

低苯基硅橡胶的耐热性能研究

Study on the Thermal Stability of Phenyl Silicone Rubber

苏正涛 刘君 孔毅 张峥 尹艳玲

(北京航空材料研究院)

Su Zhengtao Liu Jun Kong Yi Zhang Zheng Yin Yanling

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing)

[摘要] 讨论了多种氧化铁类金属氧化物对提高低苯基硅橡胶耐热性的作用。实验结果表明,铁锡氧化物的复合物对提高低苯基硅橡胶耐热性的效果最好,热失重分析说明添加铁锡氧化物的复合物试样的外延起始热分解温度比空白样提高了70 。

关键词 低苯基硅橡胶 耐热 热失重

[Abstract] The thermal stability of phenyl silicone rubber with various metal oxides as stabilizer has been investigated by heat aging in air at 250 ×72h, 300 ×50h and 300 ×96h. The results show that complex of ferric oxide and stannic oxide improves the thermal stability of phenyl silicone rubber and increases thermal degradation temperature from 380 to 450 。

Keywords phenyl silicone rubber thermal stability $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ TG

低苯基硅橡胶是在甲基乙烯基硅橡胶中引入了Ph/Si比为5%~10%的甲基苯基硅氧烷单元或二苯基硅氧烷单元。正是由于引入了体积较大的苯基,破坏了聚二甲基硅氧烷分子链的规整性,极大地降低了聚合物的结晶温度和结晶速度,因而低苯基硅橡胶具有优异的低温性能,其长期使用温度的下限可达-85 ,短期可达-110 ,是具有最好耐寒性的弹性体^[1~3]。低苯基硅橡胶是在50年代初期由美国DOWCORNING公司首先研制成功的,前苏联也在1970年生产出-803和

-2-803两个牌号的低苯基硅橡胶,我国则在80年代由吉林化学工业公司和上海树脂厂先后中试成功低苯基硅橡胶120-1。韩淑玉和李星兰等^[1]对国产低苯基硅橡胶的基本性能和应用进行了考察和研究,说明国产低苯基硅橡胶的性能并不逊于进口低苯基硅橡胶的性能。本文研究了多种氧化铁类金属氧化物对提高低苯基硅橡胶耐热性能的作用。

1 实验

1.1 主要原料

低苯基硅橡胶120-1,上海树脂厂产品;气相白炭黑A-380,沈阳-永新化工公司产品;硅氮烷,济南石油化工四厂产品;2,5-二甲基-2,5-二叔丁基过氧己烷(DMBPH),江苏海安县东洋化工厂产品;四氧化三铁,

华北特种试剂中心;其他金属氧化物,自制。

1.2 性能测试

按GB/T528,GB/T531测量硅橡胶硫化胶试样的物理力学性能;按GB3512测量其热空气老化性能。

1.3 热失重试验

热失重试验在Dupont TGA V5.1热失重分析仪上进行,直接从二段硫化后的硫化胶试样上取样,温度范围:室温~600 ,气氛:空气,升温速率:10 /min。

2 结果与讨论

2.1 低苯基硅橡胶的耐热性能

低苯基硅橡胶硫化胶的耐热性能主要取决于生胶,不同的配合对其耐热性具有较大的影响,但要想进一步提高其耐热性能,通过筛选添加优秀的耐热添加剂是比较简单和经济的办法。氧化铁类金属氧化物作为低苯基硅橡胶的耐热添加剂是很优秀的,为此我们对一系列的该类金属氧化物进行了对比研究,表1列出了部分实验结果。

从表1可以看出,与空白试样对照,经250 ×4h二段处理后,H22、H24与空白样H20相比其力学性能相近,而H21、H23比空白试样的拉伸强度和伸长率都有明显下降。这可能是由于铁锡氧化物的复合物及由硝酸铁、硫酸亚铁制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒子很小,对硫化胶

的力学性能无明显影响, 而由商品氧化铁黑煅烧制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和由硝酸铁制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的粒子较大, 对硫化胶的力学性能稍有劣化作用。250 × 72h 老化后, 空白试样的力学性能与填加各种金属氧化物试样的性能

