

聚硅氧硅氮烷胶黏剂耐湿热老化研究

许文 张欢 张新兰 邹士文

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

文 摘 对聚硅氧硅氮烷胶黏剂进行了高温高湿环境条件下的加速老化试验。经过 90 d 加速老化试验, 胶黏剂试样拉剪强度增长了 50% 以上。在高温高湿条件下, 高温对胶黏剂的后固化增强作用和湿度对粘接界面的弱化作用同时存在, 但增强作用远大于弱化作用。胶黏剂的 90 d 加速老化试验结果以及老化机理表明, 聚硅氧硅氮烷胶黏剂具有很好的耐高温高湿性能, 说明其具有较长的贮存寿命。

关键词 聚硅氧硅氮烷, 胶黏剂, 老化试验, 寿命

中图分类号: TB324

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2017.01.010

Hydrothermal Ageing Study of Polysilazane Adhesive

XU Wen ZHANG Huan ZHANG Xinlan ZOU Shiwen

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

Abstract Accelerated ageing tests have been carried out for polysilazane adhesive in high-temperature and high-humidity environments. After 90 days' accelerated ageing tests the lap shear strengths of adhesive specimen increased by more than 50%. In high-temperature and high-humidity environments adhesive postcure strengthening and humid interface weakening occurred simultaneously, but the former is much larger than the latter. The accelerated ageing results after 90 days combine the ageing mechanism showed that polysilazane adhesive had good high-temperature and humidity resistant properties, which indicated the relatively long storage lifetime of this adhesive.

Key words Polysilazane, Adhesive, Ageing tests, Lifetime

0 引言

聚硅氧硅氮烷胶黏剂属含硅氮、硅氧链段的聚合物材料, 具有突出的耐高温、耐水、耐气候性能^[1-4], 可用于航空、航天产品的耐高温粘接。聚硅氧硅氮烷胶黏剂在长期贮存使用过程中, 性能会随贮存环境条件和贮存时间产生变化, 可能导致粘接界面贮存失效, 因此, 其长期贮存后的老化性能成为备受关心的问题。胶黏剂用于航空、航天产品的贮存使用寿命要求很高, 因此十分必要开展聚硅氧硅氮烷胶黏剂的耐老化寿命研究。

在长期服役环境中, 影响胶黏剂性能的主要环境因素为温度和湿度, 特别是在潮气条件下, 水汽对粘接界面的破坏会导致界面强度的明显退化, 同时温度效应会加速水汽对界面的破坏^[5-6]。因此, 为尽快获得聚硅氧硅氮烷胶黏剂老化后的性能, 一般采用提高环境温度和湿度的加速老化试验^[7-8]。本文选择常

温下的拉剪强度作为材料老化性能考核指标, 采用高温高湿老化试验条件, 评估聚硅氧硅氮烷胶黏剂在常温使用环境条件下的贮存性能。

1 实验

1.1 材料及样品制备

制备钢/聚硅氧硅氮烷胶黏剂/钢加速老化试验件共 160 件。钢试片经喷砂表面处理, 使用聚硅氧硅氮烷胶黏剂进行粘接。胶黏剂适用期 3~5 h, 室温~60℃下在夹具中加压固化 2 d。

1.2 试验方法

加速老化试验按 GB/T15905—1995《硫化橡胶湿热老化试验方法》进行, 使用恒温恒湿环境试验箱 (ESPEC LHU-213); 拉剪强度测试按 GB7124—1986《胶粘剂拉伸剪切强度测定方法》进行, 使用 MTS/QT10 拉力试验机。红外光谱使用美国 Bio-Rad 仪器测试。

收稿日期: 2016-10-11

第一作者简介: 许文, 1971 年出生, 研究员, 主要从事非金属材料贮存与环境适应性研究工作。E-mail: xu-wen@hotmail.com

加速老化试验采用高温、高湿环境条件,选择 55、65、75、85℃ 四个温度点,相对湿度为 75%RH。在湿热老化 90 d 的周期内,分 0、14、21、30、45、60、75、90 d 8 个时段,且每个时段取 5 个试样进行拉剪强度的测试。

2 结果和讨论

2.1 力学性能分析

聚硅氧硅氮烷胶黏剂试样加速老化不同周期后的拉剪强度变化规律如图 1 所示。

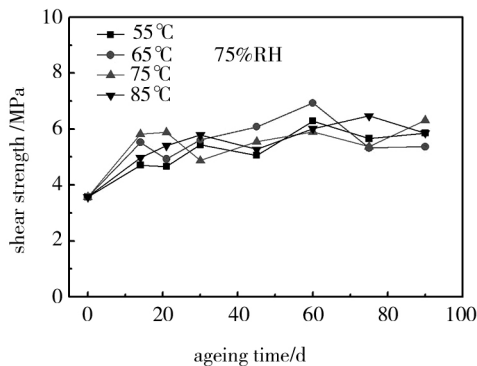


图 1 聚硅氧硅氮烷胶黏剂试样加速老化后的拉剪强度曲线

Fig.1 Lap shear strength curves of polysilazane adhesive specimens after accelerated ageing

