

OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的性能研究

葛铁军^{1,2,3}, 张美玲^{1,2}

(1. 沈阳化工大学 塑料工程研究中心, 辽宁 沈阳 110142; 2. 辽宁省高分子工程技术研究中心, 辽宁 沈阳 110142;

3. 沈阳化大康平塑编研究院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:通过硅氢加成法合成八(三甲氧基硅乙基)笼形倍半硅氧烷(OPS), 将其作为耐热助剂制备OPS/乙烯基硅橡胶复合材料, 研究OPS用量对硅橡胶复合材料性能的影响。结果表明:与乙烯基硅橡胶相比, OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的初始分解温度明显提高, 耐热性能改善;当OPS用量为9份时, 复合材料的耐热老化性能较优, 拉伸强度和剪切强度较高。

关键词:笼形倍半硅氧烷; 乙烯基硅橡胶; 复合材料; 耐热性能; 拉伸强度; 剪切强度

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ333.93

文章编号: 1000-890X(2019)09-0657-04

文献标志码: A

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2019.09.0657

硅橡胶分子主链由Si—O—Si键构成, 这种特殊的结构赋予了硅橡胶优异性能^[1]。硅橡胶的耐高温性能显著, 可长期在250℃左右使用, 用于国防、汽车和航空航天等领域的耐高温橡胶制品^[2]。

提高硅橡胶耐热性能的方法主要有3种:在主链中引入大体积链段, 对硅橡胶热氧老化反应起到抑制作用, 从而提高硅橡胶的耐热性能^[3];采用功能性交联剂, 如八氢基笼形倍半硅氧烷(T_8H_8)室温硫化硅橡胶, 由于 T_8H_8 结构稳定、交联密度大, 使硅橡胶具有更好的耐热性能^[4];向体系中加入耐热助剂, 如三氧化二铁和二氧化铈等, 由于金属离子在一定温度范围内发生氧化还原反应, 可抑制硅橡胶链增长反应^[5], 此法较简便。

研究^[6]表明:笼形聚倍半硅氧烷(POSS)是一种新型纳米有机硅复合材料, 是最小球晶二氧化硅或分子二氧化硅^[7], 具有完善的多面体笼形构造, 笼形骨架由Si—O键组成, 多面体顶角上的Si原子可以引入多个不同的有机官能团, 这种特殊的空间构型使得POSS具有独特的物理化学功能^[8]。采用POSS作耐热助剂不仅可以提高硅橡胶力学性能和阻燃性能, 而且还可以提高硅橡胶的

热稳定性能^[9]。

本课题组在合成乙烯基笼形倍半硅氧烷^[10]和 T_8H_8 ^[4]上取得了很好的进展, 且二者作为功能性交联剂或/和耐热助剂应用已有重大突破。

本工作通过硅氢加成法合成八(三甲氧基硅乙基)笼形倍半硅氧烷(OPS), 将其作为耐热助剂制备OPS/乙烯基硅橡胶复合材料(室温硫化), 研究OPS用量对复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

乙烯基硅橡胶, 建德市聚合新材料有限公司产品; 乙烯基笼形倍半硅氧烷, 自制; 三甲氧基硅烷, 阿拉丁试剂有限公司产品; 甲基叔丁基醚、活性炭和硅胶/硅藻土, 天津市大茂化学试剂厂产品; 铂金催化剂和加成型硅胶抑制剂PC-610, 上海中子星化工科技有限公司产品; 二氯甲烷, 天津恒兴化学试剂制造有限公司产品; 甲基含氢硅油, 建德市聚合新材料有限公司产品。

1.2 配方

乙烯基硅橡胶 100, 气相法白炭黑 2, 抑制剂PC-610 0.08, 甲基含氢硅油(交联剂) 0.3, 铂金催化剂 0.3, OPS 变量。

1.3 主要设备和仪器

DF-101S型极热式恒温加热磁力搅拌器, 巩

基金项目: 辽宁省重点研发计划指导计划项目(2017304004)

作者简介: 葛铁军(1964—), 男, 黑龙江大庆人, 沈阳化工大学教授, 硕士, 主要从事高分子材料的加工与改性研究工作。

E-mail: getiejun@163.com

义市予华仪器有限责任公司产品;HH-1型恒温水浴锅,江苏省金坛市荣华仪器有限公司产品;DZF-6050型真空干燥箱,上海博讯实业有限公司产品;Nicole-5DX型红外光谱仪,美国Nicole公司产品;AVANCE III型核磁共振波谱仪,瑞士Buker公司产品;TGA-Q50型热重分析仪,美国TA仪器公司产品;H10KS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。

