

# 金属氧化物对氟硅密封剂耐热性能的影响

高元峰, 鲍传磊, 徐振坤, 郑梓强, 吴松华\*

北京航空材料研究院橡胶与密封研究所, 北京 100095

**摘要** 基于市面上普遍存在的金属氧化物掺杂氟硅耐热密封剂的报道, 以 $\alpha, \omega$ -二羟基聚甲基三氟丙基硅氧烷共聚物为生胶, 气相二氧化硅为填料, 金属氧化物为耐热剂, 制备了脱氢型室温硫化氟硅密封剂。通过热空气老化法评价了稀土氧化物和氧化铁掺杂氟硅耐热密封剂在250、300℃的耐热性, 结果显示, 在较低温度下(250℃), 稀土金属氧化物掺杂氟硅耐热密封剂的耐热效果更好; 而在300℃的环境中, 氧化铁掺杂氟硅耐热密封剂的耐热性能优于稀土金属氧化物。从普适性和经济性角度分析, 氧化铁掺杂氟硅耐热密封剂有着较广泛的使用价值。

**关键词** 氟硅密封剂; 耐高温性能; 氧化铁; 稀土金属氧化物; 耐热剂

室温硫化氟硅密封剂由氟硅液体橡胶、填料、各种助剂、硫化剂和催化剂组成, 可以在室温下快速硫化形成弹性体。氟硅密封剂不仅继承了有机硅密封剂的优异耐温性能, 而且由于氟原子的引入, 该密封剂可以耐受燃油蒸汽甚至是燃油浸泡而不发生形变。基于这一特性, 氟硅密封剂被广泛应用于汽车、机械、航空航天、城市基建和电子电器等重要领域<sup>[1-3]</sup>。

新一代航空飞行器要求密封材料在严苛的使用环境下保持稳定的性能。随着飞行速度的提升,

飞行器机体温度急剧上升, 为了保证飞机的安全性和可靠性, 提高氟硅密封剂的耐高温老化性能显得尤为重要<sup>[4]</sup>。

氟硅橡胶在高温热空气老化过程中, 其侧链含氟基团会发生氧化交联反应, 主链也可以发生热重排降解, 使氟硅密封剂失去力学性能。为了满足高温下长时间的应用需求, 通常采用2种方式提高氟硅橡胶抗老化性能: (1) 加入抗氧化剂, 通过抗氧化剂的自身氧化减少氟硅橡胶体系中氧气含量, 抑制其氧化交联。目前为止, 已经有众多学者开展了相

收稿日期: 2020-05-25; 修回日期: 2020-11-03

作者简介: 高元峰, 工程师, 研究方向为航空密封剂的研制, 电子信箱: gyf6112018@163.com; 吴松华(通信作者), 研究员, 研究方向为航空密封剂, 电子信箱: gyf4120641@163.com

引用格式: 高元峰, 鲍传磊, 徐振坤, 等. 金属氧化物对氟硅密封剂耐热性能的影响[J]. 科技导报, 2021, 39(9): 56-60; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2021.09.006

关研究:王亮等<sup>[5]</sup>研究了铁氧体复合材料对硅橡胶耐老化性能的影响,研究表明铁氧体复合材料可以提高硅橡胶的耐老化性能,减缓硅橡胶的受热降解;刘光勋等<sup>[6]</sup>研究了二苯基膦二茂铁对RTV-2硅橡胶耐热性能的影响,结果表明加入0.2~0.5份二茂铁的硅橡胶耐热性能最好;彭亚岚等<sup>[7]</sup>研究了氧化铈作为抗氧化剂对硅橡胶热老化性能的影响,结果表明加入2份纳米氧化铈就可以显著提高硅橡胶的耐热性能。杨茜等<sup>[8]</sup>研究了氧化铈对双组份硅橡胶耐热性能的影响,认为氧化铈用量8份效果最好,加入6份时热分解温度提高了26.5℃。(2)加入无机、有机导热填料,尽快将氟硅橡胶中导出去,降低体系内部热能的积累,该领域也是目前研究的重点。葛铁军等<sup>[9]</sup>研究了脲基含氢硅树脂对室温硫化硅橡胶耐热性能的影响,脲基含氢硅树脂可以有效的导热,提高硅橡胶的耐热性能。公建辉等<sup>[10]</sup>研究了羰基铁粉/硅橡胶复合体系的物理性能,羰基铁粉对硅橡胶有高导热作用,368℃下硅橡胶开始分解。王辰等<sup>[11]</sup>报道了石墨烯对乙基硅橡胶热老化性能的影响,结果表明加入石墨烯导热,可以显著提高硅橡胶的耐热性。

