

硅橡胶并用胶的开发和应用

马文石

(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510641)

摘要 以硅橡胶/EPDM、硅橡胶/氟橡胶、硅橡胶/丙烯酸酯橡胶(ACM)和硅橡胶/PU并用胶为主,介绍硅橡胶并用胶的开发和应用情况。硅橡胶并用胶的耐热性、耐寒性、耐油性、耐水性好,强度高,压缩永久变形小,性能价格比合理,可广泛用于汽车、家电、建筑和医疗等行业橡胶制品的制备。硅橡胶并用胶存在的主要问题是硅橡胶与其它橡胶的相容性和共硫化性差,多用加入相容剂、选择合适的硫化体系和使橡胶间形成互穿网络结构等方法来解决。

关键词 硅橡胶, 并用胶, EPDM, 氟橡胶, ACM, PU

硅橡胶是一种兼具无机和有机性质的高分子弹性体,由于其分子主链的Si—O键键能($443.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比一般橡胶分子主链的C—C键键能($355 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)高得多,因此与一般橡胶相比,硅橡胶具有优异的耐热性、耐寒性,优良的脱模性、电气性、透气性、导热性、防水性及良好的温度稳定性。

若将硅橡胶与其它橡胶并用,并用胶既可保持硅橡胶的优良特性,又能克服硅橡胶强度低和耐溶剂性、耐酸碱性、耐水蒸汽性等缺点。本文主要介绍硅橡胶/EPDM、硅橡胶/丙烯酸酯橡胶(ACM)、硅橡胶/氟橡胶和硅橡胶/PU并用胶的开发和应用情况。

1 硅橡胶/EPDM并用胶

EPDM因具有较好的耐热性、耐臭氧性、耐寒性、耐化学药品性、电气绝缘性及较高的强度,而在各种橡胶制品,特别是汽车橡胶配件中大量应用。但随着汽车向高性能化方向发展,EPDM的耐热性能已逐渐不能满足要求,因而耐热性、耐水蒸汽性好,压缩永

久变形小,强度较高及性能价格比合理的硅橡胶/EPDM并用胶的研究和应用迅速兴起。

日本信越化学公司用特殊硅烷偶联剂使硅橡胶与EPDM形成网络结构,率先开发了硅橡胶/EPDM并用胶。日本东芝有机硅公司和日本合成橡胶公司共同开发了TEQ系列硅橡胶/EPDM并用胶^[1]。该系列并用胶既具有硅橡胶和EPDM共有的优良特性,又具有优异的耐热性和较高的强度,且对金属模具的污染性小,适用于模压、注射和挤出成型工艺,生产效率高,产品适用范围广。日本合成橡胶公司还推出了JSR JENIX E系列硅橡胶/EPDM并用胶,其中JSR JENIX E2170并用胶与硅橡胶、EPDM相同配方胶料的性能对比见表1^[2]。从表1可以看出,硅橡胶/EPDM并用胶胶料的拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率和耐热性、耐水性均大大优于硅橡胶胶料。此外,该系列并用胶胶料还具有对模具污染性小、压缩永久变形小和加工性能优异等特点。

硅橡胶与EPDM的共混工艺对并用胶胶料的性能影响很大。如果将硅橡胶与EPDM直接共混,工艺虽然简单,但并用胶胶料的性能较差,拉伸强度仅为 4.5 MPa ,且EPDM的用量不能超过25份,否则并用胶

作者简介 马文石,男,35岁。讲师。1996年毕业于华南理工大学高分子材料专业,获博士学位。主要从事聚合物电化学、橡胶加工等应用基础研究。发表论文10余篇。

表 1 硅橡胶/EPDM 并用胶与硅橡胶和 EPDM 相同配方胶料的性能对比

性 能	E2170	硅橡胶	EPDM
拉伸强度/MPa			
室温	11.8	7.9	12.4
150℃	5.2	5.9	2.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33.1	11.3	33.1
扯断伸长率/%	600	200	514
200℃×72h 老化后			
拉伸强度变化率/%	-40.5	-4.8	-55.0
170℃×120℃热水浸泡后			
扯断伸长率	514	114	514

