

乙烯基硅橡胶生胶中低分子的脱除

谭必恩 曾一兵 张廉正

(航天材料及工艺研究所 北京 100076)

文 摘 由于硅橡胶是用催化平衡的方法制备,生胶中含有约 3% 的挥发性的低分子量环体,会对硅橡胶的热真空失重(TML)、可凝挥发物性能(CVCM)有极大影响。为使所制得的硅橡胶符合空间级材料要求,分别采用溶剂抽提法和热真空处理法来脱除乙烯基硅橡胶中的小分子,通过比较处理前后硅橡胶的分子量及其分布、TML、CVCM,对比了两种方法脱除小分子的效果;并制备得到了符合空间级标准的硅橡胶。

关键词 空间级,硅橡胶,真空处理,溶剂抽提,热真空失重,可凝挥发物

Low Molecule Weight Material Removal from Vinyl Silicone Rubber

Tan Bien Zeng Yibing Zhang Lianzheng

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology Beijing 100076)

Abstract About 3% of volatile low molecule weight cyclic monomers is involved in crude rubbers because of catalytic reaction manufacturing, which has dominant effect on the total mass loss (TML) and collectable volatile condensed mass (CVCM) of the silicone rubbers. Two ways, solvent extraction and thermal vacuuming, are employed to remove the low molecule weight materials in vinyl silicone rubber, and evaluated by measuring of molecule weight and its distribution, TML and CVCM. Silicone rubber with space grade is obtained by the two means, and the latter method is more effective.

Key words Space grade, Silicone rubber, Vacuum treat, Solvent abstraction, Total mass loss, Collectable volatile condensed mass

航天器在空间运行时要遭受高真空、空间离子、紫外光幅照和高低温交变等极端环境的作用,而硅橡胶具有耐高低温、耐辐照等许多优异的性能,被认为是最合适的空间材料之一^[1]。

外层空间环境给硅橡胶材料的应用提出了一些新的问题,其中最突出的问题是硅橡胶存在着热真空失重较大的缺点^[2]。由于硅橡胶是用催化平衡法来制得,在聚合物中含有大量低分子量的环体,在热真空环境下,这些低分子物会从材料中逸出,凝结于

附近的冷表面上,造成污染,从而导致严重后果^[2~4]。如当挥发物凝结于观察窗表面时,会大大改变玻璃透光率,严重时甚至妨碍观察和照相;凝结于温度控制器和电接头表面时,会改变接触电阻,使控制不灵;如果凝结在热控涂层表面会改变其吸收—辐射比值。因此对于宇航空间用的硅橡胶提出了一个特殊的指标——热真空脱气性能,要求在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10^{-4} Pa 环境下 24 h 材料 TML 不大于 1%,而 CVCM 不大于 0.1%。

收稿日期:2000-02-22;修回日期:2001-04-27

谭必恩,1971 年出生,博士,现从事树脂基先进复合材料的研究工作
宇航材料工艺 2001 年 第 3 期

为了研制符合上述要求的空间级硅橡胶,本文采用了以下两种方法:溶剂法抽提;热真空法处理以制得无低分子物的聚合物。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

无水乙醇,分析纯,北京化工厂;正己烷,分析纯,北京化工厂;乙烯基硅橡胶(数均分子量分别为 1×10^5 , 4.5×10^5 , 5.83×10^5 , 6.5×10^5),晨光化工研究院;含氢硅油,含氢量 1.0%;晨光化工研究院;催化剂, $H_2PtCl_6-C_3H_7OH$ 催化剂,自制。

1.2 乙烯基硅橡胶低分子量环体的除去

(1) 溶剂抽提

将一定量的生胶用一定量的正己烷溶解后,置于提取器内,圆底烧瓶中加入 300 mL 乙醇,加热使之回流,开动电磁搅拌,连续提取一定时间后,倒出生胶溶液,在分液漏斗中分出生胶层,在真空烘箱中烘干。

(2) 真空法

采用分子泵脱出小分子装置。将一定量的生胶置于料盘中,启动前级泵,打开电磁阀。当真空度进入 10 Pa 时,启动分子泵电源,在真空度达 1.33×10^{-4} Pa 条件下,启动加热电源,升温至 150 ,放置一定时间后,取出样品。

1.3 胶料的制备

按配方设定的量将乙烯基硅橡胶(溶于甲苯)、含氢硅油按 $SiVi/SiH=1.1$ 的比例混合均匀,加入催化剂,然后用有一定形状的模具,经多次浸渍后,分别在室温(5 d)和加热(100 ,6 h)的条件下成型,然后测定胶片的真空脱气性能。所有样品在测试之前,均置于烘箱中 65 预处理 24 h^[5]。

