

金属氧化物对室温硫化硅橡胶耐高温性能的影响

孙全吉, 刘 梅, 张 鹏, 王恒芝, 吴 娜, 范召东

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要:研究二氧化锰和二氧化锡对室温硫化(RTV)硅橡胶耐热空气老化性能和热稳定性的影响。结果表明:适量的二氧化锰和二氧化锡均可提高 RTV 硅橡胶的耐热空气老化性能;二氧化锰对提高 RTV 热稳定性效果不明显,当二氧化锡用量大于 6 份时,RTV 硅橡胶热稳定性显著提高。

关键词:室温硫化硅橡胶;二氧化锰;二氧化锡;耐高温性能

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)12-0739-04

硅橡胶是一种直链、高相对分子质量聚有机硅氧烷,侧基通常为甲基或乙基、乙烯基、苯基和三氟丙基等。硅橡胶具有优良的热稳定性,不仅能在 $-60\sim+260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内保持一定的柔软性、弹性和表面硬度,还能耐长时间热空气老化,并具有优良的电绝缘性、耐候性、耐臭氧性和透气性,无毒无味。基于这些特性,硅橡胶广泛应用于航空航天、电子电器、建筑和汽车等工业部门。室温硫化(RTV)硅橡胶通常以端羟基聚二甲基硅氧烷为基材,以金属氧化物或白炭黑等为填料、多官能团硅烷为交联剂、有机金属盐为催化剂共混制得^[1-6]。

耐高温是硅橡胶主要特点之一,但在高温下硅橡胶分子链上的侧基仍会被氧化,主链也可能发生热重排降解,使硅橡胶丧失物理性能。为了满足更苛刻的使用条件,需要加入抗氧化剂,以进一步提高硅橡胶的耐高温性能。常用抗氧化剂主要有氧化铁、氧化铈和二氧化钛等。另外某些变价金属氧化物也可提高硅橡胶的耐高温性能^[7-10]。

本工作研究二氧化锰和二氧化锡作为抗氧化剂对 RTV 硅橡胶耐热空气老化性能和热稳定性的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

107 硅橡胶,日本信越公司产品;二氧化锰和

二氧化锡,天津市德兰精细化工厂产品;超细白炭黑,南昌精细化工厂产品。

1.2 主要设备与仪器

SG150 型三辊研磨机,秦皇岛市抚宁机械化工厂产品;平板压机,自制;T2000 型拉力试验机,北京友深电子仪器有限公司产品;XMTA-700P 型热老化烘箱,重庆银河试验仪器有限公司产品;Pyris-1 型热重(TG)分析仪,美国 PerkinElmer 公司产品。

1.3 试样制备

试验配方:硅橡胶 100,白炭黑 50,正硅酸乙酯 3,二月桂酸二丁基锡 1,二氧化锰或二氧化锡 变量。

按配方称取各种原料,在搪瓷盘中简单混合,在三辊研磨机上研磨 3 遍出料,胶料在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 平板压机上硫化 24 h 制成标准试样,然后在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中硫化 24 h。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试;耐热空气老化性能按照 HB 5247—1993《室温硫化密封剂热空气加速老化试验方法》进行测试。TG 分析采用 TG 分析仪进行,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,空气气氛。

2 结果与讨论

2.1 耐热空气老化性能

金属氧化物对 RTV 硅橡胶耐热空气老化性

能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出:加入二氧化锰或二氧化锡后,硫化胶邵尔 A 型硬度略有减小,拉断伸长率略有增大,拉伸强度总体略有减小。300 ℃×100 h 热空气老化后,随着二氧化锰用量的增大,硫化胶邵尔 A 型硬度、拉伸强度及其保持率增大,拉断伸长率及其保持率减小,当二氧化锰用量达到 2 份时,硫化胶已经脆化,完全失去弹性,这表明随

着二氧化锰用量的增大,RTV 硅橡胶耐热空气老化性能变差;当二氧化锡用量为 3 份时,硫化胶脆化,随着二氧化锡用量的增大,硫化胶的邵尔 A 型硬度减小,拉断伸长率及其保持率增大,耐热空气老化性能提高。由此可见,当二氧化锰的用量超过 2 份和二氧化锡的用量不超过 3 份时,不能改善 RTV 硅橡胶的耐热空气老化性能。

