

聚硅氮烷固化不同苯基含量硅橡胶的性能研究

吕浩浩¹ 吴柯锐² 李杰¹ 郭安儒¹ 赵珩¹

(1. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2. 中国人民解放军93160部队, 北京 100076)

文 摘 本文以聚硅氮烷(PSN)为固化剂,分别固化四种不同苯基含量硅橡胶,研究了苯基含量对聚硅氮烷固化硅橡胶的性能影响。结果表明,随着苯基含量增加,低温下硅橡胶玻璃化转变温度升高,硅橡胶低温结晶性能降低,同时硅橡胶阻尼性能明显提高;室温条件下硅橡胶拉伸强度与断裂伸长率有所改善,但材料硬度与抗变形能力降低。

关键词 苯基硅橡胶,聚硅氮烷,苯基含量

中图分类号:TQ333.93

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.04.010

Study on Effect of Different Phenyl Content on Performances of Silicone Rubber Cured With Polysilazane

LYU Haohao¹ WU Kerui² LI Jie¹ GUO Anru¹ ZHAO Heng¹

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

(2. The PLA Unit 93160, Beijing 100076)

Abstract Using polysilazane as the curing agent and curing with four kinds of silicone rubber with different phenyl content, the effect of phenyl content on the performance of silicone rubber cured with polysilazane was investigated. The results show that as the phenyl content increases, the glass transition temperature of the silicone rubber at low temperatures increases, the low-temperature crystallization performance of the silicone rubber decreases, and the damping performance of the silicone rubber is significantly improved. At room temperature, the tensile strength and elongation at break of silicone rubber are improved, but the hardness and deformation resistance of the material are reduced.

Key words Phenyl silicone rubber, Polysilazane, Phenyl content

0 引言

硅橡胶的分子主链由硅氧键交替连接构成基本骨架,侧基由甲基、乙烯基、苯基等有机基团构成,具有较好的耐热性及柔顺性^[1]。苯基硅橡胶是在甲基硅橡胶中引入甲基苯基链节或二苯基链节的橡胶共聚物,苯基的引入赋予硅橡胶低温柔韧性及耐候性,使其在更宽的温度范围内保持优异的机械性能^[2-3],被广泛用作密封剂、黏接剂、绝缘及阻尼材料等。

苯基硅橡胶的分子结构是其性能主要影响因素之一,如分子链所含基团种类、单体类型、苯基链节含量与单体序列结构等^[4-5]。研究表明,完全消除硅橡胶低温结晶需要在硅橡胶中引入摩尔比为3.9%的甲基苯基链节或摩尔比为3.6%的二苯基链节^[6-7]。在聚二甲基硅氧烷(PDMS)主链中引入二苯

基链节,苯基含量增加,抑制了硅橡胶低温结晶,硅橡胶保持非晶态所含最大二甲基硅氧烷序列长度为11^[8]。

聚硅氮烷(PSN)作为硅橡胶固化剂使用时,可以抑制硅橡胶主链解扣降解,提高硅橡胶高温稳定性,在硅橡胶耐高温领域具有较高的研究价值^[9-11]。对聚硅氮烷固化硅橡胶的研究主要集中于甲基硅橡胶,对苯基硅橡胶性能的研究较少。

本文以聚硅氮烷为固化剂,与四种不同苯基含量的硅橡胶分别进行固化,研究苯基含量增加对聚硅氮烷固化硅橡胶体系的性能影响规律。

1 实验

1.1 实验原料

107 羟基封端甲基硅橡胶,中蓝晨光化工研究

收稿日期:2022-03-03

第一作者简介:吕浩浩,1994年出生,硕士研究生,主要从事防隔热复合材料及胶黏剂的研究工作。E-mail:mstlvhh@163.com

通信作者:李杰,1974年出生,研究员,硕士生导师,主要从事防隔热复合材料的研究工作。E-mail:200521025@163.com

院;EB10、EB15、EB20 羟基封端甲基二苯基硅橡胶, 无规序列结构, 山东大学。甲基硅橡胶与甲基二苯基硅橡胶结构如图 1 所示。

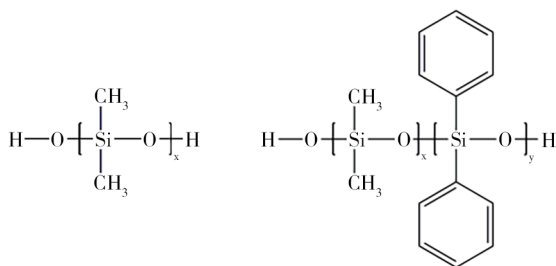


图 1 硅橡胶的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of silicone rubber

聚硅氮烷, 实验室自制, 侧基为甲基的支化结构聚合物, 化学结构如图 2 所示; 二月桂酸二丁基锡, 化学纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 气相法白炭黑, 工业级, 美国道康宁公司。