1.4 表征

1.4.1 TML 的简略测试(TML^{*})

硅橡胶试片质量大约在 1 g~1.5 g 范围,厚度 2 mm,置于相对湿度为 40% 的干燥器中。放置三天至恒重,称重后悬挂于真空加热系统中抽空加热,当压力为 10^{-4} Pa,加热器温度为 125 时开始计时,24 h 后取出样品,放入干燥器中冷至室温,立即称重。得到的结果记为 TML^{*}。

1.4.2 色质连用

采用 Finnigr-mat 公司生产的 GCQ-MS 色质连

用仪。气相色谱升温条件是起始温度是 60 ,每分钟升温 10 ~20 ,最终温度为 220 。

1.4.3 TML 和 CVCM 的测定

按 QI1322-87 真空中材料质量损失测试方法测定 TML;QI1371-88 真空中材料可凝挥发物测试方法及测试设备测定 CVCM。

2 结果与讨论

分别测试不同分子量硅橡胶的热真空失重性能(表 1)。结果表明,未经处理的硅橡胶的 TML、CVCM 都超过空间级规定指标,以室温硫化硅橡胶为严重。

表 1 不同分子量硅橡胶的热真空失重性能

Tab.1 Total weight loss of vinyl silicone rubbers with different molecule weight

数均分子量/ 10^5	热真空失重/%	
	室温硫化	100 硫化
1.0	1.6	1.35
4.5	1.74	1.47
5.6	1.92	1.53
6.5	2.42	2.35

为了获得满足要求的空间级硅橡胶,本文分别用热真空处理及溶剂抽提的办法对乙烯基硅橡胶进行处理。

2.1 热真空处理硅橡胶

热真空环境脱出小分子的原理在于利用了扩散原理。但由于乙烯基硅橡胶分子量较高,物料粘度很高,气泡在系统内移动很慢,为此需使物料产生非常薄的液膜,使之易于蒸发。脱出小分子的分离效率由相界面的浓度差、界面的面积和扩散系数决定。

本文从加大相界面的浓度差(采用抽速 450 L/s 的分子泵)、增大界面(使物料通过漏斗在锥型塔上形成薄膜)和增大扩散系数(将脱出小分子的温度升至 150)出发,分别采用了加热、抽真空,形成薄膜等几方面入手,设计制备了分子泵脱出小分子装置对乙烯基硅橡胶作了处理。

实验中脱挥过程影响因素的研究主要包括脱挥温度、真空度、脱挥时间、脱挥设备结构参数等^[6~8]。先将上述硅橡胶生胶在热真空条件下进行预处理,除去低分子物,然后将预处理的生胶分别进行硫化,测试其热真空脱气性能。

从表 2 可看出,未经处理的乙烯基硅橡胶的挥

发分较多, TML 达 2.60%, 经 24 h 热真空处理之后, 该值降低至 0.78%, 继续进行热真空处理, 尽管 TML 值进一步降低, 但下降幅度渐趋平缓。表中结果表明, 对于硅橡胶, 在 150 °C, 1×10^{-4} Pa 下, 处理 48 h 即可达到空间级材料对 TML 和 CVCMM 的要求。

由表 2 还可看出, 硅橡胶生胶经热真空除去低分子物后, 硫化胶片的热真空性能有所改善, TML 下降到了 1% 以下。从处理结果来看, 即使真空度很高, 但如果处理温度较低(100 °C), 胶片的热真空失

重仍有 0.95%, 可凝挥发物为 0.095%, 而温度提高到 150 °C, 热真空失重数据降为 0.78%, 可凝挥发物降至 0.005%。因此, 可以看出处理条件中, 温度是个主要因素。但温度的升高只能在一定范围中进行, 实验中发现, 当加温温度在 200 °C 时, 经过 24 h, 部分乙烯基硅橡胶有降解现象出现, 从而造成硅橡胶性能劣化。这与曹镛等^[9]报道的结果有所不同, 这应与所用乙烯基硅橡胶种类不同有关。

表 2 乙烯基硅橡胶的热真空处理结果*

Tab. 2 Results of vinyl silicone rubber after heat vacuum treatment

处理条件			处理后的乙烯基硅橡胶	硫化后的硅橡胶		
真空度/ Pa	温度/ °C	时间/ h	TML [*] / %	TML/ %	CVCMM/ %	WVR/ %
1.333×10^{-4}	100	24	1.45	0.95	0.095	0.07
1.333×10^{-4}	150	24	0.78	0.89	0.005	0.05
1.333×10^{-2}	150	24	1.78	1.26	0.23	0.10
1.333×10^{-4}	150	48	0.41	0.53	0.01	0.03
未处理			2.60	1.56	0.31	0.59

