

氧化铈对耐油硅橡胶耐热性能的研究

肖建斌¹, 张建芳², 施东坡²

(1 青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042

2 宁波海山克尔铃密封件有限公司, 浙江 宁波 316216)

摘要: 研究氧化铈用量对耐油硅橡胶耐热性能的影响。实验结果表明, 随氧化铈用量的增加, 硫化胶的力学性能变化较小, 但能明显提高胶料的耐热性能和高温下的耐油性。

关键词: 硅橡胶; 耐热性

硅橡胶以其优异的耐候、耐高低温、电绝缘、耐辐射、生物惰性等功能在电气、电子、办公、汽车、建筑、医疗、食品、计算机按键及人造器官等领域内应用日益广泛。硅橡胶在 $-60^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 范围内可长期使用, 但随着现代科学技术的发展, 对硅橡胶的耐热老化性能提出了更高的要求, 如高速汽车的发动机机舱温度经常高达 300°C 以上, 对所使用橡胶配件的耐油、耐高低温要求提高, 因此对硅橡胶的热稳定性进行研究, 制造具有更高使用温度的耐热老化硅橡胶材料就具有实际意义。

国内外对耐高温硅橡胶已经进行了多方面的研究, 如在硅橡胶主链内引入芳撑或芳醚撑等结构可大大提高硅橡胶的热稳定性, 芳撑硅氧烷在热空气中的失重温度比聚二甲基硅氧烷高 100°C 左右, 但其成本较高, 主要应用于特殊领域。本文主要用共混法研究氧化铈用量对普通耐油硅橡胶的耐热性以及综合性能的作用, 制造耐高温、耐油密封材料。

1 实验部分

1.1 原材料

基本配方: 耐油硅胶 100 硫化剂 1.0 氧化铈为变量。

耐油硅橡胶 SH745U, 美国道康宁公司产品; 氧化铈, 广州金昌盛科技有限公司产品; 过氧化二异丙苯, 江苏海安东洋化工厂产品。

1.2 试样制备

将耐油硅胶和耐热剂、硫化剂在开炼机上进

行混炼, 混炼胶在室温下停放 1 天, 再返炼, 下片, 硫化。硫化条件: 一段硫化 $170^{\circ}\text{C} \times 5\text{min}$ 二段硫化 $200^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$

1.3 性能的测试

拉伸性能按 GB/T528-92 测定; 硬度按 GB/T531-92 测定; 热解质量分析仪 (TG/DTA), 工作温度范围为 $0 \sim 1000^{\circ}\text{C}$; 动态模式下升温速度率为每分钟 10°C , 样品质量为 $15 \sim 20\text{mg}$ 。

2 结果与讨论

硅橡胶在高温下将发生主链降解和侧甲基的氧化反应, 在硅橡胶中加入金属氧化物 (过渡、稀土、碱土等) 能够提高硅橡胶的耐热性能, 其可能的稳定机理是某些具有氧化-还原作用的金属氧化物 (如 Fe_2O_3 、 Ce_2O_3) 在硅橡胶中, 在一定的温度范围内能够阻止由于氧化产生的游离基反应, 且能在空气中 O_2 的作用下再生, 而某些金属化合物可能吸收了硅橡胶中某些能够催化降解的微量酸或碱性物质, 从而起到对硅橡胶耐热稳定的保护作用。

氧化铈用量对硅橡胶力学性能的影响见表 1。随着氧化铈用量的增加, 胶料的硬度略有提高, 拉伸强度变化不大, 弹性和拉断伸长率有所下降。

表 1 氧化铈用量对硅橡胶力学性能的影响

氧化铈用量	0份	2份	5份	10份
邵尔 A 型硬度	52	52	53	54
回弹 %	60	59	57	56
拉伸强度 MPa	6.5	6.6	6.4	6.4
拉断伸长率 %	305	297	294	276