从表1还可以看出:320 ℃×50 h 热空气老

表 1 金属氧化物对 RTV 硅橡胶耐热空气老化性能的影响

项 目	空白	二氧化锰用量/份				二氧化锡用量/份		
		0.1	0.2	0.6	2	3	6	12
邵尔 A 型硬度/度	56	52	51	53	54	54	55	53
拉伸强度/MPa	3.5	3.5	3.3	3.3	3.3	3.3	2.8	2.9
拉断伸长率/%	136	177	167	154	157	181	145	161
300 ℃×100 h 热空气老化后								
邵尔 A 型硬度/度	60	43	65	78	—	—	58	50
拉伸强度/MPa	2.5	2.9	3.0	3.4	—	—	2.4	2.5
拉伸强度保持率/%	71	83	91	103	—	—	86	86
拉断伸长率/%	63	168	105	76	—	—	73	130
拉断伸长率保持率/%	46	95	63	49	—	—	50	81
320 ℃×50 h 热空气老化后								
邵尔 A 型硬度/度	—	—	63	68	—	—	—	58
拉伸强度/MPa	—	—	2.6	2.8	—	—	—	2.5
拉伸强度保持率/%	—	—	79	85	—	—	—	86
拉断伸长率/%	—	—	73	71	—	—	—	85
拉断伸长率保持率/%	—	—	44	46	—	—	—	53

注:—表示试样脆化。

化后,二氧化锰和二氧化锡用量分别为 0.1 和 6 份的硫化胶均变脆,丧失使用性能;二氧化锰用量为 0.2~0.6 份时,硫化胶耐热空气老化性能明显提高;二氧化锡用量达到 12 份时,硫化胶耐热空气老化性能也明显提高。但试验发现,当二氧化锡用量超过 18 份时,RTV 硅橡胶硫化困难。

340 ℃×50 h 热空气老化后,所有添加金属氧化物的 RTV 硅橡胶均完全脆化。

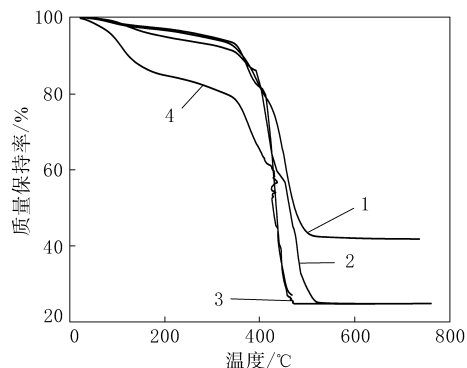
二氧化锰和二氧化锡均为易变价金属化合物,它们提高硅橡胶耐热空气老化性能的原理是通过高价态金属离子捕捉聚硅氧烷侧链氧化过程中产生的自由基,以阻止链增长反应的持续进行,而生成的低价态金属离子被空气中的氧气氧化为高价态金属离子,循环反应,从而改善硅橡胶耐热空气老化性能^[2]。三氧化二铁是硅橡胶最常用的抗氧剂,通常其用量为 2 份时即可显著提高硅橡胶耐热空气老化性能。而二氧化锡的用量达到

12 份才能有效提高硅橡胶的耐热空气老化性能,这主要是由于二氧化锡被还原为低价态 Sn²⁺ 的活性高于被氧气氧化为高价态 Sn⁴⁺ 的活性,从而需要更大的用量。二氧化锰用量为 2 份时,硅橡胶的耐热空气老化性能反而变差,这可能是由于二氧化锰本身具有较高的氧化性,当用量较大时,其对硅橡胶的氧化作用大于通过变价来阻止热空气对硅橡胶的氧化作用。

2.2 TG 分析

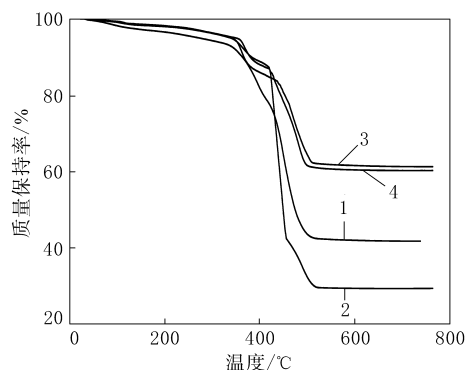
加入二氧化锰和二氧化锡的 RTV 硅橡胶 TG 曲线分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出:当质量保持率为 98%时,含 0,0.1,0.6 和 2 份二氧化锰的 RTV 硅橡胶对应温度分别为 111,115,127 和 58 ℃;当质量保持率为 90%时,相应温度分别为 363,356,363 和 123 ℃。由此可见,当二氧化锰的用量为 0.6 份时,可以提高 RTV 硅橡胶在热降解初始阶段



