

# 金属氧化物对单组分缩合型室温硫化氟硅橡胶耐热空气老化性能的影响

潘大海

(化工部北京橡胶工业研究设计院 100039)

苏正涛

(北京航空材料研究院 100095)

郑俊萍 蔡宝连

(天津大学材料系 300072)

**摘要** 研究了金属氧化物(二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物)对单组分缩合型室温硫化氟硅橡胶(FR1)耐热空气老化性能的影响。结果表明,二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物能提高FR1的耐热空气老化性能,使FR1的初始分解温度分别提高15、15和30℃,并使FR1的热重曲线向高温方向偏移;二氧化锡和三氧化二铁在耐热空气老化方面有协同作用,铁锡氧化物复合物的耐热空气老化性能最好。

**关键词** 氟硅橡胶, 二氧化锡, 三氧化二铁, 铁锡氧化物复合物, 耐热空气老化, 热重-差热分析

氟硅橡胶以优良的耐油、耐溶剂、耐热、耐寒、耐候性能和优异的弹性及良好的电气性能而广泛用于汽车和飞机隔膜、垫圈、密封圈等制品及密封剂的制备。氟硅橡胶按硫化机理可分为自由基型(用过氧化物硫化)、缩合型和加成型;按硫化温度可分为高温硫化型、中温硫化型和室温硫化型。

室温硫化的氟硅橡胶是相对分子质量为1万~8万的聚甲基三氟丙基硅氧烷橡胶(PMFS)。以羟基封端的PMFS可以制备缩合型室温硫化氟硅橡胶,以不饱和烯基团封端的PMFS可以制备加成型室温硫化氟硅橡胶。室温硫化氟硅橡胶在国外已商品化<sup>[1~4]</sup>,而国内尚处于开发阶段。

本工作研究了金属氧化物对以羟基封端的PMFS制备的单组分缩合型室温硫化氟硅橡胶(FR1)的耐热空气老化性能的影响。

**作者简介** 潘大海,女,26岁,1996年毕业于天津大学材料系高分子材料专业,获硕士学位。从事轮胎配方设计工作。已发表论文3篇。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

羟基氟硅油,上海有机氟材料研究所产品;二月桂酸二丁基锡,天津化学试剂一厂产品;苯胺甲基三乙氧基硅烷(南大-42),南京化工原料公司销售;沉淀法白炭黑,天津化工研究院提供;二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物(由二氧化锡和三氧化二铁以1:1的摩尔比组成)、羟基封端的PMFS和处理白炭黑,自制。

### 1.2 FR1的制备

将100份羟基封端的PMFS、15份处理白炭黑和5份金属氧化物(二氧化锡、三氧化二铁、铁锡氧化物复合物)在双辊开炼机上混炼均匀后,移入三口烧瓶中,通入干燥氮气,在150℃下处理1.5h,脱除胶料中的水分,降温至50℃,加入适量的南大-42和二月桂酸二丁基锡等,搅拌均匀后密封包装,制成湿气固化的FR1。

### 1.3 测试方法

各项物理性能均按相应的国家标准测

试。热重-差热分析试验在标准型热重-差热分析仪(日本理学公司制造)上进行,气氛为空气,升温速率为  $8\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,温度升至  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 金属氧化物对 FR1 耐热空气老化性能的影响

影响 FR1 耐热空气老化性能的主要因素是胶料的组分及性质,包括基础胶、交联剂和金属氧化物等,其中金属氧化物又最为重要。表 1 所示为金属氧化物对 FR1 热空气老化性能的影响。

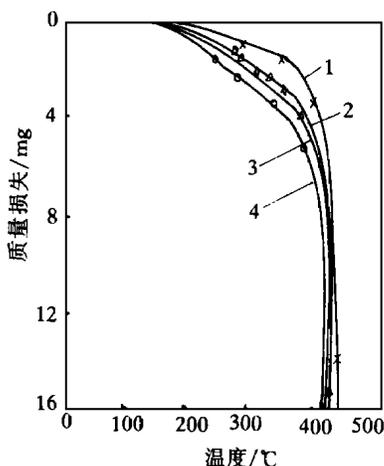
从表 1 看出,热空气老化后,未添加金属氧化物的 FR1 硬度急剧上升,拉伸强度和扯断伸长率急剧下降,性能劣化十分明显;而添加金属氧化物的 FR1 硬度变化不大,仍具有良好的弹性和较高的强度。

