.山东唯真测试分析有限公司,济南 250014)

摘 要 着眼于高端制造领域用高性能液体载体的需求,从耐辐照硅油的性能、原理、制备方法以及评价手段等方面综述了耐辐照硅油的进展,展望了苯基硅油广泛的应用前景以及耐辐照硅油的发展方向。

关键词 苯基硅油,耐辐照,载体

Research progress of radiation resistant silicone oil

Li Jinhui¹ Li Bing¹ Peng Dan¹ Mou Qiuhong¹ Zhang Shuo¹ Yu Yitao¹ Zhao Ning¹
Wang Feng¹ Zhang Fangzhi¹ Jiao Jinling² Lv Weibo¹

(1.Qilu University of Technology(Shandong Academy of Sciences),Advanced Materials Institute,
Shandong Key Laboratory for Special Silicon-Containing Materials,Jinan 250014;
2.Shandong Weizhen Test & Analysis Co.,Ltd.,Jinan 250014)

Abstract High performance liquid carriers are widely used in the field of high-end manufacturing,including lubrication,electrolyte,heat carrier and pressure conductor, etc.The progress of radiation resistant silicone oil was reviewed in terms of its properties,principles,preparation methods and evaluation methods.The development trend of phenyl silicone oil was prospected.

Key words phenyl silicone oil,irradiation resistance,carrier

在高端制造领域中,电绝缘、热传递以及压力传递等场合,需要性能优异的液体载体,为满足极端工作环境的要求,高性能载体要具有优异的绝缘、润滑、阻尼、防震、防潮、防尘和耐高低温等优良性能,其中优异的稳定性、合适的黏度和应用温度范围宽等特点为载体的关键性能^[1-2]。硅油作为一种特种液体,具有安全可靠性好、析气性好、介电性能优良和工作温度范围宽等特点,已广泛用于变压器填充油及压力讯号传递介质、电力电容器的浸渍油等^[3-4]。近年来,随着我国环保政策的升级和绿色能源发展的迫切要求,耐辐照硅油的制备技术成为我国电子封装、能源利用和高端制造领域的急迫需求^[5-6]。本研究从有机高分子耐辐照的含义入手,通过苯基硅油的耐辐照性能、制备方法以及评价手段等方面介绍了耐辐照硅油的进展,展望了苯基硅油的应用前景和发展趋势。

1 耐辐照的含义

耐辐照是指在各种射线照射下能够保持相对稳定的物质。一般而言,常规碳氢化合物耐紫外线辐照的能力较差,耐 γ 射线的辐照能力更差。有机高分子的耐辐照性与其分子结构、分子量和聚集态有关,防止射线进入或者淬灭辐射引起的激发态自由基是提高耐辐射的重要手段。在聚合物分子中引入稳定结构可以构成本征耐辐照的高分子,在聚合物中添加稳定剂可以构成复合性耐辐照材料,能够起到上述功能的添加剂包括光屏蔽剂、激发态淬灭剂和光抗氧剂等。

对于大多数的低原子序数物质而言,高能电磁辐射与其作用后,其吸收能量的多少取决于物质的电子密度。分子从电离离子(光子)吸收能量后,电子可由基态跃迁到不同能量的单重激发态或者多重

基金项目:国家自然科学基金(51503118);山东省自然科学基金(ZR2017BB033);山东省科学院青年科学基金(2018QN0030)

作者简介:李金辉(1976-),男,硕士,主要从事有机硅聚合物的合成和有机硅高分子材料的制备研究。

联系人:律微波(1963-),男,研究员,主要研究方向为高分子材料的制备。

激发态。激发态分子常常具有较高的振动能,它们与周围分子碰撞时,以热能形式将振动能传递给其他分子。具有双键以及共轭环结构的分子可像海绵一样吸纳更多的辐射能量,具有优异的耐辐照性能,这类化合物包括高芳烃油、苯二甲酸二丁酯等。提高液体耐辐照性能的方法主要是选择具有优良耐辐照性能的化合物,或者选择具有良好耐辐照性能的相容性化合物进行改性,其中苯基结构单元可提高体系的耐辐照性能。对苯二胺类防老剂有抗辐照的氧化作用,可用于核反应堆装置、宇航装置、医用防射线用品及防护衣具等方面^[7]。

