

综述·专论

高性能特种弹性体的拓展(三) ——硅橡胶(续完)

谢忠麟, 马 晓, 吴淑华

(北京橡胶工业研究设计院有限公司, 北京 100143)

摘要:综述近年来在非轮胎橡胶制品领域拓展应用的一些具有特殊性能和特种用途、能在苛刻条件下使用的高性能特种弹性体。本综述第3部分报道近年来高性能硅橡胶领域的一些研究和应用进展。添加新型热稳定剂(气相法二氧化钛)和耐热增效剂(3价金属-有机硅络合物)可以显著提高硅橡胶的耐高温性能。低苯基硅橡胶是比目前通用的甲基乙烯基硅橡胶耐高低温性能更优异的硅橡胶,可在-70~250℃空气环境中长期使用,也可在300℃下短期使用。采用集中交联技术可获得高撕裂强度甲基乙烯基硅橡胶。概述陶瓷化硅橡胶的组成和陶瓷化过程,简述国内在瓷化体系(成瓷填料和助溶剂)以及阻燃陶瓷化硅橡胶方面的研究状况。介绍加成型液体硅橡胶的基本组成、功能性添加剂和交联反应原理及其在输配电用复合绝缘子中的应用。

关键词:特种弹性体;硅橡胶;甲基乙烯基硅橡胶;苯基硅橡胶;陶瓷化硅橡胶;加成型液体硅橡胶

中图分类号:TQ333.93

文章编号:1000-890X(2021)12-0948-11

文献标志码:A

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.12.0948

(接上期)

5 加成型液体硅橡胶

5.1 加成型液体硅橡胶的特点

20世纪90年代以后,硅橡胶品种开始向多元化发展,其中加成型液体硅橡胶虽然在硅橡胶中产能产量小,却是近年来发展较快、档次较高的品种。按硫化机理分类,液体硅橡胶分为加成型液体硅橡胶和缩合型液体硅橡胶(室温硫化硅橡胶)^[50]。

加成型液体硅橡胶是含乙烯基的聚二甲基硅氧烷为基础聚合物、含多个硅-氢键的聚有机硅氧烷为交联剂、白炭黑为补强填料,在铂系催化剂作用下,于室温或加热下进行加成反应,得到立体交联结构的硅橡胶。加成型液体硅橡胶适用于注射成型、模压成型、浇注成型(低压充模成型)等,硫化

速度可控,可深度硫化,硫化时不放热,无低分子副产物放出(环保,可用于与人体和食品接触的医疗卫生和生活用品),线收缩率小,在-50~200℃温度范围内长期保持弹性。加成型液体硅橡胶具有电气性能和化学稳定性优良、耐水、耐臭氧、耐辐照、耐气候老化、憎水防潮、防震、低压缩变形、低燃烧、生理惰性、无毒、无味等优点。

5.2 加成型液体硅橡胶的组成

加成型液体硅橡胶主要由基础胶、交联剂、催化劑、抑制剂、补强剂、结构控制剂、颜料等组成,还可以根据需要添加功能性组分,如导电填料、导热填料、析油剂、阻燃剂、增粘剂、流动性调节剂、耐漏电起痕剂等。

(1)基础胶。基础胶是指链端或链节中含有乙烯基的硅油,最常用的是端乙烯基聚二甲基硅

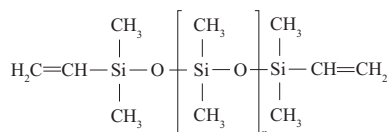
作者简介:谢忠麟(1941—),男,广东乐昌人,北京橡胶工业研究设计院有限公司教授级高级工程师(已退休),主要从事非轮胎橡胶制品研制及橡塑材料研究工作。

E-mail:7792xie@sina.com

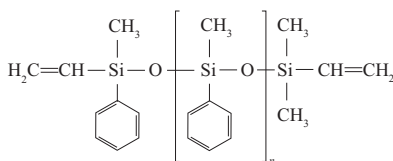
引用本文:谢忠麟,马晓,吴淑华.高性能特种弹性体的拓展(三)——硅橡胶(续完)[J].橡胶工业,2021,68(12):948-958.

Citation: XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua. Expansion of high performance elastomers (Part 3) —Silicone rubber (the End) [J]. China Rubber Industry, 2021, 68(12): 948-958.

氧烷,分子结构如图8(a)所示。乙烯基的含量、位置和种类对液体硅橡胶的性能具有重要影响。如果端乙烯基聚二甲基硅氧烷的一部分甲基用苯基来取代[见图8(b)],制得苯基液体硅橡胶,其耐热性能提高;如果用 γ -三氟丙基取代,制得液体氟硅橡胶,其耐油性能提高。



(a) 端乙烯基聚二甲基硅氧烷



(b) 苯基液体硅橡胶

图8 常用乙烯基硅油的分子结构

Fig.8 Molecular structures of commonly used vinyl silicone oils

(2) 交联剂。交联剂是指分子链中含有不少于3个硅-氢键的有机硅氧烷低聚物,即低粘度的线型甲基氢硅油,通常叫含氢硅油。硅-氢键可以位于分子链的链端或侧链或同时位于链端及侧链,如图9所示。含氢硅油的相对分子质量、粘度、结构及用量也对液体硅橡胶的性能有明显影响。

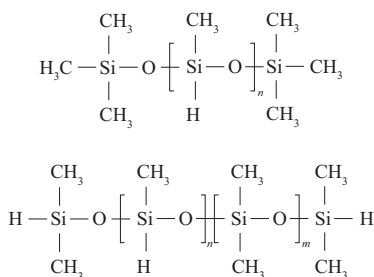


图9 常用含氢硅油的分子结构

Fig.9 Molecular structures of commonly used hydrogen silicone oils

(3) 催化剂。元素周期表中第8族过渡金属的络合物对 $-\text{SiH}$ 与 $-\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 几乎都有加成催化交联的效果,但是在加成型液体硅橡胶中通常都采用各种形式的铂及其化合物或络合物作催化剂。曾经主要使用氯铂酸溶于异丙醇形成的络合

物作催化剂,近年来卡斯特(Karstedt)催化剂已广泛应用,该催化剂的主要成分为零价铂-乙烯基硅氧烷络合物,是将氯铂酸溶解在乙醇或异丙醇中,加入碳酸氢钠和二乙烯基四甲基二硅氧烷,然后加热而成^[51-52],反应方程式如图10所示。

