

耐低温乙基硅橡胶的性能研究

黄艳华, 薛磊, 王永梅, 吴纯静, 苏正涛, 刘嘉

(中国航发北京航空材料研究院 减振降噪材料及应用技术航空科技重点实验室, 北京 100095)

摘要: 研究耐低温乙基硅橡胶(EVMQ)的性能。热老化试验表明, 随乙基含量增大, EVMQ耐热性能降低; 压缩耐寒系数试验表明, 乙基的引入提高了硅橡胶的耐寒性, 含20%乙基链节的EVMQ在 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的压缩耐寒系数可达0.47; 动态机械热分析表明, 当乙基含量达到一定值时, EVMQ成为非结晶性橡胶, 并随乙基含量增大, 玻璃化温度降低; 低温拉伸试验表明, 含20%乙基链节的EVMQ的低温力学特性仅受体积收缩效应影响, 力学性能表现更加优异。

关键词: 乙基硅橡胶; 压缩耐寒系数; 低温性能

中图分类号: TQ333.93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-05

随着航空航天飞行器的不断发展, 以及人们对舒适性、安全性要求的日益提高, 对橡胶材料在高低温环境下使役性能的稳定性要求越来越高。硅橡胶是一类以Si—O—Si为主链的合成橡胶, 由于Si—O—Si键能大, 耐高温性能较好; 又因其分子链呈螺旋形分子构象, 键角大, 取向自由度大, 柔顺性好, 也具有优异的耐寒性^[1-3]。乙基硅橡胶是用乙基链节取代部分甲基链节的聚硅氧烷, 除了具有一般甲基硅橡胶所具有的性能外, 还具有耐超低温特性^[4]。俄罗斯通过对乙基硅橡胶的研究, 制得了可以在 -90 , -100 和 $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温下, 能够在空气、惰性气体和真空等环境中长期工作的乙基硅橡胶制品^[5]。目前随着航空、航天等尖端工业的发展, 国内市售的甲基乙基硅橡胶(VMQ)、苯基硅橡胶(PVMQ)和氟硅橡胶(FVMQ)等已不能满足高低温循环环境($-100\sim+100\text{ }^{\circ}\text{C}$)下, 橡胶密封材料、橡胶减振材料对高稳定性、高可靠性的应用需求, 尤其不能满足耐 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 超低温的应用要求。

本工作合成了具有二乙基链节的乙基硅橡胶(EVMQ), 并进行了性能分析, 为特种EVMQ材料及其制品在航空航天尖端科技领域的应用提供技

术依据。

1 实验

1.1 主要原材料

VMQ, 晨光化工研究院产品; EVMQ, 北京航空材料研究院产品; 气相法白炭黑A-200, 德国德固萨公司产品; 环三硅氮烷, 广州伟伯化工有限公司产品; 氧化铁(130), 上海氧化铁厂产品。

1.2 试验配方

基本配方: 生胶 100, 白炭黑 40, 结构控制剂 10, 氧化铁 5, 硫化剂BIBP 0.8。

1.3 试样制备

胶料混炼在开炼机上进行, 加入生胶包辊后, 分批加入白炭黑、结构控制剂; 白炭黑全部混入后加氧化铁和硫化剂, 混合均匀后薄通3次打卷备用。胶料停放24 h后进行硫化。一段硫化条件为: $165\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ MPa}\times 10\text{ min}$; 二段硫化条件为: EVMQ $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$, VMQ $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 。

1.4 性能测试

按GB/T 528—2009测量拉伸强度和拉伸伸长率, 按GB/T 531.1—2008测量硬度; 按GB 3512—2001测量耐热空气老化性能; 按GB 6034—1985测量压缩耐寒系数。

采用美国硫化仪科学有限公司制造的DMTA IV型动态机械热分析仪(DMTA)进行动态测试, 以拉伸法夹持试样, 升温速率 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 频率 1 Hz, 温度范围 $-150\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。在配有低温试验

基金项目: 民机预研科研计划资助项目(MJ-2015-G-082)

作者简介: 黄艳华(1978—), 女, 河北沧州人, 中国航发北京航空材料研究院高级工程师, 硕士, 主要从事特种功能橡胶材料的应用研究。

E-mail: hyhsdu@163.com

箱的Instron 3366型万能电子试验机上进行低温拉伸性能测试,加载速度为 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$,测试前试样在室温下保持15 min。