表 1 金属氧化物对 FR1 耐热空气老化性能的影响

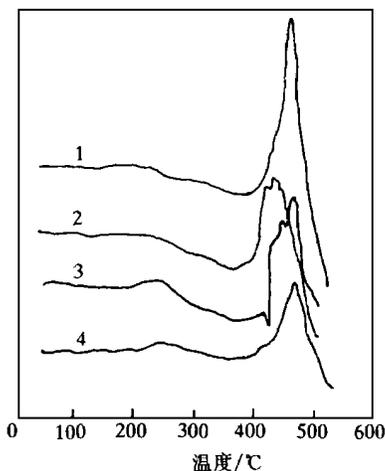
性 能	金属氧化物			
	空白	二氧化锡	三氧化二铁	铁锡氧化物复合物
拉伸强度/MPa	1.46	1.42	1.40	1.48
扯断伸长率/%	226	219	220	217
邵尔 A 型硬度/度	33	34	34	35
热空气老化后( $250\text{ }^{\circ}\text{C}\times 12\text{ h}$ )				
拉伸强度/MPa	0.40	0.94	1.02	1.26
扯断伸长率/%	—	161	166	194
邵尔 A 型硬度/度	74	39	38	37

### 2.2 FR1 的热重-差热分析

为了探讨金属氧化物提高 FR1 耐热空气老化性能的机理,我们进行了热重-差热分析,结果如图 1 所示。从图 1 可以得出这几种 FR1 的初始分解温度  $\theta_{d1}$  [通过质量损失率为 20%与 50%两个点的直线与基线(质量损失率为 0 的直线)或基线延长线交点的温度] 和质量损失率为 2.5%, 5%, 10%, 20%, 30%, 50% 的温度  $\theta_{2.5}, \theta_5, \theta_{10}, \theta_{20}, \theta_{30}, \theta_{50}$ , 如表 2 所示。



(a) 热重曲线



(b) 差热分析曲线

图 1 添加不同金属氧化物的 FR1 的热重-差热分析曲线

1—铁锡氧化物复合物; 2—三氧化二铁; 3—二氧化锡; 4—空白

从表 2 中可以看出,未添加金属氧化物的 FR1 的  $\theta_d$  为  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而添加二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物的 FR1 的  $\theta_d$  分别提高了 15, 15 和  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;质量损失率为 5%~20% 的温度,添加铁锡氧化物复合物的 FR1 最高,未添加金属氧化物的 FR1 最低;质量损失率为 30% 和 50% 的温度,添加铁锡氧化物复合物的 FR1 最高,添加三氧化二铁的 FR1 最低。由图 1 看出,添加金属氧化物后,低温下 FR1 的质量损失率较小,但温度

表 2 FR1 的热失重分解温度  $^{\circ}\text{C}$ 

温度	金属氧化物			
	空白	二氧化锡	三氧化二铁	铁锡氧化物复合物
$\theta_d$	380	395	395	410
$\theta_{2.5}$	223	234	235	271
$\theta_5$	279	304	310	370
$\theta_{10}$	378	389	386	409
$\theta_{20}$	413	419	418	426
$\theta_{30}$	426	431	424	437
$\theta_{50}$	444	446	440	450

超过一定限度后,质量损失率迅速增大,有的甚至超过未添加金属氧化物的 FR1。

由图 1 和表 2 还可以看出,与未添加金属氧化物的 FR1 相比,添加二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物的 FR1 热重曲线向高温方向偏移,其中添加铁锡氧化物复合物的 FR1 热重曲线向高温方向偏移幅度最大,并且  $\theta_d$  比添加二氧化锡和三氧化二铁的 FR1 都高。这说明二氧化锡和三氧化二铁在耐热空气老化方面具有协同作用。这个结果与 FR1 的耐热空气老化试验结果相符。由图 1 还可以看出,在温度为  $280 \sim 400^{\circ}\text{C}$  时 FR1 发生较严重的热分解,到  $420^{\circ}\text{C}$  左右则完全分解。

### 2.3 金属氧化物提高 FR1 耐热空气老化性能的作用机理

金属氧化物提高单组分缩合型室温硫化氟硅橡胶耐热空气老化性能的作用主要与其酸碱性和氧化还原性有关。其作用主要表现在以下几个方面:

(1)防止橡胶分子链侧链有机基团被氧化。侧链有机基团受热氧化时易生成自由基,而金属氧化物可通过价数的改变有效地控制自由基产生,从而达到耐热氧老化的目的。

(2)中和生成的酸性物质。橡胶分子链

侧链的  $\gamma$ -三氟丙基在高温下会分解,产生有毒的氟化氢气体;侧链的甲基被氧化后变为醛,醛再被氧化变为酸,以碱性为主的两性金属氧化物,可以吸收和中和氧化分解产生的这些微量酸性物质。

