

苯基硅橡胶在航空航天领域的应用研究

刘琳, 金磊

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

摘要: 对比研究牌号为SE6660, SE6635和SE5563U的甲基乙基苯基硅橡胶(简称苯基硅橡胶)及其硫化剂DCBP和DBPH对航空航天领域的适用性。结果表明: SE5563U苯基硅橡胶的综合性能较好; 采用硫化剂DBPH的SE5563U苯基硅橡胶交联密度大, 抗撕裂性能好, 压缩永久变形小, 脆化温度为 $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 非常适用于航空航天器材门窗系统密封材料。

关键词: 甲基乙基苯基硅橡胶; 压缩永久变形; 脆化温度; 航空航天

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4⁺²

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2020)02-0119-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2020.02.0119



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

甲基乙基苯基硅橡胶(简称苯基硅橡胶)是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节(或甲基苯基硅氧烷链节)而制成的, 是通过引入大体积的苯基破坏二甲基硅氧烷结构的规整性来降低聚合物的结晶温度和玻璃化温度^[1-2]。

苯基含量(苯基与硅原子物质的量比)为5%~10%的苯基硅橡胶通称低苯基硅橡胶, 其脆化温度低(最低 $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$), 具有优异的耐低温性能, 在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下仍具有弹性^[3-4]。随着苯基含量的增大, 分子链的刚性增大, 其结晶温度上升。苯基含量为15%~25%的苯基硅橡胶通称中苯基硅橡胶, 具有耐燃烧特点^[5]。苯基含量在30%以上的苯基硅橡胶通称高苯基硅橡胶, 具有优良的耐辐射性能。高苯基硅橡胶应用在要求耐低温、耐烧蚀、耐高能辐射、隔热等的场合^[6]。苯基硅橡胶由于具有独特的耐高低温、耐氧、耐光和耐气候老化等性能, 是航空航天等国防尖端工业不可缺少的密封材料胶种^[7-8]。

本工作选择两种过氧化物硫化剂[硫化剂DCBP(2,4-二氯过氧化苯甲酰)和硫化剂DBPH(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧化己烷)]进行对比研究, 旨在确定合适的硫化剂, 以制得性能优异

的苯基硅橡胶, 为苯基硅橡胶在航空航天领域中的应用提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

苯基硅橡胶, 牌号为SE6660, SE6635和SE5563U, 苯基含量为5%~10%, 美国迈图高新材料集团产品; 硫化剂DCBP和DBPH, 阿克苏诺贝尔中国有限公司产品。

1.2 试验配方

试验配方如表1所示, 硫化剂用量为0.5~1份。

表1 试验配方							份
组 分	配方编号						
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	
苯基硅橡胶SE6660	100	0	0	100	0	0	
苯基硅橡胶SE6635	0	100	0	0	100	0	
苯基硅橡胶SE5563U	0	0	100	0	0	100	
硫化剂DCBP	1	1	1	0	0	0	
硫化剂DBPH	0	0	0	0.5	0.5	0.5	

1.3 主要设备和仪器

DS1-5MWB-E型两辊开炼机, 日本Moriyama公司产品; NF-37型平板硫化机, 日本Shinto公司产品; Asker CL-150型邵氏硬度测试机, 日本Asker公司产品; Instron 2300型万能拉力机, 美国英斯特朗公司产品; JSM-6510型扫描电子显微镜, 日本电子公司产品。

作者简介: 刘琳(1964—), 女, 上海人, 同济大学材料科学与工程学院教授, 博士, 主要从事碳纳米管/橡胶纳米复合材料性能的研究。

E-mail: 85418@tongji.edu.cn

1.4 试样制备

在两辊开炼机上进行胶料混炼:加入苯基硅橡胶及过氧化物硫化剂,混炼均匀后出薄片,薄通10次后下片。

在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为170℃×10 min。

1.5 性能测试

苯基硅橡胶的密度、邵尔A型硬度、拉伸应力

应变性能分别按照DIN 53479A,DIN 53505和DIN 53504 S2测试,撕裂强度和压缩永久变形分别按照ASTM D 624和ASTM D 395测试。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

苯基硅橡胶的物理性能测试结果如表2所示。

表2 苯基硅橡胶的物理性能

项 目	配方编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
密度(23℃)/(Mg·m ⁻³)	1.23	1.15	1.20	1.22	1.15	1.19
邵尔A型硬度/度	63	35	55	63	37	56
拉伸强度/MPa	9.8	9.3	8.7	9.9	9.3	8.2
拉断伸长率/%	730	855	540	550	700	660
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40	23	37	34	19	39
压缩永久变形/%	29	24	21	28	17	15

