

硅橡胶泡沫材料硫化特性分析

陈 宏, 胡文军, 高 洁, 陈晓丽

(中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用橡胶硫化仪研究了溶析成孔工艺制备的硅橡胶泡沫材料的硫化特性, 分析讨论了硅橡胶的结构、成孔剂用量对硫化特性的影响规律。研究表明, 苯基对硅橡胶的硫化有延迟作用, 胶料中成孔剂对硫化有一定影响, 成孔剂的刚性和占位作用削弱了胶料的交联, 不影响硫化的成孔剂适宜用量为 200~230 份。

关键词: 硅橡胶泡沫材料; 硫化特性

中图分类号: TQ333.93; TQ336.4⁺⁶ **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2002)08-0459-03

采用溶析成孔技术^[1]制备的开孔型硅橡胶泡沫材料是一种新型软支承材料, 具有柔软、质轻、载荷吸收因数大等特点, 可作为减震封装材料。目前, 对硅橡胶泡沫材料结构与性能的关系已开展了一定研究^[2,3], 摸索了一套制备工艺。在溶析成孔工艺过程中, 胶料硫化与泡沫成孔分步进行, 且硫化过程中, 胶料中可溶性的特定固态成孔剂的质量分数较大。目前对该胶料硫化特性的研究较少, 还未见公开资料报道。为全面掌握硅橡胶泡沫材料的工艺特性并制备出综合性能优异的硅橡胶泡沫材料, 本工作借助橡胶硫化仪对结构不同的硅橡胶的硫化特性进行分析, 研究其硫化规律。

1 实验

1.1 主要原材料

硅橡胶: AB 型嵌段甲基-苯基-乙烯基硅橡胶(简称苯基硅橡胶, 以下相同); 甲基-乙烯基硅橡胶, 牌号 MVQ110-2, 晨光化工研究院产品。气相法白炭黑, 牌号 T-40, 德国 Wacker 公司产品。2, 5-二甲基 2, 5-二叔丁基过氧化己烷(硫化剂双 25), 江苏海安县东洋化工厂产品。三氧化二铁, 粉末状, 分析纯, 上海山海工学团实验二厂产品。氧化锌晶须, 自制。N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2), 自制。球形成孔剂, 一定粒径

范围内的惰性填料, 自制。

1.2 配方

混炼胶配方见表 1。

1.3 混炼工艺

将硅橡胶在 S(K)-160A 型开炼机上塑炼约 2 h, 分批加入气相法白炭黑, 混炼至色泽均匀、表面光滑后, 薄通 5 次, 割胶下片, 在室温条件下贮存 24 h 以上然后返炼约 20 min, 加入氧化锌、三氧化二铁和 HVA-2, 混炼约 15 min, 随后加入硫化剂双 25, 混炼均匀后按配方加入不同用量的成孔剂再混炼均匀制成混炼胶。

1.4 试验仪器

P3555C 型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品。

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶泡沫材料硫化特性分析

苯基硅橡胶(采用配方 1)和 MVQ110-2(采用配方 6)胶料的硫化曲线见图 1。由图 1 可见, 两种结构类型的硅橡胶经 15 min 硫化后, 转矩已恒定, 其曲线属典型硫化曲线, 说明硅橡胶硫化特性曲线走势属于趋平型。其主要硫化特性参数见表 2。

由图 1 和表 2 可见, 配方 1 的 M_L 和 M_H 明显大于配方 6, 这与苯基基团的引入导致链结构刚性增强、链段移动阻力增大有关。配方 1 的 t_{90} 较大, 说明苯基结构的存在对活性基团乙烯基起到了一定的屏蔽作用, 导致胶料硫化活性有所下降

表 1 混炼胶配方 份

组 分	配 方 编 号						
	1	2	3	4	5	6	7
苯基硅橡胶	100	100	100	100	100	0	0
M VQ110-2	0	0	0	0	0	100	100
白炭黑(经硅亚氨表面处理)	40	40	40	40	40	40	40
三氧化二铁	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5
氧化锌晶须	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5
硫化剂双 25	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5
HVA-2	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5	1~5
球形成孔剂	0	100~130	200~230	270~300	320~350	0	320~350