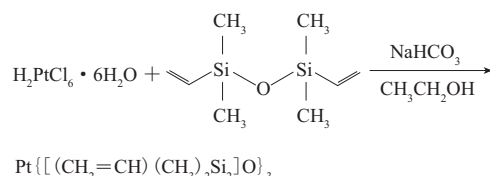


图10 卡斯特催化剂制备反应方程式

Fig.10 Reaction equation for preparing Karstedt catalyst

加成型液体硅橡胶的交联反应原理如图11^[53]所示,在铂催化剂的作用下,基础胶乙烯基硅油与交联剂通过氢硅化加成反应交联,而获得三维网状聚合物。

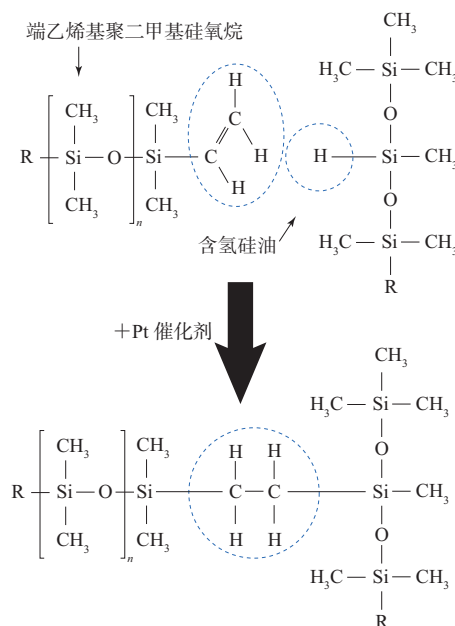


图11 加成型液体硅橡胶的交联反应原理

Fig.11 Crosslinking reaction principle of addition type liquid silicone rubber

(4) 抑制剂。加成型双组分液体硅橡胶一般A组分中含铂催化剂、B组分中含含氢硅油交联剂,A和B组分混合后,根据生产工艺和设备不同,需要一定的可操作时间,因此需要在催化体系中添加抑制剂来减缓室温下的硅氢化反应,以适应使用要求。

当前广泛应用的抑制剂主要有炔醇类抑制剂、炔醇或硅烷化炔醇与丙烯酸酯并用抑制剂、炔醇与特定结构的胺并用抑制剂、多乙烯基聚硅氧烷抑制剂、酰胺类化合物抑制剂、不饱和酸二烷基酯化合物、偶氮类化合物等^[54]。

炔醇类化合物是最早也是最普遍使用的抑制剂,实际使用的品种主要包括甲基丁炔醇和1-乙炔基-1-环己醇。但是这类抑制剂易挥发,往往造成硫化制品表面出现波纹状不平,影响制品外观。为此,通过炔醇硅烷化或炔烃基引入硅氧烷结构等对炔醇类化合物进行改进,改进的常见抑制剂包括4-三甲基硅-3-丁炔-2-醇、苯基三(甲基丁炔氧基)硅烷、乙烯基三(甲基丁炔氧基)-硅烷、甲基三(环己炔氧基)硅烷等。在多乙烯基聚硅氧烷抑制剂中,四甲基四乙烯基环四硅氧烷也是较好的抑制剂,使液体硅橡胶在室温下有适度的加工可操作时间,受热时能快速硫化,并且没有臭味,硫化制品表面状态好。

(5) 补强剂。气相法白炭黑是最常用的补强剂。MQ硅树脂作补强剂可以得到强度高和流动性良好而且透明的加成型液体硅橡胶制品。MQ硅树脂是由单官能硅氧烷链节($R_3SiO_{0.5}$)与四官能硅氧烷链节(SiO_2)组成的结构比较特殊的聚有机硅氧烷。MQ硅树脂在硅橡胶的交联网络结构中提供了额外的交联中心,在网络中形成集中交联点。受到外力作用时,这些集中交联点将分散受力,提供额外的交联键,所以硫化胶的强度增大,抗撕裂性能明显提高^[55]。含端乙烯基甲基苯基硅油(苯基液体硅橡胶)与MQ硅树脂的液体硅橡胶^[56]以及含端乙烯基二甲基硅油(端乙烯基二甲基硅氧烷)与MQ硅树脂的液体硅橡胶^[57]都是高透明级材料。

(6) 功能性添加剂。

① 导热填料。加成型液体硅橡胶在电子器件导热材料中有广泛应用。但是液体硅橡胶的本征热导率只有 $0.20 \sim 0.30 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,远低于工业要求,目前采用添加高热导率的填料来提高硫化胶的热导率。常用导电填料的热导率如表10^[58]所示。

表10 常用导热填料的热导率

Tab. 10 Thermal conductivities of commonly used thermal conductive fillers $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

导热填料	热导率	导热填料	热导率
银	417	氧化钙	15
铜	398	氧化镁	103
钙	380	单壁碳纳米管	1 500
铝	315	氮化硼	125
氧化铍	300	氮化铝	300
氧化锌	60	碳化硅	100
氧化镍	12	二氧化硅	14

② 导电填料。导电液体硅橡胶在液体硅橡胶中虽然份额不大,但应用范围不断扩大,广泛用于抗静电材料和电磁屏蔽材料等,也用于计算机和手机等导电接触点、医疗用品、生活用品等。导电液体硅橡胶主要填充炭系导电填料(炭黑、石墨、碳纤维)和金属导电填料(银粉、铜粉等),在炭黑中,乙炔炭黑是性价比高的导电填料,图12是乙炔炭黑用量对二乙烯基聚二甲基硅氧烷双组分液体硅橡胶体积电阻率影响的试验结果^[59]。当乙炔炭黑用量为15份时,胶料的体积电阻率很大($42\ 500 \Omega \cdot \text{cm}$);当乙炔炭黑用量由15份增大至25份时,胶料的体积电阻率迅速下降到 $5\ 540 \Omega \cdot \text{cm}$;再增大乙炔炭黑用量,胶料的体积电阻率下降趋势减缓;当乙炔炭黑用量大于35份后,胶料的体积电阻率变化不再明显。含15份气相法白炭黑和35份乙炔炭黑的液体硅橡胶的体积电阻率为 $54 \Omega \cdot \text{cm}$,达到国外同类产品的导电水平。导电液体硅橡胶存在储存稳定性问题:新制备的导电液体硅橡胶硫化速度快,随着储存时间的延长,硫化速度逐渐

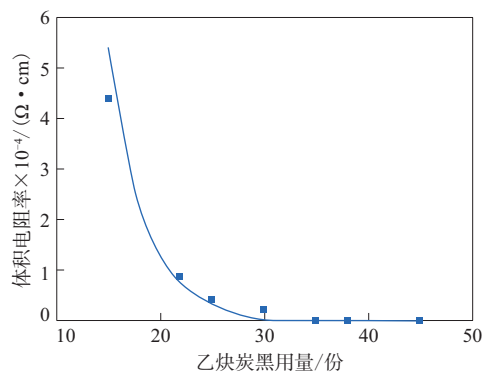


图12 液体硅橡胶的乙炔炭黑用量与体积电阻率的关系
Fig. 12 Relationship between amounts of acetylene carbon black and volume resistivities of liquid silicone rubbers

