

硅树脂对双组分室温硫化硅橡胶耐热性能的影响

赵妍¹, 杨凤^{1,2}, 王娜^{1,2}, 姜威¹, 方庆红^{1,2*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省高分子应用高校重点实验室, 辽宁 沈阳 110142)

摘要: 研究硅树脂用量对双组分室温硫化硅橡胶耐热性能的影响。结果表明: 随着硅树脂用量的增大, 硅橡胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率呈增大趋势, 耐热性能先提高后降低; 当硅树脂用量为 8 份时, 硅橡胶的拉伸性能和耐老化性能最佳; 当硅树脂用量为 6 份时, 硅橡胶的耐热性能最佳。

关键词: 双组分室温硫化硅橡胶; 硅树脂; 耐热性能; 耐老化性能; 热重分析

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)06-0330-05

室温硫化(RTV)硅橡胶在室温下无需加热、加压即可硫化, 使用极其方便, 可用作粘接剂、密封剂、防护涂料、灌封和制模材料, 其最显著的特点是耐热性能优异, 可在 200 ℃ 左右下长期使用, 广泛应用于高温场所。

随着科学技术的不断发展, 对硅橡胶的耐热性能提出了更高要求, 如航天飞机的密封材料、导气管等要求可以在 250~300 ℃ 下使用, 因此合成具有更高使用温度的硅橡胶有实际意义。同时国内外就耐高温硅橡胶已进行了多方面的研究^[1], 硅橡胶的热稳定性能成为研究的热点。目前主要通过 3 种方法来提高硅橡胶的耐热性能: 一是通过改变硅橡胶分子侧基的结构, 如引入苯基等, 抑制硅橡胶的有机侧基因氧化分解而引起的交联和降解反应^[2]; 二是通过向硅橡胶分子主链中引入大体积的链段, 如碳十硼烷基等, 防止硅橡胶主链因氧化解聚而引起的降解; 三是通过填充耐热助剂, 如三氧化二铁、稀土元素等, 抑制硅橡胶的侧链交联^[3]。其中向硅橡胶中加入耐热填料是最易实现且快速的方法。

硅树脂是一种热固性树脂, 具有优异的热氧化稳定性^[4]。在 250 ℃ 下加热 24 h 后, 硅树脂的质量损失率仅为 2%~8%; 在 350 ℃ 下加热 24 h

后, 硅树脂的质量损失率小于 20%^[5], 正是这优异的高温稳定性, 对国防及一些尖端技术具有突破性的意义。本工作研究硅树脂对 RTV 硅橡胶耐热性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

硅橡胶, 中昊晨光化学研究院产品; 白炭黑, 确成硅化学股份有限公司产品; 正硅酸乙酯和无水乙醇, 天津大茂化学试剂厂产品; 二月硅酸二丁基锡, 沈阳东陵精细化学有限公司产品; 硅烷偶联剂 KH-550, 南京翔飞化学研究所产品; 硅树脂, 水和法自制。

1.2 试样制备

1.2.1 基本配方

硅橡胶 100, 白炭黑 6, 二月硅酸二丁基锡 4, 正硅酸乙酯 5, 硅烷偶联剂 KH-550 0.001, 硅树脂 变量。

1.2.2 硅树脂的制备

采用正硅酸乙酯预先水解、滴加二氯二甲基硅烷的方法合成有机硅树脂, 将一定配比的甲苯、丙酮、水和正硅酸乙酯倒入配置有搅拌器、滴液漏斗和球形冷凝管的 250 mL 三口反应瓶中, 25 ℃ 下搅拌 6 min; 将一定量的甲苯和二氯二甲基硅烷混合液以 1 滴·s⁻¹ 的速度滴加到烧瓶中。反应 3 h 后升温至 50 ℃, 继续反应 2 h。经破乳, 调节 pH 值, 抽滤, 干燥, 制得产物。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173110, 51103086); 辽宁省自然科学基金资助项目(201102173)