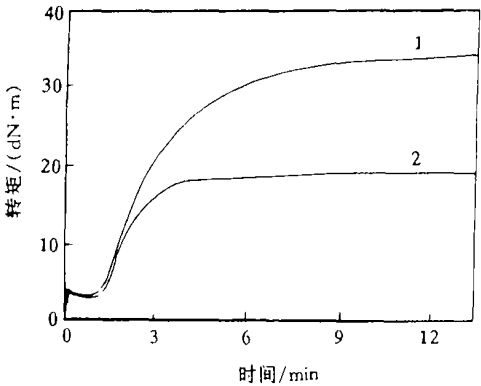


图 1 配方 1 和 6 的硫化曲线
试验温度: 160 ℃。1—配方 1; 2—配方 6

表 2 配方 1 和 6 的硫化特性参数

项 目	配方 1	配方 6
硫化仪数据(160 ℃)		
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	3.09	2.95
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	33.73	18.81
t_{10}/min	1.6	1.5
t_{90}/min	6.7	3.8

降,延缓了硫化进程。由此可见,生胶的不同结构类型对胶料的硫化特性有明显影响,结构不同,胶料硫化特性参数不同。

采用溶析成孔工艺制备硅橡胶泡沫材料,该工艺的典型特点是在混炼胶中加入可溶性成孔剂,该成孔剂可在随后的工序中去除而留下占有的空间,从而制得泡沫材料。但是,成孔剂的存在对胶料的硫化过程有一定影响,试验中考虑了成孔剂的熔点限制,选取低于其熔点的硫化温度(约 100 ℃)。在该温度下,配方 1 和 5~7 的硫化曲线见图 2。

由图 2 可见,配方 1 因苯基结构的存在,转矩明显高于配方 6,但配方 5 和 7 的硫化曲线十分

接近,其原因在于固体成孔剂的加入,一方面使添加了球形成孔剂的胶料的强度增大,造成转矩增大;另一方面,成孔剂的存在也可能对胶料中活性基团产生隔离,对硫化起到阻碍作用,延缓硫化。因而配方 5 在苯基阻碍和成孔剂隔离 2 个因素影响下,其硫化曲线与配方 7 难以明显区分。因此可以认为苯基结构对添加了成孔剂的胶料的硫化也有延迟作用。

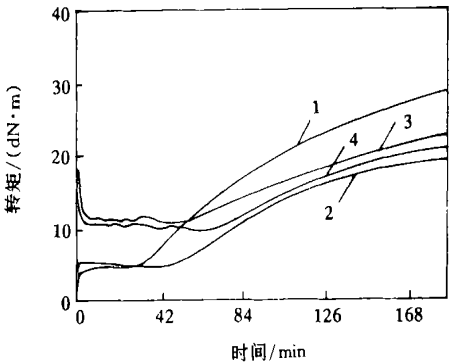


图 2 配方 1 和 5~7 的硫化曲线比较
试验温度: 100 ℃。1—配方 1; 2—配方 6;
3—配方 5; 4—配方 7

2.2 不同成孔剂用量对胶料硫化特性的影响
配方 1~5 硫化曲线见图 3。

由图 3 可见,随着混炼胶中成孔剂用量的增大,胶料初始硬度增大,硫化初始转矩增大,曲线初始段上移。随着硫化时间的延长,转矩的变化是硫化交联、成孔剂的刚性及成孔剂占位削弱胶料交联强度共同作用的结果。当转入正硫化阶段后,以未添加成孔剂的曲线 1 分界,成孔剂用量较小的曲线 2 和 3 位于曲线 1 上方,而成孔剂用量较大的曲线 4 和 5 位于曲线 1 下方。说明对于成孔剂用量较小的混炼胶在去除成孔剂的刚性因素