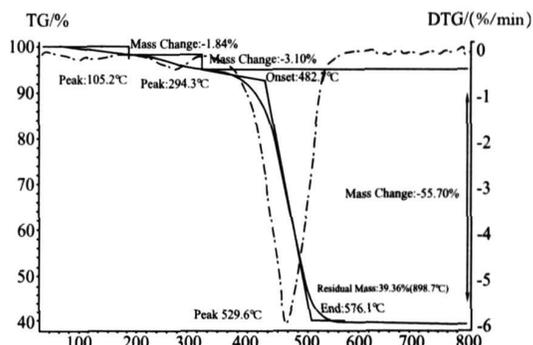
表 2 氧化铈用量对硅橡胶耐热和耐油性影响

氧化铈用量	0份	2份	5份	10份
耐油性 ASIM1 [#] (150℃×70h)				
硬度变化	-10	-9	-7	-7
拉伸强度变化率 %	-23	7-22	6-21	3-21
拉伸伸长率变化率 %	-31	5-28	8-27	2-24
体积变化率 %	24	2	23	3
耐油性 ASIM3 [#] (150℃×70h)				
硬度变化	-20	-20	-19	-18
拉伸强度变化率 %	-43	2-38	6-32	5-28
拉伸伸长率变化率 %	-27	4-27	3-26	5-24
体积变化率 %	63	5	62	3
热老化后(200℃×70h)				
硬度变化	+3	+3	+2	+2
拉伸强度变化率 %	-6.5	-4	8	-5
拉伸伸长率变化率 %	-15	6	-16	2
热老化后(250℃×70h)				
硬度变化	+6	+6	+5	+5
拉伸强度变化率 %	-26	3	-25	2
拉伸伸长率变化率 %	-35	6	-34	2

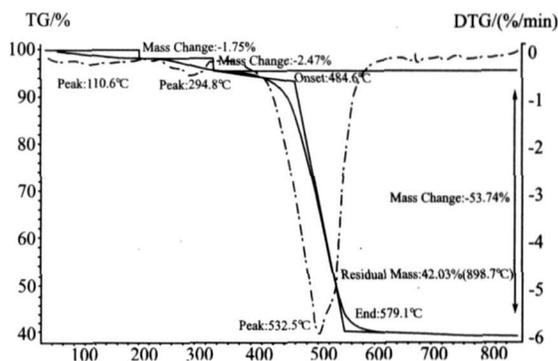
由表 2 可以看出,随着氧化铈用量的增加,在高温老化条件下胶料硬度变化、拉伸强度和拉伸伸长率变化率都呈现减小的趋势,说明氧化铈能提高硅橡胶的耐热稳定性;在 ASIM1[#]和 ASIM3[#]油中随着氧化铈用量的增加,胶料的力学性能变化率和体积变化率也呈现下降趋势,说明氧化铈在提高硅橡胶耐热性的同时,也能明显改善硅橡胶的耐油性。

硅橡胶不同降解阶段的温度范围及其相应的硫化胶质量损失如图 1 所示。硅橡胶结构的基础是乙烯基甲基硅氧烷。硅橡胶有两个降解阶段,起始在低温区 300℃有一个较小的降解阶段,质量损失为 3%左右,这可能是乙烯基团降解了;第二阶段的降解温度区在 480~580℃,是二甲基硅氧烷的降解,质量损失约 55%左右。通过对比两个热分析图可知,硅橡胶中加入氧化铈提高第二

阶段的降解温度,质量变化较小,同时在 898.7℃时的固体残余物量较多,说明氧化铈对硅橡胶具有热稳定防护的作用。



(a) 氧化铈用量 0份



(b) 氧化铈用量 2份

图 1 硅橡胶 TG 和 DTG 热分析图

3 结论

1 硅橡胶中加入氧化铈对胶料的力学性能影响较小,但在提高硅橡胶耐热性的同时,也能明显改善硅橡胶的耐油性。

2 通过热失重分析可知,硅橡胶中加入氧化铈提高了硅橡胶的降解温度,说明氧化铈对硅橡胶具有热稳定防护的作用。

(上接第 11页)

实际上,国内对芳纶的需求量在逐年扩大。笔者认为:要实现芳纶的国产化,应当实行在国家统一调度下的各行业合力攻关。形成芳纶的工业化生产能力,在产品品质上,解决原来存在的线密度低、强度偏低且稳定性不好及筒装重量小等问

题,改变目前芳纶完全依赖进口的局面,推进芳纶在橡胶行业的应用进程。

芳纶作为一种优异的增强材料已经越来越受到人们的关注和重视,相信随着对芳纶纤维应用研究的深入,芳纶纤维在橡胶制品方面将会有更加广泛的应用前景。(完)