

耐高温室温硫化氟硅橡胶*

彭文庆 杨始燕 邓晓东 谢择民

(中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 采用原硅酸乙酯和硅氮聚合物(KH-CL)为交联剂制备了两种室温硫化氟硅橡胶,通过TG、IGA以及测定溶胶量等方法研究了两种氟硅橡胶在氮气下的降解动力学,并分别求出了降解速率和活化能.通过对比两种氟硅橡胶的热稳定性,阐述了硅氮交联剂对于提高氟硅橡胶热稳定性的作用机理.

关键词 热稳定性, 室温硫化, 氟硅橡胶

甲基硅橡胶具有优良的耐高温和耐低温性能,然而却不耐油类和非极性溶剂,故不能用于密封暴露在油类和非极性溶剂中的润滑系统、油箱及输油管道等.

在硅橡胶中引入含氟基团所得到的氟硅橡胶具有优异的耐油类和非极性溶剂的性能,其中最具有代表性的是甲基三氟丙基硅橡胶,它能在大多数燃油、润滑剂以及溶剂介质中正常工作,广泛应用于航空航天以及汽车工业中作为密封材料使用^[1].

氟硅橡胶按硫化方法可分为高温硫化和室温硫化两种类型,其热稳定性都不及甲基硅橡胶,对于高温硫化氟硅橡胶而言,其长期使用温度不能超过200℃,在250℃下只能短期使用^[2],而对于室温硫化氟硅橡胶来说,由于在硫化过程中使用了在高温下会导致硫化胶降解的有机锡作为催化剂,同时放出的低分子如醇类也会导致硫化胶的降解,因而室温硫化氟硅橡胶的使用温度更低,这样就限制了氟硅橡胶在高温条件下的应用.

国外在改进氟硅橡胶热稳定性的研究主要集中在改变主链结构上^[1,3],即在主链上引入体积较大的刚性基团,通过阻止主链的成环降解来达到提高氟硅橡胶热稳定性的目的.其最大的缺点是经过改性的氟硅橡胶玻璃化温度较高,低温性能差,且合成上有一定的困难.

我们曾报道过一类聚硅氮烷交联剂KH-CL,该交联剂曾应用于甲基硅橡胶中,可将其在惰性气氛封闭体系下的耐温性由200℃提高到350℃^[4].本文采用KH-CL交联剂代替原硅酸乙酯,在不加有机锡催化剂的条件下使氟硅橡胶硫化,通过TGA、IGA以及溶胶量的测定,将其与采用原硅酸乙酯交联的氟硅橡胶硫化胶的热稳定性进行了对比,并对KH-CL交联剂对提高氟硅橡胶耐温性机理做了初步的探讨.

1 试验部分

1.1 生胶及试剂

生胶采用的是上海有机氟材料研究所生产的甲基三氟丙基硅橡胶,粘度44Pa·s,挥

* 1998-09-07 收稿,1998-10-26 修稿

发份 2.2%; KH-CL 交联剂按本实验室方法合成; 原硅酸乙酯、丁基锡和乙二胺均为北京试剂一厂生产。

1.2 硫化胶配方

FSi-A 氟硅生胶 100 份, 原硅酸乙酯 2 份, 丁基锡 0.5 份, 乙二胺 0.25 份。

FSi-B 氟硅生胶 100 份, KH-CL 交联剂 5 份。

1.3 硫化胶的热分析

恒温热失重(IGA) 在镍舟中盛放 0.2~0.3g 硫化胶样品, 放入干燥洁净的玻璃管中, 在 120℃ 下烘 4h 以除去水分, 在 N₂ 气流下冷却, 然后将试管封闭。将封有样品的试管放入指定温度的老化炉中老化, 测定不同时间的样品失重。

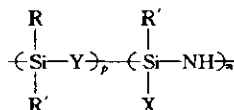
等速升温热失重(TGA) 采用 PERKIN-ELMRE VII 热分析仪测定, 升温速率 20℃/min。

