

原材料·配方

金属氢氧化物对室温硫化硅橡胶陶瓷化性能的影响

苟智¹, 郭建华^{1*}, 胡新嵩², 邓丽华², 程小莲²

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510641; 2. 广州市高士实业有限公司, 广东 广州 510450)

摘要:以 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(107硅橡胶)为基体, 金属氢氧化物(氢氧化铝和氢氧化镁)为陶瓷化助剂, 制备可陶瓷化室温硫化(RTV)硅橡胶, 研究金属氢氧化物对硅橡胶性能的影响。结果表明:与未添加金属氢氧化物的硅橡胶相比, 添加氢氧化镁的硅橡胶的力学性能明显降低, 而添加氢氧化铝的硅橡胶的力学性能变化不明显;与添加氢氧化镁的硅橡胶相比, 添加氢氧化铝的硅橡胶在1 000 °C烧蚀后所得陶瓷体的外观更加稳定, 形状保持更好, 陶瓷体断面更致密;添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的三点弯曲强度比未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体显著增大。

关键词:硅橡胶; 室温硫化; 金属氢氧化物; 氢氧化铝; 氢氧化镁; 陶瓷化; 三点弯曲强度

中图分类号: TQ333.93; TQ330.38⁺7

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)02-0098-06

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.02.0098



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

室温硫化(RTV)硅橡胶是以 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(107硅橡胶)为基础聚合物(基胶), 由其与交联剂、催化剂、填料及其他助剂在行星混合机或真空捏合机中搅拌而成的混合物通过接触空气中的水分发生交联而制成^[1]。RTV硅橡胶具有良好的耐高低温性、耐候性、电绝缘性、化学稳定性以及粘接性, 因此在航空、航天、建筑、机械、汽车等领域应用广泛^[2-4]。

陶瓷化硅橡胶是指在常温下保持硅橡胶特有的弹性, 而在高温或明火条件下会转变为具有自支撑性陶瓷体的硫化硅橡胶^[5-6]。近年来, 关于高温硫化陶瓷化硅橡胶已有诸多报道。J. Song等^[7]研究了硼酸锌用量对陶瓷化硅橡胶烧蚀所得陶瓷体性能的影响, 结果表明, 硼酸锌用量从零增大到30份时, 陶瓷体的弯曲强度从0.11 MPa增大到11.58 MPa, 压缩强度从0.03 MPa增大到1.14 MPa。X. H. Gong等^[8]研究了氢氧化镁对聚磷酸铵/硅橡胶烧蚀陶瓷体自支撑性的影响, 结果表

明, 氢氧化镁可以与聚磷酸铵在高温下生成磷酸盐晶体, 从而提高陶瓷体的自支撑性。G. Zhang等^[9]研究发现碳化硅晶须和蒙脱土高温下能够在硅橡胶表面形成致密的覆盖层, 从而提高硅橡胶的抗烧蚀性能。

氢氧化铝和氢氧化镁等金属氢氧化物是目前高分子材料较常用的无机阻燃剂, 具有阻燃、环保、价格低等优点^[10-13]。然而, 目前尚未见到金属氢氧化物用于改善RTV液体硅橡胶陶瓷化性能的相关研究报道。

本研究以107硅橡胶为基体, 白炭黑与云母为成瓷填料, 硼酸锌为助熔剂, 研究氢氧化铝和氢氧化镁作为陶瓷化助剂对RTV硅橡胶陶瓷化性能的影响, 以期对陶瓷化RTV硅橡胶配方设计提供参考。

1 实验

1.1 主要原材料

107硅橡胶, 粘度分别为80, 20和1.5 Pa·s,

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(2018A0303130023); 广州市科技计划项目(201902010059); 中山市科技计划项目(2019AG022, 2020AG022); 中央高校基本科研业务费(成果转化)项目(2018KZ07)

作者简介: 苟智(1995—), 男, 四川巴中人, 华南理工大学在读硕士研究生, 主要从事陶瓷化硅橡胶的研究。

*通信联系人(psghuo@scut.edu.cn)

引用本文: 苟智, 郭建华, 胡新嵩, 等. 金属氢氧化物对室温硫化硅橡胶陶瓷化性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68(2): 98-103.

Citation: GOU Zhi, GUO Jianhua, HU Xinsong, et al. Effect of Metal Hydroxides on Ceramic Properties of RTV Silicone Rubber[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(2): 98-103.

广州市高士实业有限公司提供;气相法白炭黑,工业级,德国瓦克化学(中国)有限公司产品;沉淀法白炭黑,工业级,赢创德固赛(中国)投资有限公司产品;硼酸锌,分析纯,上海光铎科技有限公司产品;氟金云母,平均粒径为15 μm ,汕头三宝光晶云母科技有限公司产品;二甲基硅油,工业级,粘度为350 $\text{mPa} \cdot \text{s}$,山东大易化工有限公司产品;氢氧化镁和氢氧化铝,分析纯,天津福晨化学试剂厂产品;甲基三甲氧基硅烷和二月桂酸二丁基锡,工业级,湖北新蓝天新材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

107硅橡胶 100(粘度为80,20和1.5 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的硅橡胶质量比为1/4/3),气相法白炭黑和沉淀法白炭黑 25,硼酸锌和氟金云母 63,二甲基硅油 13,氢氧化镁或氢氧化铝 38,甲基三甲氧基硅烷 10,二月桂酸二丁基锡 1。

1.3 主要设备和仪器

WPA型真空捏合机,杭州嘉诚机械有限公司产品;KSHR100T型平板硫化机,东莞市科盛实业有限公司产品;KL-12B型快速升温箱式电炉,洛阳神佳客业有限公司产品;2XZ-2型旋片式真空泵,浙江台州求精真空泵有限公司产品;Z010型电子万能试验机,德国Zwick/Roell公司产品;TG209F3型热重(TG)分析仪,德国耐驰公司产品;EVO18型扫描电子显微镜(SEM),德国蔡司公司产品;X'pert PRO型X射线衍射(XRD)仪,荷兰Panalytical公司产品;EOS60D型佳能单反相机,日本佳能株式会社产品。

1.4 试样制备

1.4.1 陶瓷化RTV硅橡胶的制备

将107硅橡胶加入真空捏合机中,加热至100 $^{\circ}\text{C}$,加入气相法白炭黑、沉淀法白炭黑、硼酸锌、氟金云母、氢氧化镁或氢氧化铝、二甲基硅油,待吃料完全后,继续抽真空搅拌0.5 h至混合均匀,冷却至约40 $^{\circ}\text{C}$ 。然后加入交联剂甲基三甲氧基硅烷和催化剂二月桂酸二丁基锡,抽真空搅拌15 min,出料。将硅橡胶混合物用聚四氟乙烯膜两面包覆并进行冷压,分别制成1.5和4 mm的试片,室温硫化72 h,即得陶瓷化RTV硅橡胶(硫化胶片)。

1.4.2 陶瓷体的制备

将陶瓷化RTV硅橡胶(硫化胶片)裁剪成尺寸为80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm的柱状试样,放入快速升温箱式电炉中,以10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率升温至1 000 $^{\circ}\text{C}$,保温30 min后随炉冷却,得到相应的陶瓷体。

1.5 测试分析

(1)陶瓷化RTV硅橡胶的拉伸强度和拉断伸长率按照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。

(2)陶瓷化RTV硅橡胶的热稳定性采用TG分析仪进行测试,温度范围 35~900 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 20 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,氮气气氛,流速 40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(3)陶瓷化RTV硅橡胶的烧蚀质量损失率(M)按照公式(1)计算。

$$M = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 为试样烧蚀前的质量,g; m_2 为试样烧蚀后对应陶瓷体的质量,g。

陶瓷化RTV硅橡胶的烧蚀线性收缩率(L)按照公式(2)计算。

$$L = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: l_1 为试样烧蚀前的长度,mm; l_2 为试样烧蚀后对应陶瓷体的长度,mm。

(4)陶瓷体的外观形貌(表征形状保持能力)采用数码相机进行拍摄。

(5)陶瓷体的三点弯曲强度按照GB/T 9341—2008《塑料弯曲性能的测定》进行测试;弯曲断面(喷金处理)采用SEM观察。

(6)陶瓷体的物相分析采用XRD仪进行,扫描范围(2θ) 5 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$,扫描速率 16 ($^{\circ}$) $\cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 拉伸性能

陶瓷化RTV硅橡胶的拉伸强度和拉断伸长率如图1所示。

从图1可以看出:与未添加金属氢氧化物的硅橡胶(空白样)相比,添加氢氧化铝的硅橡胶的拉伸强度略有降低,而添加氢氧化镁的硅橡胶的拉伸强度下降较明显,降幅达到35%;氢氧化铝和氢

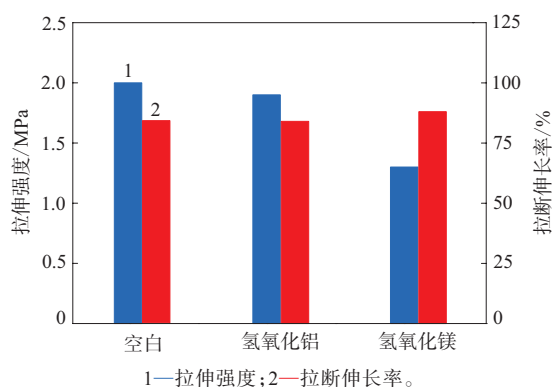


图1 陶瓷化RTV硅橡胶的拉伸强度和拉伸伸长率

Fig. 1 Tensile strength and elongation at break of ceramifiable RTV silicone rubber

氧化镁对硅橡胶的拉伸伸长率影响不大。这是因为金属氢氧化物颗粒表面亲水性强,与硅橡胶基体的界面相容性较差,从而导致硅橡胶的拉伸性能下降。

2.2 热稳定性

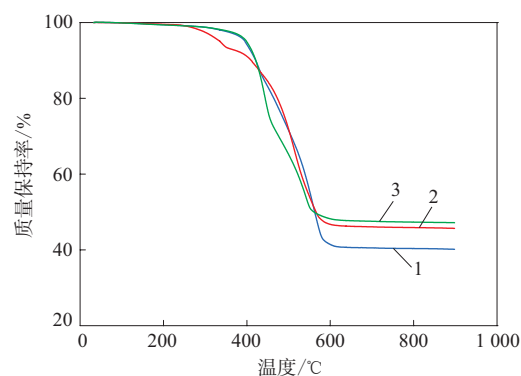
陶瓷化RTV硅橡胶的TG和微商热重(DTG)曲线如图2所示,相应的热稳定性参数如表1所示。

从图2和表1可以看出:未添加金属氢氧化物的硅橡胶的 $t_{5\%}$ 为395.6℃;DTG曲线在370~450℃有明显的质量损失峰, $t_{\max 2}$ 为428.7℃,此质量损失过程对应于硅橡胶中硼酸锌的热分解^[5];DTG曲线在450~620℃出现质量损失峰, $t_{\max 3}$ 为561.4℃,此质量损失过程对应于硅橡胶基体的热裂解^[6]。

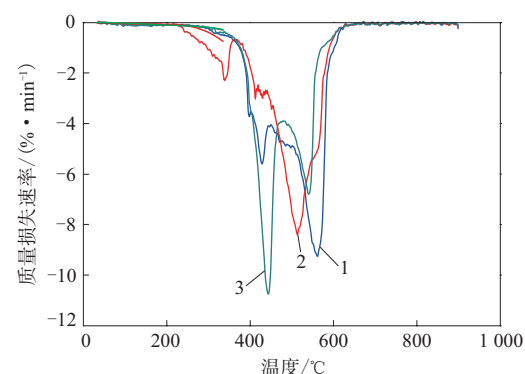
加入氢氧化铝后,硅橡胶的 $t_{5\%}$ 降低至335.6℃;DTG曲线在220~360℃出现质量损失峰, $t_{\max 1}$ 为341.3℃,此质量损失过程对应于氢氧化铝的受热脱水反应,生成三氧化二铝和水。

加入氢氧化镁的硅橡胶的 $t_{5\%}$ 与未添加金属氢氧化物的硅橡胶差别不大;DTG曲线在340~490℃出现质量损失峰, $t_{\max 2}$ 为440.0℃,由于氢氧化镁^[2]与硼酸锌的最大热质量损失速率温度相近,二者的热质量损失峰重合, $t_{\max 2}$ 同时对应氢氧化镁和硼酸锌的热质量损失峰,故硅橡胶在420~440℃的热质量损失峰明显增强。

此外,加入氢氧化铝和氢氧化镁后硅橡胶基体对应的 $t_{\max 3}$ 比未添加金属氢氧化物时分别降低了47.8和21.4℃,表明添加金属氢氧化物会降低



(a) TG曲线



(b) DTG曲线

1—空白;2—氢氧化铝;3—氢氧化镁。

图2 陶瓷化RTV硅橡胶的TG和DTG曲线

Fig. 2 TG and DTG curves of ceramifiable RTV silicone rubber

表1 陶瓷化RTV硅橡胶的热稳定性参数

Tab. 1 Thermal stability parameters of ceramifiable RTV silicone rubber

项 目	空白	氢氧化铝	氢氧化镁
$t_{5\%}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	395.6	335.6	398.8
$t_{\max 1}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	—	341.3	—
$t_{\max 2}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	428.7	414.8	440.0
$t_{\max 3}^{2)}/^{\circ}\text{C}$	561.4	513.6	540.0
残余质量保持率/%	40.81	46.30	47.87

注:1)初始分解温度,即质量损失5%时的温度;2)质量损失峰温度。

硅橡胶基体的热稳定性,这是因为氢氧化铝和氢氧化镁分解产生的金属氧化物(三氧化二铝和氧化镁)能够催化聚合物的自由基分解反应,从而加速硅橡胶基体的热分解^[6,14]。

2.3 形状保持能力

陶瓷化RTV硅橡胶1000℃烧蚀后的质量损失率和线性收缩率如图3所示,陶瓷体形状保持能

力如图4所示。

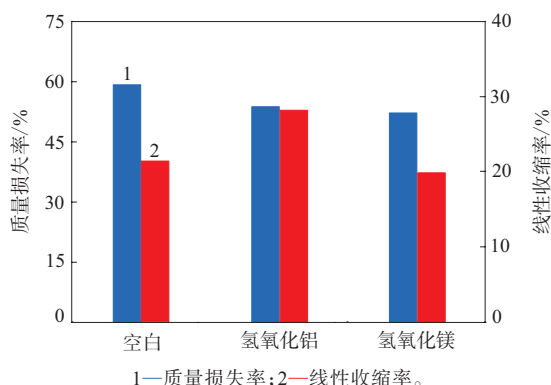


图3 陶瓷化RTV硅橡胶烧蚀后的质量损失率和线性收缩率

Fig. 3 Weight loss rate and linear shrinkage of ceramifiable RTV silicone rubber after sintering



图4 陶瓷化RTV硅橡胶烧蚀后陶瓷体的形状保持能力

Fig. 4 Shape retention ability of ceramic residue derived from sintering of ceramifiable RTV silicone rubber

从图3可以看出,添加金属氢氧化物后硅橡胶烧蚀后的质量损失率下降,这是由于无机组分的加入使得硅橡胶中有机组分所占比例降低的缘故。加入氢氧化铝的硅橡胶烧蚀后线性收缩率增大,加入氢氧化镁的硅橡胶烧蚀后线性收缩率减小,这可能是氢氧化铝能够增大烧蚀残余物的致密程度,而氢氧化镁使陶瓷体内部结构更加疏松。

