

空间级加成型室温硫化硅橡胶粘结剂的研究

杨始燕 汪倩 谢择民

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

徐抗 吕伟

(天津电源研究所 天津 300381)

文 摘 研究了一种新的空间级加成型室温硫化硅橡胶 KH—SP—B,它的特点在于具有低的热真空失重,在 125 °C ×24 h, 1×10^{-10} MPa 下的热真空失重可小于 0.3 %;高的粘接强度,与金属及聚酰亚胺等的粘接强度可达到 2 MPa 以上;高的热稳定性能,分解温度可达 524 °C;优异的低温性能,脆性温度为 -114 °C;良好的电性能,体积电阻率可达 1.3×10^{16} Ω·cm。是一种综合性能优良的空间级室温硫化硅橡胶。

关键词 空间级,加成型,硅橡胶,室温硫化

Study on Space Grade Addition Cured RTV Silicone Rubber

Yang Shiyan Wang Qian Xie Zemin

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

Xu Kang L üWei

(Tianjin Institute of Power Sources Tianjin 300381)

Abstract A new addition cured RTV (room temperature vulcanizing) silicone rubber named KH—SP—B is presented here. It is characterized by very lower total weight loss below 0.3 % at 125 °C ×24 h and 1×10^{-10} MPa, higher adhesive strength above 2 MPa between metal and polyimide, better heat resistance with pyrolysis temperature of 524 °C, better low temperature property with brittle temperature of -114 °C and the lower volume resistivity of 1.3×10^{16} Ω·cm. It can be considered as a good quality space grade addition cured RTV silicone rubber.

Key words Space grade, Addition cured, Silicone rubber, RTV

1 前言

硅橡胶具有优良的耐高低温、耐紫外线、耐辐照、绝缘、透光率高等性能,所以广泛用于航天、航空、电子等领域。有人认为硅橡胶是空间用最理想的材料^[1]。室温硫化硅橡胶粘结剂的种类很多,按硫化机理分类,可分为加成型和缩合型两类。加成型室温硫化硅橡胶由于在硫化过程中不放出低分子副产物,所以产品的尺寸稳定性很好;缩合型室温硫化硅橡胶由于在高温时残存的催化剂会引发硅橡胶

的主链降解而放出低分子环硅氧烷,所以加成型比缩合型室温硫化硅橡胶具有更低的真空热失重,更适合作为空间级材料使用。

据报道,国外从 60 年代末就已开始使用加成型硅橡胶作为卫星太阳能电池的粘结剂,并已逐渐代替缩合型硅橡胶。其中最具有代表性的产品有美国的 DC93—500^[2]和德国的 RTV—S691 与 RTV—S695^[3]。它们最大特点是热真空失重低,其中 DC93—500 为 0.22 %,RTV—S695 为 0.23 %,RTV—S691 为 1 %。

收稿日期:1999-03-22

杨始燕,1958 年出生,高级工程师,主要从事高性能有机硅材料方面的研究工作

近十年来中国科学院化学所较系统地开展了这方面的研究工作,现已研制出6种具有低热真空失重的加成型和缩合型空间级硅橡胶(其真空热失重为0.1%~0.3%)并已在多种航天器上得到应用。本文将着重报道兼具高粘结强度的空间级加成型室温硫化硅橡胶KH—SP—B的各项性能。

2 胶料的制备

(1) KH—SP—B 硅橡胶

由本实验室用混合环体(D_xD_y^{ph}、八甲基环四硅氧烷(D₄) 在四甲基氢氧化铵碱胶催化下合成,苯基含量3%~5%。加入一定量的SiO₂补强填料后以铂化合物为催化剂,与含氢硅油加成反应制得。

(2) 107 硅橡胶

北京化工二厂生产的107羟基硅油,经本实验室提纯后达到空间级,加入同样份数的SiO₂,以二月桂酸二丁基锡为催化剂,以原硅酸乙酯为交联剂缩合反应制得。

(3) 乙烯基硅橡胶

晨光化工厂生产的乙烯基硅油(乙烯基封端),经本实验室提纯后达到空间级,加入同样份数的SiO₂,以铂化合物为催化剂,与含氢硅油加成反应制得。

3 KH—SP—B 胶的各项性能

3.1 KH—SP—B 胶的物理性能

外观与颜色为半透明或其它颜色的可流动的油状物;粘度为60 Pa·s~80 Pa·s;包装为双组分包装;储存期为12个月以上;可操作时间为0.5 h~3 h。

3.2 KH—SP—B 胶的热失重

3.2.1 热真空失重

卫星等航天器在外层空间运行时,真空度甚高,而且温度在很大的范围内发生周期性变化。这些因素都对硅橡胶的性能产生影响,尤其是挥发物质的逸出,造成对太阳能电池和光学仪器的污染,降低了它们的使用效率,缩短卫星的使用寿命,因此必须尽量降低热真空失重。经兰州物理所按QI B22—87标准测定,我们研制的KH—SP—B胶的失重率为0.2%~0.3%,达到美国DC93—500和德国RTV—S695的水平。