作者简介: 赵妍(1987—), 女, 辽宁鞍山人, 硕士, 主要从事橡胶复合材料的研究。

* 通信联系人

1.2.3 硅橡胶试样的制备

首先将硅橡胶与白炭黑混合,然后调小开炼机辊距,在开炼机上将混合物均匀混合 5~8 min;按配方依次加入硅树脂、硅烷偶联剂 KH-550、二月硅酸二丁基锡和正硅酸乙酯,混炼均匀后放入模具中,于 35℃下在 DZF-ZB 型真空干燥箱(北京市永光明医疗仪器厂产品)中抽真空硫化 24 h。硫化胶片放置 1 d,冲裁试样,测其性能。

1.3 性能测试

1.3.1 物理性能

邵尔 A 型硬度采用 XHS 型邵尔橡胶硬度计(营口市材料试验机厂产品)按 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试,在测试压头完全压下 5 s 后读数,每个样品测 5 次,结果取其算术平均值。

拉伸性能采用 RGD-5 型微机控制电子拉伸试验机(深圳瑞格尔仪器检测有限公司产品)按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试,拉伸速率为 500 mm·min⁻¹。

1.3.2 耐老化性能

采用 BW-LH445 型高温精密老化箱(东莞博威仪器设备有限公司产品)按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,老化温度为 250℃,老化时间分别为 24、48 和 72 h。

1.3.3 热稳定性能

称取约 0.5 mg 的试样,采用 STA449C 型差热-热重联用分析仪(德国耐驰仪器公司产品)按 GB/T 14837—1993《橡胶及橡胶制品组分含量的测定 热重分析法》进行热重(TG)分析,试验条件为:氛围 氮气,温度范围 室温~800℃,升温速率 10℃·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硅树脂补强耐热机理

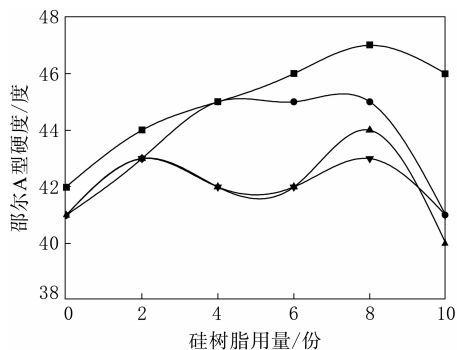
硅橡胶为非晶体结构,其分子间作用力较小,强度很低,因此在实际应用中需对其进行补强,通常是采用填料补强。白炭黑是硅橡胶重要的补强填料,但是白炭黑的加入会引入活性羟基,对硅橡

胶的耐热性能不利^[6]。在此基础上,选用与硅橡胶化学结构相似的硅树脂进行补强,相似的结构使得硅树脂与硅橡胶具有良好的相容性。

硅橡胶是以 Si—O 键为主链,其硅原子上连着有机侧基(如甲基、苯基等),由于 Si—O 键的键能(451 kJ·mol⁻¹)高于 C—C 键的键能(345 kJ·mol⁻¹),因此硅橡胶的热稳定性能高于以 C—C 键为主链的橡胶^[7]。而水和法自制硅树脂的主要结构是甲基聚硅氧烷,同样是以 Si—O 键为主链的聚合物,二者在结构上相似相容,且硅树脂具有优异的热氧化稳定性,含甲基硅树脂可用作热硫化硅橡胶的交联剂,通过“集中交联”有效地提高了硫化胶的物理性能,耐热稳定性能和耐老化性能也得到了提高。这是由于硅树脂支化分子结构破坏了硅橡胶的螺旋结构,抑制了硅氧链中 Si—O 的重排,阻碍了在高温、水、硅羟基或残余催化剂存在下的成环降解反应,从而降低了硅橡胶的热降解速度,提高了其热稳定性能^[8]。