2 苯基硅油的耐辐照性能

对于硅油而言,其以硅氧硅无机链段为主链,由于 Si—O 比 C—C 键能高,有机硅化合物的稳定性、耐辐照性能要优于碳化合物。根据硅油的侧链组成,硅油可分为甲基硅油和苯基硅油,甲基硅油具有优异的耐高低温性能,硅油的黏温系数小,热稳性好,耐紫外性能优良,具有优良的抗氧化性、润滑性,较低凝点及水稳定性,基于二甲基硅油的这些优点,其在制造领域中的绝缘、润滑、阻尼、防震、防尘及高低温热载体等部分得到广泛应用。

从耐紫外线辐射来说,苯基硅油中含有苯环共轭结构,易于吸收紫外线而造成硅油黄变,所以,二甲基硅油的耐紫外线能力要优于苯基硅油体系;但从耐 γ 射线来说,二甲基硅油的耐 γ 射线辐照能力较差,主要在于在 γ 射线作用下二甲基硅油侧链上的甲基容易变成甲基自由基或者硅甲基基团断裂形成硅自由基,这些自由基相互结合,而产生凝胶,导致硅油黏度增加,降低了甲基硅油的流动性、绝缘性和润滑性^[8]。所以,二甲基硅油体系不适于高能辐射相关领域。

在硅油中引进苯基基团或者其他芳基,硅油体系的耐 γ 射线辐照性能得以大幅提高,这主要由于聚合物中苯基共轭结构的存在,高能辐射能量可通过共轭结构被有效吸收、转移、释放,所以在硅油中引入苯基或其他共轭芳香基团是提高硅油耐辐照性能的主要方法。当芳香取代基与甲基键合在相同的 Si 上时保护效果最好,而且随着苯基取代基的增加,硅油的润滑性、耐热性和耐辐照性能均有所提高。在室温条件下,苯基摩尔分数在 50% 以上的高苯基含量的硅油经辐射剂量达 2×10^6 Gy 辐照后,硅油仍可以使用。所以耐辐射硅油一般选用高苯基含量硅油。

在核能源领域,压力传感器用液体导体要求载体在 $-30 \sim 150^\circ\text{C}$ 之间具有可传递性,这就要求液体导体在工作温度范围内具有较低的黏度。一般而言,对于苯基硅油,苯基含量越高,硅油的耐辐照性能越好,但是随着苯基含量的增加,苯基硅油黏温系数增大,也就是说苯基硅油的黏度受温度影响较大,所以降低苯基硅油黏度及黏温系数是解决耐辐照硅油体系的关键问题。可通过改变苯基硅油的组成和结构来实现,一般选择低分子量的苯基硅油,其分子链节在 2—3 之间,在此基础上通过增加硅油的支化度来实现硅油黏度的降低^[9]。

在苯基硅油中,苯基基团的引入,对于苯基硅油的热稳定性具有积极影响。在没有空气存在的情况下,在 250°C 下加热几千小时后,其性能基本无变化;在空气条件下,苯基硅油的热氧化稳定性也优于二甲基硅油,高苯基含量的苯基硅油在 250°C 热空气中的凝胶时间为 1750h,在同样情况下,二甲基硅油的凝胶时间只有 10h。

3 耐辐照硅油的制备方法

硅油的制备方法主要包括水解缩合法和平衡开环聚合^[10-11]。应用于高端制造领域用载体物质,要求硅油具有较低的黏度,这种低分子量硅油的制备方法主要是通过甲基苯基氯硅烷或者烷氧基硅烷共水解缩合制得。

3.1 由甲基二苯基乙氧基硅烷 ($\text{MePh}_2\text{SiOEt}$) 与二甲基二氯硅烷 (Me_2SiCl_2) 缩合制备四甲基二苯基三硅氧烷 ($\text{MePh}_2\text{SiOSiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{Me}$)