胶料的耐热性很差。一般而言,硅橡胶与 EPDM 共混采用增容共混法最好。Menough J^[3] 介绍了尤尼罗伊尔化学公司采用功能性有机聚硅氧烷和补强型二氧化硅并用体系来作硅橡胶/EPDM 并用胶的相容剂,当该胶料采用硫黄/促进剂体系硫化时,二氧化硅与二种橡胶组分之间形成互穿网络,使两种橡胶均匀分散、相结构稳定。这种并用胶胶料的耐热性能好于 EPDM 胶料,物理性能优于硅橡胶胶料。

Kole S 等^[4-7] 分别考察了 EPDM 和硅橡胶的特性,探讨了硅橡胶接枝丙烯酰胺与磺化 EPDM 或 EPDM 接枝马来酸酐之间的作用,并对用乙丙橡胶(EPR)接枝硅烷、聚乙烯丙烯酸酯、乙烯-醋酸乙酯共聚物、聚乙烯接枝硅烷等大分子作相容剂对 EPDM/硅橡胶并用胶胶料物理性能、老化性能、热稳定性、断裂形貌和动态物理性能的影响作了比较深入系统的研究。结果表明,用 10 份 EPR 接枝聚合物作相容剂,能显著降低分散相的微区尺寸;采用两步硫化工艺能明显提高并用胶胶料的拉伸强度和定伸应力,改善老化性能;使硅橡胶、EPDM 分子链分别离子化,借助于离子键、氢键等化学和物理作用可增强两种橡胶间的相互作用,改善并用胶胶料的微观结构,可形成近似相互连续的稳定相结构,从而得到强度和模量高、耐溶胀性和耐热性好的硅橡胶/EPDM 并用胶胶料。

Sen A K 等^[8] 也研究了硅烷与 EPDM 的

熔融接枝反应,并以其接枝聚合物作为硅橡胶/EPDM 并用胶的相容剂。

日本开发了一种专门用于聚丙烯(PP)板和硫化硅橡胶板之间粘合用的硅橡胶/EPDM 胶粘膜(带)^[9],解决了 PP 与硅橡胶粘合困难的问题。近年来,我国对硅橡胶与 EPDM 并用作了很多研究^[10-13],分别从硫化剂、相容剂、白炭黑及共混工艺和共混比等方面对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/EPDM 并用胶胶料的拉伸强度、定伸应力、压缩永久变形等物理性能及微观形态、体积电阻率的影响进行了研究,一致认为要获得性能优异的并用胶胶料,提高 MVQ 与 EPDM 的相容性和共硫化性是关键。吉林化学工业公司研究院也开发出了 JHG-401 和 JHG-402 两个牌号的硅橡胶/EPDM 并用胶^[14],并已用于板式换热器密封垫和汽车风扇离合器密封垫。

目前,硅橡胶/EPDM 并用胶以其合理的性能价格比,广泛用于汽车、家电和建筑等行业的橡胶制品。

2 硅橡胶/ACM 并用胶

ACM 是一种耐高温(150℃以上)和耐油(发动机油、齿轮油等)性能十分良好的 SR,随着对汽车橡胶部件耐热性和长寿命化要求的提高,其消耗量日趋增大。但 ACM 存在“冷脆热粘”这一严重缺陷,大大限制了它的应用范围。虽然可用调整聚合物组分和加入增塑剂等措施来改善 ACM 的耐寒性,但这又使得其耐热性和耐油性降低。

硅橡胶与 ACM 并用,可使 ACM 的耐热性和耐寒性都得到提高。但由于 ACM 是强极性、高内聚能的橡胶,而硅橡胶是弱极性、低内聚能的橡胶,且 ACM 的交联基团为活性卤素或环氧基团,因此硅橡胶与 ACM 的相容性差,硅橡胶/EPDM 并用胶胶料一般采用过氧化物作硫化剂。日本合成橡胶公司的 JSR JENIX A 系列硅橡胶/ACM 并用胶^[15],耐高温老化性和耐低温脆化性显著高

于 ACM 和乙烯丙烯酸酯橡胶(EMA)。

提高硅橡胶与 ACM 的相容性是当前硅橡胶与 ACM 并用研究的一个重要课题。国内外学者对此十分重视。Santra R S 等^[16]用红外光谱探讨了不同混炼温度下硅橡胶与 EMA 分子链之间的化学作用,提出了三种化学反应模型,并指出,随着混炼温度的升高,这种化学作用增强,并用胶在所研究的共混比范围内相容性提高。他们还应用熔体流变学对该并用胶体系组间存在的化学作用进行了进一步证实^[17]。国内学者用活性硅橡胶与丙烯酸酯单体共聚来提高硅橡胶与 ACM 的相容性^[18~20],在改善并用胶的力学性能、耐老化性能等方面取得了实质性的进展。

硅橡胶/ACM 并用胶是迄今为止性能(耐热、耐油、耐低温、耐臭氧、耐天候等)价格比最佳的并用胶,其 80% 以上用于汽车工业,适用部件达 12 种之多,尤其是在汽车向高性能化、小型化、免维修化方向发展的今天,其使用范围与用量正在日趋增大。此外,这类并用胶还广泛用于建筑密封胶、隔音减震制品、粘合剂和电线电缆等的制造。

3 硅橡胶/氟橡胶并用胶

氟橡胶的耐热性、抗氧化性、耐油性和耐化学药品性是其它橡胶无法相比的,但其耐寒性差,且价格昂贵;而硅橡胶耐寒性优异。将硅橡胶与氟橡胶并用,可获得兼具两种橡胶特性的并用胶。日本合成橡胶公司开发的 JSR JENIX F 系列硅橡胶/氟橡胶并用胶具有优良的耐热性、耐寒性、耐油性、耐水性和耐蒸汽性^[21],且价格相对较低。日本信越化学公司也开发了动态疲劳性能优良的 X-36-100U 系列硅橡胶/氟橡胶并用胶^[2]及拉伸强度大于 13 MPa、撕裂强度为 30~60 kN·m⁻¹ 的高强度 FE301U 系列硅橡胶/氟橡胶并用胶^[22]。但是,目前有关硅橡胶、氟橡胶本身的特性对并用胶的相容性、共硫化

性、力学性能的影响等方面的基础研究报道不多。

硅橡胶/氟橡胶并用胶主要用于汽车供油膜片的制造。

4 硅橡胶/PU 并用胶

PU 属非烃类极性橡胶,具有杰出的耐磨性,广泛用于采矿、机械等行业的橡胶制品。但 PU 的分子结构中含有大量的异氰酸基、羟基和脲基强极性基团,胶料表面能相对较大,摩擦因数偏高,生热大,且耐热性差,因此 PU 制品的使用寿命较短。为此,需要对 PU 进行改性。硅橡胶具有表面能较低、耐热性较好的特点,研究发现在 PU 中加入少量(约 20%)的硅橡胶^[23,24],PU 的摩擦阻力可降低 25%,拉伸强度和扯断伸长率分别提高 40%和 50%,动态疲劳性能和热稳定性显著改善。刘芳等^[25]在 PU 预聚体中添加硅橡胶后再硫化成型制得的并用胶,经性能测试和分析表明,其磨损性能与 PU 的结构、硅橡胶的种类和用量以及它们的相容性密切相关。

由于 PU 是强极性橡胶,硅橡胶是非极性橡胶,两者的相容性差,因此当硅橡胶的用量较大时,为提高它们间的相容性,通常将它们制备成互穿聚合物网络(IPN)结构。众所周知,硅橡胶具有一定的生理惰性和良好的血液相容性、组织相容性、透气选择性及高透气性,能在相当大的程度上仿真人体软组织,因此它不但可以作为接触生物体组织或接触进入体内物质的材料,而且可以作为直接进入生物体内的材料,如人工器官、缝合材料、药剂等。然而,硅橡胶撕裂强度低。PU 不但物理性能优良,而且与人类血液的相容性极好,因此硅橡胶-PU IPN 很有希望用作特种医药制品。Ebdon J R 等^[26,27]应用光学显微镜、动态物理分析、¹³C 核磁共振谱等技术对 PU 质量分数为 0.10~0.90 的硅橡胶-PU IPN 相结构变化、物理性能、网络之间的

物理和化学作用进行了比较详细的研究。Ali S A 等^[28]在此基础上探讨了硅橡胶-PU IPN 在含羟基自由基的水溶液中的稳定性, 结果表明这类复合材料在生物医学中具有极大的潜在应用价值。

上海橡胶制品研究所以四氢呋喃均聚醚和硅橡胶为主体材料^[29], 以过量异氰酸酯和含氢硅油为交联剂, 制得了硅橡胶-PU IPN, 并运用电子显微镜和¹³C 核磁共振谱对 IPN 作了技术上的论证。该技术已通过了上海市科委组织的专家鉴定。

5 硅橡胶与其它橡胶并用

SBR 和 BR 等 SR 与硅橡胶并用的主要目的是改善耐热性、耐候性和耐臭氧等性能, 但并用硅橡胶会大大提高生产成本。为了减小硅橡胶的并用量, 正在探讨硅橡胶的表面改性技术。

IIR 被广泛用作防震、减震材料, 但其减震效果在很大程度上受温度变化的影响。IIR 与硅橡胶并用后, 温度稳定性提高, 能在较大温度范围内保持良好的减震效果。

6 结语

硅橡胶与其它橡胶并用是一种改善胶料性能、平衡原材料价格、减少环境污染和开发新材料的有效途径。硅橡胶并用胶还是一个正在开发的领域, 其实用化了的产品仅仅是它很小的一部分, 尚待研究的内容还很多。希望有更多的专家、学者投入到这一领域来, 促进其发展。

参考文献

- 熊 斌. 有机硅复合体. 有机硅材料及应用, 1987(1): 37
- 座间义明, 梅田逸树. ゴムのシリコーンゴムによる改質. 日本ゴム協会誌, 1989, 62(12): 787
- Menough J. Blending the unblendable. Rubber World, 1985, 192(3): 12
- Kole S, Bhattacharya A K, Bhowmick A K. Morphology and mechanical properties of silicone EPDM blends. *Plastics Rubber and Composites Processing and Applications*, 1993, 19(2): 117
- Kole S, Roy S, Bhowmick A K. Interaction between silicone and EPDM rubbers through functionalization and its effect on properties of the blend. *Polymer*, 1994, 35(16): 3 423
- Kole S, Roy S, Bhowmick A K. Influence of chemical interaction on the properties of silicone-EPDM rubber blend. *Polymer*, 1995, 36(17): 3 273
- Kole S, Santra R, Bhowmick A K. Studies of in-situ compatibilized blend of silicone and EPDM rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 1994, 67(11): 119
- Sen A K, Mukherjee B, Bhattacharya, *et al.* Kinetics of silane grafting and moisture crosslinking of polyethylene and ethylene propylene rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, 44(11): 1 153
- 《有机硅材料及应用》编辑部. 热塑性树脂-硅橡胶粘合剂. 有机硅材料及应用, 1988(6): 22
- 王迪珍, 徐筱丹, 李 航, 等. EPDM/甲基乙烯基硅橡胶共混工艺. *合成橡胶工业*, 1996, 19(3): 171
- 孙明亭, 陈 果. 硅橡胶与三元乙丙橡胶共混工艺研究. *合成橡胶工业*, 1996, 19(1): 55
- 王明成, 王清元, 刘圣仑. 有机硅/三元乙丙橡胶共混研究. *弹性体*, 1996, 6(1): 27
- 窦 强, 吴石山, 朱学海, 等. 甲基乙烯基硅橡胶与 EPDM 共混的研究. *橡胶工业*, 1997, 44(5): 263
- 张晓君. 有机硅/三元乙丙共混橡胶. 有机硅材料及应用, 1994(3): 31
- Umeda I, Takemura Y, Watanabe J, *et al.* Properties of new silicone/acrylic rubber. *Rubber World*, 1989, 201(3): 20
- Santra R N, Roy S, Bhowmick A K, *et al.* Studies on miscibility of blends of ethylene methacrylate and polydimethylsiloxane rubber. *Polymer Engineer and Science*, 1993 33(20): 1 352
- Bhattacharya A K, Santra R N, Tikku V K, *et al.* Studies on miscibility of blends of poly(ethylene-co-methylacrylate) and poly(dimethylsiloxane) rubber by melt rheology. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55(13): 1 747
- 谭海生, 李克友. 有机硅改性丙烯酸酯橡胶性能的研究. *橡胶工业*, 1997, 44(4): 206
- 谭海生, 李克友. 聚硅氧烷改性丙烯酸酯弹性体的结构与性能研究. *弹性体*, 1996, 6(3): 20
- 潘广勤, 李克友. 聚丙烯酸酯橡胶合成与共混的进