变慢。这是由于炭黑中存在微量硫,硫极易使铂催化剂中毒,降低催化活性所致。因此,要致力提高导电炭黑的纯度,降低炭黑中的杂质含量。

随着电子产品的飞速发展,点胶成型(Form-In-Place, FIP)电磁屏蔽导电硅橡胶越来越多地用于手机、电脑、基站等通讯设备的电子元件中,即在非常小的尺寸上通过导电液体硅橡胶点胶施工,再硫化形成导电密封衬垫,以达到屏蔽电磁干扰和环境密封的效果。目前单组分导电液体硅橡胶主要采用流动性好且耐高温的加成型乙烯基液体硅橡胶为基础胶,添加金属/炭系导电填料。如使用导电填料镍包石墨粉^[60],其分批添加比一次添加的胶料的导电效果好;采用粉状与粒状的镍包石墨复配^[61],当添加200份1/1并用比的粉状/粒状镍包石墨导电填料时,胶料的常温电阻低至0.3 Ω。

③析油剂。自润滑液体硅橡胶在固化成型后,制品表面会缓慢析出许多细小的油珠,这样可以有效降低表面摩擦力,起到润滑的作用,可以减少或避免制品的损伤。自润滑液体硅橡胶广泛应用于电子、汽车、医疗等领域,例如电缆线束密封、插拔件、O形圈、密封垫、医用隔膜等。自润滑液体硅橡胶中含有的析油剂是甲基苯基硅油^[62],能均匀地分散在未固化的硅橡胶中,当硅橡胶硫化后又不与其相容,会向制品表面缓慢析出。自润滑液体硅橡胶需要具有出油持续可控、力学性能良好和压缩形变较小的特点,从而满足制品的密封和使用寿命要求。近期申请的一项专利^[63]也采用甲基苯基硅油为析油剂,同时通过原料筛选、配方设计来控制渗油速率和胶料性能,从而制备出兼具高抗撕强度和低永久压缩变形,同时渗油稳定,能保持长久的自润滑效果的自润滑加成型液体硅橡胶。

④无卤阻燃剂。目前对无卤阻燃过氧化物硫化型硅橡胶和缩合型硅橡胶有较多研究,然而加成型液体硅橡胶通常使用含铂化合物或络合物作为催化剂,而含氮、磷、硫等元素的有机物和含锡、铅、汞、铋、砷等重金属的离子化合物以及含炔基的不饱和有机物都容易导致铂催化剂失去活性,

使加成型液体硅橡胶无法顺利硫化,极大地限制了加成型液体硅橡胶阻燃剂的发展。目前加成型液体硅橡胶多采用氢氧化铝、氢氧化镁或硼酸锌中的一种或两种以上的混合物作阻燃剂,但要获得满意的阻燃性能,通常阻燃剂质量分数要达到0.5以上,这势必严重恶化加成型液体硅橡胶的加工性能和力学性能。

近几年,关于兼具力学性能和加工性能的液体硅橡胶用新型无卤阻燃剂的报道不时出现。有试验^[64]表明,常用的氢氧化铝阻燃剂需要大量填充(80份),液体硅橡胶的阻燃等级才达到V-0,但力学性能明显下降,达不到使用要求;加入少量(0.6份)苯并三唑,其可与铂催化剂产生阻燃协同效应,液体硅橡胶的阻燃等级可达到FV-0,但苯并三唑对铂催化剂有抑制作用,延迟硫化;采取调整液体硅橡胶体系中抑制剂的质量分数(从 800×10^{-6} 降到 200×10^{-6}),制得的液体硅橡胶的力学性能优良,硫化速度符合要求,阻燃等级达到FV-0。有研究^[65]表明,在液体硅橡胶中添加经硬脂酸钠表面处理的碱式硫酸镁晶须,胶料的阻燃性能和力学性能优良,优于添加未经处理的碱式硫酸镁晶须胶料,而添加氢氧化铝和氢氧化镁会使胶料的力学性能明显下降(见表11)。新近的一项专利^[66]克服了加成型液体硅橡胶无机阻燃剂用量大的缺点,在胶料中加入少量(小于5份)的受阻胺插层改性磷酸氢锆(M-ZrP)作为阻燃剂,胶料的阻燃等级可达到UL-94V-0。该阻燃剂含有碳-碳双键,硫化过程中,通过硅氢加成反应与加成型液体硅橡胶发生强迫互容,使得M-ZrP在硅橡胶

表11 不同阻燃剂对液体硅橡胶性能的影响
Tab. 11 Effect of different flame retardants on properties of liquid silicone rubbers

项 目	阻燃剂(30份)品种				
	无	氢氧化铝	氢氧化镁	WS-1 ¹⁾	WS-2 ²⁾
邵尔A型硬度/度	40	56	57	55	56
拉伸强度/MPa	8.98	5.12	4.95	10.76	11.87
拉断伸长率/%	517	315	348	337	351
氧指数	29.3	34.1	33.0	36.1	37.8
阻燃等级	FV-1	FV-1	FV-1	FV-0	FV-0

注:1)未经处理的碱式硫酸镁晶须;2)经硬脂酸钠表面处理的碱式硫酸镁晶须。

中均匀分散,并且M-ZrP表面的P—OH可以与—Si—O—Si—中的氧原子生成氢键,有效地提高胶料的力学性能,且胶料的加工性能良好。M-ZrP的分子结构示于图13。该专利并没有说明使用的受阻胺化合物的具体名称,根据其结构式判断是2,2,6,6-四甲基哌啶及其衍生物。试验结果表明,M-ZrP可以显著提高加成型液体硅橡胶的阻燃性能,提高强伸性能和撕裂强度。

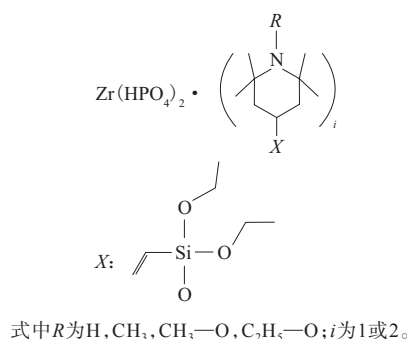


图13 阻燃剂M-ZrP的分子结构

Fig. 13 Molecular structure of flame retardant zirconium hydrogen phosphate modified by hindered amine intercalation