二氧化锰用量/份:1—0;2—0.1;3—0.6;4—2。

图 1 加入二氧化锰的 RTV 硅橡胶 TG 曲线



二氧化锡用量/份:1—0;2—3;3—6;4—12。

图 2 加入二氧化锡的 RTV 硅橡胶 TG 曲线

的稳定性,当二氧化锰用量为 0.1 和 2 份时,RTV 硅橡胶的热稳定性降低。

从图 2 可以看出:当质量保持率为 98% 时,含 0,3,6 和 12 份二氧化锡的 RTV 硅橡胶对应温度分别为 111,207,225 和 212 °C;当质量保持率为 90% 时,相应温度分别为 363,383,367 和 380 °C。由此可见,二氧化锡能够提高 RTV 硅橡胶在热降解初始阶段的稳定性。但从图 2 可以看出,当质量保持率低于 75% 后,二氧化锡用量为 3 份的 RTV 硅橡胶热稳定性明显降低,而当二氧

化锡用量大于 6 份时,RTV 硅橡胶热稳定性显著提高。

3 结论

(1) 适量的二氧化锰和二氧化锡均可提高 RTV 硅橡胶的耐热空气老化性能。当二氧化锰用量为 0.2~0.6 份或二氧化锡用量为 6~12 份时,RTV 硅橡胶耐热空气老化性能提高。

(2) 二氧化锰对提高 RTV 硅橡胶热稳定性效果不明显;当二氧化锡用量大于 6 份时,RTV 硅橡胶热稳定性显著提高。

参考文献:

- [1] 孙全吉,刘梅,张鹏,等. 几种抗氧剂提高室温硫化硅橡胶耐热性能的研究[A]. 第十五届中国有机硅学术交流会论文集[C]. 苏州:中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会, 2010:175-178.
- [2] 张洪雁,曹寿德,王景鹤. 高性能橡胶密封材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [3] 王恒芝,张鹏,范召东. 几种抗氧剂对有机硅密封剂的耐热性能的影响[J]. 粘接,2006,23(2):5-6.
- [4] 刘梅,王恒芝,孙全吉,等. 高强度有机硅密封剂的耐热性能研究[J]. 有机硅材料,2009,23(2):89-94.
- [5] 幸松民. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000.
- [6] 黄应昌,吕正芸. 弹性密封胶与胶黏剂[M]. 北京:化学工业出版社,2003.
- [7] 苏正涛,米志安,王景鹤. 金属氧化物对共聚氟硅橡胶耐热性能的影响[J]. 有机硅材料,2004,28(1):13-14.
- [8] 武卫莉,刘伟. 提高硅橡胶硫化胶耐热性能的研究[J]. 橡胶工业,2001,48(8):471-474.
- [9] 强军峰,井新利,王杨勇,等. 硅橡胶耐热性的研究进展[J]. 化工新型材料,2003,31(10):4-5.
- [10] 冯圣玉,栗付平,李美江. 含硅聚合物合成与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

收稿日期:2011-06-28

Effect of Metal Oxides on High Temperature Performance of RTV Silicone Rubber

SUN Quan-ji, LIU Mei, ZHANG Peng, WANG Heng-zhi, WU Na, FAN Zhao-dong

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The effect of manganese dioxide(MnO_2) and tin dioxide(SnO_2) on the heat aging resistance and thermal stability of RTV silicone rubber was investigated. The results showed that, the heat

aging resistance of RTV silicone rubber was improved by using the proper addition level of MnO_2 or SnO_2 . MnO_2 could not improve the thermal stability of RTV silicone rubber significantly, which could be improved significantly when the addition level of SnO_2 was more than 6 phr.