差别不明显, 都保持较好的拉伸强度, 扯断伸长率及良好的弹性。按 TE 指数比较, 其中添加铁锡氧化物性能最好。

表1 耐热添加剂对硫化胶耐热性的作用

Table 1 Effect of stabilizers on the thermal stability of vulcanizates

	250 × 4h (二段处理)			250 × 72h			300 × 50h			300 × 96h		
	σ	ϵ	H	σ	ϵ	H	σ	ϵ	H	σ	ϵ	H
H 20	8. 89	350	64	7. 23	200	68	—	—	94	—	—	—
H 21	8. 05	280	62	6. 65	220	63	5. 44	160	66	3. 74	100	71
H 22	9. 05	340	62	6. 77	230	65	5. 82	170	67	4. 93	130	71
H 23	8. 32	310	63	6. 60	220	64	5. 60	170	67	4. 09	110	72
H 24	9. 01	340	62	7. 54	250	63	5. 84	170	67	5. 31	140	70

σ —拉伸强度/MPa ϵ —扯断伸长率/% H—硬度(邵尔 A 型)/度
H20—空白试样; H21—填加由商品氧化铁黑煅烧制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 试样; H22—填加由硝酸铁和硫酸亚铁制备的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 试样; H23—填加由硝酸铁制备的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 试样; H24—填加铁锡氧化物的复合物试样

300 × 50h 热空气老化后, 空白试样变硬变脆, 而添加金属氧化物添加剂的试样仍具有较好的力学性能, 其中 H22、H24 稍好一点。300 × 96h 热空气老化后, H24 比其它试样好, 其拉伸强度为 5. 31MPa, 伸长率为 140 %。

2. 2 低苯基硅橡胶的热失重分析

图1是低苯基硅橡胶试样的热失重曲线。表2是试样的外延起始分解温度。外延起始分解温度是从第一个热

失重速率极大值处作切线, 切线与基线交点所对应的温度。从图1和表2可以看出, 在300 ~ 600 之间, 每个试样都有几次明显的热失重。初始阶段的热失重越缓慢, 外延起始分解温度越高, 硫化胶的耐热性越好。添加铁锡氧化物的复合物试样 H24 的外延起始分解温度明显高于其它试样, H24 试样的耐热空气老化性能也明显好于其它试样, 热失重结果与热空气老化结果一致。通过氧化铁和氧化锡的复合协同作用, 进一步提高了低苯基硅橡胶的耐热性能。

表2 各个试样的外延起始分解温度

Table 2 Thermal degradation temperature of samples

	H20	H21	H22	H23	H24
外延起始分解温度/	380	399	438	416	450

3 结论

(1) 加入铁锡氧化物的复合物可以有效地提高低苯基硅橡胶耐热性能, 试样经 250 × 72h、300 × 50h、300 × 50h 老化后仍保持较高的力学性能。

(2) 热失重分析结果说明添加铁锡氧化物的复合物试样的外延起始热分解温度比空白样提高了 70 。

参考文献

1 韩淑玉, 雷育民. 国产苯基硅橡胶的研究. 特种橡胶制品, (下转第12页)