2 结果与讨论

2.1 EVMQ的性能

硅橡胶具有较好的耐高低温性能,但引入乙基链节后,硅橡胶的性能随生胶结构的改变发生变化。表1示出了乙基链节引入前后硅橡胶的物理性能、热空气老化性能和压缩耐寒系数。

表1 硅橡胶的性能对比

项 目	VMQ	EVMQ二乙基链节含量/%			
		10	20	30	40
邵尔A型硬度/度	57	60	62	63	63
拉伸强度/MPa	10.2	10.9	10.6	10.8	10.3
拉断伸长率/%	275	252	220	202	165
100 °C × 72 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	0	+1	+2	+6	+12
拉伸强度变化率/%	+1	-1	-2	-11	-29
拉断伸长率变化率/%	-1	-2	-7	-25	-61
150 °C × 72 h老化后					
邵尔A型硬度变化/度	+2	+4	+7	+17	—
拉伸强度变化率/%	-1	-7	-22	-66	—
拉断伸长率变化率/%	-4	-21	-33	-71	—
压缩耐寒系数					
-60 °C	0.16	0.76	0.77	0.75	0.77
-80 °C	0	0.45	0.67	0.65	0.67
-100 °C	0	0.19	0.47	0.46	0.46

从表1可以看出,本试验制备的EVMQ在常温时与VMQ的力学强度接近,满足硅橡胶的基本要求^[6]。热空气老化试验表明,经100 °C × 72 h热空气老化后含10%和含20%乙基链节的EVMQ与VMQ相比力学性能变化不大,含30%乙基链节的EVMQ在热空气老化后力学性能出现下降,而含40%乙基链节EVMQ的力学性能下降显著;经150 °C × 72 h热空气老化后这几种规格的EVMQ的力学性能均下降,并随乙基链节含量增大,力学性能降低幅度增大,40%乙基链节EVMQ热空气老化后硫化胶脆化。这主要是由于乙基链节的热氧稳定性比甲基链节的热氧稳定性差的缘故^[7]。

从压缩耐寒系数可以看出,含10%乙基链节的EVMQ在-80 °C和-100 °C的压缩耐寒系数分别为0.45和0.19,显著好于VMQ,且随乙基链节含量的增大,低温性能提高,当乙基链节含量增大到

20%时,在-80和-100 °C下的压缩耐寒系数分别达到0.67和0.47,显示了更加优异的耐低温性能,随着乙基链节含量进一步增大,低温性能变化不明显。综上,乙基链节的引入降低了硅橡胶的耐热性能,但极大改善了硅橡胶的耐寒性。

2.2 EVMQ低温性能的DMTA分析

DMTA可以测定材料在交变应力(或应变)作用下做出的应变(或应力)响应随温度或频率的变化。对于橡胶材料,一般用损耗模量峰出现时的温度表示玻璃化温度(T_g),一般组成橡胶材料的聚合物分子链越柔软,橡胶的 T_g 就越低,其耐寒性就越好^[8]。VMQ的DMTA曲线如图1所示。

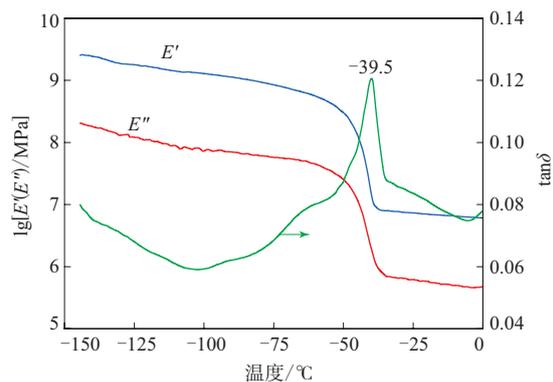


图1 VMQ的DMTA曲线

VMQ的结构为聚甲基硅氧烷,具有比较规整的分子结构,在低温下易出现结晶,因此,VMQ属于结晶性橡胶^[9-10]。从图1可以看出,VMQ在-39.5 °C左右出现结晶,使其弹性模量增大,低温性能变差。可见,硅橡胶的低温性能在很大程度上受低温结晶的影响,用体积较大的结构单元取代部分二甲基链节可破坏硅橡胶主链的规整性,降低聚合物的结晶温度和结晶度,从而可改善硅橡胶的低温性能^[6,11]。含10%,20%,30%和40%乙基链节EVMQ的DMTA曲线如图2所示。

