

苯基硅中间体对阻尼硅橡胶性能的影响

任子初 王建月 周鹏 王硕珏 赵云峰

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘 要 为了提高硅橡胶高温下的阻尼性能,将高苯基含量的苯基硅中间体添加到硅橡胶中,并使用硫化剂2,4-二氯过氧苯甲酰(DCLBP)与硅橡胶共硫化。通过无转子硫化仪、SEM、DMA、TG对改性硅橡胶性能进行表征。结果表明:随苯基硅中间体用量的增加,硅橡胶的硫化程度降低,硬度和拉伸强度下降,而拉伸伸长率、撕裂强度和高温下的损耗因子 $\tan\delta$ 明显提高。当添加量为15份时,硅橡胶拉伸强度为7.75 MPa,最大损耗因子 $\tan\delta_{\max}$ 从0.2提高到0.3。

关键词 阻尼,硅橡胶,苯基硅中间体

中图分类号:TB33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2020.01.009

Effect of Silicone Intermediates on Properties of Damping Silicone Rubber

REN Zichu WANG Jianyue ZHOU Peng WANG Shuojue ZHAO Yunfeng

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to improve the damping properties of silicone rubber at high temperature, a silicon intermediate with high phenyl content is added to the silicone rubber and co-vulcanized with silicone rubber using 2,4-dichloroperoxybenzoyl (DCLBP) as vulcanizing agent. Silicone rubber were characterized by the rotorless vulcanizer, SEM, DMA and TG. The results show that with the increasmet of the amount of phenyl silicon intermediate, the degree of vulcanization of silicone rubber, the hardness and tensile strength decrease, while the elongation at break, tear strength and loss factor $\tan\delta$ at high temperature are significantly improved. When the using amount is 15 parts, the tensile strength of the silicone rubber is 7.75 MPa, and $\tan\delta_{\max}$ increases from 0.2 to 0.3.

Key words Damping, Silicone rubber, Phenyl silicon intermediate

0 引言

硅橡胶作为一种优良的阻尼减振材料,具有良好的耐高低温性能、耐辐照性能,可以在宽的温度范围内保持模量的稳定,在航空航天领域得到了广泛的应用^[1]。但硅橡胶在室温及高温区域的阻尼性能较差,随着硅橡胶减振器使用温度的提高,迫切需要提高硅橡胶在高温下的阻尼系数^[2]。

常见的提高硅橡胶阻尼性能的方法主要有与高玻璃化转变温度(T_g)的橡胶、树脂共混^[3-4],形成互穿网络^[5],添加填料增强耗能等^[6-7],但硅橡胶由于 T_g (-70~-140℃)远低于室温,同其他聚合物相容性较差,很难得到稳定均一的体系^[8]。

将与硅橡胶相容性好的聚硅氧烷加入到硅橡胶中作为阻尼添加剂,是提高硅橡胶阻尼性能的一个好方法。赵艳芬^[9]通过合成多苯基聚硅氧烷并加入到硅橡胶中,显著提高了硅橡胶在-50~150℃的阻

尼系数。张志广^[10]比较了二甲基硅油、羟基硅油、苯基硅油对硅橡胶阻尼作用的影响,发现相同用量下,苯基硅油的空间位阻最大,对硅橡胶阻尼性能的提升效果最好。

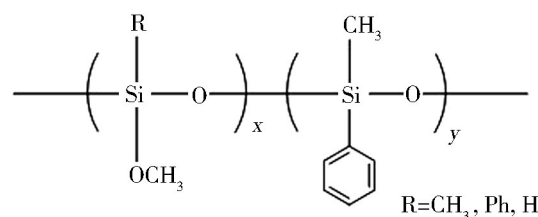


图1 苯基硅中间体分子式

Fig. 1 Molecular formula of phenyl silicon intermediate

苯基硅中间体(图1)是一种高苯基含量的聚硅氧烷,具有与硅橡胶相同的主链结构,并带有活性基团,一般用于硅树脂改性,还未有在硅橡胶中应用的报道。为此,本文通过将高苯基含量的苯基硅中间

收稿日期:2019-07-11

第一作者简介:任子初,1995年出生,硕士研究生,研究方向为粘弹性阻尼减振材料。E-mail:ren,zichu@163.com

体加入到硅橡胶中,研究其对硅橡胶阻尼性能、力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

甲基苯基硅橡胶(120-1),上海树脂厂有限公司;苯基硅中间体,分子量1 000~1 500,苯基:甲基比为1.0:1;气相法白炭黑;硫化剂DCLBP,均为市售。

1.2 混炼和成型

室温下在开放式炼胶机中加入甲基苯基硅橡胶,待生胶包辊后依次加入气相法白炭黑,苯基硅中间体,硫化剂,混炼10 min,薄通5~10遍后出片,打卷3~5次,裁片后放入模具和平板硫化机中进行硫化,按照用无转子橡胶硫化仪确定的正硫化时间进行硫化,二段硫化时间 $200\text{ }^{\circ}\text{C}\times 4\text{ h}$ 。所制备的改性硅橡胶命名见表1。

表1 苯基硅中间体改性硅橡胶的命名
Tab. 1 The name of modified silicone rubber

编号	苯基硅中间体用量/(%)
GY-0	0
GY-5	5
GY-10	10
GY-15	15

1.3 测试分析

场发射扫描电镜采用Philips公司的FEG-650;动态力学测试采用德国GABO公司的粘弹谱仪EPLEXOR 500N,测试方法为压缩模式, $-70\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率为 3 K/min ;TG测试在美国Perkin-Elmer公司热失重分析仪上进行,氮气气氛;力学性能按照GB/T531.1—2008和GB/T528—2009测试;压缩永久变形按照GB/T7759—1996, $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

使用无转子硫化仪研究了苯基硅中间体对硅橡胶硫化性能的影响,由表2和图2可以看出,随苯基硅中间体用量的增加, t_{10} 延长,表明苯基硅中间体提高了硅橡胶的焦烧安全性。

表2 苯基硅中间体对硅橡胶硫化特性的影响
Tab. 2 Effect of phenyl silicone intermediate on vulcanization properties of silicone rubber

编号	F_L /dN·m	F_{max} /dN·m	$F_{max}-F_L$ /dN·m	t_{10} /min	t_{90} /min
GY-0	0.49	1.84	1.35	0.55	5.72
GY-5	0.34	0.96	0.62	0.51	2.12
GY-10	0.44	0.73	0.30	0.72	3.93
GY-15	0.35	0.57	0.23	0.83	3.82

随着硫化的进行,硅橡胶分子间交联程度增加,分子链间滑移的阻力增大,对应图中表现为扭矩的上升,而随苯基硅中间体用量的增加,最大扭矩 F_{max} 下降,表明硅橡胶的硫化程度降低,这主要是因为,苯基硅中间体中大量的苯基在硫化过程中稳定了过氧化物分解产生的自由基,且苯基硅中间体中不含乙烯基,只能通过自身的甲基与硅橡胶进行交联,硫化活性较低。

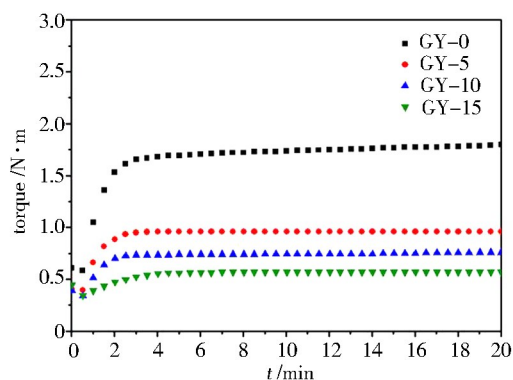
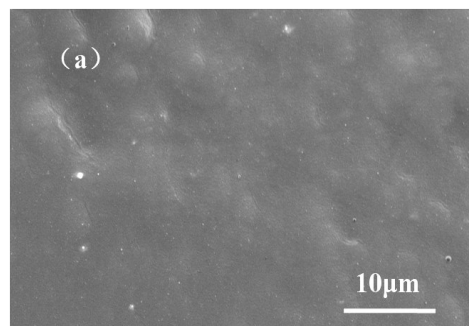


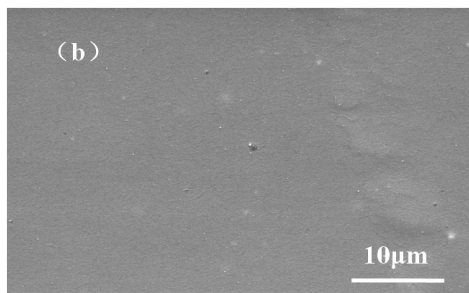
图2 苯基硅中间体改性硅橡胶的硫化曲线
Fig. 2 Vulcanization curves of phenyl silicon intermediate modified silicone rubber

2.2 SEM分析

为了验证苯基硅中间体与硅橡胶之间的相容性,使用SEM对添加前与添加后的微观形貌进行分析,如图3所示。



(a) 改性前



(b) 改性后

图3 苯基硅中间体改性前后硅橡胶的SEM照片
Fig. 3 SEM photograph of silicone rubber before and after modification of phenyl silicone intermediate

从图3可以看出,白炭黑呈颗粒状分散在硅橡胶基体中,当向硅橡胶中添加10份苯基硅中间体后,体系未出现明显分相,表明硅橡胶与苯基硅中间体之间相容性良好。

2.3 物理性能

从表3可以看出,随苯基硅中间体用量的增加,硅橡胶硬度和拉伸强度下降,因而在一些大应力场合的使用受到限制,但仍可达到7.75 MPa以上,而拉伸伸长率与撕裂强度明显上升,这可归因于前文中提到的硫化程度降低的影响,并且苯基硅中间体分

子量较低,在硅橡胶中起到了增塑的作用。

未添加苯基硅中间体之前撕裂强度只有16 kN/m,添加量为5份时,撕裂强度达到最大为55.3 kN/m,这是由于苯基硅中间体中大量苯基增强了硅橡胶链间的相互作用,但继续添加后由于交联密度的下降使得撕裂强度有所降低。随苯基硅中间体用量的增大,硅橡胶压缩永久变形增大,回弹性下降,这主要是因为硫化程度的降低以及苯基的大体积位阻限制了分子链的弹性回复。

表3 苯基硅中间体对硅橡胶力学性能的影响

Tab. 3 Effect of phenyl silicone intermediate on mechanical properties of silicone rubber

编号	Shore A 硬度	拉伸强度 /MPa	拉伸伸长率 /%	拉伸永久变形 /%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹	压缩永久变形/%
GY-0	53	10.2	390	2.08	16	9.93
GY-5	44	9.75	621	4.24	55.3	13.53
GY-10	43	9.13	674	7.64	45.7	15.72
GY-15	31	7.75	878	15.7	40.4	21.09

2.4 动态力学分析

通过DMA研究了苯基硅中间体对硅橡胶阻尼性能的影响。从图4可以看出,未改性的硅橡胶随温度升高硅橡胶损耗因子tanδ呈下降趋势,但添加苯基硅中间体后tanδ先升高后降低,当添加量为15份时,硅橡胶tanδ_{max}从未添加前的0.2提高到了0.3,对应温度为0℃,在-20~150℃内tanδ明显提高。

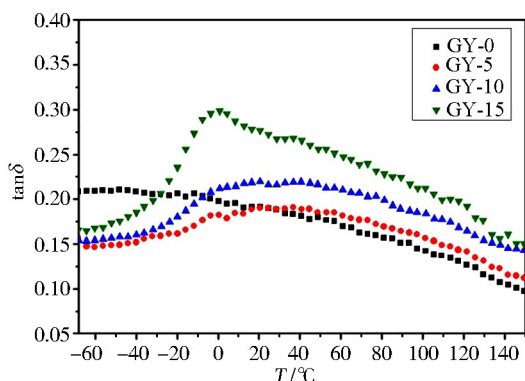


图4 苯基硅中间体改性硅橡胶的损耗因子-温度曲线
Fig. 4 tanδ-T curves of phenyl silicone intermediate modified silicone rubber

同时发现损耗峰温度逐渐往低温移动,这表明苯基硅中间体与硅橡胶之间并不是简单的共混,在硫化剂的作用下苯基硅中间体参与了硅橡胶的硫化,并改变了硅橡胶主链的柔性,苯基硅中间体作为新的弛豫单元进一步增加了硅橡胶的滞后损耗^[11]。而高温区损耗因子的提高可以归因于大体积的苯基基团阻碍了硅橡胶链段的回复,因而高温下硅橡胶的阻尼性能上升。

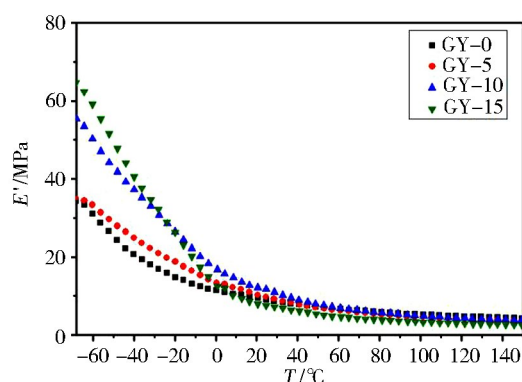


图5 苯基硅中间体改性硅橡胶的弹性模量-温度曲线
Fig. 5 E'-T curves of phenyl silicone intermediate modified silicone rubber

结合硅橡胶弹性模量-温度曲线进行分析(图5)可以发现,当温度低于20℃时,添加苯基硅中间体的硅橡胶模量开始快速上升,并随苯基硅中间体用量的增加,上升幅度更为明显。当温度从20℃下降到-60℃时,纯硅橡胶GY-0的弹性模量从10 MPa提高到了30 MPa,而添加15份苯基硅中间体的GY-15,弹性模量则从9 MPa提高到了58 MPa。因而可以看出,损耗峰的出现以及模量的上升,主要来源于苯基硅中间体自身的弛豫行为而非硅橡胶的玻璃化转变。

2.5 热稳定性

使用热失重分析仪考察了苯基硅中间体对硅橡胶热稳定性的影响(图6),未添加苯基硅中间体10%分解温度只有488.8℃,而添加5份、10份、15份苯基硅中间体后,10%分解温度对应提高到了553.2℃、

560.0 °C、561.8 °C,这是由于苯基稳定了降解过程中生成的自由基^[12],提高了硅橡胶的热稳定性。另外由于苯基含量的增加,残碳率增加,800 °C下的残余质量提高。

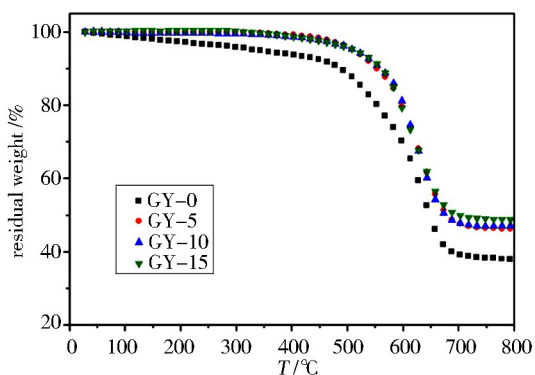


图6 苯基硅中间体改性硅橡胶的热失重曲线
Fig. 6 TG curves of phenyl silicon intermediate modified silicone rubber

3 结论

苯基硅中间体具有同硅橡胶相似的主链结构和更高的苯基含量,同硅橡胶有着良好的相容性,可以在提高硅橡胶损耗因子的同时不大幅降低硅橡胶的力学性能。随硅橡胶中苯基硅中间体用量的增加,硅橡胶的硫化程度降低,撕裂强度、断裂伸长率以及热分解温度提高。当苯基硅中间体添加量为15份时,硅橡胶拉伸强度为7.75 MPa,最大损耗因子 $\tan\delta_{\max}$ 从0.2提高到0.3。结果表明,苯基硅中间体可以作为一种改善硅橡胶高温阻尼性能的阻尼剂使用。

参考文献

[1] 赵云峰. 有机硅材料在航天工业的应用[J]. 有机硅材料, 2013(6):451-456.
ZHAO Y F. Application of silicone materials in aerospace industry[J]. Silicone Material, 2013(6):451-456.
[2] 孙希路,刘春霞,许鑫江. 耐高温硅橡胶的研究进展[J]. 有机硅材料, 2018,32(1):66-70.
SUN X L, LIU C X, XU X J. Research progress of high temperature resistant silicone rubber [J]. Silicone Material, 2018,32(1):66-70.
[3] 丁国芳,罗世凯,程青民. 高阻尼宽温域粘弹性硅橡胶复合材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(8):53-56.
DING G F, LUO S K, CHENG Q M. Study on preparation and properties of high damping and wide temperature-range

viscous-elastic silicone rubber compounds [J]. New Chemical Materials, 2009,37(8):53-56.

[4] 卢珣,李涛,陶刚,等. 改性硅橡胶宽温域阻尼材料研究[J]. 哈尔滨工程大学学报, 2016,37(1):92-97.

LU X, LI T, TAO G, et al. Study of modified silicone rubber damping materials with a wide temperature range [J]. Journal of Harbin Engineering University, 2016,37(1):92-97.

[5] WANG Y B, HUANG Z X, ZHANG L M. Damping properties of silicone rubber/polyacrylate sequential interpenetrating networks [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(B02):s517-s520.

[6] 谢志坚,叶林铭,唐振华,等. 空心玻璃微珠对硅橡胶动态力学性能的影响[J]. 橡胶工业, 2009,56(4):212-215.

XIE Z J, YE L M, TANG Z H, et al. Effect of hollow glass bead on dynamic mechanical properties of silicone rubber [J]. China Rubber Industry, 2009,56(4):212-215.

[7] LIU B Z, GAO X, ZHAO Y, et al. 9, 10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-oxide-based oligosiloxane as a promising damping additive for methyl vinyl silicone rubber (VMQ) [J]. Journal of Materials Science, 2017, 52(14):8603-8617.

[8] 常冠军. 粘弹性阻尼材料[M]. 北京:国防工业出版社, 2012.

CHANG G J. Viscoelastic damping materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2012.

[9] 赵艳芬,孙全吉,黄艳华,等. 多苯基聚硅氧烷对硅橡胶阻尼性能的影响[J]. 有机硅材料, 2012,26(6):387-391.

ZHAO Y F, SUN Q J, HUANG Y H. Effect of Modified Polysiloxane on Damping Properties of Silicone Rubber [J]. Silicone Material, 2012,26(6):387-391.

[10] 张志广,谢竞慧,陈彦北,等. 硅油的种类及用量对硅橡胶阻尼性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2016, 39(5):386-390.

ZHANG Z G, XIE J H, CHEN Y B, et al. Effect of type and amount of silicone oil on damping property of silicone rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2016,39(5):386-390.

[11] XIA L C, LI C H, XIAO M, et al. Effect of chain length of polyisobutylene oligomers on the molecular motion modes of butyl rubber: Damping property[J]. Polymer, 2018, 141(1):70-78.

[12] 石扬,黄艳华,薛磊,等. 甲基苯基硅橡胶的高低温性能研究[J]. 有机硅材料, 2016(2):93-96.

SHI Y, HUANG Y H, XUE L, et al. Study on the high & low temperature properties of methyl phenyl silicone rubber [J]. Silicone Material, 2016(2):93-96.