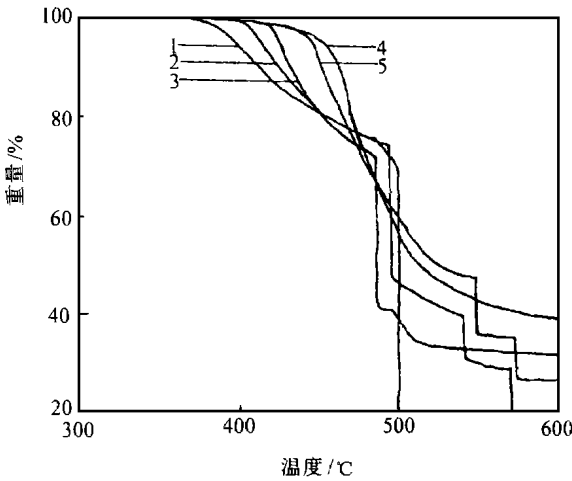


图1 试样的热失重曲线

1— H20; 2— H21; 3— H23; 4— H24; 5— H22

Fig. 1 TG curves of samples

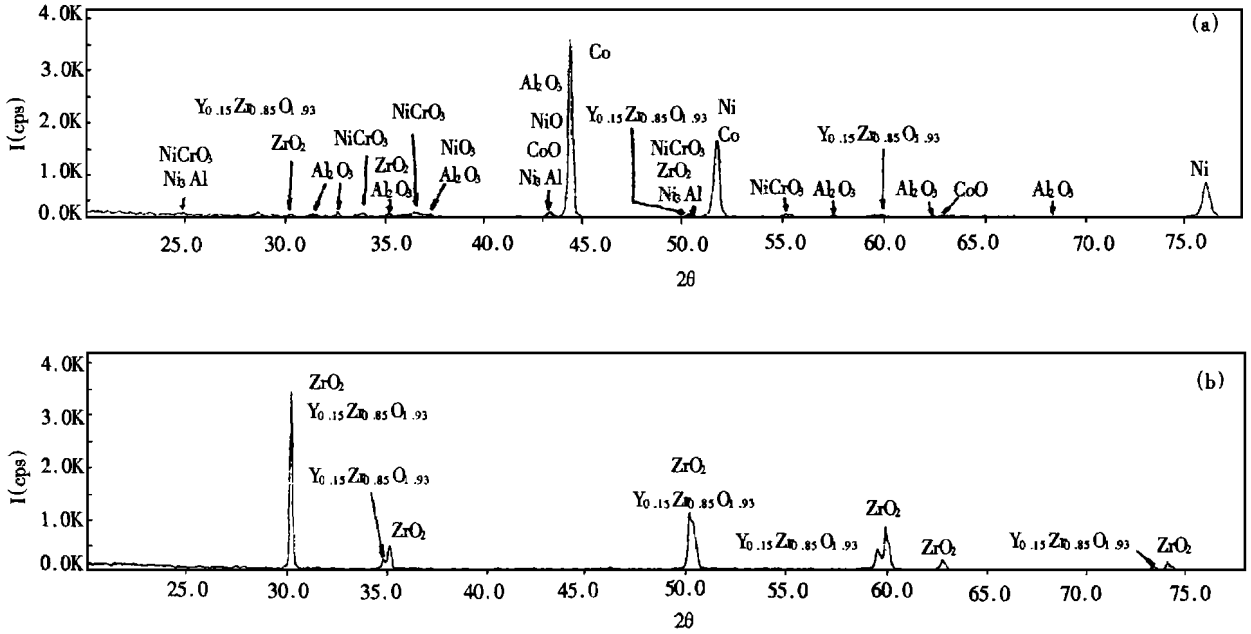


图6 热循环试验后陶瓷层表面 (a) 和内表面 (b) 的相结构 (XRD)

Fig. 6 Phase structure on surface and inner surface of ceramic layer after thermal cycling test (XRD)

3 结论

(1) 以 MCrAlY 作底涂层, Y_2O_3 部分稳定的 ZrO_2 作为面涂层的 TBC 涂层有较好的抗热循环氧化性能。

(2) 在高温循环氧化试验中陶瓷涂层的柱状晶结构对提高 TBC 涂层与基体金属结合力起重要作用。

(3) 利用 Y_2O_3 部分稳定 ZrO_2 制备的 YSZ 涂层在 300 次热循环试验后, 表面出现局部烧结和微裂纹, 但仍为 C 相结构, 没有出现容易引起体积效应的 M 相, 有效地延缓了工件表面老化和开裂。

参考文献

- 1 Edward H, Goldman, Ramgopal Darolia. U. S. Patent, Number 5, 316, 866, 1993
- 2 Walston W S, E W Ross, K S O'Hara, T. M. Pollock.

U. S. Patent, Number5, 270, 123, 1993

- 3 Boris A, Movchan. U. K. P GB2252567A, 1992
- 4 Shrikant V. Joshi, M. P. Srivastava Surface and Coatings Technology, 1993, 56: 215-224
- 5 黄勇, 崔国文. 相图和相变 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993
- 6 P. S. Dwyer, F. H. Brown, F. Odell. Ceram. Soc., 1952, 35 (5): 109

收稿日期: 1998-11-26

修订日期: 1999-02-25

作者简介: 陈孟成, 男, 1942 生, 高级工程师, 长期从事金属腐蚀与防护研究工作。联系地址: 北京市 81 信箱 5 分箱 (邮编 100095)

(上接第 8 页)

1981. (3)
- 2 渡道纯一郎, 最近的 Millable 型硅橡胶. 日本橡胶协会志, 1989, 62 (12)
- 3 硅氧烷弹性体的化学结构对其热氧化稳定性的影响, 橡胶参考资料, 1980 韩淑玉 译自 K. N. P. 1979 (1): 24-31
- 4 李星兰. 硅橡胶耐热性的探讨, 特种橡胶制品, 1987,

(3): 16-21

稿件收到日期: 1998-11-28

修改稿收到日期: 1999-01-26

苏正涛, 男 1970 年 3 月生, 博士, 工程师, 联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱 (100095)