

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.009

氢敏硅树脂材料的制备及性能

申娟^{1,2}, 丁京^{1,2}, 凡双玉¹, 陈静^{1,2}, 朱晓彤^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 530004; 2. 北京航天雷特机电工程有限公司, 北京 530004)

摘要: 基于氢安全考虑, 研制出了一种遇氢可变色的氢敏检测胶带材料, 其主要组分为复合硅材料基体和氢敏活性成分, 通过对甲基乙基硅树脂和甲基 MQ 硅树脂进行复配形成硅胶基体, 对氧化钼和钯金催化剂进行复配形成氢敏活性成分。研究表明: 复合硅胶基体、增强增白填料中的各组分比例对硅胶基体的力学性能影响较大, 氧化钼和钯金催化剂的添加量和比例可直接影响材料的变色时间, 当氧化钼为 3 份、钯金催化剂为 1 份时, 复合硅胶材料的氢敏性能最优。研制出的氢敏胶体具有较好的力学性能, 遇氢可变色, 由于硅胶具有自粘性, 在使用时缠绕在监测点附近, 即可检测是否有氢气的存在, 可为用氢安全提供保障。

关键词: 氢敏材料; 甲基乙基硅树脂; 甲基 MQ 硅树脂; 增强增白体系; 用氢安全

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0043-05

Preparation and Properties of Hydrogen Sensitive Silicone Resin Materials

Shen Juan^{1,2}, Ding Jing^{1,2}, Fan Shuangyu¹, Chen Jing^{1,2}, Zhu Xiaotong^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing, Beijing 530004, China;

2. Beijing Aerospace Leite Mechanical and Electrical Engineering Co.Ltd., Beijing 530004, China)

Abstract : Based on the consideration of hydrogen safety, a hydrogen-sensing detection tape material with hydrogen discoloration was developed. Its main components are composite silicon material matrix and hydrogen-sensitive active component. The methyl methyl vinyl silica gel and the methyl MQ silicone resin were compounded to form a silica gel matrix and the molybdenum oxide and palladium gold catalysts were compounded to form a hydrogen-sensitive active component. The results show that the ratio of each component in the composite silica matrix and the enhanced whitening filler has a great influence on the mechanical properties of the silica matrix. The addition amount and proportion of the molybdenum oxide and palladium catalyst can directly affect the discoloration time of the material. When the amount is 3 phr and the palladium catalyst is 1 phr, the hydrogen absorbing property of the composite silica gel material is optimal. The hydrogen-sensitive colloid developed has good mechanical properties and can be discolored in case of hydrogen. Since the silica gel has self-adhesiveness, it can be detected in the vicinity of the monitoring point during use to detect the presence of hydrogen which can provide safety for hydrogen safety.

Keywords : hydrogen sensitive material ; methyl vinyl silica gel ; methyl MQ silica gel ; enhanced whitening system ; hydrogen safety

氢是一种有着巨大应用潜力的未来新能源,随着氢氧发动机、氢燃料电池等氢能相关利用技术的完善和成熟,氢能在航天、汽车等领域的应用需求也将迎来快速的增长。在氢的利用过程中,氢的安全储存和运输是十分重要的环节。但氢易扩散、难液化等特点,使氢在储存和运输过程中容易发生泄漏。氢泄漏不仅会造成氢的损失,还会由于氢易燃易爆

的特点而带来很大的危险性。因此,在氢的储存和运输中,需要密切关注氢泄漏的发生和防范^[1]。

泄漏检测是氢安全的主要内容之一。目前对于氢泄露的监视,主要是采用检测仪器和对氢气耗量检查连续地监测。当发生泄漏时,还需应用携带型氢气检测仪器定出泄漏位置,但上述检测设备的除了仪器设备成本高昂外,还有一个最大问题在于它

基金项目: 中国航天科技集团钱学森基金项目 (7900064)

通讯作者: 申娟, 工程师, 主要从事氢能与低温材料技术研究 E-mail: 15901106678@163.com

收稿日期: 2019-06-07

引用格式: 申娟, 丁京, 凡双玉, 等. 氢敏硅树脂材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):43-47.

Shen Juan, Ding Jing, Fan Shuangyu, et al. Preparation and properties of hydrogen sensitive silicone resin materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):43-47.

们对泄漏情况只能提供一个大概、笼统的范围,想要对泄漏位置进行定位,检测人员常常需耗用很长的时间来发现泄漏点,这对于大范围氢泄漏检测和氢系统维护是十分不利的^[2]。由此提出研制一种通过目测就可确定泄漏点的方法,通过研制一种可以对设备泄漏进行变色反应的化学性检测胶带,为氢泄漏检测和漏点定位问题提供一条崭新的解决途径。

笔者所在课题组开发一种基于高选择性色敏指示剂的氢敏检测胶带树脂基体,作为基材完成检测胶带合成。胶带基体需具有较好耐候性及力学性能。相比于传统电子类氢探测设备来说,氢敏检测胶带具有价格低廉、操作方便、显示直观等优势^[3-4]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅树脂:高强度 H-110-3,浙江恒业成有机硅有限公司;

甲基 MQ 硅树脂: IOTA-7080,安徽艾约塔硅油有限公司;

ZnO: 橡胶级 ZnO III 型,安丘市恒山锌业有限公司;

纳米 SiO₂: 粒径 500~700 nm,江苏辉迈粉体科技有限公司;

羟基硅油: RJS-6262,杭州瑞江新材料技术有限公司;

含氢硅油: 工业级,济南兴驰化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型,张家界常通机械厂;

流延机: 650W 型,舟山市金秋机械有限公司;

双辊开炼机: BL-6175-B 型,东莞市宝轮精密检测仪器有限公司;

硬度测试仪: SYS-531 型,辽宁赛亚斯科技有限公司;

万能材料试验机: UTM-1422 型,承德市金建检测设备有限公司;

真空干燥烘箱: PH-240A 型,上海一恒科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

胶基材料制备: 将甲基乙烯基硅树脂、甲基 MQ 硅树脂放入真空干燥箱干燥; 优选干燥条件: 温度 50~70℃, 干燥时间 3~8 h; 设置高速混合机参数, 优选搅拌机条件: 转速 180~320 r/min, 搅拌时间 8~20 min; 将甲基乙烯基硅树脂、ZnO、SiO₂、羟基

硅油、含氢硅油置于其中进行混合, 取出预混后的胶体, 置于双辊开炼机, 逐步加入甲基 MQ 硅树脂, 带材料基体混合均匀后, 取出备用。

样品成型: 设置流延机参数及辊间距离, 将制备好的胶基逐步加入流延机内, 形成硅材料片材。

测试样条制备方法: 胶基材料成型后晾置 2 h, 利用旋转压片机进行压片, 得到测试样片, 按照测试标准进行测试。

1.4 性能测试

邵氏硬度: 按 ASTM D2240-2015 标准测试, 类型 Shore A;

拉伸性能测试: 按 GB/T 528-2009 标准测试, 拉伸速率 50 mm/min;

变色时间测试: 温度 (23±2)℃, 湿度 (50±10)%, 体积分数 10% 氢气 (底气为体积分数 90% 的氮气), 距离样品 10 cm, 吹扫流量 10 L/min, 检测颜色变化时间。

2 结果讨论

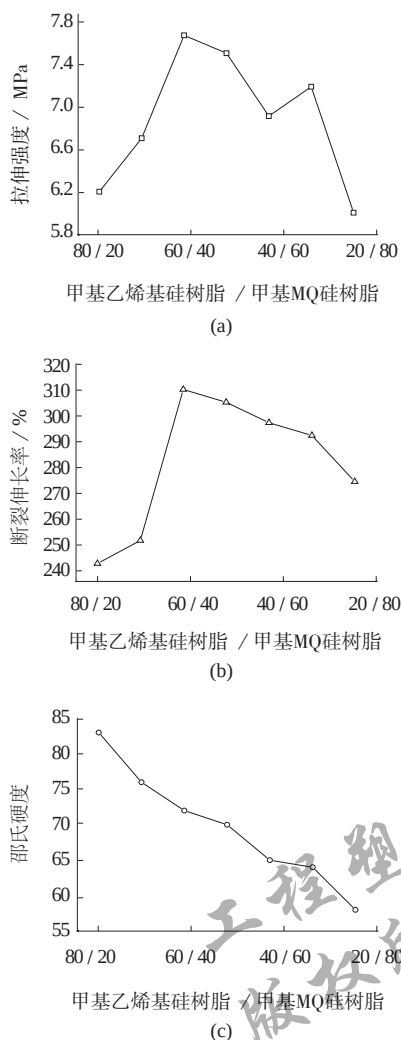
2.1 不同胶体对比对胶带树脂基体性能的影响

甲基乙烯基硅树脂可作为树脂体系的补强填料, 具有优良的力学性能及耐候性^[5], 该材料结构中具有较多的活性基团, 在反应中能与交联剂进行较好的交联, 提高体系交联度, 从而提高力学性能, 广泛应用于补强高韧体系^[6]; 类似的可补体系还有甲基 MQ 硅树脂, 相似体系进行共混, 可起到相似相容作用, 从而具有较优的体系融合性^[7], 上述材料通过型号选取及成型过程控制, 具有较好的弹性及透气性, 可应用于透气胶带基体的制备^[8]。

调节胶体配比, 研究相似体系不同胶体配比值对混合体系性能的影响。取复合基体 (甲基乙烯基硅树脂 + 甲基 MQ 硅树脂) 总质量为 100 份, 结构化控制剂羟基硅油、交联剂含氢硅油各 1 份, 调整复合基体配比, 考察不同对比对基体力学性能的影响, 见表 1 和图 1 所示。

表 1 不同树脂配比时基体力学性能

试样编号	甲基乙烯基硅树脂 / 甲基 MQ 硅树脂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	邵氏硬度
1 [#]	80 / 20	6.21	242	83
2 [#]	70 / 30	6.72	251	76
3 [#]	60 / 40	7.70	310	72
4 [#]	50 / 50	7.53	305	70
5 [#]	40 / 60	6.93	297	65
6 [#]	30 / 70	7.21	292	64
7 [#]	20 / 80	6.01	274	58



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—邵氏硬度

图1 双组分树脂不同比例时基体树脂力学性能

由图1可知,相似树脂体系存在增强互补效应,当甲基MQ硅树脂加入量较小时,不同胶体间出现融合,形成相似体系的海岛效应,但此时融合接触点较小,体系性能改善小;随着第二组分的继续加入,海岛结构比例持续增大,双组分体系力学性能达到最优;但当双组分中甲基MQ硅树脂含量过大时,出现海-岛组分反转,此时体系性能趋于第二组分物性,综合性能下降。综合评价,甲基乙烯基硅树脂/甲基MQ硅树脂复合体系的综合性能在填充比为60/40时效果最优,相似体系复配材料在组分较为均等时可达较优,其中的结构分配较为均衡,可体现出单一组分中的力学性能优势。

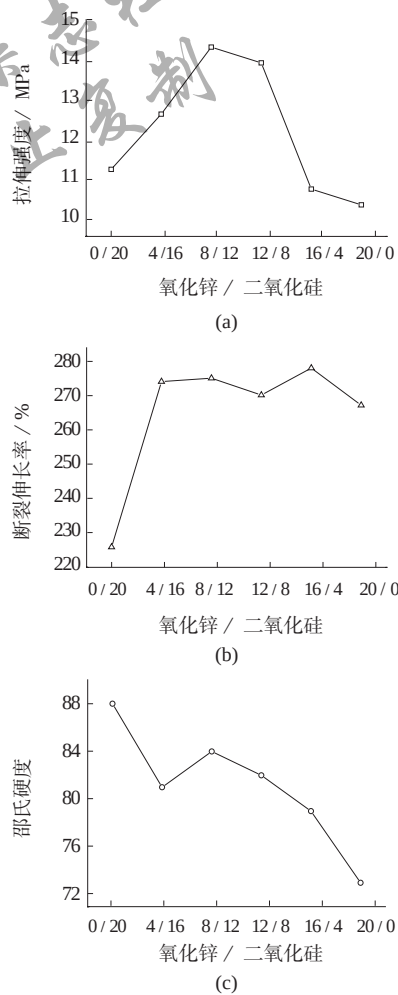
2.2 增强增白填料复配比例对树脂基体性能影响

适当使用无机刚性粒子对基体力学性能会起到促进作用^[9-10],胶带基体用于变色测试,需浅色增强体系,选择ZnO及SiO₂进行复配,ZnO既可以增

强体系强度还可调节基体颜色;SiO₂又称白炭黑,分散性好,可作为胶体的补强剂,应用于硅树脂中可提高基体的力学性能^[11-12]。通过调节增强增白填料复配比例,研究胶带基体性能的变化趋势,取复合基体(甲基乙烯基硅树脂+甲基MQ硅树脂)总质量为100份,配比为60/40;结构化控制剂羟基硅油、交联剂含氢硅油各1份;增强增白填料(ZnO+SiO₂)总质量为20份;调整ZnO/SiO₂的复配比例,考察其配比对树脂基体性能影响,见表2和图2所示。

表2 不同增强增白填料配比对复合基体性能测试值

试样编号	ZnO/SiO ₂	甲基乙烯基硅树脂 / 甲基MQ硅树脂	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	邵氏硬度
8 [#]	0/20	60/40	11.2	226	88
9 [#]	4/16	60/40	12.6	275	81
10 [#]	8/12	60/40	14.3	276	84
11 [#]	12/8	60/40	13.9	271	82
12 [#]	16/4	60/40	10.7	279	79
13 [#]	20/0	60/40	10.3	268	73



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—邵氏硬度

图2 增强增白填料不同配比时基体树脂力学性能

由图2可知,随着无机粒子的加入,材料力学性

能得到了很大提升,但当 ZnO 组分较大时,材料的韧性下滑明显,随着 SiO₂ 的加入,对胶体进行了补强和中和,材料韧性和刚性均有所提升,随着 ZnO/SiO₂ 比例的增高,力学性能出现了先增长后降低的趋势,实验组中拉伸强度峰值为 14.3 MPa,此时 ZnO/SiO₂ 复配比例为 8/12。实验表明:当含量较小时,可提高材料的力学性能,当 ZnO 含量较大时,材料发生脆韧转变;究其原因刚性粒子及补强剂可在基体内形成物理吸附点及化学交联点,形成网络结构,提高了体系的韧性及刚性,但当填充过量时,网络结构破坏,力学性能下降。

2.3 氢敏活性组分配比对树脂基体性能的影响

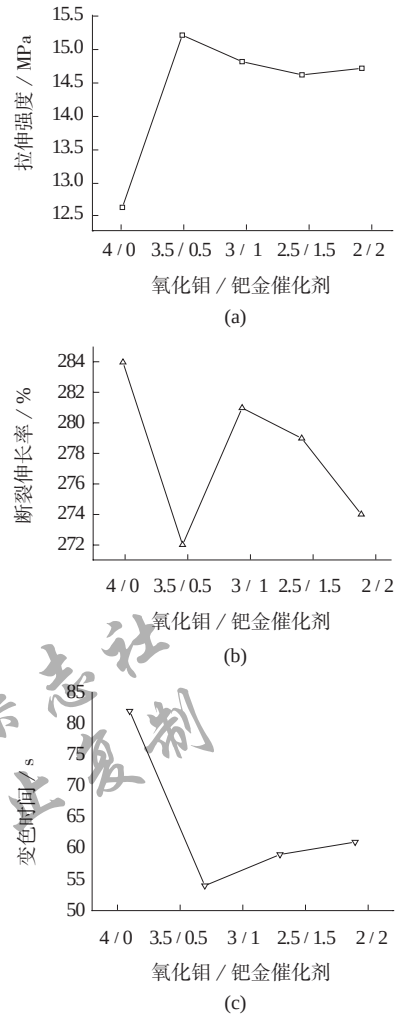
氧化钨和钨金催化剂的添加量和比例可直接影响材料的变色时间^[13],氧化钨为遇到氢气可变色组分,钨金催化剂为变色过程中的催化剂,起到降低变色温度加快变色速率的作用^[14]。

通过调节变色成分和催化剂含量,研究胶带基体的力学性能和变色时间。取复合基体(甲基乙烯基硅树脂+甲基 MQ 硅树脂)总质量为 100 份,配比为 60/40; ZnO+SiO₂ 总质量为 20 份,配比为 12/8; 结构化控制剂羟基硅油、交联剂含氢硅油各 1 份; 氢敏活性组分(氧化钨+钨金催化剂)总质量为 4 份,调整氧化钨/钨金催化剂的复配比例,对上述样品进行拉伸性能测试及变色时间性能测试,结果见表 3 和图 3 所示。

由表 3 中数据可以看出,添加少量的氧化钨和钨金催化剂,对遇氢可变色复合硅胶材料性能的综合性能的提升并不大,随着添加量的增加力学性能和遇氢变色性能出现了先提升后降低的趋势,当其添加比为 3:1 时,体系的综合性能有了较大的提升,此时力学性能及变色时间性能测试较优,催化剂添加较少时,变色反应难以进行,当催化剂达到一定量,反应可快速进行,催化剂本身并不参与反应,因此适量即可,过多催化剂含量会影响变色成分的加入量,反而会削弱变色效果。

表 3 不同氢敏活性组分配比时基体树脂性能及变色时间

试样编号	氧化钨/钨金催化剂	ZnO/SiO ₂	甲基乙烯基硅树脂/甲基 MQ 硅树脂	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	变色时间/s
14 [#]	4/0	8/12	60/40	12.6	284	/
15 [#]	3.5/0.5	8/12	60/40	15.2	272	82
16 [#]	3/1	8/12	60/40	14.8	281	54
17 [#]	2.5/1.5	8/12	60/40	14.6	279	59
18 [#]	2/2	8/12	60/40	14.7	274	61



a—拉伸强度; b—断裂伸长率; c—变色时间

图 3 氢敏活性组分不同配比时基体树脂性能及变色时间

3 结论

(1) 相似树脂体系间存在着增强互补效应,相似体系复配材料在组分较为均等时可达到较优,其中的结构分配较为均衡,海-岛结果效应达到最优,复配树脂体系可体现出最佳的性能优势。

(2) 适量加入无机刚性粒子,可提高材料的力学性能,刚性粒子及补强剂可在基体内形成物理吸附点及化学交联点,形成网络结构,提高了体系的韧性及刚性。

(3) 添加少量的氧化钨和钨金催化剂,对遇氢可变色复合硅胶材料性能的综合性能的提升并不大,当其添加比为 3:1 时,体系的综合性能有了较大的提升,催化剂添加较少时,变色反应难以进行,当催化剂达到一定量,反应可快速进行,催化剂本身并不参与反应,因此适量即可,过多催化剂含量会影响变色成分的加入量,反而会削弱变色效果。

(4) 乙烯基硅树脂 + 甲基 MQ 硅树脂复配的氢敏硅树脂材料在最优配比时拉伸强度为 14.8 MPa, 断裂伸长率为 281%, 变色时间为 54 s, 最优配比为: 乙烯基硅橡胶 / 甲基 MQ 硅树脂 (60 / 40), ZnO 8 份, SiO₂ 12 份, 氢敏活性成分氧化钼 3 份, 钯金催化剂 1 份。结构化控制剂和交联剂各 1 份。