- 展. 弹性体, 1996, 6(3): 38
- 21 官林敏男氏に间く. シリコンゴム复合化によみ有
ゴムの高机能化 JSR JENIX 聚合物之友, 1990, 27
(8): 35
- 22 福田 健. フルオロシリコンムの开发动向. 聚合物
之友, 1988, 25(4): 34
- 23 Hill D J T, Killeen M I, O'donnell J H, *et al.* Develop-
ment of wear-resistant thermoplastic polyurethanes by
blending with poly(dimethylsiloxane). I Physical prop-
erties Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61: 1
757
- 24 Bremner T, Hill D J T, Killeen M I, *et al.* Development of
wear-resistant thermoplastic polyurethanes by blending
with poly(dimethylsiloxane). II A packing mod-
el Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(5): 939
- 25 刘 芳, 吴小华, 刘安石, 等. 减摩耐磨聚氨酯复合材
料摩擦性能的研究. 塑料工业, 1997, 25(4): 76
- 26 Ebdon J R, Hourston D J, Klein P G. Polyurethane-
polysiloxane interpenetrating polymer networks. I A
polyether urethane-poly (dimethylsiloxane)
system. Polymer, 1984, 25(11): 1 633
- 27 Klein P G, Ebdon J R, Hourston D J. Polyurethane-
polysiloxane interpenetrating networks. 3
Polyethenurethane-poly (phenylmethylsiloxane)
systems. Polymer, 1988, 29(6): 1 079
- 28 Ali S A M, Hourston D J, Manzoor K, *et al.* The stability
of poly(ether urethane)/polydimethylsiloxane interpen-
etrating polymer networks Journal of Applied Polymer
Science, 1995, 55(5): 733
- 29 赵正平. 聚氨酯-聚硅氧烷互穿聚合物网络. 有机硅
材料及应用, 1991(3): 19

收稿日期 1998-04-20

导电胶粘剂

美国《橡胶世界》1998 年 218 卷 1 期 66
页报道:

Tecknit 公司推出一种名为 Teckbond-
NC 的导电胶粘剂。它是用镀铈石墨粒子填
充的室温硫化硅橡胶。它无需混合便可直接
使用, 粘合层在室温下很快就可硫化。它形
成的粘合层或密封层柔软、有弹性, 防水且导
电。这种胶粘剂可满足在 $-55 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 下
使用的要求, 用于工业用途, 可提供理想的性
能。

(涂学忠摘译)

国外简讯 7 则

△德国泰森公司和克虏伯公司将合并成
一家公司, 新公司名为泰森克虏伯公司, 下设
5 个分公司, 生产橡机的克虏伯弹性体技术
公司将成为新公司的一个部分。

RPN, 1998-03-30, P7

△1998 年第 1 季度美国橡胶工业股票
上涨 12.3%, 超过了包括道琼斯工业平均指
数在内的大多数其它主要股票指数。

RPN, 1998-04-13, P1

△美国 1997 年橡胶和塑料产品的价格
下降了 0.5%, 而轮胎和内胎的价格下降了
3.1%。其主要原因是原材料价格的下降。

RPN, 1998-04-13, P6

△固特异化学分公司完成了投资 1 400
万美元的博蒙特合成橡胶厂扩建工程, 使该
厂增添了 1 万 t IR 生产能力。

RPN, 1998-04-20, P4

△美国盖茨橡胶公司和日本 Nitta 公司
以 51:49 的股份成立了盖茨-Nitta 亚太公
司, 经营两家公司在该地区传动带的生产和
销售。公司总部设在大板。

RPN, 1998-04-20, P4

△ICI 认为中国将成为亚太地区最大的
PU 市场, 家电、家具和汽车对 PU 的需求使
其中国 PU 年增长率达 9%, 高于全球平均
水平。1997 年中国 PU 需求量为 50 万 t, 为
80 年代的 5 倍。

RPN, 1998-04-27, P7

△拜耳公司 1998 年 1~3 月税前利润同
比增长 20%, 达 15 亿马克(8.33 亿美元), 销
售额增长 8%, 达 143 亿马克。

IRJ, 30[3], 60(1998)