从表2可以看出:SE6660苯基硅橡胶拥有较高的拉伸强度,采用硫化剂DBPH可得到更高的拉伸强度,适用于对强度要求高的部件;SE6635苯基硅橡胶拥有较大的拉断伸长率,采用硫化剂DCBP可以得到更大的拉断伸长率,适用于对延展率要求较高的部件;SE5563U苯基硅橡胶拥有较高的撕裂强度和较小的压缩永久变形,采用硫化剂DBPH可以得到更高的撕裂强度和更小的压缩永久变形,适用于撕裂强度和密封性能要求高的部件。

SE5563U苯基硅橡胶的综合物理性能较好。因此,下面以其为例,进一步研究苯基硅橡胶的适用硫化剂和相应性能。

2.2 交联密度

采用硫化剂DCBP和DBPH的SE5563U苯基硅橡胶硫化(170℃)过程中交联密度变化对比如图1所示。

从图1可以看出,采用硫化剂DBPH的SE5563U苯基硅橡胶的交联密度较大,交联程度更高,因此其强度更高,弹性更好。

2.3 耐老化性能

普通硅橡胶由甲基和少量乙烯基的硅氧链节组成,一般可在-55~200℃温度下长期工作。但引入二苯基硅氧链节或甲基苯基硅氧链节制得的苯基硅橡胶具有更优异的耐高、低温性能,一般可在-110~250℃下长期工作,瞬间可耐300℃以

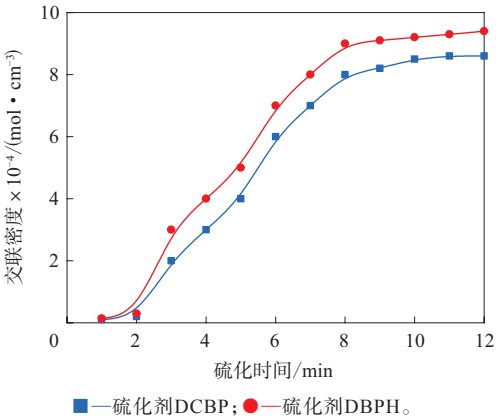


图1 采用硫化剂DCBP和DBPH的SE5563U苯基硅橡胶硫化过程中的交联密度变化对比

上的高温^[9]。

因为航空航天器长期受阳光直射,且在万米高空飞行时舱外的气温一般只有-30~-40℃,所以其门窗密封材料要求长期耐受大的高低温差及高温老化。由于橡胶的压缩永久变形可以表征密封性能,因此采用硫化剂DBPH硫化的密封性能优异的SE5563U苯基硅橡胶来测试老化(150℃)过程中的压缩永久变形变化,结果如图2所示。

从图2可以看出,SE5563U苯基硅橡胶在长期受热(150℃)的情况下,依然可以保持优异的抗压缩形变性能。

SE5563U苯基硅橡胶老化前后的扫描电镜照

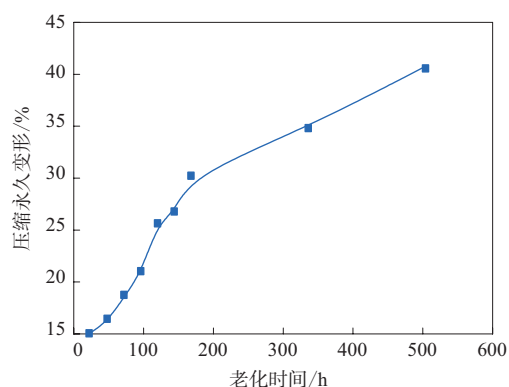
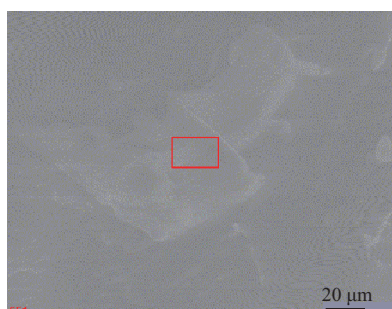
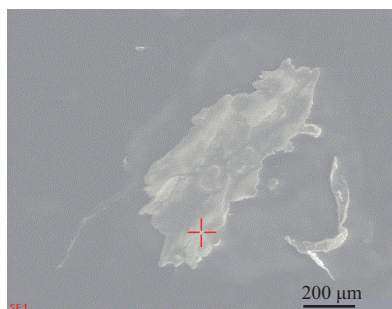


图2 SE5563U苯基硅橡胶老化过程中的压缩永久变形变化

片对比如图3所示。综合图2和3可以看出,苯基硅橡胶在受热老化后虽然出现了分层现象,导致物理性能降低,但是整体依然保持了良好的弹性,可以满足苛刻的持续高温工作环境。



(a) 老化前



(b) 150 °C × 504 h 老化后

图3 SE5563U苯基硅橡胶老化前后的扫描电镜照片对比

2.4 脆化温度 (T_b)