从图2(a)可以看出,若在VMQ中引入10%乙基链节,可以破坏聚甲基硅氧烷的规整结构,致使结晶温度明显降低,但没有使结晶完全消失。EVMQ硫化胶的弹性模量在结晶区既不是单调上升,也不是单调下降,而是在某一温度下达到极大值。这也说明在测试中,随着温度的升高,静态结晶的橡胶在拉应力作用下,可能产生了应变诱导结晶^[6],致使弹性模量在-125 °C后逐渐升高,但

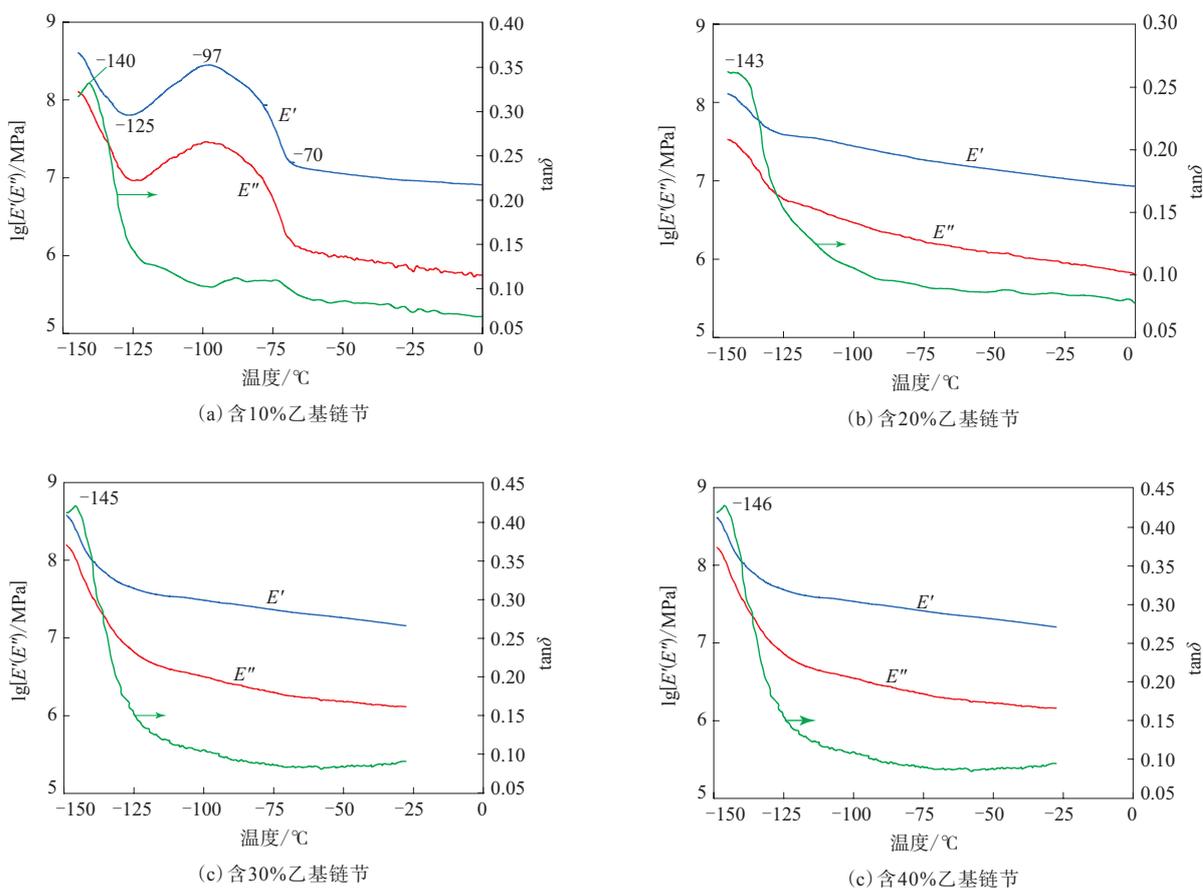


图2 EVMQ的DMTA曲线

随着温度升高到 $-97\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,结晶又随温度的升高而受到破坏,开始逐渐恢复橡胶的弹性,弹性模量下降,直至 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚硅氧烷分子链结晶完全消失,弹性模量才恢复较稳定弹性状态。