2.2 硅树脂用量对硅橡胶耐老化性能的影响

硅树脂用量对硅橡胶老化前后物理性能的影响如图 1~5 所示。



■—老化前;●—老化 24 h;▲—老化 48 h;▼—老化 72 h。

图 1 硅树脂用量对硅橡胶邵尔 A 型硬度的影响

从图 1 可以看出:随着硅树脂用量的增大,硅橡胶的硬度略有增大;添加 8 份硅树脂的硅橡胶在 250℃下老化 72 h 后硬度下降了约 5 度,仍存在使用价值。

从图 2 和 3 可以看出,随着硅树脂用量的增大,硅橡胶的拉伸强度和拉断伸长率总体呈增大趋势,其中硅树脂用量为 8 份时拉伸性能最佳,此用量下老化前硅橡胶的拉伸强度为 4.78 MPa,拉

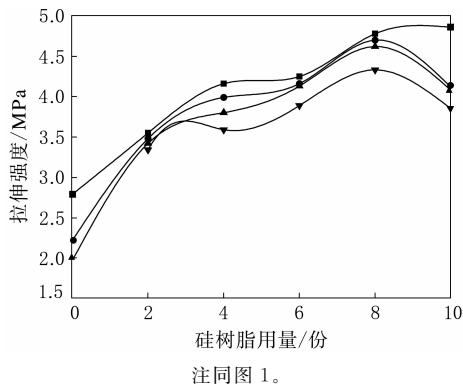


图2 硅树脂用量对硅橡胶拉伸强度的影响

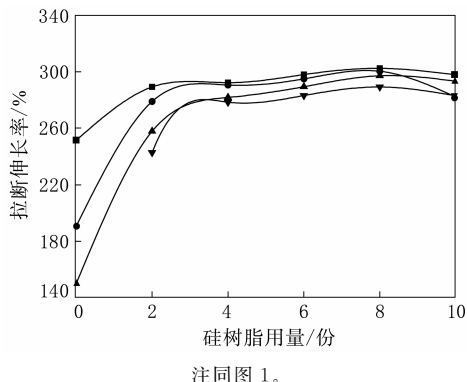


图3 硅树脂用量对硅橡胶拉断伸长率的影响

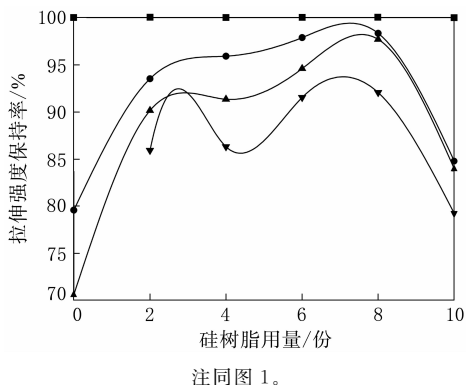


图4 硅树脂用量对硅橡胶拉伸强度保持率的影响
断伸长率为302%。在老化24 h后,加入硅树脂的硅橡胶依然保持相当好的拉伸性能,特别是加入6~8份硅树脂后硅橡胶的拉伸强度与老化前相比基本没有变化。随着老化时间的进一步延长,在老化72 h后,未加硅树脂的硅橡胶变脆,失去弹性,拉伸性能无法测试,加入硅树脂的硅橡胶拉伸强度和拉断伸长率虽有一定幅度的下降,但仍保持一定的强度,加入8份硅树脂的硅橡胶耐老化性能最佳,拉伸性能损失最小。

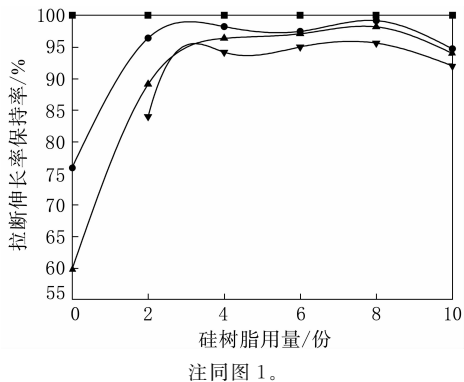


图5 硅树脂用量对硅橡胶拉断伸长率保持率的影响

从图4和5可以看出,在250℃下老化24 h后,加入8份硅树脂的硅橡胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率最大,最接近于100%,硅树脂用量超过8份后反而有所下降。