1.4 试样制备

1.4.1 OPS

在圆底三口烧瓶中加入自制的乙烯基笼形倍半硅氧烷50 g、三甲氧基硅烷25 g、甲基叔丁基醚250 mL,升温至40℃,滴加铂金催化剂10滴,搅拌回流8 h;静置冷却到室温继续搅拌15 h,利用旋转蒸发器浓缩得清液;在清液中加入200 mL二氯甲烷,回流1 h,再经过硅胶/硅藻土过滤,蒸发浓缩至OPS晶体析出^[1]。

1.4.2 OPS/乙烯基硅橡胶复合材料

在电动搅拌器中,将溶于甲苯中的OPS、甲基含氢硅油、硅烷偶联剂处理过的白炭黑和抑制剂PC-610加入乙烯基硅橡胶中,搅拌均匀后加入铂金催化剂,在真空烘箱中抽真空去除气泡,室温下固化,制得OPS/乙烯基硅橡胶复合材料。

1.5 测试分析

1.5.1 红外光谱

红外光谱采用红外光谱仪测试,测试频率范围为400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数为10。

1.5.2 核磁共振氢谱

核磁共振氢谱采用核磁共振波谱仪测试,样品质量为6~8 mg,溶剂为氘代氯仿,测试频率为500 MHz。

1.5.3 热重曲线

热重曲线采用热重分析仪测试,样品质量为15 mg左右,测试温度范围为30~800℃,升温速率为20℃· min^{-1} 。

1.5.4 力学性能

拉伸强度按GB/T 528—2009测试,试样为哑铃形,每组试样5个,取其测试平均值。

剪切强度按GJB 444—1988测试。试样粘合尺寸为25 mm×12.5 mm,每组试样5个,取其测试平均值。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

OPS的红外光谱如图1所示。

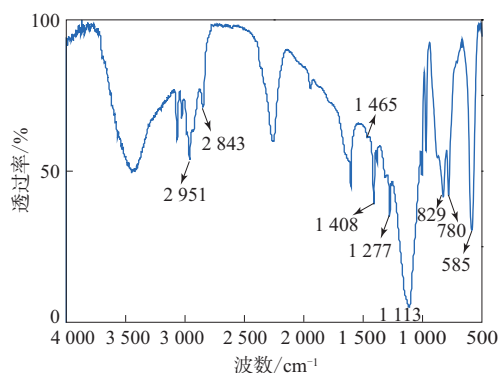


图1 OPS的红外光谱

从图1可以看出:在波数为2 951和2 843 cm^{-1} 处有C—H键的面内弯曲振动吸收峰;在波数为1 465, 1 408和1 277 cm^{-1} 处有C—H键的面内弯曲振动吸收峰;在波数为1 113和585 cm^{-1} 处有Si—O—Si键的对称伸缩振动吸收峰;在波数为829 cm^{-1} 处有Si—OCH₃键的特征吸收峰;在波数为780 cm^{-1} 处有Si—C键的伸缩振动吸收峰;在波数为1 500~1 690 cm^{-1} 处未出现C=C键的特征吸收峰,说明聚合物中没有C=C键的存在,即合成出的产物结构与预期一致。