从目前的科研成果可知,通过添加导热填料和抗氧化剂都是提高密封剂耐高温性能有效的解决方案。已有研究表明,金属氧化物可以作为硅橡胶耐热剂使用并且有良好的效果,但是对于不同的橡胶,稀土金属氧化物的耐老化效果不同。另外,实际应用和产业化过程中,成本也是研究成果能否转化的关键因素。通过研究各种金属氧化物对氟硅密封剂的耐热性能的影响,分析其耐热机理,综合产品性能和经济性,探索氟硅密封剂最佳耐热方案。

## 1 试验部分

### 1.1 试验原料和设备

$\alpha, \omega$ -二羟基甲基三氟丙基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(F-50基胶,共聚比例1:1):黏度3.2 Pa·s,深圳冠恒化工有限公司。含氢硅油、二醋酸二丁基锡(AR):湖北新蓝天化工有限公司。气相

二氧化硅:赢创德固赛公司,牌号R8200。氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ):上海一品。稀土金属氧化物:氧化镱( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )、氧化铈( $\text{CeO}_2$ )、氧化钇( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、氧化铒( $\text{Er}_2\text{O}_3$ )、氧化铽( $\text{Tb}_4\text{O}_7$ )、氧化钕( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、氧化钆( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )、氧化铕( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )、氧化镨( $\text{Lu}_2\text{O}_3$ )、氧化钐( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ )、氧化镝( $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )、氧化铊( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )、氧化铥( $\text{Tm}_2\text{O}_3$ )、氧化镧( $\text{La}_2\text{O}_3$ ),江西晨阳稀土有限公司。电子天平:精度0.001 g,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司。恒温烘箱:KBF115,德国弗兰茨宾德有限公司。电热鼓风干燥箱:401A型,启东市双棱测试设备厂。电子拉力机:T2000ET,北京友深试验设备厂。硬度仪:LX-A,上海市六中量仪厂。三辊研磨机:广州红运设备公司。

### 1.2 试样制备

#### (1) 脱氢型氟硅密封剂的配制。

基本配方:100份F-50基胶、20~50份气相二氧化硅、4份金属氧化物耐热剂、0.5~1.2份含氢硅油、0.1~1份二醋酸二丁基锡。按配方称取原料,将F-50基胶、气相法二氧化硅及氧化铁红放入行星式搅拌机内,搅拌均匀制备基膏;制备样品时将基膏、含氢硅油、催化剂混合,放置于三辊研磨机混合均匀。

#### (2) 试样硫化。

在温度 $23^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度 $50\%\pm 5\%$ 的恒温恒湿箱中硫化12 h,随后在 $70^\circ\text{C}$ 高温烘箱中加速硫化24 h。

#### (3) 性能测试。

邵尔A硬度:按GB/T 531.1—2008测试;力学性能(拉伸性能,扯断伸长率):按GB/T 528—2009测试;热空气老化性能:按GB/T 3512—2001测试;伸长率变化率=(老化后伸长率-老化前伸长率)/老化前伸长率;拉伸强度变化率=(老化后拉伸强度率-老化前拉伸强度率)/老化前拉伸强度率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氟硅密封剂的室温力学性能

一般地,耐热剂在密封剂中加入的量较少,不会明显的影响密封剂的力学性能。但是由于部分

填料的生产工艺不同,颗粒表面的电荷不同,会明显影响材料的硫化性能,进而造成力学性能上的差异。选择十几种市场上常用的稀土金属氧化物作

为氟硅橡胶的耐热剂,考查氟硅密封剂的常温力学性能,并与市面上常用的氧化铁橡胶耐热剂做对比,具体结果见表1。

表1 不同耐热剂对密封胶室温力学性能的影响

样品	填料(pH值)	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	定伸应力/MPa	邵氏硬度
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	5.45	200	2.97	55
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	4.16	185	2.25	52
CeO <sub>2</sub>	7.2	4.86	286	1.78	45
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8	4.56	231	1.98	50
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9	5.00	221	2.29	52
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	7.0	4.18	198	2.15	50
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.3	5.20	275	1.80	48
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	5.05	300	1.57	46
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	4.1	269	1.42	45
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.1	4.45	189	2.12	51
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.0	4.95	210	2.26	52
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.1	5.5	311	1.5	46
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	4.67	276	1.67	48
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.9	3.8	175	2.23	50
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.8	5.1	239	1.92	50