5.3 加成型液体硅橡胶的应用拓宽

加成型液体硅橡胶的诸多性能优势和加工便捷性极大地拓宽了其应用范围。目前,加成型液体硅橡胶主要应用于孕婴用品、医疗用品、电力电气、电子、汽车和日用消费品等领域,并且随着市场需求的变化和技术的进步而不断发展。

(1) 医疗健康领域。加成型液体硅橡胶由于具有良好的生物相容性,包含婴儿护理在内的医疗健康领域(奶瓶、奶嘴、医用导管、医用器具护套和美容假体等)是其第一大应用市场。根据全国硅产业绿色发展战略联盟的统计,2019年中国医疗健康市场的液体硅橡胶消费量约为2.5万t。对于婴儿护理、医疗以及食品接触等敏感应用制品,环保法规严格控制挥发性有机化合物(VOC)含量,热质量损失数据通常用作表征挥发物含量的量度:在热处理(通常在200℃下处理4h)时,有机硅制品必须满足质量损失率不超过0.5%。为了满足相关法规的要求,常规液体硅橡胶必须先进行二段硫化处理。但是二段硫化有交叉污染风险和

能耗增大,并影响自动化生产流程。为此,发展趋势是开发免二段硫化液体硅橡胶,例如德国瓦克化学公司开发了ELASTOSIL® LR 5040系列液体硅橡胶^[67]。

(2) 电子产品。电子行业是目前加成型液体硅橡胶的第二大应用市场。2019年该行业液体硅橡胶的消费量约为9 800 t,同比增长8.9%。以手机、平板和可穿戴设备为代表的消费电子领域发展迅速。开发自粘型和低摩擦型液体硅橡胶是消费电子产品结构部件的发展需求。自粘型硅橡胶能粘接大部分热塑性材料和金属基材,且不粘附常规模具内表面的硬化钢模,能够通过注射成型进行加工,非常适合于硬/软型复合材料制备,可用于消费电子产品的防水密封及结构部件,实现精准成型、无须底涂处理、简化工序,提高生产效率和产品可靠度。低摩擦因数液体硅橡胶手感爽滑、易清洁除尘、佩戴舒适、易于装配,符合消费者对品质的需求。例如瓦克公司ELASTOSIL® LR 3066液体硅橡胶的摩擦因数比同等硬度的标准液体有机硅产品低50%到70%,可用于腕带、耳机护套以及外壳包覆等。

(3) 汽车。汽车也是加成型液体硅橡胶的一个重要应用市场,液体硅橡胶在汽车中的应用集中在各种密封件以及O形环和火花塞保护罩等。2019年中国汽车领域液体硅橡胶消费量约2 970 t。随着数字化与智能化发展,汽车需要搭载更多线束,同时对线束密封件的装配性提出了更高要求。例如,瓦克公司推出了ELASTOSIL® LR 38XY系列自渗油液体硅橡胶,其独特的缓释渗油技术,可以让线束密封件表面形成硅油膜,从而降低摩擦因数。使用表面形成硅油膜的线束密封件,可以更轻易地进行装配,从而提高后期的装配效率。

(4) 3D打印。加成型液体硅橡胶3D打印是最近几年兴起的新领域。通常情况下,液体硅橡胶制品的大规模生产主要通过特定的注塑机注射成型,这种工艺需要较多时间和成本投入;小规模生产和原形制作则使用模型板、室温硫化硅橡胶或

软金属制成的模具进行手工浇铸。机器加工模具虽然克服了这些模具的不足,但它们比室温硫化硅橡胶模具更昂贵,制作耗时且劳动强度大。另外,由于液体硅橡胶制品设计的复杂性,机器加工也存在其局限性。因此,用液体硅橡胶逐层堆积打印出复杂3D物体,成为一个颇具吸引力的选择,因为3D打印成本低、效率更高,并且能够制作更为精确的制品。

2015年瓦克公司首先开发出ACEO 3D打印技术(用于液体硅橡胶组件增材制造),2019年又推出第2代新型液体硅橡胶3D打印机ACEO Imagine Series K2,ACEO技术基于“按需喷墨”(Drop-on-Demand Inkjet Technology)打印原理。打印头将有机硅微液滴(体素)逐滴沉积在工作平台上,然后液滴相互融合,形成均质有机硅层。每打印一层有机硅,系统将立刻使用紫外光将整个有机硅层固化。而通过使用支撑材料来生产飞檐或孔洞等复杂结构,便能逐层打印出三维物体,打印完成后,将物体从工作平台上移除,并用水将支撑材料冲洗掉即可。打印物体及时进行二次硫化,以便去除挥发物,实现最终的力学性能。该技术已用于生物医疗领域制品(解剖模型、人工牙龈、呼吸面罩、助听器等)的试制。图14为瓦克公司3D打印机及3D打印示意^[68]。此外还有一些公司开发液体硅橡胶3D打印机,例如德国REPRAP

公司2019年推出液体增材(Liquid Additive Manufacturing, LAM) L320 3D打印机,可以直接打印鞋中底。使用美国道康宁公司新推出的3D打印Silastic® LC 3335液体硅橡胶,通过REPRAP 3D打印机制备的制品物理性能对比见表12^[69]。由表12可见,3D打印与通常模制液体硅橡胶制品的力学性能相当,但更柔软。

表12 3D打印与模制液体硅橡胶制品的物理性能对比
Tab. 12 Physical property comparison between 3D printing and molding liquid silicone rubber products

项 目	模制品	3D打印制品	
	未二段硫化	未二段硫化	已二段硫化
邵尔A型硬度/度	51	44	46
拉伸强度/MPa	9.0	9.5	10.0
拉伸伸长率/%	540	480	410
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	45	45	40

(5) 电力行业。

①应用制品(复合绝缘子和电缆附件)。电力工业的发展催生了硅橡胶复合绝缘子。20世纪80年代初,中国第1条500 kV输电线路投入使用,80年代末500 kV跨省电网刚具规模,1989—1992年和2001年出现瓷绝缘子大面积“污闪”事故,硅橡胶复合绝缘子以优异的耐污闪性能崭露头角。2000年前后直流输电线路的瓷绝缘子远比交流输电线路的瓷绝缘子积污更严重,而且因离子迁移问题直流输电线路瓷绝缘子的价格昂贵,硅橡胶绝缘子的价格则仅为直流输电线路瓷绝缘子的1/3,因此硅橡胶绝缘子在直流输送线路中应用比在交流输送线路中应用更有吸引力。2006—2010年,我国启动1 000 kV交流、±880 V交直流特高压输变电工程,瓷和玻璃绝缘子已不能符合工程设计和运行要求,中国成为世界上第1个在交直流系统中以硅橡胶外绝缘为主的国家。以上所述的复合绝缘子使用过氧化物热硫化硅橡胶。

2016年9月电力系统使用液体硅橡胶技术可行性研讨会召开,会议代表认为:加成型液体硅橡胶(高温硫化液体硅橡胶)与高温硫化固体硅橡胶相比,采用铂络合物为催化剂的加成型双组分配方,具有粘度低、成型性好、密度低、憎水性好以及注射压力低等优点^[70]。加成型液体硅橡胶的耐漏电起痕机理是通过铂催化剂使Si—C键断裂,生成

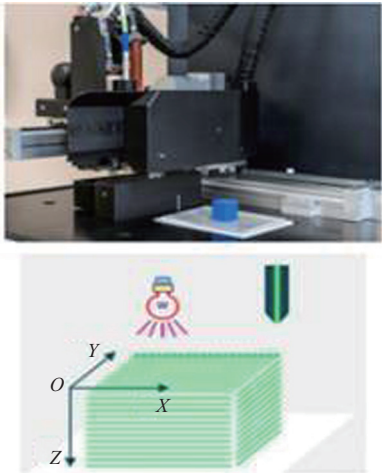
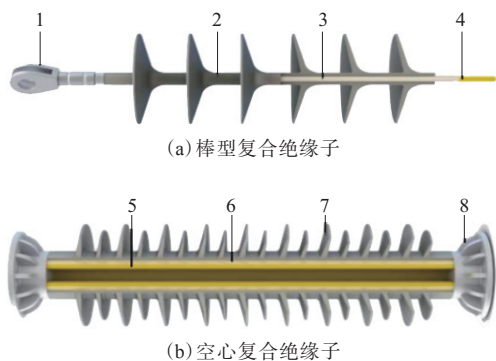


图14 瓦克公司3D打印机及3D打印示意
Fig. 14 Wacker 3D printer and 3D printing schematic diagram

Si—C—Si键,形成致密的保护层,从而提高耐电弧烧蚀能力(可达到1A4.5级),这有别于高温硫化固体硅橡胶主要采用氢氧化铝阻燃剂来提高耐电弧烧蚀能力。2001—2016年,国内500 kV及以下电压等级的加成型液体硅橡胶制品已有超过15年的成功运行经验,并已在750和1 000 kV交流以及 ± 660 和 ± 800 kV直流输变电系统中得到大量使用,已形成在电力系统中加成型液体硅橡胶与高温硫化固体硅橡胶共同应用的局面。图15^[71](a)为棒型硅橡胶复合绝缘子,适用于10 kV到1 000 kV高压,其中悬式绝缘子、耐张绝缘子、支柱绝缘子和铁路绝缘子可用高温硫化固体硅橡胶和加成型液体硅橡胶注射成型或室温硫化硅橡胶浇注成型(低压充模成型)。空心复合绝缘子通常用于1 000 kV以上高压线路,已成功应用在1 000 kV和 ± 800 kV交直流特高压输变电系统中。采用先进的生产工艺可以使绝缘子直径达到1 m,长度达到数米。高温硫化固体硅橡胶和低粘度加成型液体硅橡胶采取注射成型,超低粘度加成型液体硅橡胶采用浇注成型。使用硅橡胶的电缆附件有许多品种,主要有冷缩式电缆接头和电缆终端(图16^[71])。电缆接头已从热缩式发展到全用冷缩式(液体硅橡胶),电缆终端中的导电橡胶也采用液体硅橡胶。

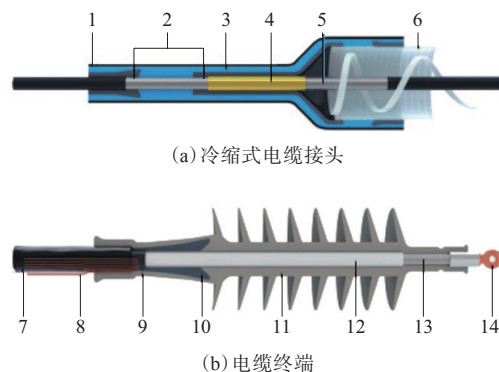
②成型工艺。电力部件用加成型液体硅橡胶的成型工艺包括注射成型和浇注成型,见图17^[72](a)和(b)。加成型液体硅橡胶的注射成型与图



1—连接金具;2,7—硅橡胶伞裙护套;3,6—底涂剂;4—玻纤增强塑料芯棒;5—玻纤增强树脂管;8—铝合金法兰。

图15 复合绝缘子

Fig. 15 Composite insulators



1—外半导体屏蔽层;2—电场控制电极;3,11—绝缘硅橡胶;4,13—电缆导体;5,12—电缆绝缘层;6—支撑芯;7—电缆外护套;8—电缆屏蔽层;9—电缆外导电层;10—导电硅橡胶;14—接头。

图16 电缆附件

Fig. 16 Cable accessories

17^[72](c)所示的高温硫化固体硅橡胶的注射成型工艺相比具有许多优点:流动性好,注射压力和硫化温度低,对空心树脂管的损伤较轻,无需二段硫化等。超低粘度加成型液体硅橡胶由于具有更优异的流动性和快速硫化的特点,采用浇筑成型工艺更适合大规格、高压乃至特高压空心绝缘子的制造。此品种液体硅橡胶具有较大拓展空间。

③性能和配方。经过我国企业、高校和研究单位10年的努力,加成型液体硅橡胶的品种增加不少,应用领域不断扩大,在配方和工艺上有很大的进展,以复合绝缘子用液体硅橡胶为例,我国首家以自主研发成功并规模化生产注射成型液体硅橡胶的企业——深圳市森日有机硅材料有限公司的产品性能已达到国外著名公司同类产品水平(如表13所示,表内企业名称为简称)。我国目前尚缺商业化的超低粘度加成型液体硅橡胶(类似瓦克公司Powersil XLR产品),此类特种液体硅橡胶是浇注成型技术的首选品种,目前世界上约80%的复合空心绝缘子都采用浇注成型制成。表13中加成型液体硅橡胶的漏电起痕等级行业标准T/FSI.001—2016指标($\geq 1A3.5$)低于加成型固体硅橡胶绝缘子行业标准(DL/T 376—2019^[76])指标($\geq 1A4.5$)。普通的加成型液体硅橡胶材料不能满足1A4.5级漏电起痕要求,加成型液体硅橡胶