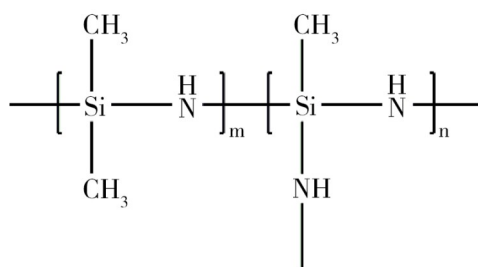


图 2 PSN 的化学结构

Fig. 2 Chemical structure of PSN

1.2 实验仪器

核磁共振谱仪(NMR): Avance III -400, 美国 Bruker 公司; 凝胶渗透色谱仪(GPC): Viscotek TDA305, 英国 Malvern 公司; 三辊混炼机: S150, 常州龙鑫化工机械有限公司; 万能材料试验机: WD4050, 长春科新试验仪器有限公司; 邵氏硬度计: GS-709N, 高铁科技股份有限公司; 差示扫描量热分析仪(DSC): DSC250, 美国 TA 公司; 动态粘弹谱仪(DMA): EPLEXOR 500N, 德国 GABO 公司; 扫描电镜(SEM): FEG-650, 荷兰 Philips 公司。

1.3 试样制备

按 $m(\text{硅橡胶}):m(\text{白炭黑}):m(\text{PSN}):m(\text{二月桂酸二丁基锡})=100:15:2.5:0.5$ 比例制备硅橡胶试样。在三辊混炼机中放入硅橡胶与白炭黑预混料, 混炼 20 min 使白炭黑在硅橡胶基体中分散均匀, 再加入聚硅氮烷与二月桂酸二丁基锡促进剂, 室温固化 7 d 后得到硅橡胶硫化胶。

1.4 测试与表征

(1) 硅橡胶分子结构: 采用核磁共振谱仪对硅橡

胶进行核磁共振氢谱($^1\text{H NMR}$)表征并计算硅橡胶苯基含量, 以四甲基硅为内标, 氘代氯仿为试剂, 扫描次数 16 次; 采用 GPC 表征硅橡胶分子量及分布, 四氢呋喃为流动相。

(2) 玻璃化转变温度(T_g): 采用 DSC 测量, 通过液氮降温至 $-150\text{ }^\circ\text{C}$, 以 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 升温速率升温至 $30\text{ }^\circ\text{C}$, 每次测量设置两次降温-升温过程, 去除热历史影响, 采用第二次升温曲线作为测量结果。

(3) 阻尼性能: 采用 DMA 拉伸模式进行测量, 测试温度为 $-150\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C/min}$, 频率为 3 Hz。

(4) 拉伸性能与硬度: 采用万能拉伸试验机测量硅橡胶拉伸强度与断裂伸长率, 测试过程参照标准 GB/T 528—2009, 通过平衡模量法计算硅橡胶交联密度 v_e ; 采用邵氏硬度计测量硅橡胶表面硬度, 测试过程参照标准 GB/T 531.1—2008。

平衡模量法测定硅橡胶交联密度是直接对其进行应力-应变行为测试, 再根据橡胶弹性分子理论, 通过 Mooney-Rivlin 方程对硅橡胶的交联密度进行计算^[12]:

$$\frac{\sigma}{2(\lambda - \lambda^{-2})} = C_1 + \frac{C_2}{\lambda} \quad (1)$$

$$C_1 = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2)$$

$$v_e = \frac{\rho}{M_c} = \frac{C_1}{RT} \quad (3)$$

式中, σ 表示施加的应力; λ 表示在相应应力下的应变; C_1 和 C_2 均为试验常数; T 为实验温度; R 为状态常数; M_c 表示交联点之间的平均相对分子质量。