注:生胶硫化体系为生胶100份、硫化剂1份、催化剂0.5份。

从表1可以看出,加入金属氧化物作为耐热剂后,不同密封剂样品的硬度范围为45~55,所有密封剂都表现出较好的力学性能(拉伸强度4~5.5 MPa,扯断伸长率180%~300%),说明密封剂可以很好地硫化。一般地,填料的酸碱度会影响密封剂的硫化,酸性填料对密封剂的硫化起抑制作用,碱性填料对密封剂的硫化有促进作用。从实验结果看,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>这4种稀土金属氧化物呈现弱酸性,硫化好的密封剂的硬度和定伸应力也有不同程度地下降,究其原因可能是该产品的生产工艺所决定的。值得注意的是,含Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的氟硅橡胶的定伸应力明显高于其他密封胶,可以推测Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与氟硅橡胶的相容性更好,有利于交联网络的形成<sup>[12]</sup>。

## 2.2 250℃下氟硅密封剂的性能

航空密封剂在使用时往往要面临复杂的工况条件(高温、燃油、高压、低温等),因此,对航空密封剂的性能考查要更加严苛。本研究就耐高温热空气老化性能展开研究,探讨了在不同高温环境下密封剂的老化性能及其规律。250℃下氟硅密封剂热空气老化性能的研究结果见表2。

表2 250℃下氟硅密封剂热空气老化性能

样品	拉伸强度 /MPa	扯断伸长率 /%	定伸应力 /MPa
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.05	130	2.5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.05	170	2.05
CeO <sub>2</sub>	3.35	234	1.8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	178	2.3
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.68	171	2.35
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3.6	178	2.4
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.81	164	2.05
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.68	195	1.67
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.61	168	2.8
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	147	2.36
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.2	161	2.36
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.56	230	1.87
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	250	1.8
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.1	239	2.35
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.89	154	2.15

从表2数据可以看出,经过250℃热空气老化100 h试验后,所有试样都发生了不同程度的老化,力学性能下降。氟硅密封剂在热空气老化过程中,伴随主链降解和侧链交联2种老化机理。试验结

果显示,所有试样的定伸应力都有不同程度的增加,扯断伸长率有不同程度的下降,证明了在热空气老化过程中氟硅橡胶以侧链交联为主。值得注意的是,密封剂经过老化处理后,仍旧保持一定的力学性能,没有发生软化和粉化,说明添加耐热剂后所有的密封剂可以在250℃使用,密封剂力学性能的变化率如图1所示。

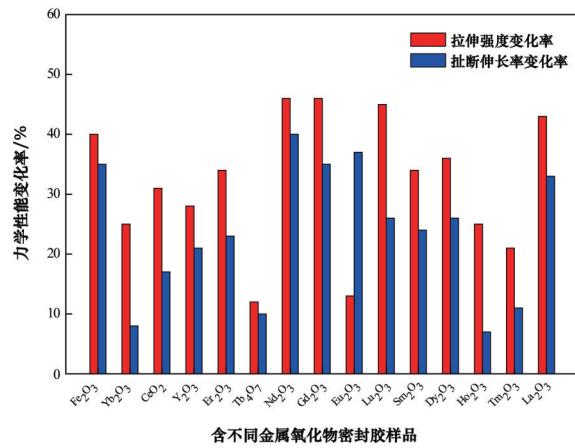


图1 250℃下氟硅密封胶热空气老化性能变化率

从图1可以看出,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为常用的金属耐热剂,氟硅密封胶的拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率分别为40%和35%。稀土金属氧化物作为耐热剂耐热效果明显,以力学性能变化率作为指标来看,要好于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>耐热剂。其中Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、

Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>力学性能变化最少,密封胶耐热性能最好。值得一提的是,Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>作为耐热剂,拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率仅为10%和12%,热空气老化后性能基本不变。究其原因,可能是因为稀土金属氧化物反应活性较高,容易发生氧化还原反应,阻止聚合物侧链的氧化交联<sup>[13]</sup>。

### 2.3 300℃下氟硅密封胶性能研究

对于氟硅密封胶而言,耐温等级越高,其应用的范围越广,因此考查氟硅密封胶300℃热空气老化性能是十分必要的。研究了添加不同金属氧化物的氟硅密封胶在300℃下老化100 h后的力学性能,具体结果见表3。

从表3可以看出,在300℃下经过100 h热老化后,大多数氟硅密封胶都失去弹性变脆粉化。这是由于在高温下老化速度加快,氟硅橡胶主链交联所致。其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品的保留性能更好,证明在300℃下Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的耐热性能更加优异。原因在于250℃下稀土金属氧化物的活性更高,而氟硅橡胶的老化速度相对较慢,稀土金属氧化物表现出更好的耐热效果;在300℃下氟硅橡胶老化速度较快,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与氟硅橡胶的相容性更好,有利于将氟硅橡胶内部产生的热量导出,降低热老化对橡胶的影响,而稀土金属氧化物与生胶的相容性差,不利于导热,耐热效果较差<sup>[14]</sup>。