从图 1 可见,聚硅氧硅氮烷胶黏剂的拉剪强度在高温高湿环境中随老化时间的增加而波动,但总体呈现了明显的上升趋势。为定量分析聚硅氧硅氮烷胶黏剂的性能退化规律,将聚硅氧硅氮烷胶黏剂试样加速老化后的数据转换为拉剪强度保持率,结果见表 1。

表 1 聚硅氧硅氮烷胶黏剂试样加速老化后的拉剪强度保持率

Tab.1 Strength retention rates of polysilazane adhesive specimen after accelerated ageing

老化时间 /d	拉剪强度保持率/%			
	55℃×75%RH	65℃×75%RH	75℃×75%RH	85℃×75%RH
14	131.9	154.6	163.0	139.5
21	130.5	138.1	164.7	151.5
30	152.4	157.1	136.4	162.2
45	141.7	170.3	155.5	147.6
60	176.2	194.1	165.3	168.6
75	158.5	149.3	150.4	181.2
90	164.1	150.4	176.8	164.1

从表 1 可见,聚硅氧硅氮烷胶黏剂在 90 d 的高温高湿环境中老化后,拉剪强度增长了 50% 以上。可以推测聚硅氧硅氮烷胶黏剂具有较长的贮存寿命,可以满足其在航空、航天领域使用的贮存寿命要求。

2.2 红外光谱分析

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2017 年 第 1 期

聚硅氧硅氮烷胶黏剂老化前的红外光谱见图 2。1 258 cm^{-1} 是 Si—CH₃ 对称变角振动吸收峰^[9]; 1 010 cm^{-1} 是 Si—O 伸缩振动吸收峰^[10]; 832 cm^{-1} 是 Si—CH₃ 摇摆振动吸收峰。1 500~1 600 cm^{-1} 的苯基 C=C 伸缩振动吸收峰小,说明胶黏剂体系含有少量苯基。3 624~3 728 cm^{-1} 是和硅相连的 O—H 伸缩振动吸收峰,此峰很低,说明羟基数量少。红外光谱结果说明胶黏剂是含少量苯基的甲基硅氧硅氮烷胶黏剂,硅氮键由于含量少,其吸收峰被硅氧键的吸收峰所掩盖。

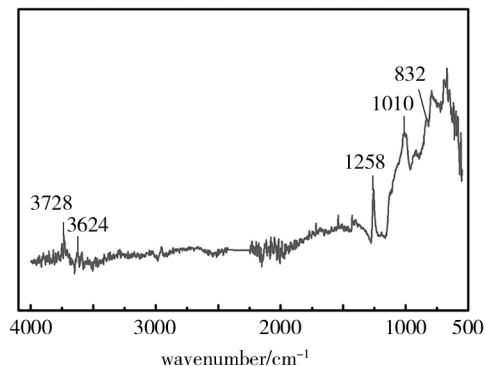


图 2 聚硅氧硅氮烷胶黏剂老化前红外光谱图
Fig.2 IR spectrum of polysilazane adhesive specimen before ageing

聚硅氧硅氮烷胶黏剂在 85℃×75%RH 条件下老化 90 d 后的红外光谱见图 3。1 259 cm^{-1} 是 Si—CH₃ 对称变角振动吸收峰; 1 007 cm^{-1} 是 Si—O 伸缩振动吸收峰; 833 cm^{-1} 是 Si—CH₃ 摇摆振动吸收峰。与老化前相比,1 007 cm^{-1} 处的吸收峰变高,说明胶黏剂老化所进行的反应使得 Si—O 的含量增高。3 000 cm^{-1} 以上吸收峰消失,说明羟基反应生成了 Si—O。老化前后的红外光谱图说明胶黏剂经老化后, Si—O 增多了,也就是交联网络增强了,这与胶黏剂试样的拉剪强度提高相对应。