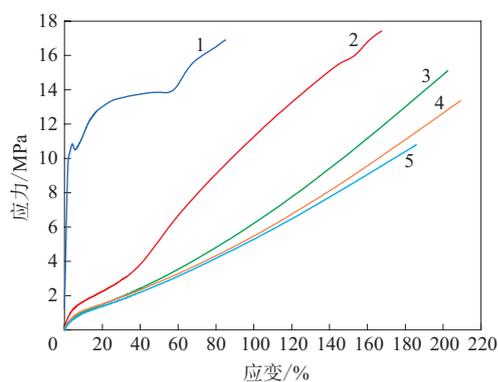
从图2(b), (c)和(d)可以看出,若在VMQ中引入20%, 30%和40%的乙基链节,在 $-150\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内没有结晶熔融转变,属于非结晶橡胶。对比图2(a),这3种EVMQ的玻璃化温度分别为 -143 , -145 和 $-146\text{ }^{\circ}\text{C}$,即随乙基含量增大,玻璃化温度降低。这可能是由于乙基对分子链柔性的影响很小,随乙基含量增大,当乙基取代基沿主链骨架隔开时,它们可能从大分子轴心向外伸出,并倾向于将临近的链段相互推开,从而增大链段间的自由体积,使高分子链段的运动能力提高,从而降低玻璃化温度^[7]。

2.3 EVMQ低温力学性能分析

在高低温循环环境中,EVMQ作为减震材料要不断承受动态应力,因此需要研究EVMQ在低

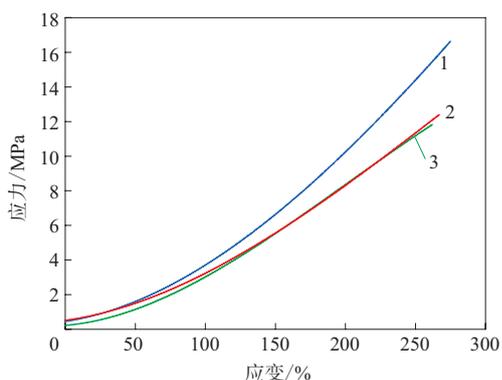
温下的力学性能。VMQ在低温下拉伸的应力-应变曲线如图3所示,EVMQ在低温下拉伸的应力-应变曲线如图4所示。

图3和4清楚地反映了温度对VMQ和EVMQ力学性能的影响。从图3可以看出,在 $-70\sim +30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,硅橡胶的拉伸强度具有随温度降低而逐渐升高的趋势,拉断伸长率则呈现先增大后减小的趋势。这是因为在 $+30\sim -30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,随温度的降低,聚硅氧烷分子运动活性降低,链节、链段活动越来越困难,橡胶体积收缩,链缠绕更加紧密,分子间力增大,拉伸强度和拉断伸长率明显增大;在 $-40\sim -60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,曲线斜率明显增大,低温结晶成为引导橡胶模量升高的主要原因,结晶态橡胶微区起类似增加物理交联点的作用,使硫化胶的拉伸强度继续升高,而拉断伸长率下降。在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下橡胶的起始斜率达到无穷大,说明此时硫化胶内部的聚硅氧烷分子链已经全部出现低温结晶,但结晶橡胶在高应力作用下仍可产



温度/°C: 1—-70; 2—-50; 3—-30; 4—-10; 5—-30。

图3 VMQ低温拉伸应力-应变曲线



温度/°C: 1—-70; 2—-50; 3—-30。

图4 20%乙基EVMQ低温拉伸应力-应变曲线

生较大形变,并产生晶态取向,在取向过程中拉伸应力降低,取向结束后拉伸强度继续增大,因此,在-70℃的拉伸应力-应变曲线中,拉伸强度出现先增大后减小再继续增大的趋势。可见,硅橡胶低温下的力学性能受低温结晶和晶态取向的综合影响;体积收缩伴随拉伸的全过程,从另一方面影响硅橡胶的低温性能。