*数均分子量为 6.5×10^5 , 硫化温度为 100 °C。

比较生胶和硫化胶片的 TML 值, 可以看出尽管生胶中含有较多低分子物, 但硫化后硅橡胶试样失重大大减少。这也说明部分小分子在交联过程中参与了反应。鉴于热硫化硅橡胶的高温硫化和后硫化过程能大大降低低分子物, 因此将硅橡胶进行模压成型, 高温硫化, 然后对胶片进行热真空预处理, 结

果发现热真空脱气性能大大改善, 也能达到空间级的指标。表 3 中列出了不同有机硅材料经热真空 ($150 \text{ } ^\circ\text{C}$, 1×10^{-4} Pa) 处理之后用简略方法测得的 TML^{*} 值, 从表中可以看出, 经 24 h 热真空处理, 即可使硅橡胶达到空间级橡胶标准。

表 3 热真空处理后不同分子量硅橡胶的热真空失重性能

Tab. 3 TML^{*} of vinyl silicone rubber after heat vacuum treatment

数均分子量/ 10^5	TML [*] / % (处理时间 24 h)		TML [*] / % (处理时间 48 h)	
	室温硫化	100 °C 硫化	室温硫化	100 °C 硫化
1.0	0.250	0.223	-	-
4.5	0.388	0.350	-	-
5.6	0.350	0.188	-	-
6.5	0.424	0.402	0.332	0.302

2.2 溶剂抽提法处理硅橡胶

聚二甲基硅氧烷在己烷中有良好的溶解性, 同时长链聚二甲基硅氧烷, 不能溶于乙醇, 而小分子环体、短链聚二甲基硅氧烷在乙醇中有更好的溶解性, 溶剂抽提法即利用这种溶解性差异, 达到去除小分

子的目的。

2.2.1 溶剂抽提分析结果

将乙烯基硅橡胶溶于己烷中用乙醇抽提一定时间。蒸出胶中残留己烷和乙醇, 然后再在 80 ~ 90 °C, 压力为 133.3 Pa ~ 266.7 Pa 下进一步除去残

留溶剂。对乙醇抽提液除去乙醇后,取剩余产物进行减压蒸馏,结果见表4。

表4 乙醇抽提液残留物的分馏结果

Tab.4 Fractionation results of alcohol extraction solution remainder

温度范围/	质量/g
135	1.2
135~142	4.1
170~180	0.9
残余物	2.9

从结果来看,通过溶剂抽提的办法,可以将一些沸点较高的物质,抽提出来,从而避免在高真空的环境中挥发出来,形成可凝挥发物,对正常飞行任务造成不利影响。

2.2.2 色质连用分析结果

将乙醇抽提液除去乙醇后,用色质连用分析仪考察抽提物的组分。结果表明,抽提物中主要成分为分子量在200~800之间的分子,由质谱结果推测,这些小分子多为环体和线型硅氧烷分子。这是因为乙烯基硅氧烷是通过平衡法制备的缘故。

一般来说,航天器上电和热的弹性绝缘物、真空密封材料、绝缘结构材料、粘接剂、液压油、热控涂层中的挥发物、作为标志的油墨、空气中吸收的水气和其他化合物等等都是可凝的污染源。其中,分子量在50以下的永久性气体和低分子量有机化合物挥发性很强,在敏感表面上一般不会大量凝结,而仅仅形成单分子层,一般不影响工作。分子量800以上

的高分子化合物只要不分解,蒸气压是很低的。大多数金属材料的蒸气压相当低,不会有可见的污染。因此,污染成分主要来自二氧化碳、水气及50~800中等分子量的有机物。后者由于质量轻,即使污染物的分压强很小,也会迅速在冷裸露表面上形成单分子层污染。从色质连用分析仪的结果来看,溶剂抽提是可以达到去除小分子的目的。溶剂抽提是一种非常有效的去处小分子的手段。

2.2.3 溶剂抽提处理结果

溶剂抽提处理结果(表5)显示,用溶剂抽提的方法处理后,硫化有机硅橡胶的TML达到所需标准,经过72h的抽提处理,TML值下降到0.51%,可凝挥发物只有0.032%。结果表明,用溶剂抽提处理的方法,也可使硫化硅橡胶达到空间级的标准。

表5 溶剂抽提处理结果*

Tab.5 Results of silicone rubber with solvent extraction treatment

条件	TML/ %	CVCM/ %	WVR/ %
未处理	1.56	0.31	0.59
抽提24h	0.98	0.049	0.09
抽提72h	0.51	0.032	0.06

