

产品介绍

硅橡胶性能概述与配合

郑文博, 吴文彪

(北京橡胶工业研究设计院, 北京 100039)

摘要 阐述硅橡胶的总体性能及特殊性能, 并就配合和加工方法的选择及优化提供了一些建议。
关键词: 硅橡胶; 性能; 配合

自从 1942年道康宁公司将硅橡胶工业化之后, 现在已经出现许多经过改进的硅橡胶产品。并且, 随着品种的增加, 基于硅橡胶的新产品开发也取得了长足的进步。

由于硅橡胶具有独特的化学组成, 不同种类的硅橡胶被广泛应用于如洗发剂、速溶咖啡的外包装、医用试管和鱼饵盒的自动垫圈等日常用品上。而且, 硅橡胶可以在极限温度范围内保持柔韧性, 其它合成聚合物就没有这种特性。

1 硅橡胶基本情况

1.1 基本结构

像丁腈橡胶 (NBR)、丁苯橡胶 (SBR)、异戊二烯橡胶 (IR)和天然橡胶 (NR)等碳—碳键的聚合物, 其分子链上存在不饱和键, 但硅橡胶是通过重复转换硅原子和氧原子的排列而成链的, 在其主链上没有不饱和键。对有机聚合物来讲, 不饱和键是其硫化的化学活性区域, 并且该区域会由于紫外线、臭氧、光照和热量的作用而降解。

硅—氧键的高键能, 完全饱和的基本结构以及过氧化物硫化是保持硅橡胶良好耐热和耐天候性能的关键所在。除了更高的键能, 对于碳原子而言, 更大的硅原子也提供了更大的自由空间, 使硅橡胶玻璃化温度低, 透气性能更好。由于应用上的不同, 透气性能可能是优点亦有可能是缺点。

1.2 硅橡胶的合成

硅橡胶合成的简要过程是: 砂石或二氧化硅还原为单体硅→于 300℃温度下, 以铜作催化剂, 硅与甲基氯化物相互作用→形成甲基氯化硅的混合物 (一元、二元或三元)→通过蒸馏分离出二甲

基氯化硅→二甲基氯化硅水解成硅烷又迅速合成为线型或环型硅氧烷→线型硅氧烷在氢氧化钾 (KOH)的帮助下, 形成四元双甲基环状体 (D4)→在 KOH存在下, D4聚合, 链终止导致过程的完成。

1.3 硅氧烷的硫化

硅氧烷一般使用过氧化物硫化, 以优化其耐高温能力。硅氧烷中含的乙烯基可被硫黄硫化, 但硫键的低热敏性导致硅橡胶的热稳定性能容易受到破坏。

铂硫化体系也是硅橡胶硫化常用的, 带来的性能包括: 低挥发性、紧密的表面硫化、在任何介质中的超快硫化, 铂硫化体系具有比传统过氧化物硫化对应物略低的热稳定性能。

表 1 用于海绵状或紧密状硅氧烷硫化的过氧化物

种 类	总体硫化温度 /℃	可应用的硫化介质
2,4-二氯苯甲酰苯	104 ~ 121	热空气、液体床硫化介质 (熔盐)、玻璃细珠
二异丙基	116 ~ 138	模压、蒸汽、液体床硫化介质、热空气硫化、玻璃细珠
间丁基苯甲酰	160 ~ 171	模压、液体床硫化介质、热空气硫化
2,5-邻 (间丁基苯甲酰) 2,5-二甲基己烷	143 ~ 154	模压、液体床硫化介质、蒸汽
	166 ~ 177	模压、蒸汽

与硫黄硫化体系及硫给予体体系不同的是, 过氧化物通过自身侧基官能团与主链相连。这样, 硫—硫混合的聚合物不再具有弱的混合极限。硅橡胶聚合物由于氢键吸引以及形成的强硫—硫键比硫—硫给予体体系具有更高的热稳定性能。

1. 4 硅橡胶的种类

按各种侧基官能团与硅原子相连方式分类,硅橡胶包括:甲基硅橡胶(原材料生产产品)、甲基乙烯基硅橡胶(综合应用,压缩性能良好)、苯基甲基乙烯基硅橡胶(低温,热辐射稳定性)和三氟丙基甲基乙烯基硅橡胶(化工合成,温度范围-62~191℃)。

