

苯基硅树脂对苯基硅橡胶性能的影响

于美超, 苏正涛, 黄艳华, 薛磊, 赵艳芬  
(北京航空材料研究院, 北京 100095)

**摘要:** 以不同结构的苯基硅树脂为添加剂制备了 3 种苯基硅橡胶。研究了苯基硅树脂的种类对苯基硅橡胶耐高温、耐低辐照性能的影响。结果表明, 苯基硅树脂的加入对苯基硅橡胶玻璃化转变温度的影响不大, 但是能够提高苯基硅橡胶的耐高温、耐辐照性能。其中, 以氢基封端苯基硅树脂为添加剂制得的苯基硅橡胶的耐高温性能的提升最为显著, 且综合性能优良。

**关键词:** 苯基硅树脂, 苯基硅橡胶, 高低温性能, 耐辐照性能

**中图分类号:** TQ333.93      **文献标识码:** A      doi:10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.005

硅橡胶是以 Si—O—Si 链节为主链, 以有机基团为侧链的线性聚合物, 是一种典型的半有机半无机聚合物<sup>[1-2]</sup>, 既具有有机高分子材料的易加工性, 又具有无机高分子的耐热性。甲基乙烯基苯基硅橡胶 (简称苯基硅橡胶) 是通过在甲基乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节或甲基苯基硅氧烷链节制成的, 通过引入大体积的苯基来破坏二甲基硅氧烷结构的规整性, 降低聚合物的结晶温度和玻璃化转变温度; 同时由于苯基的存在使得苯基硅橡胶具有更好的耐高温性和耐辐照性能。

关于硅树脂对硅橡胶性能的影响研究较少, 仅研究了对硅橡胶耐热性的影响<sup>[3]</sup>。本实验以不同结构的苯基硅树脂为添加剂制备了 3 种苯基硅橡胶, 通过动态机械分析仪 (DMA) 等分析了苯基硅树脂的结构对苯基硅橡胶耐高低温性能、耐辐照性能的影响。以期改进苯基硅橡胶的综合性能, 为苯基硅橡胶更广泛的应用提供理论基础。

1 实验

1.1 主要原料及仪器设备

苯基硅橡胶生胶: 苯基摩尔分数 15%, 乙烯基摩尔分数 0.05%, 仙桃市格瑞化学工业有限公司; 气相法白炭黑: A380, 赢创德固赛 (中国) 投资有限公司; 羟基硅油: GY209, 运动黏度 4 000 mm<sup>2</sup>/s, 中昊晨光化工研究院; 1,4-二叔丁基过氧化异丙基苯 (BIPB): 宁波协进化工有限公司; 低乙烯基封端的苯基硅树脂

(1<sup>#</sup>树脂): 乙烯基摩尔分数 0.43%, 折射率 1.51, 苯基质量分数为 58%; 乙烯基封端的苯基硅树脂 (2<sup>#</sup>树脂): 乙烯基摩尔分数 4.3%, 折射率 1.52, 苯基摩尔分数为 67%; 氢基封端苯基硅树脂 (3<sup>#</sup>树脂): 氢基, 摩尔分数 0.35%, 折射率 1.52, 苯基摩尔分数 67%, 自制。

双辊炼胶机: XK-160 型, 广东湛江橡塑机械厂; 平板硫化机: YX-50, 0.5MN, 上海伟力机械厂; 动态机械性能分析仪: DMA 1V, 美国流变科学仪器公司; 拉力试验机: GT-AI-3000 型, 高铁检测仪器有限公司。

1.2 试样的制备

按表 1 配方, 首先在双辊炼胶机上加入苯基硅橡胶生胶进行塑炼, 然后依次加入气相法白炭黑 A380、羟基硅油和苯基硅树脂添加剂, 混炼均匀后出薄片, 150℃热处理 1 h, 最后在双辊炼胶机上加入硫化剂 BIPB, 薄通 5 次后下片, 在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为 170℃ × 10 MPa × 10 min。

表 1 苯基硅橡胶硫化胶配方

用量/份	空白样	添加苯基硅树脂
苯基硅橡胶生胶	100	100
白炭黑 A380	35	35
结构化控制剂	8	8
铁红	2	2
BIPB	0.8	0.8
苯基硅树脂	—	8

收稿日期: 2014-11-10。  
作者简介: 于美超 (1988—), 女, 硕士, 主要从事高分子材料的研究。E-mail: 295769012@qq.com。

1.3 性能测试

苯基硅橡胶硫化胶的力学性能：按 GB/T 528—2009 和 GB/T 531.1—2008 测试；动态力学性能：采用 DMA 分析仪进行测试，升温速率 3 K/min，频率 10 Hz，试验温度 -130 ~ -50℃，动态位移  $2 \times 10^{-5}$  m；高温性能试验是在 200℃ 的条件下老化 72 h 后测其性能的变化；低温性能试验是在 -130 ~ -50℃ 条件下测其动态力学性能；耐辐照性能：在中国农科院辐照中心进行测试，辐射源为  $^{60}\text{Co} - \gamma$  射线，辐照总剂量为 500 kGy，剂量率为 34 Gy/min，空气氛围。