通过试验结果可知,硅树脂用量对硅橡胶拉断伸长率的影响不大,曲线基本持平,而拉伸强度呈现明显的上升,说明硅树脂的加入对硅橡胶拉伸强度的影响较大,补强效果显著。通过比较可以看出,硅树脂的加入对于提高硅橡胶的耐热空气老化性能非常有效,在250℃热空气加入8份硅树脂的硅橡胶耐热性能最佳。

2.3 硅树脂用量对硅橡胶热稳定性能的影响

在TG和DTG曲线中,热重曲线初始阶段越平缓,第一放热峰温度越高,其硫化胶的耐热老化性能越好^[9]。硅橡胶中的有机基团发生氧化在250℃以上时才比较明显,而其他降解模式在较低温度下一般不会引起明显的质量变化^[10],因此DTG曲线初始阶段较平缓。

不同用量硅树脂填充硅橡胶的TG和DTG曲线如图6所示。

从图6可以看出,未加硅树脂的硅橡胶热分解温度较低(470.6℃),这是由于硅橡胶甲基侧链的氧化裂解和硅氧烷主链的降解所致。加入2份硅树脂即可显著提高硅橡胶侧链的氧化裂解温度(由470.6℃提高到486.2℃),而对应于硅橡胶主链热降解的微分热质量损失峰提高得并不明显,表明增大硅树脂用量,对硅橡胶侧链的热氧化断键的抑制作用大于对主链热氧降解的抑制作用。与未加硅树脂的硅橡胶相比,加入6份硅树脂的硅橡胶热分解温度峰值提高了27.2℃,说明硅橡胶的热分解温度不同程度地向高温区移动。