1.4 溶胶量的测定

于 25℃ 下将精确称量的 0.2g 左右的硫化胶样品浸入过量的乙酸乙酯中, 直至达到溶胀平衡状态(约需 48h)。将硫化胶取出, 用滤纸将其表面擦干, 放入带塞子的锥形瓶中称重, 最终在室温下减压除去硫化胶中的溶剂并称重。从硫化胶初始重量和最终重量我们可以计算其溶胶量。同时用溶胀比(达到溶胀平衡时样品的重量/最终样品重量)来反映硫化胶的交联密度的变化, 溶胀比越大, 交联密度越小。

2 结果与讨论

硅氮交联剂 KH-CL 由本实验室合成, 其结构如下:



R = CH₃, C₆H₅, OC₂H₅ etc.; R' = CH₃, C₆H₅, NH etc.; X, Y = NH, O

通过等速升温热失重比较了 FSi-A 和 FSi-B 在 N₂ 下的热稳定性, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看到, 对应于样品失重 10% 的温度, FSi-B 比 FSi-A 高出 50℃, 即采用含氮的 KH-CL 作为交联剂可有效提高室温硫化氟硅橡胶在 N₂ 下的热稳定性。

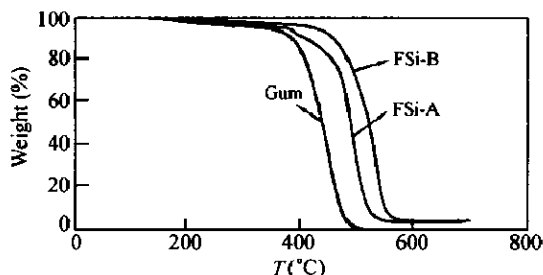
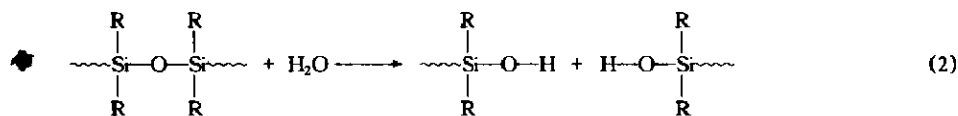


Fig. 1 TGA curves of fluorosilicon gum and vulcanites

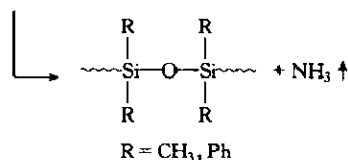
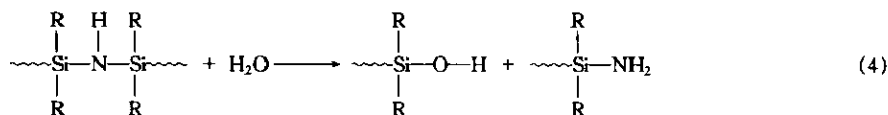
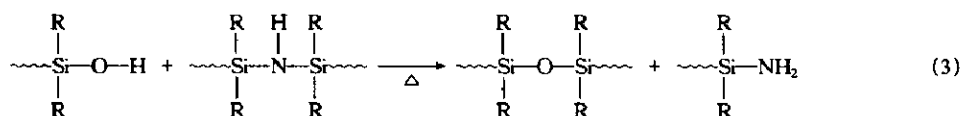
进一步通过恒温热失重研究了 FSi-A 和 FSi-B 在 N₂ 下的降解动力学。

首先测定了不同温度下氟硅橡胶在封闭体系中的降解速率常数, 结果如表 1 所示。从



水解反应的特点是链的断裂是无规的,导致硫化胶的交联密度下降且溶胶量上升.

在我们的前期工作中曾发现硅氮化合物可以有效地提高甲基硅橡胶在封闭体系中的热稳定性,并提出了相应的机理^[5]:



硅氮化合物是通过消除胶料中的硅羟基和水分从而达到抑制硅橡胶由硅羟基和水分引发的主链降解的目的.从以上的实验结果来看,聚硅氮烷交联剂同样可以通过上述机理对氟硅橡胶起作用,从而提高氟硅橡胶的热稳定性.对于以原硅酸乙酯交联的氟硅橡胶硫化胶 FSi-A,由于在硫化过程中使用了有机锡促进剂,同时在硫化过程中会放出小分子乙醇,这使得硫化胶具有较差的热稳定性.例如 FSi-A 在 250℃ 以上发生严重的解聚,放出低分子环硅氧烷,8h 就表现出较大的失重;而采用硅氮交联剂 KH-CL 交联得到的氟硅橡胶硫化胶 FSi-B 由于在硫化过程中未使用有机锡作促进剂,同时过量的硅氮交联剂可以与体系中的微量水分反应,通过消除硅羟基和水分达到了抑制由硅羟基引发的解聚和水解导致的无规降解,这样就大大提高了硫化胶的热稳定性,如图 3 所示.