测试方法为: 室温下, 将 2 mm 厚的哑铃型试样(工作部分尺寸为 $25\text{ mm} \times 6\text{ mm}$) 在万能拉伸试验机上以 50 mm/min 的速度进行拉伸得到硅橡胶应力-应变曲线, 分别记录 30%、60%、90% 和 120% 伸长率下(对应的伸长应变分别为 1.3、1.6、1.9 和 2.2) 的拉伸应力, 再以 $[\sigma/2(\lambda - \lambda^{-2})]$ 对 $1/\lambda$ 作图, 进行直线拟合, 由拟合直线的截距求得 v_e 。

(5) 断裂形貌: 通过 SEM 观察硅橡胶断面微观形貌, 切取约 1 mm 厚的硅橡胶拉伸断裂试样, 粘在样品台上, 保持断面朝上, 氩气气氛下喷铂金处理后进行观测, 加速电压为 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 不同苯基含量硅橡胶结构表征

对四种硅橡胶进行分子量及分布表征, 结果如图 3 和表 1 所示。可以看出, 硅橡胶 GPC 谱图均呈单峰分布, 数均分子量(M_n) 在 $30\ 200\sim 39\ 400$ 范围内, 分子量分布(M_w/M_n) 在 1.88~2.06 范围内, 四种硅橡胶数均分子量与分子量分布水平接近。

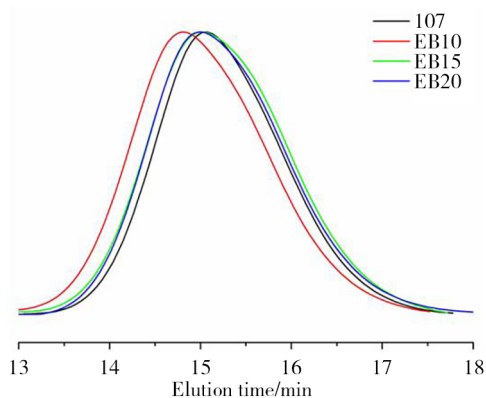


图3 不同苯基含量硅橡胶的GPC谱图
Fig. 3 GPC spectra of silicone rubbers with different phenyl content

图4为不同苯基含量硅橡胶的 ^1H NMR谱图,在0~0.3处的化学位移对应于甲基质子峰,1.56处的化学位移对应于水分子的质子峰,7.26处的化学位移对应于氘代氯仿中未被取代的氢质子峰,7.2~7.6处的化学位移对应于苯基质子峰,107甲基硅橡胶只有甲基峰,对于三种苯基硅橡胶,随苯基含量提高,苯基质子峰峰值上升,可通过苯基质子峰面积占所有质子峰面积比例计算硅橡胶二苯基链节摩尔比^[13],即苯基含量。

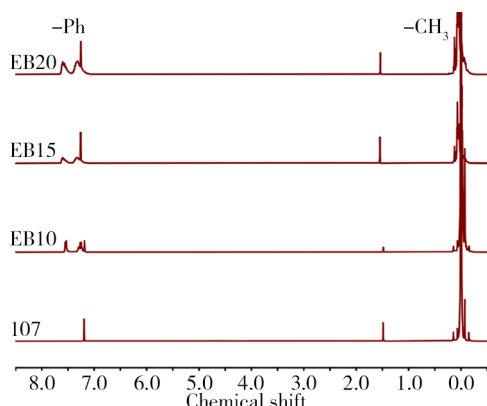


图4 不同苯基含量硅橡胶的 ^1H NMR谱图
Fig. 4 ^1H -NMR spectra of silicone rubbers with different phenyl content

表1给出了四种硅橡胶分子量及分子量分布和苯基含量具体数据,对应每种硅橡胶进行编号命名。

表1 硅橡胶分子结构信息

Tab. 1 Information of the molecular structure of silicone rubber

硅橡胶牌号	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	M_w/M_n	苯基含量/%
107	32 000	1.88	0
EB10	39 400	2.05	9.22
EB15	31 100	2.05	15.15
EB20	30 200	2.06	21.35

2.2 DSC分析

不同苯基含量硅橡胶的DSC曲线如图5所示。可以看出,甲基硅橡胶在 -122°C 出现较小的玻璃化转变台阶,随着温度进一步升高,在 -58°C 至 -32°C 温度范围内出现结晶熔融峰,随苯基含量增加,三种苯基硅橡胶玻璃化转变温度分别上升至 -107°C 、 -90°C 和 -81°C ,且升温过程中均不出现结晶熔融峰。