首先将 $\text{MePh}_2\text{SiOEt}$ 在酸性催化剂作用下通过水解反应制得 MePh_2SiOH ; 然后向定量的 MePh_2SiOH 体系中加入吡啶作为酸吸收剂,在搅拌条件下慢慢滴加 Me_2SiCl_2 , 在 20°C 下,进行缩合反应,加完料应继续搅拌反应 2h,经水洗、干燥,减压蒸馏收集 $188^\circ\text{C}/0.66\text{kPa}$ 馏分,即为 $\text{MePh}_2\text{SiO-SiMe}_2\text{OSiPh}_2\text{Me}$,其黏度 (25°C) 为 $36 \sim 38\text{mm}^2/\text{s}$,凝固点为 -35°C , $n_D^{25} 1.5561$ ^[12]。

3.2 由 $\text{MePh}_2\text{SiOEt}$ 与甲基苯基二乙氧基硅烷 [MePhSi(OEt)_2] 缩合制备三甲基五苯基三硅氧烷 ($\text{MePh}_2\text{SiOSiMePhOSiPh}_2\text{Me}$)

将计算量的 $\text{MePh}_2\text{SiOEt}$ 和 MePhSi(OEt)_2 加入到预先装有 4% 氢氧化钠水溶液的反应釜中,加热到 $90 \sim 100^\circ\text{C}$,进行水解,不断蒸出乙醇。反应结束后,分去碱水层,油层水洗至中性。然后在四甲基氢氧化铵催化剂存在下进行调聚反应。最后将反应

产物真空分馏,收集 225℃、666.6Pa 的馏分即为 $\text{MePh}_2\text{SiOSiMePhOSiPh}_2\text{Me}$, 其黏度(25℃)为 $165\text{mm}^2/\text{s}$,凝固点为 -15°C , $n_D^{25} 1.5785$ 。

3.3 支链型硅油的制备方法

在支链型硅油分子中,至少有一个三官能链节(T)或四官能链节(Q)作为支链结构的中心^[13]。采用苯基硅烷为原料,在封端剂和催化剂的存在下,通过水解缩合反应制备支链型苯基硅油,经水洗、干燥,减压蒸馏,可得到一系列不同黏度、不同折光系数的支化苯基硅油。

4 硅油耐辐照性能表征方法

硅油耐辐照性能可以通过辐射前后其物理化学性能的变化进行表征,作为液体介质,黏度是衡量硅油耐辐照性能的重要参数,测定硅油在不同剂量高能射线辐照前后黏度的变化作为衡量硅油耐辐照性能的重要指标。二甲基硅油、低苯基含量硅油和高苯基含量硅油的辐照剂量和硅油黏度之间的变化关系见图 1^[14]。由图可见,甲基硅油受高能射线的辐照影响较大,在其辐照剂量达 120 兆拉德时,硅油黏度迅速变大,主要在于在高能射线的辐照作用下, $\text{Si}-\text{C}$ 及 $\text{C}-\text{H}$ 被断裂形成游离基,引起交联并产生氢气、甲烷和乙烷,辐照剂量大时发生凝胶化,从而使硅油体系的黏度迅速增大。而对于甲基苯基硅油而言,低苯基含量硅油的耐辐照性能优于二甲基硅油,但是其黏度在辐照剂量达到 200 兆拉德时,出现急剧增加,这说明硅油体系出现了凝胶化;而对于苯基含量达到 50% 的高苯基含量硅油,其在高能射线辐照下,即使辐照剂量达到了 2000 兆拉德时,硅油黏度变化依然不明显,这说明高苯基含量硅油具有耐 γ 射线辐照的能力。

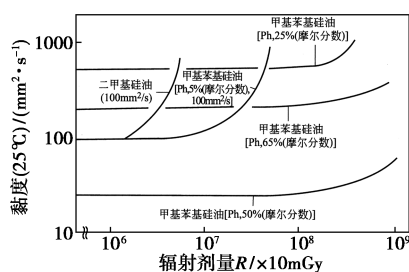


图1 不同种类硅油的辐照剂量和硅油黏度之间的变化关系图

一般而言,硅油经 γ 射线辐照后,硅油的各种电性能参数也会产生变化,如图 2 所示^[15]。辐照后硅油体系损耗角正切值增加,体积电阻率减小,辐照剂量愈大,变化愈明显。此外,辐照引起硅油介电常