通过对硫化胶溶胀平衡的测定可以看出水分对硫化胶降解的影响.图 4 是 FSi-B 在 265℃ 下老化不同的时间溶胶量对时间的关系.从图中可以看出,溶胶量随时间的延长先下降然后上升,这证明硫化胶在老化过程中发生了交联反应,即发生了如(3)、(4)式所示的反应.而 FSi-A 在 200℃ 老化 24h 样品虽然失重不大,但样品变软发粘,且具有流动性,

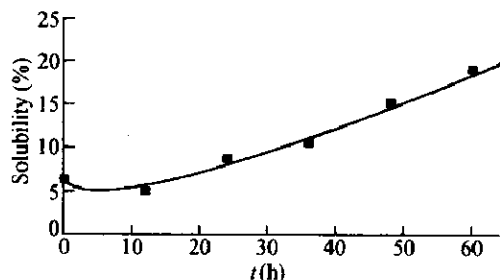


Fig. 4 Oven ageing of FSi-B at 265℃

其溶胶量达 100%,这说明水分对于硫化胶的降解是严重的.

综上所述,采用聚硅氮烷 KH-CL 替代原硅酸乙酯为交联剂得到的硫化胶具有较高的热稳定性.以聚硅氮烷 KH-CL 为交联剂实现了非催化交联,避免了由有机锡催化剂在高温下导致的降解,同时过量的聚硅氮烷交联剂可以消除体系中的硅羟基和水分,从而达

到抑制由硅羟基和水分引起的降解,因此所得的氟硅橡胶硫化胶的热稳定性得到了较大的提高.同改进主链结构来提高氟硅橡胶热稳定性的方法相比,这种通过改进交联体系来达到提高氟硅橡胶热稳定性的方法具有简便易行的优点,具有一定的应用前景.

REFERENCES

- 1 Pierce O R, Kim Y K. J Elastoplastics, 1971, 3: 82~91
- 2 Thomas D K. Polymer, 1972, 13: 479~484
- 3 Patterson W J, Morris D E. Journal of Polymer Science, Part A-1, 1972, 10, 1: 169~178
- 4 Xie Zemin(谢择民), Wang Qingzheng(王清正), Wang Jinting(王金亭), Shi Tong(师彤). CN Pat C08g, 93117929. 1993-09-30
- 5 Xie Zemin(谢择民), Wang Jinting(王金亭), Li Qishan(李其山). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1989, 1: 46~51

STUDIES ON HIGH TEMPERATURE RESISTANCE OF ROOM TEMPERATURE VULCANIZED FLUOROSILICONE RUBBERS

PENG Wenqing, YANG Shiyan, DENG Xiaodong, XIE Zemin

(Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Fluorosilicones are less stable than conventional methyl silicones because they are more likely to revert to low molecular weight cyclic products, especially in sealed circumstance. As for RTV fluorosilicone rubbers, they are usually vulcanized by ethyl silicate and diethylene diamine, and liable to suffer from reversion by water and catalyst and alcohol byproducts emit during vulcanization. Instead of ethyl silicate, one RTV fluorosilicone rubber was prepared by using polysilazane KH-CL as crosslinking agent without using diethylene diamine as catalyst. The thermal stability of fluoroisilicone rubber crosslinked by KH-CL (FSi-B) was compared with fluorosilicone rubber crosslinked by ethyl silicate and diethylene diamine (FSi-A) in sealed circumstance by TG, IGA and solubility. The results showed that FSi-B was much more stable than FSi-A due to eliminating water and siloxy that can lead to reversion of fluorosilicone rubber.

Key words Thermal stability, Room temperature vulcanization, Fluorosilicone rubber