相较于苯基硅橡胶,甲基硅橡胶分子链排列为规整,结晶能力更强,在发生玻璃化转变后处于结晶状态,因此玻璃化转变台阶较小,且随着温度进一步升高出现结晶破坏。苯基的引入破坏了分子链规整性,因此苯基硅橡胶在升温过程中均不出现结晶熔融峰。苯基含量增加,聚合物运动受到位阻效应增强,因此分子链运动消耗能量增加;另一方面苯基含量增加导致苯基堆积更为密切,平行堆叠的苯环间的 $\pi-\pi$ 相互作用增强^[5],苯环的位阻效应造成的硅橡胶分子链段运动阻碍作用逐渐增强,因此对于聚硅氮烷固化的硅橡胶体系同样遵从苯基含量增加,玻璃化转变温度向高温方向移动的规律。

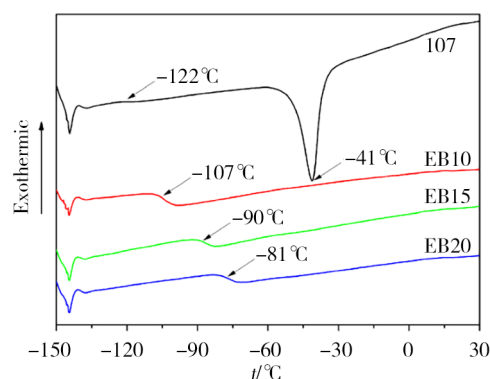
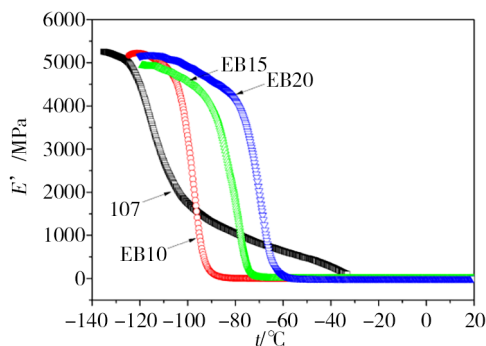


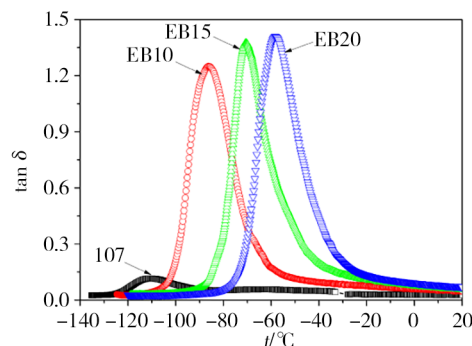
图5 不同苯基含量硅橡胶的DSC曲线
Fig. 5 DSC curves of silicone rubbers with different phenyl content

2.3 DMA分析

不同苯基含量硅橡胶的DMA曲线如图6所示,对应的阻尼性能数据如表2所示。可以看出,随苯基含量增加,四种硅橡胶玻璃化转变温度升高,与DSC结果与趋势基本一致,硅橡胶损耗因子峰值($\tan\delta_{\text{max}}$)升高,有效阻尼温度($T_{\tan\delta>0.3}$)范围向高温方向移动,且温度范围 ΔT 扩大。在玻璃态至橡胶态转变过程中,冻结的分子链片段可以通过协调的分子运动耗散大量能量^[14],说明对聚硅氮烷固化的硅橡胶体系,苯基的强烈相互作用和空间位阻,同样能够显著增加分子链段运动内耗,对硅橡胶阻尼性能提升效果明显。



(a) 储能模量-温度曲线



(b) 损耗因子-温度曲线

图6 硅橡胶的DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of silicone rubbers

表2 硅橡胶阻尼性能

Tab. 2 Damping properties of silicone rubber

硅橡胶	$T_g/^\circ\text{C}$	E'/MPa	$\tan\delta_{\max}$	$T_{\tan\delta>0.3}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
107	-120	1.7	0.12	—	—
EB10	-104	1.4	1.25	-98.5 ~ -66.4	32.1
EB15	-89	1.2	1.37	-80.9 ~ -46.8	34.1
EB20	-80	1.1	1.41	-70.3 ~ -35.4	34.9

2.4 拉伸性能与硬度

不同苯基含量硅橡胶的应力应变曲线如图7所示。可以看出,苯基含量增加,硅橡胶拉伸强度在一定范围内呈上升趋势,断裂伸长率逐渐增高,硅橡胶产生相同伸长率下对应的拉伸应力值应呈上升趋势,材料韧性提高。