参考文献

- [1] 陈慧, 陈威, 申双林. 火箭发射场液氢泄露扩散特征 CFD 模拟分析 [J]. 低温工程, 2018(2):24-29.
Chen Hui, Chen Wei, Shen Shuanglin. Simulation and analysis of leakage diffusion of liquefied hydrogen using CFD modeling[J]. Cryogenics, 2018(2):24-29.
- [2] Mercado L A, Gali M, Reina J A. Silicon-containing flame retardant epoxy resins: Synthesis, characterization and properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(11):2 588-2 594.
- [3] 谷雨新, 宋玉博, 乔麟奇等. 氧化锌对耐热聚乙烯复合材料性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(11):104-107.
Gu Yuxin, Song Yubo, Qiao Linqi, et al. Effect of Oxide on Properties of Heat-Resistant Polyethylene Composites [J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(11):104-107.
- [4] Anandakumar S, Denchev Z, Alagarm. Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(10):2 419-2 429.
- [5] 张勇, 李正宇, 李强, 等. 低温液体储罐加压排液过程计算模型比较 [J]. 低温工程, 2007(2):24-27.
Zhang Yong, Li Zhengyu, Li Qiang, et al. Comparison of numerical model for pressurization of cryogenic liquid tank[J]. Cryogenics, 2007(2):24-27.
- [6] Zhou Wenjun, Yang Hui, Guo Xingzhong, et al. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(7):1 471-1 475.
- [7] 郭赫楠, 温变英. 填充型导热塑料研究与应用进展 [J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):106-110.
Guo Henan, Wen Bianying. Progress on research and application for filled thermal condition polymeric composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):106-110.
- [8] 林俊辉, 姜宏伟. 氧化锌填充 PA6 制备绝缘导热塑料的研究 [J]. 绝缘材料, 2013, 46(4):30-34.
Lin Junhui, Jiang Hongwei. Study of insulating and thermal conductive PA6 plastic filled by zinc oxide[J]. Insulating Materials, 2013, 46(4):30-34.
- [9] 李茹. 机械工程基础 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2007.
Li Ru. Fundamentals of mechanical engineering[M]. Xi'an: Xi'an Electronic and Science University Press, 2007.
- [10] Garhan L L, Gurley K, Master F. Non gaussian simulation of [J]. Probabilistic Engineering Mechanics, 2003, 18:223-234.
- [11] Tsao C C, Hocheng H. Effects of exit back-up on delamination in drilling composite materials using a saw and a core drill[J]. International Journal of Machine Tools & Manufacture, 2005, 45:1 261-1 270.
- [12] 吴臻, 沈利亚, 张英强. 环氧改性硅树脂的性能及固化研究 [J]. 新型建筑材料, 2014, 42(3):62-64.
Wu Zhen, Shen Liya, Zhang Yingqiang. Study on property and curing of silicone resin modified by epoxy resin[J]. New Building Materials, 2014, 42(3):62-64.
- [13] 赵康, 杨国平, 申娟, 等. 液氢密度调节系统实验研究 [J]. 低温工程, 2018(2):45-50.
Zhao Kang, Yang Guoping, Shen Juan, et al. Experimental study on adjustment system of liquid hydrogen density[J]. Cryogenics, 2018(2):45-50.
- [14] Britton L G. Using heats of oxidation to evaluate flammability hazards[J]. Process Safety Progress, 2002, 21(1):31-54.
- [15] Yu Fei, Chen Zhonghua, Zeng Xingrong. Preparation and characterization of thermal energy storage microcapsulated *n*-dodecanol by phase change[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(6):135-138.
- [16] Salaun F, Bedek G, et al. Influence of chemical shell structure on the thermal properties of microcapsules containing a flame retardant agent[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95:315-319.
- [17] 程晨, 杜仕国, 刘献杰, 等. 密胺甲醛树脂微胶囊红磷的制备及安定性研究 [J]. 塑料工业, 2018, 46(6):77-81.
Cheng Chen, Du Shiguo, Liu Xianjie, et al. Research on the preparation and stability of melamine-formaldehyde resin microcapsule red phosphorus[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(6):77-81.
- [18] Salaun F, Vroman I. Influence of core materials on thermal properties of melamine-formaldehyde microcapsules[J]. European Polymer Journal, 2008, 44:849-860.
- [19] 陈中华, 王建川, 余飞, 等. 氧化石墨烯 / 密胺树脂复合材料的制备及其热性能研究 [J]. 功能材料, 2015, 46(1):1 125-1 128, 1 134.
Chen Zhonghua, Wang Jianchuan, Yu Fei, et al. Preparation and thermal properties of graphene oxide / MF composites[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(1):1 125-1 128, 1 134.

(上接第 42 页)