3.2.2 恒温热失重

宇航材料工艺 2000年 第1期

我们分别测定了KH—SP—B硅橡胶、国产加成型及缩合型室温硫化硅橡胶在250℃氮气和空气下老化前后的失重,如图1、图2所示。

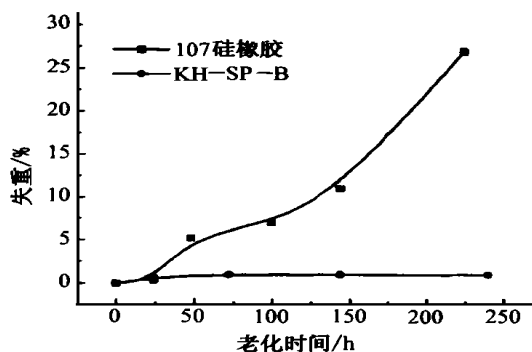


图1 硅橡胶的热失重(250℃, 氮气)

Fig. 1 The weight loss of silicone rubber (at 250℃, N₂)

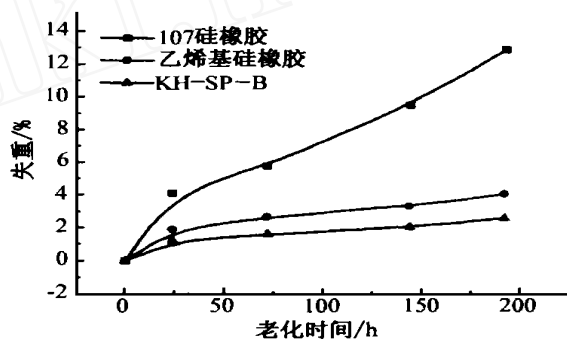


图2 硅橡胶的热失重(250℃, 空气)

Fig. 2 The weight loss of silicone rubber (at 250℃, air)

3.2.3 等速升温热失重

图3为两种硫化胶等速升温热失重曲线。

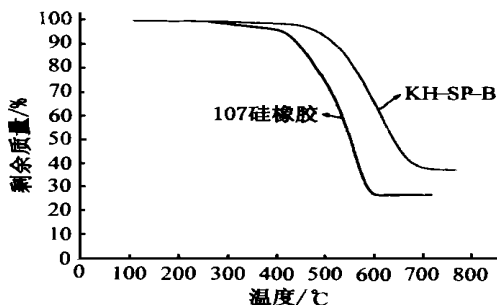


图3 不同样品在氮气下的TGA曲线

Fig. 3 TGA plot of different samples under N₂

从图中可求出相对于样品失重 10% 时的分解温度, KH—SP—B 的分解温度达到 524, 比提纯的 107 室温硫化硅橡胶的分解温度高 80 左右。

以上数据表明, 107 缩合型硅橡胶由于体系中有残存的丁基锡, 在高温下它很容易发生主链解扣式降解, 所以它的热失重较大(图 1), 分解温度也较低(图 3)。而加成型硫化胶由于结构中存在较多的次甲基, 它比甲基更容易被氧化, 但是它比 107 硅橡胶的热失重低, 这进一步说明 107 硅橡胶在空气下同样会发生降解。苯基硅氧链节的引入进一步提高了 KH—SP—B 硅橡胶在空气中的热稳定性(图 2), 所以 KH—SP—B 硅橡胶无论在氮气下还是在空气中都有更高的热稳定性。

3.3 低温性能

橡胶的脆性温度表示橡胶由高弹态向结晶或玻璃态转变, 失去弹性。硅橡胶低温性能的测试包括脆性温度、低温动态模量及线性膨胀系数等, 这些参数对航天器用材料具有非常重要的意义。

下面是对 KH—SP—B 胶低温性能的测试结果。

(1) 脆性温度

由中国科学院低温中心测定脆性温度为 -114。

(2) 低温动态模量

图 4 是采用 PERKIN—ELMRE—VII 型热分析仪, 在升温速率 20 /min 下测定的 T_g 。结果表明 KH—SP—B 的 T_g 转化温度可达 -110。

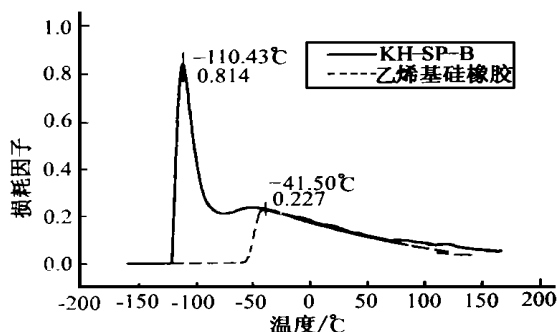


图 4 损耗因子与温度之关系

Fig. 4 DMA plot of different samples under N_2

(3) 线膨胀系数

表 1 是 KH—SP—B 与 DC93—500 和 RTV—S691 线膨胀系数的对比。

表 1 KH—SP—B 和 DC93—500 及 RTV—S691 的线膨胀系数

Tab. 1 Linear expansion coefficient of different silicone rubbers

温度/	线膨胀系数/ $10^{-5}K^{-1}$		
	KH—SP—B	DC93—500	RTV—S691
+20 ~ +100	+30.4	+30	+32.3
+20 ~ +50	+32.3	-	-
+20 ~ -50	-28.7	-	-
+20 ~ -110	-27.8	-	-
-140 ~ -180	-7.5	-7.0	-7.6