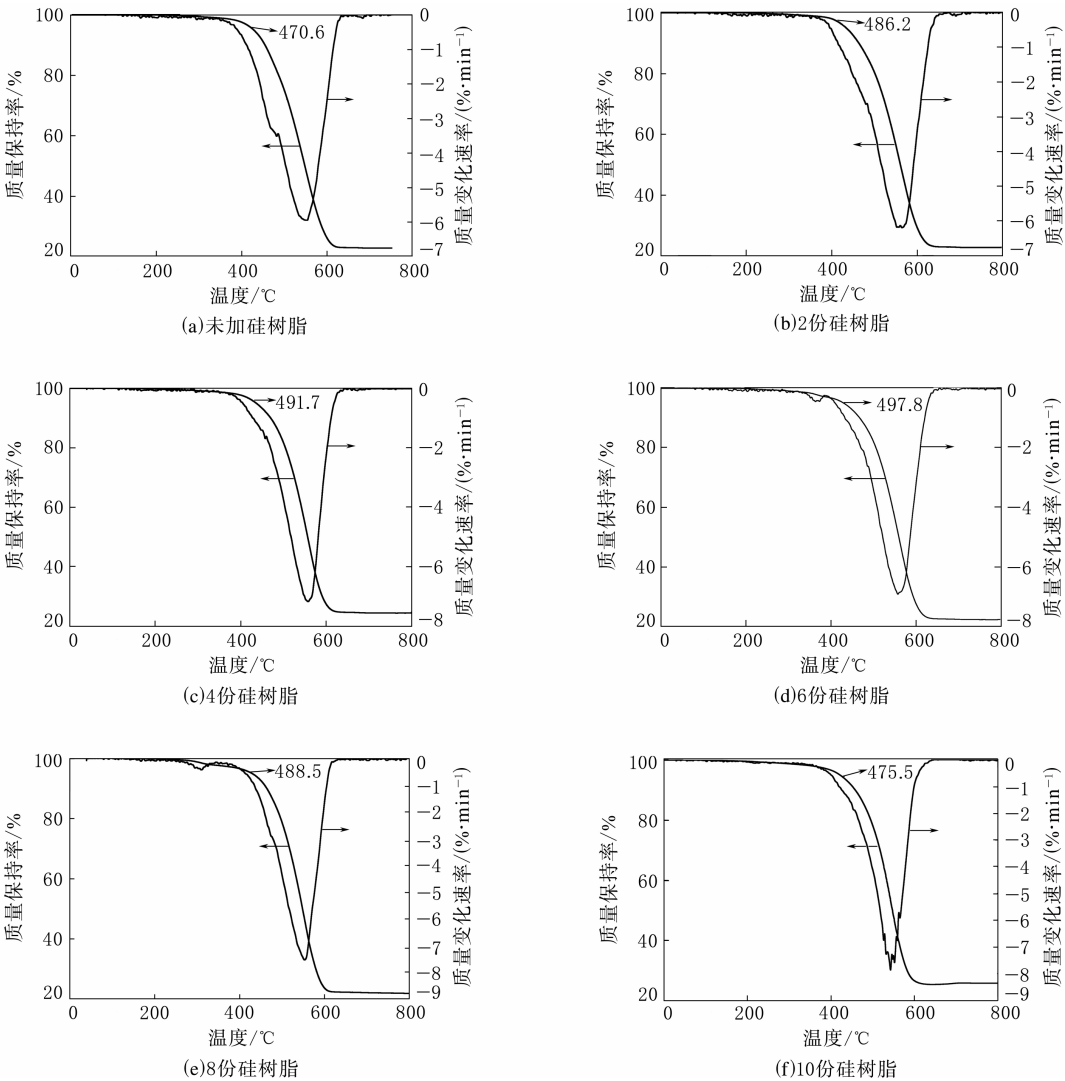


图 6 不同用量硅树脂填充硅橡胶的 TG 和 DTG 曲线

随着硅树脂用量的增大,硅橡胶的耐热性能先提高后降低,当硅树脂用量为 6 份时硅橡胶的耐热性能最佳。硅树脂的加入对硅橡胶侧链的氧化裂解和硅氧烷主链的降解起到了一定的抑制作用,而当硅树脂超过一定用量后其抑制作用减弱。

影响硅橡胶热稳定性能的因素主要是主链热重排降解,主链重排降解发生在 390~420 ℃;而解扣式降解发生在 350~370 ℃^[11]。硅树脂在一定程度上减小了主链容易发生解扣式降解反应的可能性。填充不同用量的硅树脂后,硅橡胶的微分热质量损失峰均不同程度地向高温区移动,说明加入不同用量硅树脂可以不同程度地提高硅橡胶的热稳定性能,且对硅橡胶的降解起到了一定的抑制作用。

硅树脂用量对 RTV 硅橡胶热分解温度的影响如表 1 所示。试样的外延起始分解温度及质量损失率为 5%,10%,30%和 50%时的温度分别用 T_d , T_5 , T_{10} , T_{30} 和 T_{50} 表示^[12]。

从表 1 可以看出,加入硅树脂的硅橡胶质量损失速率开始时较小,超过一定温度后迅速增大,且超过了未加硅树脂试样的质量损失速率。硅树

表 1 硅树脂用量对硅橡胶热分解温度的影响 ℃

项 目	硅树脂用量/份					
	0	2	4	6	8	10
T_d	470.6	486.2	491.7	497.8	488.5	475.5
T_5	428.7	433.7	436.3	428.9	430.4	422.4
T_{10}	455.0	463.3	470.3	467.2	464.7	458.6
T_{30}	511.6	525.3	525.9	527.8	517.9	517.8
T_{50}	548.2	558.6	556.9	559.7	548.3	547.6

脂在 430~510 ℃时抑制了硅橡胶的热质量损失,而超过 510 ℃后硅树脂反而会加剧硅橡胶的热质量损失。加入 6 份硅树脂的硅橡胶 T_d 最高,说明硅树脂的适宜用量为 6 份。这与前面的试验结果较为一致,即硅树脂用量为 6 份时热质量损失相对较小,因此可以得出,外延起始温度越高,硅橡胶的耐热性能越好。