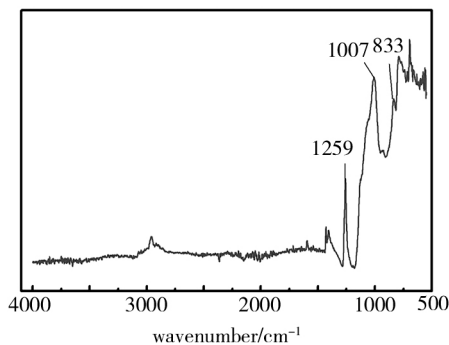


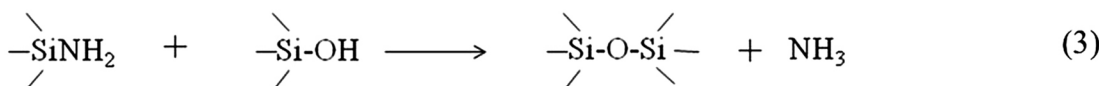
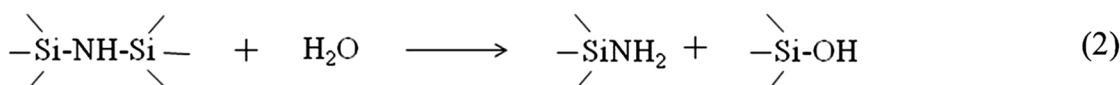
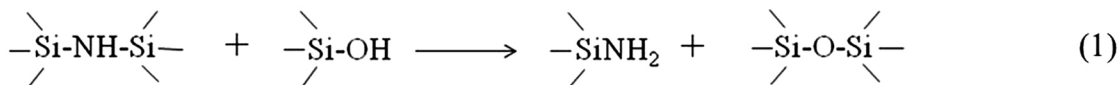
图 3 聚硅氧硅氮烷胶黏剂老化后红外光谱图
Fig.3 IR spectrum of polysilazane adhesive specimen after ageing

2.3 老化机理分析

聚硅氧硅氮烷为含硅氮键和硅氧键的胶黏剂。一般情况下,在硅橡胶内和其填料的表面上含有少量的硅羟基和水,它们在高温时会破坏硅氧键,使聚合物降解为小环体,这是硅橡胶老化后强度等性能下降的主要原因之一。若聚合体系中存在比较耐水的硅氮键,这种键在常温时难以参加反应,在高温时吸附的水和活化的硅羟基首先和硅氮键反应,反应机理如式(1)~(3)。因此, Si—OH 和水都转化为 NH₃ 逸出,同时产生 Si—O—Si 键,形成新的交联网络,而不是发生降解。这种后固化作用使得高温条件下聚硅

氧硅氮烷胶黏剂性能不下降,反而提高。

在高湿度环境中,水汽会对胶黏剂试样粘接界面产生弱化作用,但在聚硅氧硅氮烷胶黏剂结构中,有一定比例高位阻硅氮键段存在,由于空间阻碍效应,提高了聚硅氧硅氮烷胶黏剂的水解稳定性。在高温高湿条件下,高温对聚硅氧硅氮烷胶黏剂的后固化增强作用和湿度对粘接界面的弱化作用同时存在,但增强作用远大于弱化作用,以致在 90 d 的加速老化后,聚硅氧硅氮烷胶黏剂的拉剪强度增长了 50% 以上。



3 结论

(1) 聚硅氧硅氮烷胶黏剂在 90 d 加速老化试验后,其拉剪强度增加了 50% 以上。在高温高湿条件下,高温对胶黏剂的后固化增强作用和湿度对胶黏剂粘接界面的弱化作用同时存在,但增强作用远大于弱化作用,胶黏剂具有很好的耐高温高湿性能。

(2) 老化前后的红外光谱表明, Si—O 含量增加,交联网络增强,这与拉剪试样老化后强度的增加一致。

(3) 通过 90 d 的湿热环境加速老化试验,依据对聚硅氧硅氮烷胶黏剂老化机理的分析,可以推测聚硅氧硅氮烷胶黏剂具有较长的贮存寿命,可以满足其在航空、航天领域使用的贮存寿命要求。

参考文献

- [1] 李光亮. 有机硅高分子化学[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
[2] 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.

[3] 韩淑玉, 雷育民. 国产苯基硅橡胶的研究[J]. 特种橡胶制品, 1981(3): 7-9.

[4] 王韵然, 罗廷纲, 夏志伟, 等. 硅橡胶老化性能的研究进展[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 58-61.

[5] 蒋舰, 郑知敏, 谢择民, 等. 硅氮烷添加剂的水解稳定性对硅橡胶热稳定性的影响[J]. 高分子学报, 2002(5): 622-627.

[6] 苏正涛, 秦瑞祥, 朱华, 等. 苯基硅橡胶的热空气老化性能研究[J]. 有机硅材料, 2012, 26(4): 248-250.

[7] 李昂. 橡胶的老化与寿命估算[J]. 橡胶参考资料, 2009, 39(3): 8-10.

[8] 李久祥, 刘春和. 导弹贮存可靠性设计应用技术[M]. 北京: 海潮出版社, 2001.

[9] SOCRATES G. Infra-red and raman characteristic group frequencies[M]. USA: John Wiley & Sons, LTD, 1994: 241.

[10] 中西香尔, 索罗曼. 红外光谱分析 100 例[M]. 王绪明, 译. 北京: 科学出版社, 1984: 44.