从以上结果可以看出, KH—SP—B 胶的低温性能已达到了 DC93—500 和 RTV—S691 的水平, 具有优良的耐低温性能。

3.4 耐辐照性能

(1) 耐电子辐照性能

样品经累积通量为 $=5 \times 10^{15} e/cm^2$ 的电子辐照后, 胶的表面保持平整, 柔软有弹性, 无裂纹。

(2) 耐紫外线辐照性能

将样品置于紫外线辐照箱中, 温度为 80, 辐照剂量为 11 340.5 当量太阳小时后, 外观和力学性能几乎没有变化。

3.5 电性能

用厚度为 2 mm, 表面积为 78.5 cm^2 的圆形试样在 CGZ—17B 型超高值绝缘电阻测试仪上测得 KH—SP—B 的体积电阻率为 $1.3 \times 10^{16} cm$ 。

3.6 KH—SP—B 胶的力学性能

3.6.1 粘结强度

加成型室温硫化硅橡胶是空间用理想的高分子材料, 但它与其他基材的粘结强度较低, 这一方面是由它本身的结构特点所致, 另一方面是有些基材易使加成型硅橡胶的催化剂中毒而导致硫化不完全或不硫化, 使得硅橡胶的粘结强度低, 只有 0.4 MPa ~ 0.8 MPa。为此我们一方面在橡胶中添加一定量的补强填料, 更重要的是研制出一种独特的促进剂及几种有效的表面处理剂, 彻底解决了硫化不完全的问题, 使我们研制的 KH—SP—B 胶与铝、不锈钢、银

宇航材料工艺 2000 年 第 1 期

及聚酰亚胺等各种材料的粘结强度达 2 MPa 以上(见表 2)。同时还做了湿环境下的老化试验,结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出,在经历了 9 个月的湿老化后粘结强度仍较高,所以这种胶的粘结强度基本不受湿度的影响。

表 2 KH—SP—B 胶的剪切强度

Tab. 2 Adhesion of KH—SP—B with metal and PI MPa

粘结面	剪切强度
铝—铝	3.0
不锈钢—不锈钢	2.5
银—银	2.0
聚酰亚胺—聚酰亚胺	2.3

表 4 KH—SP—B 在 250 °C 下老化前后力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of KH—SP—B after heat aging at 250 °C

老化时间/h	空气下			氮气下		
	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵氏 A)	拉伸强度/MPa	伸长率/%	硬度(邵氏 A)
0	1.4	140	30	1.4	140	32
24	1.65	140	30	1.8	150	34
72	2.0	160	31	1.7	150	33
144	2.1	170	33	1.7	180	30

结果表明,KH—SP—B 粘结剂在 250 °C 高温下无论在空气中还是在氮气下都保持了稳定的力学性能,拉伸强度、伸长率等都没有下降,因此可在 250 °C 高温下较长时间内使用。

4 结论

(1) 加成型室温硫化硅橡胶 KH—SP—B 具有非常低的热真空失重率,仅为 0.2 % ~ 0.3 %。

(2) KH—SP—B 胶对金属及聚酰亚胺等的粘结强度可达 2 MPa。

(3) KH—SP—B 胶的脆性温度为 - 110 °C,体积电阻率达 $1.3 \times 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(4) 与国产加成型室温硫化硅橡胶相比,各项性

表 3 KH—SP—B 胶湿气老化后的剪切强度

Tab. 3 Adhesion of KH—SP—B in 100 % wet environment

温度/°C	粘接面	剪切强度 /MPa	老化时间 /月
20.5	铝—聚酰亚胺	1.9	3
18.0	铝—聚酰亚胺	2.7	3
20.0	铝—聚酰亚胺	2.1	6
21.0	铝—聚酰亚胺	1.9	6
20.0	铝—聚酰亚胺	2.0	9
24.0	铝—聚酰亚胺	2.6	9

*以上数据是在室温下固化一个月后,又在 100 % 的湿度下贮存后所测得的。

3.6.2 热老化力学性能

表 4 是 KH—SP—B 粘结剂在 250 °C 空气和氮气环境下经 144 h 热老化前后的力学性能变化。

能有较大幅度提高,并可与美国 DC93—500 及德国 RTV—S691 硅橡胶相媲美,是一种理想的空用高分子材料。

参考文献

- Whipple C L, Thorne J A. Performance of elastomeric silicones in ablative and space environments. Rubber Chem. and Technol., 1966;39:1 247
- Pollard H E et al. Technical aspects of the in tel sat v solar assay. In: Conference Record of the Sixteenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1982:31 ~ 35
- Koch J. RTV—S695 a new adhesive for solar cell cover glasses. In: Proceeding of An International Symposium on Spacecraft Materials in Space Environment, ESA—SP—178, 1982:3 ~ 7