

氟硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物低温性能的研究

Study on the Properties of Methyl (3, 3, 3-Trifluoropropyl)

Siloxane-dimethyl Siloxane Copolymer

苏正涛, 刘君, 孔毅, 王洪锐 (北京航空材料研究院, 北京 100095)

SU Zheng-tao, LIU Jun, KONG Yi, WANG Hong-rui

(Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

[摘要] 研究了三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物的性能,尤其是其低温特性,并与通用氟硅橡胶进行了对比。实验结果表明该共聚物有较好的耐油性能和优异的低温性能。共聚物在 -60°C 下的压缩耐寒系数为0.73,而通用氟硅橡胶仅为0.03。共聚物在 -70°C 下的压缩耐寒系数仍达0.59。DMTA分析也表明共聚物的损耗模量峰在 -84.4°C ,通用氟硅橡胶在 -62.4°C ,共聚物比通用氟硅橡胶具有更好的低温性能。

[关键词] 氟硅橡胶; 共聚物; 动态机械热分析; 低温特性

[中图分类号] TB324.03 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4381(1999)05-0027-02

Abstract: The properties of methyl (3, 3, 3-trifluoropropyl) siloxane-dimethyl siloxane copolymer has been investigated in this paper. The coefficient of cold-resistance for the copolymer under compression is 0.73 at -60°C and 0.59 at -70°C , while fluorosilicone rubber is 0.12 at -55°C and 0.03 at -60°C . The glass transition temperature (T_g) of the copolymer is -84.4°C , while that of fluorosilicone rubber is -62.4°C determined by loss modulus of DMTA.

Key words: fluorosilicone; copolymer; DMTA; cold-resistance

以 γ -三氟丙基甲基硅氧烷为结构单元的氟硅橡胶兼具氟橡胶和硅橡胶的特点,具有良好的耐油耐溶剂性能和优秀的耐热耐低温性能,并且在航空工业中有重要的应用^[1~3]。但随着航空技术的发展,对氟硅橡胶的耐低温性能提出更高的技术要求,通用氟硅橡胶难以达到更高的低温性能要求。据文献[4]等报导, γ -三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷的共聚物比氟硅橡胶具有更好的低温性能, $[-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO-}]_{50}$ $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO-}]_{50}$ 在 -80°C 时仍具有良好的低温性能,而甲基乙烯基硅橡胶(VMQ)与能用氟硅橡胶(FVMQ)及其共混物没有这个特性。共聚物中随 $[-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO-}]$ 链节的增加,共聚物的耐油性能提高,当 $[-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{SiO-}]$ 链节达50%(mol)时相对效果显著,而在30%(mol)前更为突出^[5]。我国尚没有氟硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物产品,本文对自制的 γ -三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物的低温性

能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

通用氟硅橡胶SF-2,上海有机氟材料研究所产;气相法白炭黑A-380,沈阳永新化工股份公司产; γ -三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物(FMC)相对分子质量为100000,自制;过氧化二苯甲酰(BP),市售。

1.2 试样制备及性能测试

按相关国家标准制备试样,一段硫化条件:温度 125°C ,时间15min,压力0.5MPa;二段硫化条件:温度 200°C ,时间6h。按相关国家标准测量硫化胶片性能。

1.3 动态机械热分析

美国流变仪科学有限公司制造的DMTA IV型动态机械热分析仪,以单悬臂梁弯曲操作模式夹持试样,升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率1Hz,温度范围为 $-130\sim 20^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共聚物与通用氟硅橡胶性能的对比

表 1 列出了以 BP 为硫化剂的共聚物硫化胶的实测性能,尤其是低温性能。为了与通用氟硅橡胶对比,表中同时给出了通用氟硅橡胶的性能。

表 1 共聚物与通用氟硅橡胶性能的对比

Table 1 The properties of the copolymer and fluorosilicone rubber

性能	共聚物	氟硅橡胶 SF-2
生胶相对分子质量	100000	400000 ~ 800000
常温力学性能		
拉伸强度/MPa	4.90	9.77
扯断伸长率/%	290	410
扯断永久变形/%	2	5
硬度/度(邵尔 A 型)	45	43
耐热空气老化性能, 200 × 24h 后在室温测试		
拉伸强度/MPa	4.50	9.55
扯断伸长率/%	250	390
扯断永久变形/%	0	2.5
硬度/度(邵尔 A 型)	46	43
在参考燃油 B 中, 于 23 × 24h 浸泡后重量增加/%	39.1	8.9
压缩耐寒系数		
- 55	-	0.12
- 60	0.73	0.03
- 70	0.59	-