(3)起热稳定作用。金属氧化物可以与硅烷醇结合生成  $\text{Si}-\text{O}-\text{M}$  (金属原子)键,防止氧化产生的硅羟基在热空气老化条件下脱水交联。

### 3 结论

(1)添加二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物可提高 FR1 的耐热空气老化性能。

(2)与未添加金属氧化物的 FR1 相比,添加二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物的 FR1 的热重曲线向高温方向偏移,而添加铁锡氧化物复合物的 FR1 偏移幅度最大。

(3)二氧化锡和三氧化二铁在耐热空气老化方面有协同作用。

(4)二氧化锡、三氧化二铁和铁锡氧化物复合物既能防止热氧化发生,又能抑制橡胶分子侧链基团分解,而其中铁锡氧化物复合物的作用最强。

### 参考文献

- 1 吉田武男. 最近のヌルオロシリコンゴム. 日本ゴム協会志, 1989, 62(5): 778
- 2 吴森纪. 有机硅及其应用. 北京: 科学技术文献出版社, 1990, 170
- 3 晨光化工研究院《有机硅》编写小组. 有机硅单体及其聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1986, 308
- 4 潘大海. 羟基封端氟硅橡胶的制备. 特种橡胶制品, 1996, 17(2): 1~4

收稿日期 1998-01-21

# Influence of Metallic Oxides on Hot Air Aging Property of One-pack RTV Fluorosilicone Rubber

*Pan Dahai*

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

*Su Zhengtao*

(Beijing Institute of Aeronautical Materials 100095)

*Zheng Junping and Cai Baolian*

(Tianjin University 300072)

**Abstract** The influence of metallic oxides, such as ferric oxide, stannic oxide and their complexes on the hot air aging property of one-pack RTV fluorosilicone rubber (FR1) was studied. The results showed that the hot air aging property of FR1 improved, the curve of FR1 in TG-DTA shifted towards the high temperature region, the initial decomposition temperature of FR1 compounds raised by 15, 15 and 30 °C respectively by using stannic oxide, ferric oxide or their complex; the blend of stannic oxide and ferric oxide possessed a synergistic effect and their complex had the best effect.

**Keywords** fluorosilicone rubber, stannic oxide, ferric oxide, complex, hot air aging, TG-DTA

## 提高胶料性能的添加剂 HMZ

HMZ 是郑州金山企业集团公司化工厂和有关单位密切合作研制成功的一种有效的新型橡胶添加剂。

该产品可广泛应用在轮胎、输送带、胶板、胶带、胶管、橡胶密封件等橡胶制品中,通常用量在 1.5~5.0 份。在其它配合剂用量不变的情况下,可使硫化胶的 300% 定伸应力提高 1~4 MPa,邵尔 A 型硬度提高 3~8 度。使用添加剂 HMZ 后,硫化胶的拉伸强度不受影响,撕裂强度有所增大。由于提高了分子间作用力,使定伸应力和硬度增大,从而可减小补强剂的用量,使硫化胶的弹性、耐磨性、耐龟裂性、耐热性提高,永久变形和生热降低。

添加剂 HMZ 可适当地降低混炼胶粘度,提高配合剂在橡胶中的分散性,降低炼胶能耗,有利于提高混炼胶的粘合性,改善胶料的包辊性(特别是当合成橡胶用量较大时)、抗焦烧性,保证了胶料的加工安全性,且胶料在压延时具有良好的流动性和较低的收缩

性,挤出时挤出膨胀和挤出生热降低,提高了挤出半成品的的外观质量。挤出速度快,不易发生挤出破裂,提高了胶料的自粘性,有利于制品的成型,特别是当 SBR 和 BR 用量较大时具有明显效果。另外,还可减少喷霜现象。因此,使用添加剂 HMZ 是进一步提高产品质量的有效措施。

(郑州金山企业集团公司化工厂  
张明甫供稿)

## 年产 6 000 t 丙烯酸酯橡胶项目 破土动工

由江苏东方化学建材集团有限公司、江苏德发树脂有限公司、台湾日胜化工股份有限公司合资兴建的年产 6 000 t 丙烯酸酯橡胶项目,日前在江苏省射阳县破土动工。该项目投资 200 万美元,由台湾日胜化工公司提供设备和技术,产品具有优良的耐候性及耐油、耐压等特性,可广泛用于各种防水织物纤维及胶带用粘剂的基础原料。

(摘自《中国化工报》,1998-03-30)