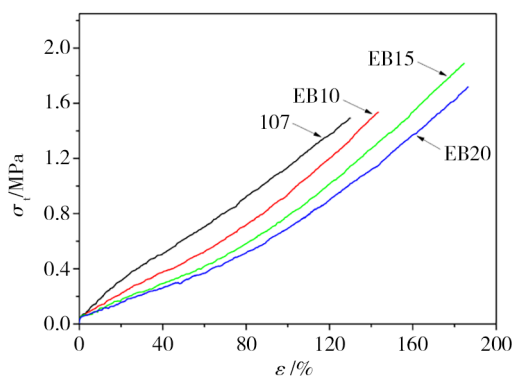


图7 不同苯基含量硅橡胶的应力应变曲线

Fig. 7 Stress-strain curves of silicone rubbers with different phenyl content

研究表明,与正硅酸乙酯小分子相比,聚硅氮烷固化的硅橡胶交联密度较低^[8]。本文采用平衡模量法通过图8计算了聚硅氮烷固化硅橡胶体系的交联密度,对应拉伸性能与硬度如表3所示。苯基含量增加,硅橡胶交联密度呈下降趋势,根据聚合物交联密度对材料韧性影响,交联密度降低,意味着苯基含量较高的硅橡胶交联网络中有更多的处于未交联状态

可自由移动的聚合物链,同时交联密度降低,聚合物交联网络的自由体积增加,受外界力作用时可产生更大形变来响应,材料韧性提高^[15-17],在苯基位阻效应与交联网络自由体积共同作用下,硅橡胶性能表现为苯基含量增加,聚硅氮烷固化的硅橡胶体系拉伸强度与断裂伸长率在一定范围内呈上升趋势,硬度逐渐降低,材料韧性增强。

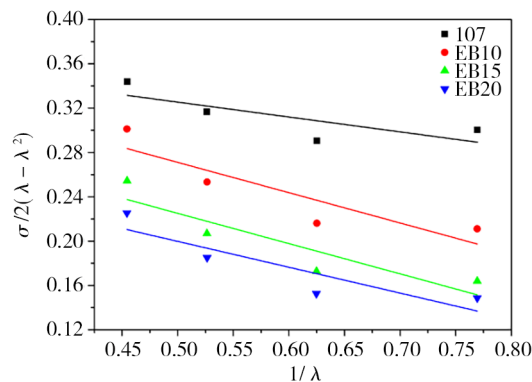


图8 硅橡胶交联密度计算

Fig. 8 Calculation of cross-linking density of silicone rubbers

表3 不同苯基含量硅橡胶物理性能对比

Tab. 3 Comparison of physical properties of silicone rubbers with different phenyl content

硅橡胶	拉伸强度/ MPa	断裂伸长 率/%	交联密度/ (mol·m ⁻³)	硬度/HA
107	1.49	130	161	41
EB10	1.53	143	163	33
EB15	1.89	185	148	28
EB20	1.72	188	127	21

2.5 断面形貌

图9为四种不同苯基含量硅橡胶拉伸断裂面SEM形貌图,随苯基含量增加,材料表面由光滑逐渐粗糙,河流状纹理增多,断裂过程中裂纹扩展消耗能量增加,说明增加苯基含量有助于提高聚硅氮烷固

化的硅橡胶体系的材料断裂韧性。

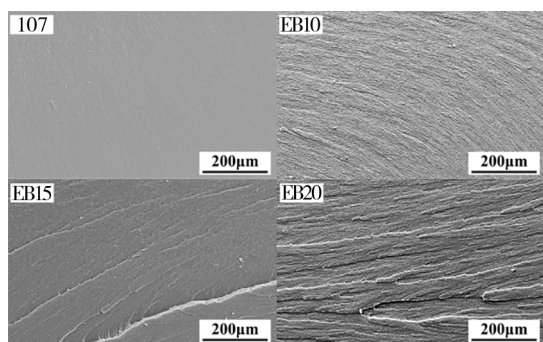


图9 硅橡胶断面SEM形貌

Fig. 9 SEM images of the fracture surface of silicone rubbers

3 结论

(1)随苯基含量增加,聚硅氮烷固化硅橡胶玻璃化转变温度逐渐升高,低温结晶性被抑制。

(2)随苯基含量增加,硅橡胶最大损耗角正切值增加,有效阻尼温度向高温方向移动且范围扩大,阻尼性能得到改善。

(3)随苯基含量增加,室温条件下硅橡胶拉伸强度呈上升趋势,断裂伸长率逐渐增加,交联密度与硬度呈降低趋势,材料韧性增加。

参考文献

[1] 黄艳华, 石扬, 薛磊, 等. 航空硅橡胶材料研究及应用进展[J]. 航空材料学报, 2016, 36(03):79-91.