从表 1 可以看出,共聚物的常温力学性能比通用氟硅橡胶的低很多,这主要是由于共聚物的相对分子质量比通用氟硅橡胶 SF-2 小得多;共聚物的耐热性能与通用氟硅橡胶相当;共聚物的耐油性能比通用氟硅橡胶差,在参考燃油 B 中经 23 × 24h 浸泡后重量增加 39.1%,但仍具有较好的耐油性能。从表 1 还可以看出共聚物的低温性能比通用氟硅橡胶优异,在 - 60 下共聚物的压缩耐寒系数为 0.73,而通用氟硅橡胶仅为 0.03,共聚物在 - 70 下的压缩耐寒系数仍高达 0.59,具有非常好的低温性能。

2.2 共聚物低温性能的 DMTA 分析

图 1 中 a 是共聚物的 DMTA 曲线, b 是通用氟硅橡胶的 DMTA 曲线。 E' 是贮能模量, E'' 是损耗模量, $\lg \delta = E''/E'$ 是力学损耗。从图中可以看出,在 - 100 ~ - 20 范围内通用氟硅橡胶试样只有一个损耗模量峰,峰值在 - 62.4 处;共聚物试样也只有一个损耗模量峰,峰值在 - 84.4 处。若以损耗模量峰出现时的温度表示玻璃化转变温度 T_g ,则共聚物和通用氟硅橡胶的 T_g 分别在 - 84.4 和 - 62.4 ,与文献值相近^[4]。二甲基硅橡胶的 T_g 在 123 ,结晶温度 T_c 约为 - 40^[6]。上述结果说明 γ -三氟丙基甲基硅氧烷与二甲基硅氧烷之间的共聚反应和各自的均聚反应相比,占有很大优势,得到的共聚物是均相的;通过 γ -三氟丙基甲基硅氧烷与二甲基硅氧烷之间无规共聚,破坏了通用氟硅橡胶大分子的规整性,降低了其玻璃化转变温度 T_g ,因此共聚物的 T_g 比氟硅橡胶低 22 ,具有更好的低温性能。DMTA 的分析结果与压缩耐寒系数测量结果一致。

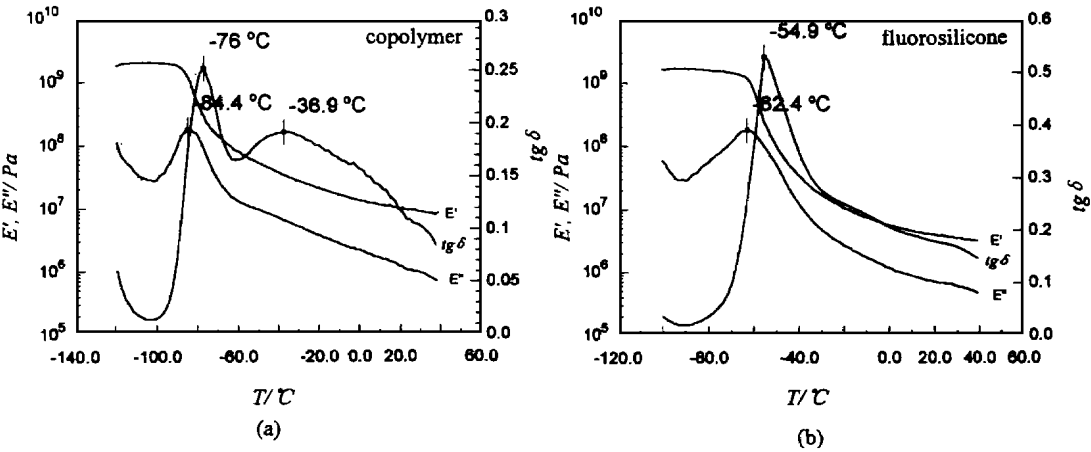


图 1 共聚物和通用氟硅橡胶的 DMTA 曲线

Fig. 1 DMTA curves for copolymer and fluorosilicone rubber

3 结论

具有很好的低温性能及较好的耐油性能,在 - 70 下

(1) γ -三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物

(下转第 31 页)

复合材料由于基体合金与增强相界面结合不良, 故其断裂裂纹多萌生于界面, XD 法原位自生 ZL201/TiB₂P 复合材料因其界面无污染, 原子匹配理想, 结合力强, 故不易萌生裂纹, 使得该材料在 TiB₂ 百分比含量为 15wt% 强度高达 550MPa 时, 仍具有较高的延伸率。

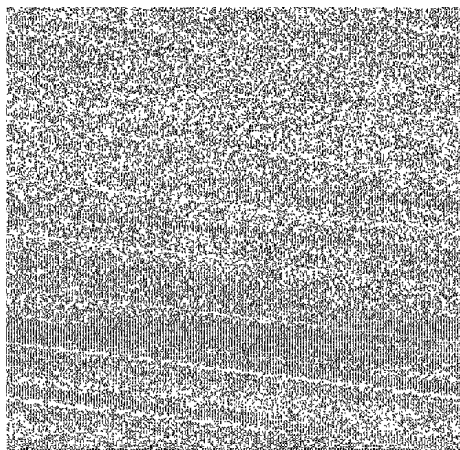


图 4 TiB₂ 颗粒的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM photograph of TiB₂ particulates