从图4可以看出,与烧蚀前硅橡胶相比,烧蚀后陶瓷体在尺寸上均有不同程度的减小。未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体的外观变形严重,鼓包膨胀明显;添加氢氧化镁的硅橡胶陶瓷体的内部出现孔洞,表面产生结皮,容易破碎,但形状保持良好;添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的表面无结皮,外观完整,形状保持最佳。

2.4 弯曲强度

未添加金属氢氧化物、添加氢氧化铝和添加氢氧化镁的陶瓷化RTV硅橡胶1 000 °C烧蚀所得陶瓷体的三点弯曲强度分别为5.53, 12.30和2.31 MPa。可以看出,与未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体相比,添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的三点弯曲强度从5.53 MPa增大到12.30 MPa,增幅高达122.4%;添加氢氧化镁的硅橡胶陶瓷体的三点弯曲强度从5.53 MPa下降到2.31 MPa,降低了58.2%。可见氢氧化铝能够明显改善陶瓷体的力学性能,而氢氧化镁会降低陶瓷体的瓷化强度。

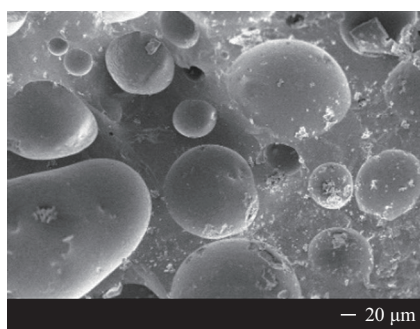
未添加金属氢氧化物、添加氢氧化铝和添加氢氧化镁的陶瓷化RTV硅橡胶1 000 °C烧蚀所得陶瓷体的弯曲断面的SEM照片如图5所示。

从图5可以看出:未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体的弯曲断面[图5(a)]整体较光滑且伴有不规则的圆形凹坑,无明显的贯穿孔隙;添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的弯曲断面[图5(b)]较为致密,断面分布少量长度较短的空隙,这可能是由于氢氧化铝的分解产物三氧化二铝能够在高温下与硅橡胶的烧蚀产物二氧化硅以及硼酸锌的分解产物氧化锌发生反应,生成致密陶瓷结构的缘故,此结果与添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的弯曲强度较高相一致;添加氢氧化镁的硅橡胶陶瓷体的弯曲断面[图5(c)]较为疏松且有许多较深的裂缝。

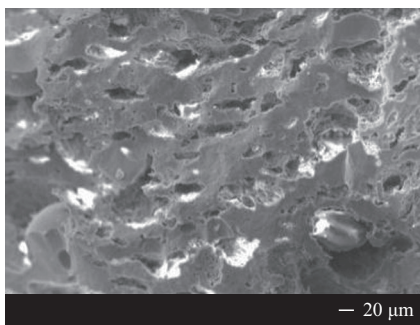
2.5 XRD分析

陶瓷化RTV硅橡胶硫化胶1 000 °C烧蚀所得陶瓷体的XRD谱如图6所示。

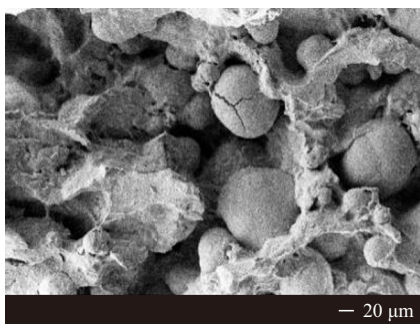
从图6可以看出:未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体在 2θ 为 20.0° , 25.4° , 35.4° 以及 2θ 为 22.1° , 25.5° , 31.5° , 34.0° , 38.8° , 48.9° 等处有明显的衍射峰,表明陶瓷体中的晶体成分主要为水钒钙石(CaAl_4O_7 , JCPDS no. 23-1037)和硅锌矿(Zn_2SiO_4 , JCPDS no. 37-1485);添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体在 2θ 为 19.0° , 31.2° , 36.8° , 55.7° , 59.3° , 65.2° 等处出现了较强烈的衍射峰,表明其中存在着大量的锌尖晶石(ZnAl_2O_4 , JCPDS no. 05-0669)。这些新晶体的生成表明硼酸锌、硅橡胶、氢氧化铝等组分在1 000 °C下烧蚀时的分解产物氧化锌、二氧化硅、氧化铝等不同氧化物之