2.2 核磁共振氢谱分析

OPS的核磁共振氢谱如图2所示。

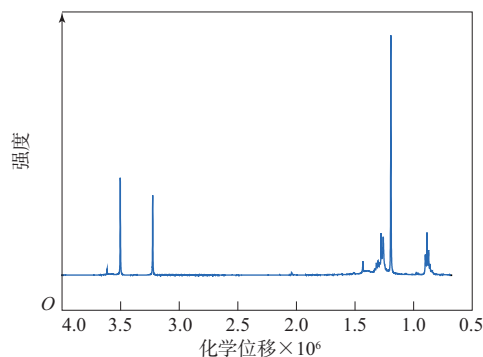


图2 OPS的核磁共振氢谱

从图2可以看出,Si—CH₂结构中质子峰化学位移为(0.6~1.0)×10⁻⁶,Si—OCH₃结构中质子峰化学位移为3.49×10⁻⁶,与目标产物相应结构一致。

2.3 耐热性能

OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的热重曲线如图

3所示。

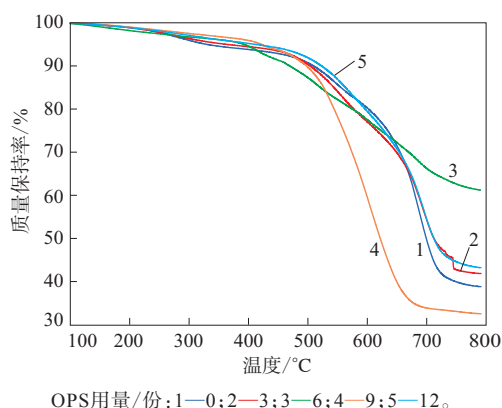


图3 OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的热重曲线

从图3可以看出,加入OPS后,复合材料的初始分解温度明显提高。空白样的初始分解温度为329.72℃,当OPS用量为9份时,复合材料的耐热性能最优,初始分解温度最高可达420.40℃。400℃下复合材料质量保持率随着OPS用量的增大呈增大趋势,说明加入OPS能够明显提高复合材料的耐热性能。这是因为OPS是具有三维结构的低聚倍半硅氧烷,由无机笼形骨架和包围在其周围的多个有机基团组成,当复合材料受到高温时,体系中OPS的多个有机基团吸收能量,当OPS发生脱醚反应时,可与乙烯基发生交联。但OPS用量过大时,过多的OPS不仅会影响复合材料的力学性能,而且随着时间的延长,过多的OPS会从复合材料内部逐渐向表面发生迁移^[12],从而制约了复合材料的使用范围。

OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的热老化质量损失曲线如图4所示。

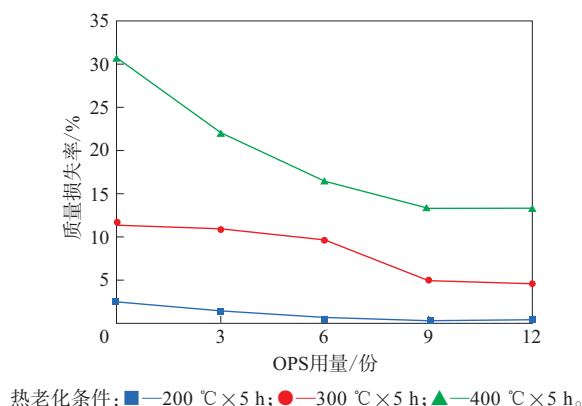


图4 OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的热老化质量损失曲线

从图4可以看出:200℃下复合材料质量损失率很小;300和400℃下复合材料质量损失率较空白样明显增大,说明OPS可以明显提高复合材料的耐热老化性能。这是因为加入OPS后,OPS在高温下发生脱醚反应,部分与高温下含自由基的硅橡胶乙烯基发生交联反应使其仍保持弹性;剩余自由基可捕捉乙烯基硅橡胶分子链上被氧化而产生的自由基,抑制乙烯基硅橡胶的分解反应,从而提高复合材料的耐热老化性能^[13]。该结果与热重分析结果基本保持一致。

2.4 力学性能

OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的拉伸强度和剪切强度分别如图5和6所示。

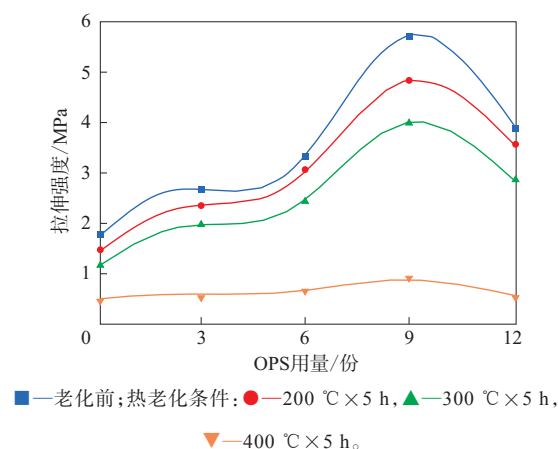


图5 OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的拉伸强度

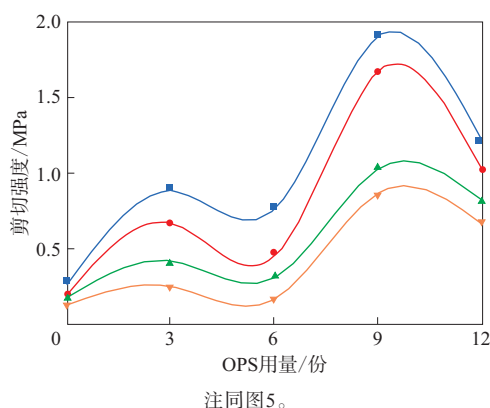


图6 OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的剪切强度

从图5和6可以看出,OPS用量为9份时,复合材料的拉伸强度和剪切强度较高。这是因为笼形骨架由Si—O键组成,多面体顶角的Si原子衔接多个有机官能团,这种特殊的分子结构稳定性好,