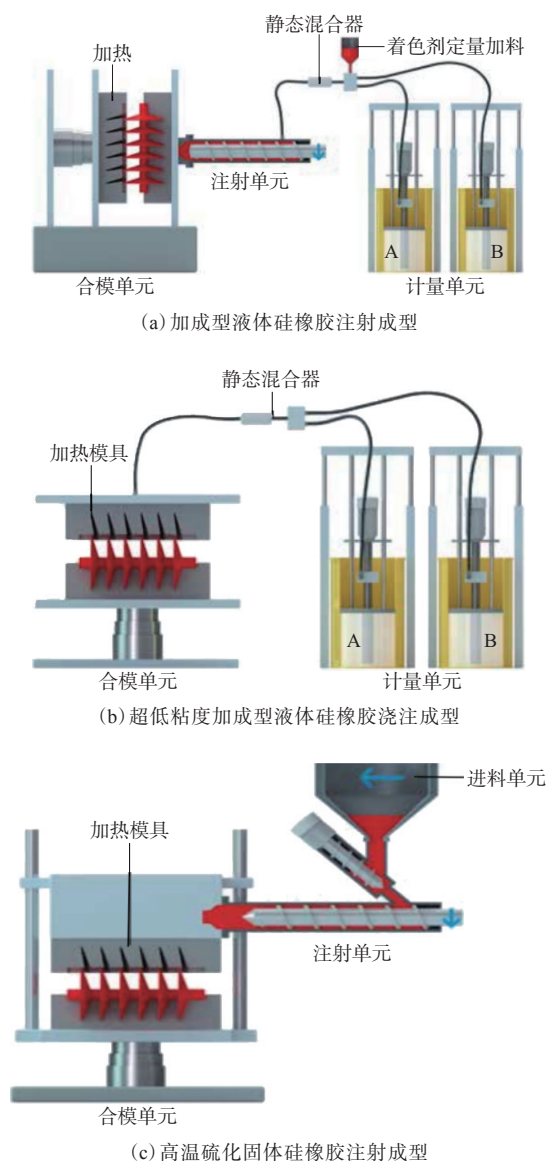


图 17 硅橡胶绝缘子成型工艺

Fig. 17 Forming process of silicone rubber insulators

在使用过程中会受到灰尘、潮气、盐雾以及其他化学品的污染,在外界强电场的作用下,产生闪络放电,促使材料表面水分蒸发、炭化并形成导电通路,致使材料发生漏电起痕破坏而失效。目前,改善加成型液体硅橡胶耐漏电起痕性能的方法主要是添加耐漏电起痕剂。对于目前常用的耐漏电起痕剂氢氧化铝,其要使加成型液体硅橡胶的耐漏电起痕等级达到1A4.5,往往需要较大用量(一般大于40份),且由于与液体硅橡胶的相容性差,其大量加入会严重恶化胶料的加工性能和力学性能。文献[77]使用少量自制的耐漏电起痕添加剂

FS-029,加成型液体硅橡胶的耐漏电起痕等级可以达到1A4.5,同时阻燃性能改善,耐漏电起痕添加剂FS-029的最佳用量为2~4份。该耐漏电起痕剂是氢氧化铝、气相法二氧化钛、铂配合物和特种偶联剂经高温处理的产物。最近有专利^[78]披露,采用含氨基甲酸酯基硅烷[3-(氨基甲酸异丙酯)丙基三乙氧基硅烷、3-(氨基甲酸乙酯)丙基三乙氧基硅烷或3-(氨基甲酸甲酯)丙基三甲氧基硅烷]作为耐漏电起痕剂,它与卡斯特催化剂(氯铂酸的二乙基四甲基二硅氧烷络合物)形成协同效应,3份该耐漏电起痕剂和适量的卡斯特催化剂搭配可使液体硅橡胶漏电起痕等级达到1A4.5。新近的1个专利^[79]称,通过引入一种含有芳醚酮结构的改性乙烯基硅油,可以使加成型液体硅橡胶在燃烧时形成致密的炭层,隔绝氧气和热量,起到良好的阻燃效果,添加5~20份该添加剂,胶料的阻燃等级可以达到V-0,未添加的胶料的阻燃等级为V-1。

以上仅以近年来输配电用复合绝缘子用加成型液体硅橡胶性能和配方为例,说明我国在液体硅橡胶方面的进步。加成型液体硅橡胶在其他领域还有许多应用进展。

6 结语

随着应用市场对橡胶制品的性能要求不断提高,橡胶制品用特种弹性体的品种不断丰富、性能不断拓展,本文所述硅橡胶只是众多高性能弹性体中的一个种类。我国生产的特种弹性体已涵盖各大品种,但大多商业化产品属于通用型品种,许多高性能特种弹性体仍需进口或处于研发/试产阶段。相信在“十四五”规划的指导和广大科研工作者的不懈奋斗下,我国将会有更多高性能特种弹性体实现产业化,为生产高性能橡胶制品提供优质原料。

参考文献:

- [50] 中国国家标准化管理委员会. 液体硅橡胶 分类与系统命名法: GB/T 36804—2018[S]. 北京:中国标准出版社,2018.
- The Standardization Administration of China. Liquid silicone rubber—Classification and system nomenclature: GB/T 36804—

表13 中外复合绝缘用加成型液体硅橡胶的性能对比

Tab. 13 Performance comparison of additive type liquid silicone rubbers for composite insulation at home and abroad

项 目	森日(中) ^[73]		陶氏(美) ^[74]	迈图(美) ^[75]	瓦克(德) ^[70]		T/FSI 001. 1— 2016 ^[72] 指标
	1550-35	1550-40FR	1551/55P	242-1TP3717	660A/B	XLR630A/B	
粘度/(Pa·s)							
A组分	30~40	40~70	60	60		14	≤1 000
B组分	30~40	40~70	70	65	50	12	≤1 000
A组分+B组分	30~40	40~70			60	13	
密度/(Mg·m ⁻³)	1. 03~1. 13	1. 03~1. 13	1. 09	1. 06	1. 09	1. 14	1. 05~1. 20
邵尔A型硬度/度	33~38	38~43	42	32	37	35	≥30
拉伸强度/MPa	≥6. 0	≥7. 0	6. 8	5. 5	6. 0	7. 0	≥5. 0
拉断伸长率/%	≥400	≥380	470	620	450	450	≥300
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	≥11	≥12	31	16	20	20	≥10
电气强度/(kV·mm ⁻¹)	≥23	≥23	30	25	23	23	≥20
体积电阻率×10 ⁻¹⁵ /(Ω·m)	1	1	1	5	1	1	≥0. 1
介电常数(50 Hz)	2. 8~3. 0	2. 8~3. 0	2. 8	2. 7	2. 7	2. 9	≤4
介电损耗因数(50 Hz)×10 ³	1. 6	1. 6	10	1	3	0. 2	≤10
耐电弧性/s	>300	>300	>300	>300	>300	>300	
耐漏电起痕等级	1A4. 5	1A4. 5	1A4. 5	1A4. 5	1A4. 5	1A4. 5	≥1A3. 5
阻燃等级	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	
成型方式	注射	注射	注射	注射	注射	浇注	

注:森日(中)数据为企业指标值,其余公司数据为典型值。

2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018.