(a) 空白



(b) 氢氧化铝



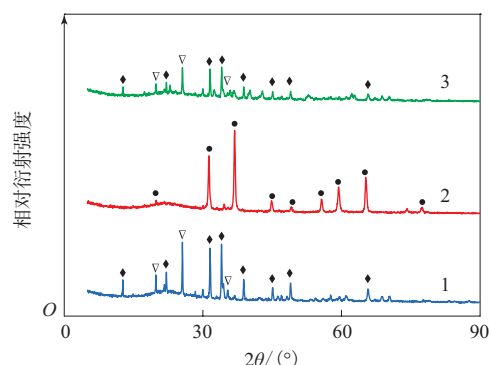
(c) 氢氧化镁

图5 陶瓷体弯曲断面的SEM照片

Fig. 5 SEM photos of bending section of ceramic residue 间会发生共晶反应,并析出新的晶体。其中加入氢氧化铝的陶瓷体中晶相的衍射峰强度相对较高,表明不同金属氧化物之间的共晶反应生成新晶相更多,因而对陶瓷体的力学性能改善也更为明显^[15]。

从图6还可以看出,与未添加金属氢氧化物的硅橡胶陶瓷体相比,添加氢氧化镁的硅橡胶陶瓷体中基本没有产生新的晶体,而且已有晶相的衍射峰强度变低,表明氢氧化镁的分解产物氧化镁没有参与共晶反应。

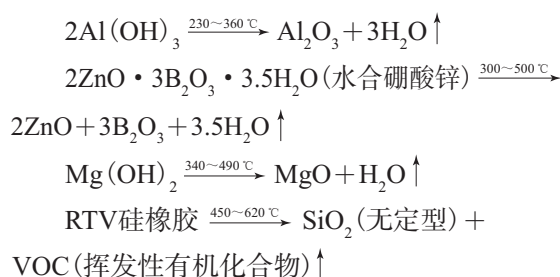
含有金属氢氧化物的RTV硅橡胶烧蚀过程中可能发生的热分解反应如下:



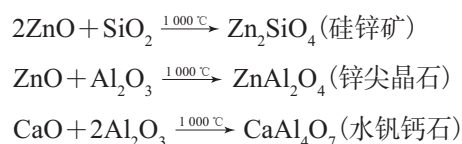
1—空白, 2—氢氧化铝, 3—氢氧化镁; ◆—硅锌矿, ●—锌尖晶石, ▽—水钒钙石。

图6 陶瓷体的XRD谱

Fig. 6 XRD spectra of ceramic residue



氧化物间共晶反应如下:



3 结论

(1) 与未添加金属氢氧化物相比,添加氢氧化镁会明显降低陶瓷化RTV硅橡胶的力学性能,而添加氢氧化铝的硅橡胶的力学性能变化不明显。

(2) 与添加氢氧化镁相比,添加氢氧化铝的陶瓷化RTV硅橡胶在1 000 °C烧蚀后所得陶瓷体的外观更加稳定,形状保持更好,陶瓷体断面更致密。由于生成大量的锌尖晶石,添加氢氧化铝的硅橡胶陶瓷体的瓷化强度提高,三点弯曲强度从未添加金属氢氧化物时的5.53 MPa增大到12.30 MPa。

参考文献:

- [1] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009.
- [2] 艾国金,马文石,王惠祖. 无机阻燃剂对单组分室温硫化硅橡胶性能的影响[J]. 橡胶工业,2007,54(5):279-282.