另外,比较图 6 中各试样 DTG 曲线上的质量损失速率峰可以看出,加入 6 份硅树脂的硅橡胶热质量损失速率峰出现时的温度最高,因此其耐热性能最好。DTG 曲线上的氧化放热峰比较明显,因此 TG-DTG 曲线能更好地阐明硅橡胶的热老化机理,证明在氮气环境下硅树脂对硅橡胶起到了很好的热稳定作用。

3 结论

(1) 硅树脂能显著提高双组分 RTV 硅橡胶的物理性能和耐热性能,当其用量为 8 份时,硅橡胶的补强效果和耐热效果较好。

(2) 随着硅树脂用量的增大,硅橡胶的耐老化性能提高,当硅树脂用量为 8 份时,硅橡胶的耐老化性能最佳,拉伸性能损失最小。

(3) 加入 6 份硅树脂的硅橡胶热分解温度峰值较未加硅树脂的硅橡胶提高了 27.2 ℃。随着硅树脂的加入,硅橡胶的放热峰向高温区移动,硅

树脂在 430~510 ℃时抑制了硅橡胶的热质量损失。

参考文献:

- [1] 贺火明,潘慧铭,王耀林,等.耐热硅橡胶的研究进展[J].合成材料老化与应用,1998(3):31-36.
- [2] 强军锋,井新利,王杨勇,等.硅橡胶耐热性的研究进展[J].化工新型材料,2003,31(10):5-12.
- [3] 彭亚岚,苏正涛,刘君,等.氧化铁红对热硫化硅橡胶热老化性能的影响[J].有机硅材料,2005,19(4):14-16.
- [4] 吴森纪.有机硅及其应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990:213.
- [5] 魏伯荣,黄峰.硅树脂对硅橡胶耐热性能的影响[J].弹性体,2000,10(3):5-7.
- [6] 李婷婷,胡新嵩,陈精华.双组分室温硫化硅橡胶的研究进展[J].有机硅材料,2010,24(6):391-393.
- [7] 付秋兰,吴向荣,温茂添.缩合型室温硫化硅橡胶耐热性的研究进展[J].有机硅材料,2003,17(1):28-31.
- [8] 杨洪,申屠宝卿.硅橡胶的耐热稳定性[J].合成橡胶工业,2005,28(3):229-233.
- [9] 苏正涛.耐热添加剂对硅橡胶硫化胶耐热老化性能的影响[J].橡胶工业,1999,46(1):32-33.
- [10] 加尔莫诺夫 H B.合成橡胶[M].2版.秦怀德,译.北京:化学工业出版社,1988:426.
- [11] 彭文庆,谢择民.高热稳定性硅橡胶的研究[J].高分子通报,2000(1):1-7.
- [12] 苏正涛,潘大海,郑俊萍,等.加成型硅橡胶的热重法-差热分析[J].合成橡胶工业,1996,19(2):103-105.

收稿日期:2013-12-03

Effects of Silicone Resin on Heat Resistance of Two-component Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

ZHAO Yan¹, YANG Feng^{1,2}, WANG Na^{1,2}, JIANG Wei¹, FANG Qing-hong^{1,2}

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Education Department of Liaoning Province, Key Laboratory of Applied Technology of Polymer Materials, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The effect of addition level of silicone resin on the heat resistance of two-component room temperature vulcanized silicone rubber was investigated. The results showed that, as the addition level of silicone resin increased, the Shore A hardness, tensile strength and elongation at break of silicone rubber tended to increase, and the heat resistance increased at first and then decreased. When the addition level of silicone resin was 8 phr, the best tensile property and aging property of silicone rubber were obtained. When the addition level of silicone resin was 6 phr, the best heat resistance of silicone rubber was achieved.

Key words: two-component room temperature vulcanized silicone rubber; silicone resin; heat resistance; aging property; thermogravimetric analysis