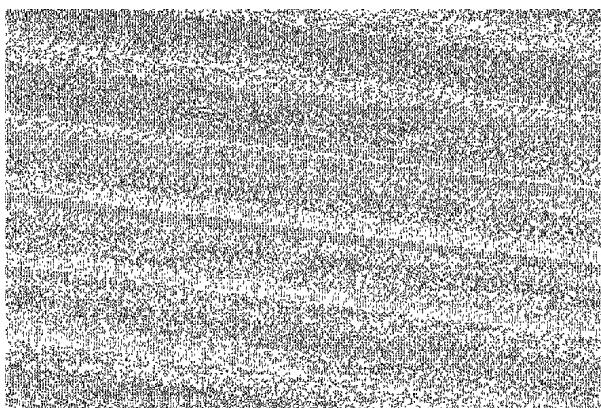


图 5 TiB₂ 颗粒的 TEM 形貌

Fig. 5 TEM photograph of TiB₂ particulates

3 结论

(1) XD 法原位自生复合材料的 TiB₂ 颗粒增强相尺寸为 0.1 ~ 0.4 μm, 并由于在其周围缠结了大量位错而显著提高了 ZL201/TiB₂P 复合材料的力学性能。

(2) 复合材料的抗拉强度、屈服强度、弹性模量随 TiB₂ 增强相含量的增加而增加, 延伸率随之减小, 当 TiB₂ 含量为 15wt% 时, 抗拉强度达 550MPa, 比基体强度提高了 66.7%; 屈服强度为 441MPa, 比基体合金提高了一倍; 弹性模量为 92.5GPa, 比基体合金提高了 34.1%; 延伸率达 4.5%, 具有良好的综合力学性能。

参考文献

[1] Koczak M. J. et al. JOM 1993, (1): 44.

- [2] Lururilla A. K. et al. Scr. Metall. et Mater.. 1990, 24: 873.
- [3] Sahoo P, Lururilla A. K. Mater. Sci. & Eng 1991, A 144: 37.
- [4] Davies P. et al. Key Eng. Mater. 1993, 77-78: 357.
- [5] Newkirk M. S. Ceram. Eng. Sci. Proc.. 1987, 8: 897.
- [6] Than L. Proc. 1st Japan Inter. SAMPE samposium Chiba, Japan, 1989: 1025.
- [7] Aresenault R. J. Scr. Metall. 1993, 17: 67.
- [8] (日) 长谷川正义. 喷射弥散强化合金. 卞为一译. 北京: 国防工业出版社, 1993.

[作者简介] 李邦盛 (1960-), 男, 黑龙江人, 副教授, 哈尔滨工业大学铸造教研室副主任, 主要从事精密铸造及金属基复合材料方面的研究。联系地址: 哈尔滨工业大学 434 信箱 (邮编 150001)

(上接第 28 页)

压缩耐寒系数仍达 0.59。而氟硅橡胶在 -55 时的压缩耐寒系数仅为 0.12, 在 -60 时接近零。

(2) γ-三氟丙基甲基硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物的 DMTA 的损耗模量 *E* 峰值温度在 -84.4 °C, 比氟硅橡胶 SF-2 (-62.4 °C) 低 22.0 °C。

参考文献

- [1] 陈昌藩. 硅橡胶和氟硅橡胶薄膜的研究及其在航空上的应用. 特种橡胶制品, 1983, (2): 23 ~ 28.
- [2] Pierce O R, Kim Y K. Fluorosilicones as high temperature elastomers. J Elastoplastics, 1971, 3: 82 ~ 96.
- [3] Monroe C M. Fluorosilicone rubber performance in fuels. plastics and rubber international, 1983, 7 (3): 105 ~ 107.
- [4] Kuo C M, Battjes K P, Miller R L, Saam J C. Strain induced crystallization in stereoregular poly[methyl (3, 3, 3-trifluoropropyl) siloxane] networks. Rubber chemistry and technology, 1997, 70 (5): 769 ~ 780.
- [5] 张殿松, 左德钧, 王凤兰, 董淑琴, 孟繁国. 对含有 -三氟丙基甲基氟硅氧链节的室温硫化硅橡胶耐油性性能的研究. 合成橡胶工业, 1984 7 (2): 129 ~ 133.
- [6] Warrick E L, Pierce O R, Polmanteer K E and Saam J C. Silicone elastomer developments 1967-1977. Rubber chemistry and technology, 1978, 52: 437 ~ 525.

[作者简介] 苏正涛 (1970-), 男, 博士, 工程师。联系地址: 北京 81 信箱 70 分箱 (100095)