2 结果与讨论

表 2 添加苯基硅树脂后苯基硅橡胶老化前后的力学性能

测试项目	苯基硅橡胶			
	空白	1 <sup>#</sup> 树脂	2 <sup>#</sup> 树脂	3 <sup>#</sup> 树脂
老化前				
邵尔 A 硬度/度	41	37	55	32
拉伸强度/MPa	9.89	10.7	9.33	7.15
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	20.7	37.4	49.6	27.5
拉断伸长率/%	677	703	520	866
老化后				
邵尔 A 硬度/度	59	55	68	55
拉伸强度/MPa	9.21	9.63	7.99	7.25
撕裂强度/ $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	14.93	20.71	15.77	29.59
拉断伸长率/%	494	609	402	714

由表 2 可见，与空白试样相比，在苯基硅橡胶中添加 3 种苯基硅树脂后，苯基硅橡胶的耐高温性能差异很明显。加入含乙烯基的苯基硅树脂（1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>树脂）后，橡胶的硬度和撕裂强度提高、拉断伸长率和耐热空气老化性能下降，且乙烯基含量越高，性能变化越明显。主要是因为苯基硅树脂中含有大量的乙烯基，一方面在橡胶硫化交联过程中会成为集中交联点，提高了橡胶的抗撕裂性能，另一方面导致橡胶交联密度提高，老化后橡胶过度交联，因此耐老化性能下降。加入 3<sup>#</sup>苯基含氢硅树脂后，橡胶硬度、强度均较低。经过高温热空气老化，橡胶内部活性基团进一步反应，因此老化后橡胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度均提高，拉断伸长率下降。

2.2 苯基硅树脂对苯基硅橡胶耐低温性能的影响

图 1 为添加苯基硅树脂后苯基硅橡胶的 DMA 曲线。

2.1 苯基硅树脂对苯基硅橡胶耐高温性能的影响

硅橡胶主链的 Si—O 键较长，键能高，键角较大，取向自由度大，因而具有优异的耐高低温性能<sup>[4]</sup>，而苯基链节的引入，能赋予硅橡胶更优的力学强度、耐热性<sup>[5]</sup>。硅橡胶在开放的高温系统中一般发生硬化老化，主要是由二甲基被氧化交联点增加所致<sup>[6]</sup>，宏观力学性能表现为硅橡胶的拉断伸长率降低，硬度提高，拉伸强度的变化较为复杂，通常老化初期提高，后期降低<sup>[7]</sup>。

表 2 为苯基硅橡胶在 200℃ 条件下老化 72 h 前后力学性能的变化。

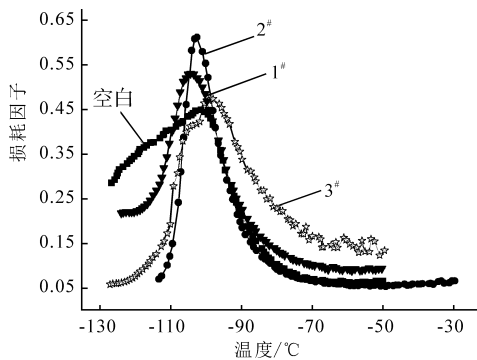


图 1 添加苯基硅树脂后苯基硅橡胶的 DMA 曲线

由图 1 可见，添加 1<sup>#</sup>树脂的苯基硅橡胶的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为 -104.1℃，2<sup>#</sup>树脂为 -102.3℃，3<sup>#</sup>树脂为 -97.8℃，而空白样品的  $T_g$  为 -101.1℃，可知加入苯基硅树脂对硅橡胶低温性能的影响不大。

2.3 苯基硅树脂对苯基硅橡胶耐辐射性能的影响

射线射入材料后引发离子化反应的初始过程

十分复杂<sup>[8]</sup>，放射反应的结果是高分子材料中存在交联、断裂和极性基团的积累。大多数聚合物在高能射线的辐射作用下，往往会同时发生辐射交联和裂解，只是在一定的吸收剂量范围内，有些聚合物以辐射交联为主，有些则以辐射裂解

为主。  
表3 为添加苯基硅树脂后苯基硅橡胶经过<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线辐射，辐照总剂量为500 kGy 前后力学性能的变化。

表3 添加苯基硅树脂后苯基硅橡胶辐照前后的力学性能

测试项目	苯基硅橡胶			
	空白	1 <sup>#</sup> 树脂	2 <sup>#</sup> 树脂	3 <sup>#</sup> 树脂
辐照前				
邵尔 A 硬度/度	41	37	55	32
拉伸强度/MPa	9.9	10.7	9.3	7.2
撕裂强度/kN·m <sup>-1</sup>	20.7	37.4	49.6	33.8
拉断伸长率/%	677	703	520	866
辐照后				
邵尔 A 硬度/度	70	59	66	56
拉伸强度/MPa	2.7	7.0	6.7	6.9
撕裂强度/kN·m <sup>-1</sup>	8.8	8.6	6.8	33.0
拉断伸长率/%	182	231	187	258