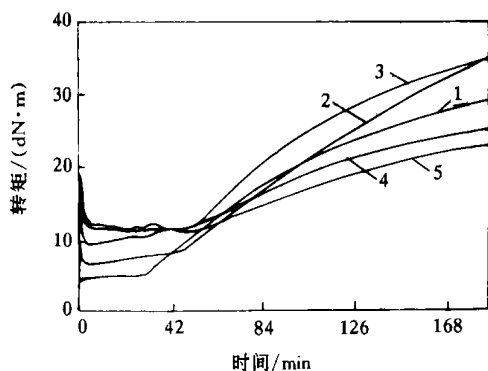


图 3 配方 1~5 的硫化特性曲线
试验温度同图 2。1—配方 1; 2—配方 2;
3—配方 3; 4—配方 4; 5—配方 5

外, 其硫化效果较无成孔剂的胶料无明显降低, 即少量成孔剂($\leq 200 \sim 230$ 份)对胶料综合硫化效果影响不明显; 但是, 成孔剂用量进一步增大, 对应胶料的转矩明显下降, 低于未添加成孔剂的胶料。产生的原因可能是大量成孔剂削弱了胶料的交联作用。考核胶料转矩排序发现, 成孔剂用量不大于 $200 \sim 230$ 份时, 胶料转矩主要是交联与

成孔剂刚性作用占优; 随着成孔剂用量的增大, 胶料的交联作用被削弱, 且用量越大, 削弱越明显。

3 结论

(1) 硅橡胶硫化特性曲线走势属典型的趋平型。

(2) 硅橡胶的结构类型对其硫化特性有明显影响, 苯基对硫化有一定延迟作用。

(3) 添加了成孔剂的特种胶料中, 成孔剂用量对硫化曲线有一定影响, 成孔剂的刚性和占位的作用削弱了胶料的交联, 不影响硫化的成孔剂适宜用量为 $200 \sim 230$ 份。

参考文献:

- [1] 王兆东. 开孔型微孔海绵墨轮的研制[J]. 橡胶工业, 1996, 43(6): 356.
- [2] 胡文军, 陈 宏, 张 凯, 等. 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料的影响[J]. 橡胶工业, 1998, 45(11): 647.
- [3] 陈 宏, 胡文军, 陈晓丽, 等. 乙烯基含量对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2000, 47(8): 460.

收稿日期: 2002-02-26

Analysis of vulcanization characteristics for silicone rubber foam

CHEN Hong, HU Wen-jun, GAO Jie, CHEN Xiao-li

(Institute of Structure Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The vulcanization characteristics of a silicone rubber foam made by technology of removing inert filler used as foaming agent was investigated with curometer. The influence of the silicone rubber structure and inert filler content on the vulcanization characteristics was analyzed. The results showed that the vulcanization was delayed by the phenyl group in the silicone rubber; and the crosslinking was weakened by the rigidity and position occupation of inert filler when more than 230 phr of inert filler was used.

Keywords: silicone rubber foam; vulcanization characteristics

“第十二届全国轮胎技术研讨会”诚邀轮胎原材料、设备生产厂商参会

中国化工学会橡胶专业委员会、全国橡胶工业信息总站轮胎分站和《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部将于 2002 年 9 月在杭州举办第十二届全国轮胎技术研讨会。

历届全国轮胎技术研讨会均以规格高、参加人数多、论文学术和技术水平高、会上交流讨论气氛热烈而著称。它为轮胎行业提供了交流先进技术的场所, 也为轮胎行业上游原材料、设备和仪器生产、销售厂商推销产品、会见老朋友、结交新朋友提供了机会。

参加会议的国内外轮胎原材料、设备生产、销售厂商可在会议上发言介绍公司(厂)及产品, 也可在会议论文集上刊登彩色广告。

有意参加此次会议和在论文集上刊登广告的厂商请速向编辑部索取会议通知。

《橡胶工业》《轮胎工业》编辑部