不易变形,使其具有很好的力学性能,且OPS脱醚后可能与橡胶基体发生交联反应,使得复合材料的交联密度增大,力学性能提高。但交联密度过大时,交联结构过分紧密,复合材料的韧性降低,导致复合材料的力学性能下降。同时随着OPS用量的增大,OPS小分子化合物量增大,这些小分子化合物混合时不易分散均匀,易形成应力集中点而引发复合材料发生脆性断裂,导致其力学性能下降^[14-15]。

3 结论

与乙烯基硅橡胶相比,OPS/乙烯基硅橡胶复合材料的初始分解温度明显提高,耐热性能改善;当OPS用量为9份时,复合材料的耐热老化性能较优,拉伸强度和剪切强度较高。

参考文献:

- [1] Mark J E. Some Interesting Things about Polysiloxanes[J]. Accounts of Chemical Research, 2004, 37(12): 946-953.
- [2] 张旭文,姜宏伟. 耐高温无卤阻燃硅橡胶的研究[J]. 橡胶工业, 2010, 57(5): 286-290.
- [3] 刘卫东. 耐热性硅橡胶的研究与应用进展[J]. 辽宁化工, 2018, 47(7): 677-680.
- [4] 葛铁军,张瑾. 耐高温硅橡胶的配方研究[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(3): 79-83.
- [5] 宋远周,黄艳娜,周正发,等. 纳米金属氧化物对苯基硅橡胶耐热性能的影响[J]. 化工新型材料, 2015, 43(6): 211-212, 215.
- [6] Cordes D B, Lickiss P D, Rataboul F. Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4): 2081-2173.
- [7] Li G Z, Wang L C, Ni H L, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review[J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 2001, 11(3): 123-154.
- [8] Pielichowski K, Njuguna J, Janowski B, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) —Containing Nanohybrid Polymers[M]. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2006: 225-296.
- [9] 漆刚,姜会平,熊婷. 笼形聚倍半硅氧烷(POSS)及在有机硅材料中的应用研究[J]. 中国建筑金属结构, 2018, 19(4): 65-66.
- [10] 葛铁军,肖尚雄,王佳,等. 乙烯基笼形倍半硅氧烷的合成及表征[J]. 化工新型材料, 2018, 46(2): 67-70.
- [11] Chen D, Yi S, Wu W, et al. Synthesis and Characterization of Novel Room Temperature Vulcanized (RTV) Silicone Rubbers Using Vinyl-POSS Derivatives as Cross Linking Agents[J]. Polymer, 2010, 51(17): 3867-3878.
- [12] 姜志钢. 耐辐照硅橡胶研究[D]. 山东: 山东大学, 2007.
- [13] 孙全吉,刘梅,张鹏,等. 金属氧化物对室温硫化硅橡胶耐高温性能的影响[J]. 橡胶工业, 2011, 58(12): 739-742.
- [14] 赵敏. 一种耐高温耐油硅橡胶材料及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 547.
- [15] 赵敏. 超细全硫化粉末橡胶增韧耐高温尼龙材料及其制备方法[J]. 橡胶工业, 2018, 65(5): 560.

收稿日期: 2019-04-28

Properties of OPS/Vinyl Silicone Rubber Composites

GE Tiejun^{1,2,3}, ZHANG Meiling^{1,2}

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. Liaoning Polymer Engineering Technology Research Center, Shenyang 110142, China; 3. Shenyang Huada Kangping Plastic Research Institute, Shenyang 110142, China)

Abstract: The octa(trimethoxysilyl)ethy) silsesquioxane (OPS) was synthesized by hydrosilation and was applied as heat resistant additive in OPS/vinyl silicone rubber composites. The effect of OPS amount on the properties of the composites was investigated. The results showed that, the initial decomposition temperature and heat resistance of the composites were significantly improved with vinyl silicone rubber. When the OPS amount was 9 phr, the heat resistance of the composites was better, and the tensile strength and shear strength were high.

Key words: OPS; vinyl silicone rubber; composite; heat resistance; tensile strength; shear strength

启事 自投稿之日起30天内未收到编辑部录用通知的作者请与编辑部联系, 确认未被录用或已收到未录用通知的作品方可投向其他刊物, 切勿一稿多投, 谢谢合作!