- [3] Zheng J, Han D, Zhao S, et al. Constructing a Multiple Covalent Interface and Isolating a Dispersed Structure in Silica/Rubber Nanocomposites with Excellent Dynamic Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10 (23) : 19922–19931.
- [4] Qian Y, Dong F, Guo L, et al. Preparation and Properties of Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber Using Triethoxy [2-(4-methylcyclohex-3-en-1-yl) propyl] Silane as a Novel Cross-linking Agent[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 173: 109068.
- [5] Guo J H, Chen X M, Zhang Y. Improving the Mechanical and Electrical Properties of Ceramizable Silicone Rubber/Halloysite Composites and Their Ceramic Residues by Incorporation of Different Borates[J]. Polymers, 2018, 10 (4) : 388.
- [6] Guo J, Wei G, Yu W, et al. Effect of Glass Frit with Low Softening Temperature on the Properties, Microstructure and Formation Mechanism of Polysiloxane Elastomer-based Ceramizable Composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 136: 71–79.
- [7] Song J, Huang Z, Qin Y, et al. Thermal Decomposition and Ceramifying Process of Ceramifiable Silicone Rubber Composite with Hydrated Zinc Borate[J]. Materials, 2019, 12 (10) : 1591.
- [8] Gong X H, Wu T Y, Ma J, et al. Improved Self-supporting Property of Ceramifying Silicone Rubber Composites by Forming Crystalline Phase at High Temperatures[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 706: 322–329.
- [9] Zhang G, Wang F, Huang Z, et al. Improved Ablation Resistance of Silicone Rubber Composites by Introducing Montmorillonite and Silicon Carbide Whisker[J]. Materials, 2016, 9 (9) : 723.
- [10] Zirmstein B, Schulze D, Schartel B. Combination of Phosphorous Flame Retardants and Aluminum Trihydrate in Multicomponent EPDM Composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2020, 60 (2) : 267–280.
- [11] 贾丽, 杨再文, 刘华飞, 等. 改性 $Mg(OH)_2$ 对脱醇型RTV硅橡胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2005, 19 (2) : 17–19.
- [12] 郭建华, 罗昆, 曾幸荣. 氢氧化铝填充型阻燃硅橡胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2007, 54 (8) : 471–474.
- [13] 闫闯, 程庆魁, 白鹏翔, 等. 无卤复配阻燃剂在天然橡胶胶料中的应用[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (3) : 200–204.
- [14] Allen N S, Fatinikun K O, Henman T J. Thermal and Photochemical Oxidation of Polypropylene. Influence of Residual Catalyst Levels in Unstabilised Diluent and Gas Phase Polymers[J]. European Polymer Journal, 1983, 19 (7) : 551–554.
- [15] Guo J, Yong Z, Li H, et al. Effect of the Sintering Temperature on the Microstructure, Properties and Formation Mechanism of Ceramic Materials Obtained From Polysiloxane Elastomer-based Ceramizable Composites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 678: 499–505.

收稿日期: 2020-09-07

Effect of Metal Hydroxides on Ceramic Properties of RTV Silicone Rubber

GOU Zhi¹, GUO Jianhua¹, HU Xinsong², DENG Lihua², CHENG Xiaolian²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 2. Guangzhou Glorystar Chemicals Co., Ltd, Guangzhou 510450, China)

Abstract: Ceramizable room-temperature-vulcanized (RTV) silicone rubber was prepared with α, ω -dihydroxyl polydimethylsiloxane (107 silicone rubber) as the matrix and metal hydroxides (aluminum hydroxide and magnesium hydroxide) as the ceramic additives. The effects of metal hydroxides on the properties of the silicone rubber were investigated. The results showed that the mechanical properties of the silicone rubber with magnesium hydroxide decreased significantly, while the mechanical properties of the silicone rubber with aluminum hydroxide didn't change much. The ceramic residue derived from the sintering of the silicone rubber with aluminum hydroxide at 1 000 °C possessed more stable appearance, better shape retention and more compact ceramic residue section than those with magnesium hydroxide. The three-point flexural strength of the ceramic residue derived from the silicone rubber with aluminum hydroxide was significantly greater than that from the silicone rubber without metal hydroxide.

Key words: silicone rubber; room temperature vulcanization; metal hydroxide; aluminum hydroxide; magnesium hydroxide; ceramization; three-point flexural strength