数增加,其增加量与辐照剂量成正比。通过对比二甲基硅油和苯基硅油体系辐射前后电性能参数的变化进一步证明高苯基含量硅油具有较为优良的耐辐照性能。

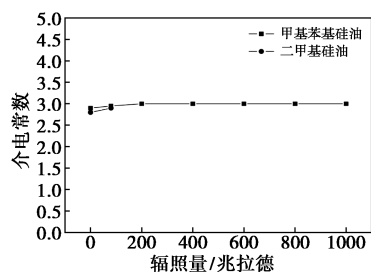


图2 硅油在 γ 射线辐照下电性能的变化情况图

5 展望

苯基有机硅硅油在具有优异的耐高低温性、耐候性、润滑性和绝缘性等优良性能的基础上,进一步提高了硅油的耐高温性能和耐辐照性能。相对于苯基有机硅硅油,一方面,联苯-联苯醚混合物类有机芳烷烃导体在较高温度下易于裂解而导致变质,甚至出现焦炭问题;另一方面,联苯类导热油凝点在 -10°C 左右,而苯基有机硅凝点可达 -50°C 以下,可在寒冷地区使用。随着我国节能环保政策的不断升级,具有宽温域、耐辐射性能优良、安全可靠的苯基有机硅硅油在高端制造及传导载体等领域的应用日益广泛。

在高能辐射领域,为了提高硅油的耐辐照性能,在苯基硅油中引入蒽、萘等大共轭体基团,有利于提高苯基硅油的耐辐射性能,该类硅油的制备方法和工艺有待进一步研究^[16-17]。同时,大共轭体基团的引进,会造成硅油黏温系数较大,如何通过结构设计的提供硅油耐辐照性能的基础上保证苯基硅油的低黏温系数是苯基硅油合成技术的难点^[18]。

参考文献

- [1] Avery R R, Baker J S, Beeler G A, et al. Silicone oils; EP, EP0805185[P].2003-01-22.
- [2] Minemura M. Silicone oil for low temperature use; US, US5557000[P].1996-09-17.
- [3] Takayuki Takahashi, Masahiko Minemura, Takashi Ohkawara. Heat conductive material and heat conductive silicone grease; US, US5981641[P].1999-11-09.
- [4] Massaki Takahashi, Akira Ito. Radiation resistant oil and method of lubricating for atomic power facilities; US, US4275253[P].1981-06-23.
- [5] 高俊杰, 刘海龙, 付佃亮, 等. 一种苯基硅油的制备方法; CN,

- 103709407B[P].2016-03-09.
- [6] Simon M W. Radiation resistant silicone formulations and medical devices formed of same;US,US7939014[P].2011-05-10.
- [7] Dan F, Wang Z, Xiao P. Ultraviolet absorbent having better ultraviolet protection effect, and combination thereof; WO, 2015007146A1[P].2015-01-22.
- [8] 冯圣玉, 张洁, 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, 64.
- [9] 尚培娜. 温度对导热油粘度影响规律的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2016.
- [10] 殷恒波, 马克超, 胡永明, 等. 一种甲基苯基硅油的制备方法; CN, 103304818B[P]. 2015-09-02.
- [11] Provatas A, Matison J, Clarke S, et al. Synthesis of poly (methylphenylsiloxane)-block-poly (dimethylsiloxane) block copolymers by interfacial polymerization[J]. *Macromolecules*, 2000, 33(24): 9156-9159.
- [12] 张超, 董红, 胡玉倩, 等. 甲基二苯基封端的苯甲基硅油合成研究[J]. *杭州师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 16(1): 39-45.
- [13] 刘汉卿, 黄健龙. 支链甲基苯基硅油性能的研究[J]. *合成润滑材料*, 2016, 43(1): 1-3.
- [14] 来国桥, 幸松民, 等. 有机硅产品合成工艺及应用[M]. 北京, 化学工业出版社, 2013, 424.
- [15] 晨光化工研究院有机硅编写组. 有机硅单体和聚合物[M]. 北京, 化学工业出版社, 1986, 379.
- [16] 葛铁军, 孙佳琪, 何晓峰. 一种具有多苯基硅油的膨胀型阻燃母粒及其制备方法; CN, 105111584A[P]. 2015-12-02.
- [17] Jiang Z, Jie Z, Feng S. Effects of polymethylvinylsilicone oil with side tetraphenylphenyl groups on the radiation resistance of addition-type silicone rubber[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 104(6): 4144-4148.
- [18] 尚培娜. 温度对导热油粘度影响规律的研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2016.