表3 300℃下氟硅密封胶热空气老化性能

样品	拉伸强度/MPa	扯断伸长率/%	拉伸强度变化率/%	扯断伸长率变化率/%	样品状态
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.53	50	-75	-75	橡胶
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
CeO <sub>2</sub>	1.2	50	-55	-75	橡胶
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.05	25	-50	-85	橡胶
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	—	—	—	—	粉化
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	粉化

### 3 结论

1) 以稀土金属氧化物作为氟硅密封胶的耐热剂,不影响氟硅橡胶的室温硫化,可以制备具有一定力学性能的氟硅密封胶。经过 100 h、250℃热空气老化后,采用稀土金属氧化物作为耐热剂的密封剂均表现出较好的热老化性能,其耐热效果普遍好于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  耐热剂;其中  $\text{Tb}_4\text{O}_7$  作为耐热剂的氟硅密封剂的拉伸强度变化率和扯断伸长率变化率仅为 12% 和 10%,表现出优异的耐热性。

2) 经过 100 h、300℃热空气老化后,大多数以稀土金属氧化物为耐热剂的密封剂全部粉化,失去力学性能,而以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  为耐热剂的密封剂仍旧保持了一定的力学性能。从结果可以看出,在 300℃高温下, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  耐热剂的效果要好于稀土金属氧化物耐热剂。

3)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  作为耐热剂在 200~300℃的温度范围内均可以有效地提高氟硅密封剂的耐热性能,相比稀土金属氧化物, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  与氟硅橡胶的相容性更好,更具有普适性,是一种经济高效的耐热剂。

#### 参考文献(References)

- [1] 杨中文, 吴轩. 单组分室温硫化氟硅橡胶胶粘剂/密封剂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(10): 23-26.  
[2] 杨亚飞, 于美超, 章谏正, 等. 飞机油箱密封剂耐介质性

- 能研究[J]. 粘接, 2017, 3: 47-49.  
[3] 齐士成, 王景鹤. 缩合脱氢有机硅密封胶耐密闭状态热降解研究[J]. 粘接, 2005, 26(10): 30-31.  
[4] 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.  
[5] 王亮, 陈双俊, 张军, 等. 硅橡胶/铁氧化物复合材料耐热空气老化性的研究[J]. 特种橡胶制品, 2009, 30(1): 31-35.  
[6] 刘光勋, 刘梅, 孙全吉, 等. 1,1-双(二苯基膦)二茂铁对 RTV-2 硅橡胶耐热性能的影响[J]. 有机硅材料, 2014, 28(4): 281-284.  
[7] 彭亚岚, 苏正涛, 焦冬生, 等. 自制纳米氧化铈对硅橡胶热老化性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2005, 26(5): 15-17.  
[8] 杨茜, 方庆红, 王娜, 等. 氧化铈对双组份室温硫化硅橡胶耐热性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 2012, 35(4): 304-307.  
[9] 葛铁军, 张瑾. 耐高温硅橡胶的配方研究[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(3): 80-83.  
[10] 公建辉, 丘泰, 沈春英. 羰基铁粉/硅橡胶复合体系的物理性能研究[J]. 材料科学与工程学报, 2006, 24(5): 718-721.  
[11] 王辰, 苏正涛. 石墨烯对乙基硅橡胶热老化性能的影响[J]. 有机硅材料, 2019, 33(6): 213-217.  
[12] 吕虎, 孙东洲, 孔宪志, 等. 室温固化长期耐 300℃ 的高强度硅橡胶型胶黏剂的研制[J]. 化学与粘合, 2017, 39(3): 180-185.  
[13] 秦蓬波, 索军营, 刘刚, 等. 氟硅密封剂热老化性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 20(5): 55-58.  
[14] 曲艳斌, 方辉. 耐热阻燃硅橡胶的研制[J]. 有机硅材料, 2006, 20(3): 111-113.

## Effect of metal oxide on the heat resistance property of RTV fluorosilicone sealant

GAO Yuanfeng, BAO Chuanlei, XU Zhenkun, ZHENG Ziqiang, WU Songhua\*

Institute of Rubber and Sealing, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

**Abstract** Dehydrogenated curing fluorosilicone sealant is prepared at room temperature by mixing fluorosilicone liquid rubber, fumed silica, and metal oxide. Then heat resistance performance is investigated by thermal aging experiment at different temperatures (250℃ and 300℃). It is revealed that the heat resistance performance of rare earth metal oxide based fluorosilicone sealant is better than that of iron oxide at 250℃. However, when the temperature goes up to 300℃, the iron oxide based fluorosilicone sealant's heat resistance performance is better than the rare earth metal oxide's. Concerning the universality and economy of sealant, the iron oxide based fluorosilicone sealant possesses a wider application area.

**Keywords** fluorosilicone sealant; iron oxide; rare earth metal oxide; heat resistance performance; heat resistant agent



(责任编辑 王丽娜)