[51] 谢云飞,饶秋华,李瑜,等. Karstedt催化剂及其抑制剂的研究进展[J]. 工业催化, 2018, 26(9): 11-15.

XIE Y F, RAO Q H, LI Y, et al. Studies on Karstedt catalyst and its inhibitor[J]. Industrial Catalysis, 2018, 26(9): 11-15.

[52] 刘景涛,万里鹏,董丽杰,等. 铂催化加成型液体乙烯基硅橡胶性能[J]. 弹性体, 2008, 18(4): 25-28.

LIU J T, WAN L P, DONG L J, et al. Properties of platinum catalyzed additional vinyl silicone rubber[J]. China Elastomerics, 2008, 18(4): 25-28.

[53] Dow. Liquid injection molding: Processing guide for SILASTIC™ liquid silicone rubber (LSR) and SILASTIC Fluoro liquid silicone rubber (F-LSR) [DB/OL]. (2020-07-25). <https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/app-tech-guide/45/45-10/45-1014-01-liquid-injection-molding-processing-guide.pdf?iframe=true>.

[54] 李金辉,李冰,彭丹,等. 加成型液体硅橡胶体系用催化剂的研究进展[J]. 材料导报, 2017, 31(5): 309-314.

LI J H, LI B, PENG D, et al. Research progress of catalysts for addition curing type liquid silicone rubber[J]. Materials Review, 2017, 31(5): 309-314.

[55] 梅豪正. 加成型液体硅橡胶的制备及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.

MEI H Z. Synthetic and characterization of addition-cured liquid silicone rubber[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.

[56] 李彦民,陶武平. 一种光学级透明液体硅橡胶组合物[P]. 中国:

CN 104945914B, 2018-08-24.

LI Y M, TAO W P. Optical-grade transparent liquid silicone rubber composition[P]. China: CN 104945914B, 2018-08-24.

[57] 李彦民,陶武平. 一种全透明液体硅橡胶组合物[P]. 中国: CN 106832957 A, 2017-06-13.

LI Y M, TAO W P. Full transparent liquid silicone rubber composition[P]. China: CN 106832957A, 2017-06-13.

[58] 王文旭,黄冰玉,谈利承,等. 加成型液体硅橡胶的研究进展[J]. 应用化学, 2018, 35(9): 1005-1012.

WANG W X, HUANG B Y, TAN L C, et al. Research progress of addition type liquid silicone rubber[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2018, 35(9): 1005-1012.

[59] 杨思广,张利萍,林祥坚,等. 加成型导电液体硅橡胶的研究[J]. 有机硅材料, 2011, 25(1): 9-13.

YANG S G, ZHANG L P, LIN X J, et al. Research on addition cure liquid silicone rubber with electrical conductivity[J]. Silicone Material, 2011, 25(1): 9-13.

[60] 李莹. FIP电磁屏蔽导电橡胶用加成型液体硅橡胶的研制[D]. 北京: 北京工业大学, 2012.

LI Y. Fundamental study on additional liquid silicone rubber used for FIP electro-magnetic shielding conductive rubber[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2012.

[61] 刘光华,付子恩,杨敦,等. FIP加成型导电硅橡胶的制备和性能研究[J]. 有机硅材料, 2017, 31(增刊): 59-63.

LIU G H, FU Z E, YANG D, et al. Preparation and performance research of FIP additional conductive silicone rubber[J]. Silicone Material, 2017, 31(Supplement): 59-63.