由表3 可见，与空白试样相比，苯基硅树脂的加入均能提高苯基硅橡胶的耐辐照性能；可以发现氢基封端的苯基硅树脂对苯基硅橡胶的耐辐照性能的提升比乙烯基封端的苯基硅树脂明显。添加3<sup>#</sup>苯基硅树脂的苯基硅橡胶的耐辐照性能最好，这主要是由于3<sup>#</sup>苯基硅树脂的苯基含量高，且通过分子链段嫁接到苯基硅橡胶分子侧链上<sup>[9]</sup>，从而吸收高能射线的辐射能，把能量在大共轭体系中进行分散，然后以光和热的形式把能量散发到周围的环境中去，避免了化合物主链化学键的断裂。

3 结论

3 种苯基硅树脂的加入都能提高苯基硅橡胶的耐高温性能，其中3<sup>#</sup>苯基硅树脂对苯基硅橡胶耐高温性能的提升最为显著。  
3 种苯基硅树脂都能明显提升苯基硅橡胶的耐辐照性能，其中3<sup>#</sup>苯基硅树脂的综合性能最为优良。

参考文献

[1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 742 – 750.

[2] 居滋善. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 187 – 195.

[3] 魏伯荣, 黄峰. 硅树脂对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 弹性体, 2000 (3): 5 – 7.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 刘嘉, 苏正涛, 栗付平. 航空橡胶与密封材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011: 77 – 97.

[7] 章基凯, 罗洪坚, 陈俊钦. 提高硅橡胶耐高温性能的新材料[C]//中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会. 第十四届中国有机硅学术交流会论文集, 2008, 杭州. 成都: 中国氟硅有机材料工业协会有机硅专业委员会, 2008: 169 – 175.

[8] 赵志正. 弹性体在射线辐照下降解的若干问题(一)[J]. 世界橡胶工业, 2012, 39(6): 25 – 28.

[9] 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学——原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2002: 77 – 79.

# Influence of Phenylsilsesquioxane on the Properties of Phenyl Silicone Rubber

YU Mei-chao, SU Zheng-tao, HUANG Yan-hua, XUE Lei, ZHAO Yan-fen

(Beijing Institute of Aeronautical Material, Beijing 100095)

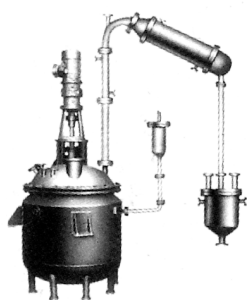
**Abstract:** Phenyl silicone rubber was prepared with 3 different structures of phenylsilsesquioxane as the addition agents. Effects of different phenylsilsesquioxanes on the properties of high temperature resistance, low temperature resistance as well as radiation resistance were studied. Results show that the addition of phenylsilsesquioxane has little effect on  $T_g$  of phenyl silicone rubber, but it can improve the properties of high temperature resistant and the radiation resistance. Among them, hydrogen-terminated phenylsilsesquioxane has the most significant effect on the high temperature resistance of phenyl silicone rubber, which shows the best comprehensive properties.

**Keywords:** phenylsilsesquioxane, phenyl silicone rubber, high & low temperature property, radiation resistance.

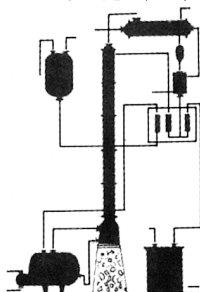
## 江苏省无锡市 雪达化工装备厂 雪浪铆焊厂

(制造许可证号: RZZ苏-186(01)号)

专业生产有机硅及不饱和树脂、聚酯全套设备



有机硅及树脂全套设备  
50~10 000 L



酒精回收装置  
T200~T800



注册号: 1500000000

质量体系认证证书

无锡市雪浪铆焊厂

认证范围: 压力容器制造

GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO9002:94标准

认证范围: 压力容器制造

证书编号: 1500000000

发证日期: 2000年06月01日

有效期至: 2003年06月01日

认证机构: 方圆标志认证集团

认证依据: GB/T 19002-94-ISO90

# 苯基硅树脂对苯基硅橡胶性能的影响

作者：[于美超](#)，[苏正涛](#)，[黄艳华](#)，[薛磊](#)，[赵艳芬](#)，[YU Mei-chao](#)，[SU Zheng-tao](#)，  
[HUANG Yan-hua](#)，[XUE Lei](#)，[ZHAO Yan-fen](#)  
作者单位：[北京航空材料研究院, 北京, 100095](#)  
刊名：[有机硅材料](#)[ISTIC](#)  
英文刊名：[Silicone Material](#)  
年，卷(期)：2015(2)

引用本文格式：[于美超](#). [苏正涛](#). [黄艳华](#). [薛磊](#). [赵艳芬](#). [YU Mei-chao](#). [SU Zheng-tao](#). [HUANG Yan-hua](#). [XUE Lei](#).  
[ZHAO Yan-fen](#) [苯基硅树脂对苯基硅橡胶性能的影响](#)[期刊论文]-[有机硅材料](#) 2015(2)