*数均分子量为 6.5×10^5 ,硫化温度为100。

表6列出了经溶剂抽提后不同分子量的TML*值。经过处理,硅橡胶均能达到空间级标准。溶剂抽提法与热真空处理法相比,操作繁杂一些,且每次处理的量较少,在实际应用中选用热真空处理的方法较好。

表6 溶剂抽提处理后不同分子量硅橡胶的热真空失重性能

Tab.6 TML* of vinyl silicone rubber after solvent extraction treatment

分子量/ 10^5	TML* (抽提24h)		TML* (抽提72h)	
	室温硫化	100 硫化	室温硫化	100 硫化
1.0	0.777	0.588	0.598	0.551
4.5	0.304	0.229	0.253	0.156
5.6	0.350	0.188	0.260	0.136
6.5	0.424	0.402	0.334	0.321

3 结论

分别采用溶剂抽提法和热真空处理法对原料乙烯基硅橡胶进行了处理。硅橡胶硫化后的性能TML

和CVCM测试表明,两种处理方法都能得到符合空间环境使用要求的空间级硅橡胶。并用色质连用等

(下转第28页)

宇航材料工艺 2001年 第3期

$$K = \frac{d_f^2}{4k_z} \times \frac{3}{(1 -)^2} \quad (2)$$

式中: 为孔隙率, k_z 为柯兹尼常数。

由式(2), $\frac{\partial K}{\partial (1 -)} (5 + 3) > 0$, 因此渗透系数与孔隙率成正比。

在混纤纱复合材料加工中, 渗透系数表示熔融基体在压力作用下浸渍增强纤维的容易程度, 其数值大小由增强纤维束结构、增强纤维的性能以及纤维体积含量等因素决定。经过特定工序开松增强纤维束, 使其呈膨松状态、纤维间产生孔隙, 将是提高渗透性即熔融基体湿润、浸渍增强纤维的一个重要方法。纤维束开松后, 在复合材料加工中提高了基体的流动速度, 使其能较完全地湿润、浸渍增强纤维, 减少纤维集束区的存在, 以提高复合材料性能。

5 结论

纤维集合体结构影响混纤型复合材料力学性能。玻璃纤维束经过特定工艺加工使其成为适当膨松结构的玻璃纤维集合体, 可以提高基体的渗透速

度、浸渍性能, 以至提高复合材料的弯曲性能。由于热塑性复合材料用混纤纱的目的之一是解决复合材料加工中基体的浸渍问题, 玻璃纤维束的膨松为较好地解决这一问题提出了可行的途径, 同时对复合材料用混纤纱的工艺方法优化具有实际指导价值。

参考文献

- 1 Li Long, Yu Jianyong, Wang Shanyuan. Mechanical properties of air-jet commingled yarn composites. SAMPE J., 1997; 33(6): 29
- 2 Wulforst B, Tetzlaff G, Kaldenhoff R. Production of hybrid yarn to be used in the field of fiber reinforced plastics. Technische Textilien/ Technical Textiles, 1992; 35(3): E18
- 3 高桥清久. 混纤纱 および交织布 を用いた一方向炭素纤维/ PEEK 复合材料 の试作 と横方向引張り特性. 日本复合材料学会志, 1990; 16: 188
- 4 Karger Kocsis J. Polypropylene: structure, blends and composites. London: Chapman & Hall, 1995
- 5 Young W B. A simplified flow model for resin transfer molding of polymer composites. SAMPE Q., 1994; 25(3): 60

(上接第 18 页)

仪器对处理前后的样品进行了分析。综合考虑, 热真空处理法是更为实用的去除小分子手段。

参考文献

- 1 Whipple C L. Rubber chemistry and technology. 1966; 39: 1 247
- 2 Pavk J J. ESA., SP - 173. 1982: 9
- 3 James C Blome, Bruce E. In: Upton Proc. 11th National sample SAMPE symposium, 1967; 11: 217
- 4 Clancy H M, Shelton R V. SAMPE Journal, 1971; 7(4): 17

- 5 MSFC - SPEC - 1433, Outgassing test for non - metallic materials associated with sensitive optical surfaces in a space environment, 1987
- 6 谢建军, 潘勤敏, 潘祖仁. 聚合物脱挥研究进展. 合成橡胶工业, 1998; 21(3): 135 ~ 141
- 7 顾培韵. 聚合物系的脱挥设备. 合成橡胶工业, 1994; 17(4): 195 ~ 199
- 8 Biesenberger J A, Sebastian D H. Principles of polymerization and engineering, New York: John Wiley & Sons, 1983: 673
- 9 曹镛, 胡春野, 贝建中等. 空间级硅橡胶的研究. 特种橡胶制品, 1981; (6): 1 ~ 5