- [62] POHMER K. 自润滑液体硅橡胶的渗油性能[C]. 液体硅橡胶的应用和发展趋势高端研讨会论文集. 上海:《世界橡胶工业》编辑部,2012:45-47.
- POHMER K. Oil penetration performance of self-lubricating liquid silicone rubber[C]. Proceedings of high-end seminar on the application and development trend of liquid silicone rubber. Shanghai: World Rubber Industry Editorial Department, 2012: 45-47.
- [63] 雷丽娟,郭鹏,黎哲辉. 一种自润滑加成型液体硅橡胶及其制备方法和应用[P]. 中国:CN 110499032A,2019-11-26.
- LEI L J, GUO P, LI Z H. Self-lubrication addition type liquid silicone rubber and preparation method and application thereof[P]. China:CN 110499032A,2019-11-26.
- [64] 宋新锋,陈丽云,周海峰,等. 高性能阻燃液体硅橡胶的制备[J]. 精细化工中间体,2015,45(4):61-63,72.
- SONG X F, CHEN L Y, ZHOU H F, et al. Preparation of high performance flame-resistant liquid silicone rubber[J]. Fine Chemical Intermediates,2015,45(4):61-63,72.
- [65] 李倩. 液体硅橡胶的填料改性及其阻燃性能的研究[D]. 天津:天津工业大学,2012.
- LI Q. Study on filler modification and flame retardant performance of liquid silicone rubber[D]. Tianjin:Tianjin University of Technology, 2012.
- [66] 曾幸荣,张亚军,赖学军,等. 一种无卤阻燃增强加成型液体硅橡胶及其制备方法[P]. 中国:CN 104774474B,2017-06-20.
- ZENG X R, ZHANG Y J, LAI X J, et al. Halogen-free flame-resistant reinforced addition liquid silicone rubber and preparation method thereof[P]. China:CN 104774474B,2017-06-20.
- [67] 瓦克化学(中国)有限公司. 免二段硫化的新型液体硅橡胶[Z]. 上海:瓦克化学(中国)有限公司,2019.
- Wacker Chemicals (China) Co., Ltd. Post cure-free new liquid silicone rubber[Z]. Shanghai:Wacker Chemicals (China) Co.,Ltd, 2019.
- [68] 瓦克化学公司. 按需喷墨有机硅胶3D打印技术:医疗创新新利器 [DB/OL]. (2019-05-23). <https://www.nanjixiong.com/thread-134037-1-1.html>.
- Wacker Chemie AG. Drop-on-demand jet silicone rubber 3D printing technology: A new weapon for medical innovation[DB/OL]. (2019-05-23). <https://www.nanjixiong.com/thread-134037-1-1.html>.
- [69] RDAAbbott. 3D print with SILASTIC® LC 3335 liquid silicone rubber[DB/OL]. (2017-10-01). https://www.rdabbott.com/wp-content/uploads/2017/10/RDAAbbott_SalesSheet_Final.pdf.
- [70] 电力协作平台. 电力系统使用液体硅橡胶技术可行性研讨会会议纪要[DB/OL]. (2017-12-08). <https://www.eptc.org.cn/TCO4/news/i/8aae205b596daf620159b9a0895801a6>.
- Electric Power Technology Collaboration (EPTC). Minutes of the seminar on the technical feasibility of using liquid silicone rubber in power systems[DB/OL]. (2017-12-08). <https://www.eptc.org.cn/TCO4/news/i/8aae205b596daf620159b9a0895801a6>.
- [71] 瓦克化学(中国)有限公司. 输配电用高性能有机硅[Z]. 上海:瓦克化学(中国)有限公司,2015.
- Wacker Chemicals (China) Co., Ltd. High-performance silicones for power transmission and distribution[Z]. Shanghai: Wacker Chemicals (China) Co.,Ltd,2015.
- [72] 中国氟硅有机材料工业协会标准化委员会. 电力电气用液体硅橡胶绝缘材料 第1部分:复合绝缘用:T/FSI 001.1—2016[S]. 北京:中国氟硅有机材料工业协会,2016.
- The Standardization Administration of China Association of Fluorine and Silicone Industry. Liquid silicone rubber insulating material for electric and electrical application—Part 1: Composite insulating: T/FSI 001.1—2016[S]. Beijing: China Association of Fluorine and Silicone Industry,2016.
- [73] Shenzhen Square Silicone Co., Ltd. SQUARE® SILICONE LIM 1550 series liquid silicone rubber[Z]. Shenzhen: Shenzhen Square Silicone Co.,2018.
- [74] Dow Corning Corporation. Liquid silicone rubber: Global product selection guide[Z]. Midland, MI, USA: Dow Corning Corporation, 2015.
- [75] Momentive Performance Materials Inc. Momentive silicone elastomers[Z]. Alibany, NY, USA: Momentive Performance Materials Inc,2012.
- [76] 中国国家能源局. 聚合物复合绝缘子伞裙和护套用绝缘材料通用技术条件:DL/T 376—2019[S]. 北京:中国电力出版社,2019.
- The National Energy Administration of China. General technical requirements of insulation materials for umbrella skirt and sheath of polymeric insulation: DL/T 376—2019[S]. Beijing: China Electric Power Press,2019.
- [77] 许永现,陈石刚,袁喜良. 高压电力电气用液体注射成型硅橡胶的制备[J]. 有机硅材料,2007,21(5):279-283.
- XU Y X, CHEN S G, YUAN X L. Preparation and research on the LSR for high voltage electric power[J]. Silicone Material, 2007, 21(5):279-283.
- [78] 曾幸荣,张亚军,赖学军,等. 一种高性能耐漏电起痕加成型液体硅橡胶及其制备方法[P]. 中国:CN 106543734B,2019-11-15.
- ZENG X R, ZHANG Y J, LAI X J, et al. Performance tracking-resistant addition type liquid silicone rubber and preparation method thereof[P]. China:CN 106543734B,2019-11-15.
- [79] 陈相全,邓博夫,黄强,等. 一种绝缘子用双组分阻燃液体硅橡胶及其制备方法[P]. 中国:CN 109135299A,2019-01-04.
- CHEN X Q, DENG B F, HUANG Q, et al. Two-component flame-retardant liquid silicone rubber for insulator and preparation method thereof[P]. China:CN 109135299A,2019-01-04.

收稿日期:2021-06-04

Expansion of High Performance Elastomers (Part 3) —Silicone Rubber (the End)

XIE Zhonglin, MA Xiao, WU Shuhua

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry Co., Ltd., Beijing 100143, China)

Abstract: Several high-performance specialty elastomers with special properties which can be applied in the field of non-tire rubber products and used under harsh environments in recent years are reviewed. Part 3 of this review reports some progress in the research and application of high-performance silicone rubber in recent years. Adding a new type of thermal stabilizer (fumed titanium dioxide) and a high temperature resistant synergist (trivalent metal-organosilicone complex) can significantly improve the high temperature resistance of silicone rubber. Phenyl silicone rubber with low phenyl content is a rubber with better high and low temperature resistance than the current general methyl vinyl silicone rubber. It can be used for long-term in a hot air environment of 250 °C and for short-term at 300 °C, and it can be used for long-term under the low temperature of -70 °C. In another progress, methyl vinyl silicone rubber with high tear strength can be obtained by use of concentrated crosslinking technology. This paper also summarizes the composition and ceramifying process of ceramifying silicon rubber, and briefly discusses the research status of ceramifying system (ceramic filler and solvent) and flame-retardant ceramifying silicone rubber in China. In addition, the basic composition, functional additives and cross-linking reaction principle of addition type liquid silicone rubber and its applications in composite insulators for power transmission and distribution are introduced.

Key words: specialty elastomer; silicone rubber; methyl vinyl silicone; phenyl silicone rubber; ceramifying silicone rubber; addition type liquid silicone rubber

专利2则

由江苏赛尔橡胶股份有限公司申请的专利(公布号 CN 212290240U, 公布日期 2021-01-05)

“一种带有缓冲结构的橡胶舷梯”, 涉及的带有缓冲结构的橡胶舷梯本体顶部外壁设有安装槽, 安装槽内腔顶端插接有缓冲板, 缓冲板底部外壁设有导向杆, 导向杆底端延伸至橡胶舷梯本体的底部外壁, 导向杆外壁套接有复位弹簧, 且复位弹簧一端与导向杆外壁固定连接, 复位弹簧另一端与安装槽底部内壁固定连接, 装置中通过复位弹簧伸缩, 使缓冲板在安装槽内腔中上下移动, 用于卸除部分冲撞力, 增强橡胶舷梯本体的缓冲效果, 减小橡胶舷梯本体受到的冲撞力, 保证橡胶舷梯本体的使用寿命。

由南京福斯特科技有限公司申请的专利(公布号 CN 112175260A, 公布日期 2021-01-05)

“一种橡胶制品用氧化锌母胶粒及其制备方法”, 涉及的氧化锌母胶粒配方为: 氧化锌 20~50, 分散剂组合物(硬脂酸、油酸聚氧乙烯酯和异构十三醇聚氧乙烯醚的混合物) 1~3, 石蜡 1~3, 碳酸钙 10~20, 云母 3~9, 石蜡油 12~20, 复合母胶 5~10, 塑胶粒 10~20。该氧化锌母胶粒制备的操作容易, 称量准确, 无粉尘污染, 环保、安全; 氧化锌分散性得到明显改善, 有利于提高橡胶制品的稳定性; 氧化锌活性提高, 有利于提高胶料的交联程度, 减小氧化锌用量, 降低橡胶制品的成本及金属含量。

(本刊编辑部 赵 敏)