HUANG Y H, SHI Y, XUE L, et al. Research and application progress of silicone rubber materials in aviation[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(03):79-91.

[2] 张林军, 曾金芳, 余惠琴. 苯基含量对硅橡胶性能的影响[J]. 弹性体, 2017, 27(6):28-32.

ZHANG L J, ZENG J F, YU H Q. The effect of phenyl content on the properties of silicone rubber [J]. China Elastomerics, 2017, 27(6):28-32.

[3] YILGÖR E, YILGÖR I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2014, 39(36):1165-1195.

[4] WANG Y, CAO R, WANG M, et al. Design and synthesis of phenyl silicone rubber with functional epoxy groups through anionic copolymerization and subsequent epoxidation [J]. Polymer, 2020, 186: 122077.

[5] ZHU L, CHENG X, SU W, et al. Molecular insights into sequence distributions and conformation-dependent properties of high-phenyl polysiloxanes[J]. Polymers, 2019, 11(12): 1989.

[6] ZLATANIC A, RADOJCIC D, WAN X, et al. Suppression of crystallization in polydimethylsiloxanes and chain branching in their phenyl-containing copolymers [J]. Macromolecules, 2017, 50(9):3532-3543.

[7] ZLATANIC A, RADOJCIC D, WAN X, et al.

Dimethyl-methylphenyl copolysiloxanes by dimethylsilanolate-initiated ring opening polymerization. Evidence for linearity of the resulting polymer structures[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019, 57(10):1122-1129.

[8] QU L, HUANG G, WANG Q, et al. Effect of diphenylsiloxane unit content on aggregation structure of poly (dimethylsiloxane-co-diphenylsiloxane)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2008, 46(1):72-79.

[9] HE C, LI B, REN Y, et al. How the crosslinking agent influences the thermal stability of RTV phenyl silicone rubber[J]. Materials, 2018, 12(1): 88.

[10] 王清正, 师彤, 谢择民, 等. 硅氮聚合物交联的室温硫化橡胶的研究 I. 热稳定性的研究[J]. 有机硅材料及应用, 1994(6):9-12.

WANG Q Z, SHI T, XIE Z M, et al. Condensation type RTV silicone rubber vulcanized by polysilazane I. Study on the thermal stability [J]. Journal: Silicone Material and Application, 1994(6):9-12.

[11] SUN J T, HUANG Y D, CAO H L, et al. Effects of ambient-temperature curing agents on the thermal stability of (polymethylphenylsiloxane) [J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85(1):725-731.

[12] 徐胜良, 章园园, 王敏, 等. 硅橡胶交联密度测定方法的对比研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(10):624-626.

XU S L, ZHANG Y Y, WANG M, et al. Comparative study of crosslink density measurement methods for silicone rubber[J]. China Rubber Industry, 2017, 64(10):624-626.

[13] 李辉, 孙志勇, 李斌, 等. 核磁共振法测定苯基硅橡胶的苯基、乙烯基[J]. 化学分析计量, 2019, 28(04): 48-52.

LI H, SUN Z Y, LI B, et al. Determination of phenyl and vinyl content in phenyl silicone rubber by nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(04):48-52.

[14] ZHU L, ZHAO S, ZHANG C, et al. Effects of chain structure on damping property and local dynamics of phenyl silicone rubber: Insights from experiment and molecular simulation[J]. Polymer Testing, 2021, 93: 106885.

[15] BANDYOPADHYAY A, VALAVALA P K, CLANCY T C, et al. Molecular modeling of crosslinked epoxy polymers: The effect of crosslink density on thermomechanical properties [J]. Polymer, 2011, 52(11): 2445-2452.

[16] ASMUSSEN E, PEUTZFELDT A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures [J]. European Journal of Oral Sciences, 2001, 109(4): 282-285.

[17] LEVITA G, DE PETRIS S, MARCHETTI A, et al. Crosslink density and fracture toughness of epoxy resins [J]. Journal of Materials Science, 1991, 26(9): 2348-2352.