脆化是聚合物材料固有的性质, T_b 是聚合物材料(包括橡胶)在低温下力学性能发生突变时的对应温度。这种力学行为可以外力作用下的形变来表征。通常,橡胶的低温性能主要取决于分子结构,主链结构、侧基和极性等发生变化, T_b 也随之变化^[9]。

T_b 是橡胶材料的特征温度之一。橡胶在脆化转变时,除了力学性能如形变、模量等发生明显的变化以外,其他性能也有很大的变化。 T_b 决定了橡胶应用的温度范围,因此在设计合成具有所需性能的橡胶前预测其 T_b 很有必要^[10]。

采用硫化剂DCBP和DBPH的SE5563U苯基硅橡胶的 T_b 分别为-105和-110 °C(初始测试温度为20 °C)。

由此可见,在聚硅氧烷的侧基上引入苯基后破坏了二甲基硅氧烷结构的规整性,大大降低了聚合物的结晶温度,因此苯基硅橡胶的工作温度扩展到-110 °C。

3 结论

(1) 与SE6660和SE6635苯基硅橡胶相比,SE5563U苯基硅橡胶的综合物理性能较好;采用硫化剂DBPH可以制得交联密度大、抗撕裂性能好,特别是压缩永久变形小的SE5563U苯基硅橡胶。

(2) 采用硫化剂DBPH的SE5563U苯基硅橡胶的 T_b 为-110 °C,非常适用于航空航天器门窗系统密封材料。

参考文献:

- [1] 幸松民,王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000:566-567.
- [2] 张颖,周传健. 高品质甲基苯基硅橡胶的批量制备及性能研究[A]. 第十七届中国有机硅学术交流论文集[C]. 成都:中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会,2014:208-214.
- [3] 张泓燕,曹寿德,王景鹤. 高性能橡胶密封件材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007:79.
- [4] Song Y H, Liu J, Wei B R. Low Temperature Properties of Silicone Rubber[J]. Special Purpose Rubber Products, 1999, 20(3): 10-15.
- [5] 魏伯荣,宋义虎. MPVQ的低温性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 217-219.
- [6] 君轩. 玻璃化温度与脆性温度[J]. 世界橡胶工业, 2005, 32(12): 52.
- [7] 张继华,任灵,赵云峰,等. 空间环境用耐低温硅橡胶密封材料研究[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 161-162.
- [8] 黄艳华,薛磊,王永梅,等. 耐低温乙基硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2018, 65(6): 637-641.
- [9] 卞正军. 橡胶材料多种测试玻璃化转变温度方法比较[J]. 世界橡胶工业, 2013, 40(8): 42-44.
- [10] 石扬,黄艳华,薛磊,等. 甲基苯基硅橡胶的高低温性能研究[J]. 有机硅材料, 2016, 30(2): 93-96.

收稿日期:2019-10-21

Study on Aerospace Application of MVPQ

LIU Lin, JIN Lei

(Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: The applications of methylvinylphenyl polysiloxane rubber (MVPQ) with brand name of SE6660, SE6635 and SE5563U and the vulcanizer DCBP and DBPH in the aerospace field were comparatively studied. The results showed that the comprehensive properties of SE5563U MVPQ were better, and SE5563U MVPQ cured with DBPH had a high crosslinking density, good tear resistance, small compression set and brittleness temperature of $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$, which was very suitable for sealing materials of doors and windows of aerospace vehicle.

Key words: MVPQ; compression set; brittleness temperature; aerospace

Maxam公司推出3种新规格矿用轮胎 美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年10月16日报道如下。

Maxam北美轮胎公司在其露天矿用产品系列中推出3种新规格轮胎MS401, MS402和MS403, 如图1—3所示。

Maxam公司表示, 新规格运输轮胎使用了新



图3 MS403轮胎

开发的胶料和胎体结构, 可以满足最苛刻的应用要求。

MS401, MS402和MS403新规格轮胎可用于载运质量高达320 t的卡车。

Maxam公司提供了3种基于现场TKPH/TMPH(吨公里每小时/吨英里每小时)要求的多种胶料制得的特定胎面花纹, 可以满足不同露天矿的应用要求。

MS401轮胎具有高强度、耐热的胎面设计, 对需要大牵引力和高TKPH的情况是理想的选择。

MS402轮胎的特点是加强的胎肩花纹块和胎面坚实的中心线, 在运输中能够提供更多的保护、更大的牵引力和更长的胎面寿命。

MS403轮胎集成了先进的胎面设计, 在应用中具有灵活性, 不论是平地还是粗糙道路, 乃至在岩石地形条件下, 都能提供最低的单位运输成本。

(和燕摘译 吴秀兰校)



图1 MS401轮胎



图2 MS402轮胎