从图4可以看出,在-70~-30℃范围内,EVMQ的拉伸强度和拉伸伸长率随温度的降低而增大。这是因为20%乙基链节的引入,破坏了原聚硅氧烷分子链的规整度,抑制了其在-70~-30℃范围内的低温结晶,仅表现为低温下的体积收缩效应,从而表现出随温度的降低,分子运动活性降低,链节、链段活动越来越困难,橡胶体积收缩,链缠绕更加紧密,分子间力增大,拉伸强度和拉伸伸长率明显增大,在该温度范围内力学性能更加优良。因此,非结晶的EVMQ低温力学特性仅受

体积收缩效应的影响,表现出更好的力学性能。

3 结论

本工作在聚硅氧烷侧链上引入乙基链节制得EVMQ,并进行性能分析。

热老化试验表明,乙基含量增大,EVMQ耐热空气老化性能降低;压缩耐寒系数试验表明,乙基的引入改善了硅橡胶的耐寒性,在-100℃下的压缩耐寒系数从0提高到0.47;DMTA分析表明,当乙基含量达到一定值时,可破坏聚甲基硅氧烷的低温结晶,甚至使低温结晶完全消失,成为非结晶橡胶,并随乙基含量的增大玻璃化温度降低;低温拉伸试验表明,含20%乙基链节的硅橡胶低温力学特性仅受体积收缩效应的影响,力学性能表现更加优异。综上,EVMQ具有在-100~+100℃温度范围内作为橡胶密封材料、橡胶减震材料进行实际应用的前景。

参考文献:

- [1] 刘嘉,苏正涛,栗付平.航空橡胶与密封材料[M].北京:国防工业出版社,2011:77.
- [2] 苏正涛,浅黄海,米志安,等. SKTFT-25共聚氟硅橡胶的低温特性[J].橡胶工业,2004,51(5):281-283.
- [3] 唐振华,谢志坚,曲亮靓,等.苯基含量对甲基乙烯基苯基硅橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2007,54(10):610-612.
- [4] 冯圣玉,张洁,李美江,等.有机硅高分子及其应用[M].北京:化学工业出版社,2004:101-105.
- [5] 刘立华,杨始燕,张志杰,等.耐超低温硅橡胶的研制[J].有机硅材料,2003,17(6)4-6.
- [6] 宋义虎,刘江,魏伯荣.硅橡胶的低温性能[J].特种橡胶制品,1999,20(3)10-15.
- [7] 冯圣玉,栗付平,李美江,等.含硅聚合物的合成与应用[M].北京:化学工业出版社,2008:149-158.
- [8] 过梅丽.世界先进的动态机械热分析仪(DMTA)及其应用[J].现代科学仪器,1996(4):57-60.
- [9] Andranov K A, Slonimskii G L, Zhdanov A A, et al. Some Physical Properties of Polyorganosiloxanes. I. Linear Polyorganosiloxanes[J]. J. Polym. Sci. Part A-1, 1972(10):1.
- [10] Andranov K A, Slonimskii G L, Zhdanov A A, et al. Some Physical Properties of Polyorganosiloxanes. II. Linear Polyorganosiloxanes[J]. J. Polym. Sci. Part A-1, 1972(10):23.
- [11] 魏伯荣,宋亦虎. MPVQ的低温性能研究[J].高分子材料科学与工程,2005,21(2):217-219.

收稿日期:2017-11-22

Properties Characterization of Ethyl Silicone Rubber with Low Temperature Resistance

HUANG Yanhua, XUE Lei, WANG Yongmei, WU Chunjing, SU Zhengtao, LIU Jia

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

Abstract: The properties of ethylsilicone rubber (EVMQ) with low temperature resistance were investigated. The heat aging test showed that, the heat resistance of EVMQ reduced with increasing of ethyl groups. The compression coefficient of cold-resistance test showed that, the introduction of ethyl group could increase the cold resistance of EVMQ, while the compression coefficient of cold-resistance of the EVMQ with 20% ethyl at $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ was 0.47. The DMTA results showed that, when the content of ethyl group was increased to a certain value, the EVMQ formed non-crystal rubber, and the glass-transition temperature decreased with the increase of ethyl substitute. The low temperature tensile test showed that, the mechanical property of the EVMQ with 20% ethyl at low temperature was only affected by volume contraction effect, which showed more excellent mechanical property.

Key words: ethylsilicone rubber; compression coefficient of cold-resistance; low temperature property