Key words: RTV silicone rubber; manganese dioxide; tin dioxide; high temperature performance

橡胶行业多项目获国家支持

中图分类号:F27 文献标志码:D

国家科技部按照《国家科技计划管理暂行规定》和《国家科技计划项目管理暂行办法》的有关规定,完成了2011年度国家星火计划、火炬计划、重点新产品计划、软科学研究计划的立项工作,并下达有关单位组织实施。

涉及橡胶行业的2011年度国家重点新产品计划项目及其承担单位如下:高含量汽车子午线轮胎专用抗氧剂TMQ(RD)(天津市科迈化工有限公司);硅氟橡胶交流棒形悬式复合绝缘子(河北硅谷化工有限公司);废旧子午线轮胎制微细胶粉生产装置(吕梁升凯胶粉设备制造有限公司);全自动X射线轮胎检测系统(辽宁仪表研究所有限责任公司);乙丙橡胶绝缘耐热弹性体护套防水软电缆(上海南大集团有限公司);大型精密子午线轮胎组合胶囊模具(南通通轮模具有限公司);防扎(防弹)、防漏气安全轮胎(浙江科泰安轮胎有限公司);挤出型硅橡胶混炼胶(浙江新安化工集团股份有限公司);改性聚丙烯发泡鞋用中底材料(福建正大集团有限公司);低断面抗湿滑低噪声超高性能轿车子午线轮胎(山东玲珑轮胎股份有限公司);高流动性热塑性硫化橡胶(TPV)(山东道恩高分子材料股份有限公司);橡胶助剂预分散胶母粒(山东阳谷华泰化工股份有限公司);稀土异戊橡胶IR70(青岛伊科思新材料股份有限公司);橡胶硫化促进剂二硫化四苄基秋兰姆(濮阳蔚林化工股份有限公司);无内胎低滚动阻力卡客车轮胎(双钱集团股份有限公司);多规格卡客车冬季专用轮胎(三角集团有限公司);多规格镶钉冬季子午线轮胎(赛轮股份有限公司)。

涉及橡胶行业的2011年度国家火炬计划项目及其承担单位如下:新型软质聚氨酯输液管(北京五洲燕阳特种纺织品有限公司);高质量钢帘线用钢(江阴兴澄特种钢铁有限公司);一种特种矿

用橡胶专用料——橡胶组合物(江苏恒峰线缆有限公司);双组分低透气率中空玻璃用室温硫化有机硅密封胶(常熟市恒信粘胶有限公司);双组分光伏组件用硅酮密封胶产业化(江苏天辰硅材料有限公司);高性能载重及工程子午线轮胎专用钢帘线(江苏兴达钢帘线股份有限公司);头孢曲松钠专用溴化丁基胶塞(江苏博生医用新材料股份有限公司);双螺杆挤出机脱硫制备复原橡胶产业化项目(江苏强维橡塑科技有限公司);高性能碳纳米管改性V带(浙江三力士橡胶股份有限公司);轮胎帘子布线倍捻并线联合机(浙江东星纺织机械有限公司);高品质、耐老化汽车制动气室橡胶隔膜(宁海海天力工业发展有限公司);弹性体改性沥青防水卷材高性能技术研究[潍坊市宇虹防水材料(集团)有限公司];高温硫化氟硅生胶(威海新元化工有限公司);环保高芳橡胶油(TDAE)(中海沥青股份有限公司);白炭黑分散剂HST产业化(山东阳谷华泰化工股份有限公司);HM智能型巨胎硫化机(山东豪迈机械科技股份有限公司);高精度半钢子午线轮胎活络模具(山东鸿基机械科技股份有限公司);节能环保钢丝绳芯管状输送带(山东安能输送带橡胶有限公司);机械离心二级分离技术在RT培司生产中的研究与应用(泰安圣奥化工有限公司);废旧轮胎再制造与循环利用示范项目(庆云华泰橡胶制品有限公司);巨型工程机械子午线轮胎活络模具(广东巨轮模具股份有限公司);全钢子午线巨胎产业化(中国化工橡胶桂林有限公司);结构减隔震装置产品产业化(柳州东方工程橡胶制品有限公司);广西橡胶行业公共技术创新平台[桂林市科学技术情报研究所(桂林市生产力促进中心)];车灯用有机硅密封胶(成都硅宝科技股份有限公司)。

(中国橡胶工业协会 橡胶助剂专业委员会
熊伟华)