收稿日期: 2017-12-12

(上接第 16 页)

- [29] Fukuda K, Nakahara H. Formation of molecular structures by the buildup of films and the function of these structures[J]. *Kagaku Sosetsu*, 1983, 40: 82-104.
- [30] Batirov T M, Verkhovskaya K A, Vizdrik G V, et al. Photoconductor ferroelectric structure of ultrathin Langmuir Blodgett films[J]. *Ferroelectrics Letters*, 2002, 29(1): 1-4.
- [31] 张晓静, 贾天刚, 韩志超, 等. 一种含苯并菲侧基的“毛-棒”状梯形聚倍半硅氧烷 LB 膜研究[J]. *高分子学报*, 2009(6): 506-512.
- [32] 王文军, 吴成, 高学喜, 等. NMOB 分子 LB 膜的光谱及其非线性光学特性研究[J]. *中国激光*, 2005, 32(8): 1123-1126.
- [33] 马世红, 陆兴泽, 王恭明, 等. 半花菁/氮冠(醚)交替 LB 多层膜的二阶光学非线性性质[J]. *光学学报*, 1997, 17(9): 153-1158.
- [34] 李铁生, 尚巍, 毛陆原, 等. 新型两亲性铈配合物 LB 膜的性质研究[C]. 第六届中国功能材料及其应用学术会议论文集, 2007: 2354-2355.
- [35] 王筠, 林志广, 杨欢欢, 等. 单组分化学增幅型光致抗蚀剂 LB 膜的制备及光刻应用[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(8): 228-230.
- [36] Pablop J, Schaapia T, Schmidt C F. Observation of micmtubules with scanning force microscopy in liquid[J]. *Nanotechnology*, 2003, 14(2): 143-146.
- [37] 何平笙, 李春娥. Langmuir—Blodgett 膜的低角 X 射线衍射分析[J]. *功能材料*, 2001, 32(2): 220-222.
- [38] Ohkita M, Higuchi M, Kawaguchi M. AFM studies on LB films of poly (n-hexyl isocyanate), poly (vinyl acetate), and their binary mixtures[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2005, 292(1): 300-303.
- [39] Valli L. Phthalocyanine-based Langmuir-Blodgett films as chemical sensors[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2005, 116(1/2/3): 13-44.
- [40] Geoffrey J A. Langmuir-Blodgett films; molecular engineer of non-centrosymmetric structures for second-order nonlinear optical applications[J]. *J Mater Chem*, 1999(9): 1991-2003.
- [41] 曾昊, 高峰, 马世红. 新型花菁染料 Langmuir-Blodgett 膜的椭圆偏光谱研究[J]. *物理学报*, 2008, 57(5): 3113-3118.
- [42] 黄春辉. 光电功能超薄膜[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001.

收稿日期: 2017-11-14

修稿日期: 2018-12-17

(上接第 20 页)

- [39] Bae S, Kim H, Lee Y, et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes[J]. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 574-578.
- [40] Hass J, W A de Heer, Conrad E H. The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene[J]. *J Phys: Condens Matter*, 2008, 20: 323202.
- [41] Muehlhoff L, Choyke W J, Bozack M J, et al. Comparative electron spectroscopic studies of surface segregation on SiC(0001) and SiC(000 $\bar{1}$) [J]. *J Appl Phys*, 1986, 60: 2842-2853.
- [42] Forbeaux I, Themlin J M, Debever J M. High-temperature graphitization of the 6H-SiC (000 $\bar{1}$) face[J]. *Surf Sci*, 1999, 442: 9-18.
- [43] Forbeaux I, Themlin J M, Charrier A, et al. Solid-state graphitization mechanisms of silicon carbide 6H-SiC polar faces[J]. *Appl Surf Sci*, 2000, 162: 406-412.
- [44] W A de Heer, Berger C, Ruan M, et al. Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide[J]. *P Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 16900-16905.
- [45] Kim C D, Min B K, Jung W S. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide[J]. *Carbon*, 2009, 47: 1610-1612.

收稿日期: 2017-08-05

修稿日期: 2018-11-07