- ASIM D1418应用缩写为:
- Q——相关联替代官能团的小聚合物链的硅橡胶;
 - MQ——只在主链含甲基相关官能团的硅弹性体;
 - PVMQ——含苯基、乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;
 - VMQ——含乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;
 - FVMQ——含氟烷基、乙烯基、甲基官能团的硅橡胶;
 - PMQ——在主链上含甲基、苯基官能团的硅橡胶。
- ASIM D2000中的种类与应用缩写,第一个字母表示温度范围,第二个字母表示对 ASIM 3#油的耐膨胀性能:
- FC——高强度硅橡胶;
 - FE——高强度和高耐热硅橡胶;
 - FK——氟硅烷硅橡胶;
 - GE——总体应用于高温的硅橡胶。

2 硅橡胶的物理性能

由于硅橡胶结构特征的优势,使其在一定时间范围,在一定温度区域内具备保持良好稳定性的能力。比起其它合成对应物,硅橡胶可以达到承受超温度范围-101~316℃并保持其应力应变性能的作用。

表 2 硅橡胶总体物理性能	
总体物理性能	指标
硬度范围	10~90
拉伸强度 /MPa	高至 9.65
伸长率 /%	100~1200
撕裂强度 (Die B)/(kN·m ⁻¹)	最大 122
巴肖氏弹性	10~70
压缩永久变形	与其它弹性体不在同一水平线
温度范围 /℃	-101~316

表 2是硅橡胶的一般物理性能,以下所列则

是此种万能弹性体的其它独特的性能:抗辐射性能,消毒剂量的影响微小;抗振动性能,-50~65℃下近乎恒定的传输率和共振频率;比其它聚合物更优良的透气性;介电强度 500V·km⁻¹;传导率<0.1~15Ω·m;松弛或保持粘合;烧蚀温度 4982℃;适当配合后的极小排气;便利应用于食品管理规则下的食品添加;阻燃性能;可制得无色无味产品;防水性能;无毒和医用植入物的生理惰性。

硅橡胶可根据顾客需要和美术要求制成各种颜色的制品。高温下,硅橡胶比其它有机对应物的物理性能变化率低,此时其它物质相当暴露于高温下,有机物的塑性增大,并开始软化而丧失原有较高的应力应变数值。例如,硅橡胶在 150℃下保持高达 75%的物理强度。而同样温度下测试,取一份天然橡胶复合物,我们可以看到其仅能保持原始数值 20.7MPa的 15%~20%。

表 3 硅橡胶的估算使用寿命	
使用温度 /℃	使用寿命
90	40年
121	10~20年
150	5~10年
200	2~5年
250	3个月
315	2周

表 3提供了硅橡胶足以优于其它弹性体的一种表现。

表 4 典型压缩永久变形数值		
温度 /℃	硅橡胶总体情况 /%	苯基乙烯基硅橡胶 /%
23	10	10
-40	25	15
-60	100	40
-80	100	60
-100	100	100

表 4表明,硅橡胶在低温下作为密封材料,其形态和尺寸保持的优异性能。

尽管在硅橡胶的硫化过程中应用硫化体系是非常简单和直接的,但是在指定应用中加工方法和最终样品的指定还将由过氧化物的协调应用而达到最佳效果。

在选择合适的过氧化物之前,应考虑的问题有:何种类型的加工将被采用?填料和配合剂的 pH值可否影响过氧化物?配方中的金属氧化物及其它配合剂能否降低过氧化物应用效率?压缩

永久变形是否要求苛刻？过氧化物有无乙烯基的特性，乙烯基是否是配方中的必要因素？最高使用温度要求是否苛刻？流动性是否要求苛刻？完成产品是否有透明性的要求？

3 氟硅橡胶的低温及化学稳定性

由于硅橡胶可以在很大温度范围内应用，所以氟硅橡胶的合成在温度及化学稳定性方面具备优势。对于氟化过程而言，相对于 FVMQ和 VMQ类硅橡胶其热稳定性及低温稳定性有所降低。包括其它因素：典型 -62 ~191℃的温度稳定性，硬度范围 35 ~80 拉伸强度超过 5.51MPa，伸长率高于 200%，更广泛的化学稳定性，良好的压缩永久变形。

表 5 FVMQ的化学稳定性

ASIM燃料	23℃下应用时间 /天	硬度变化	膨胀体积
B燃料	1	-7	+21
	7	-6	+19
	28	-8	+20
C燃料	1	-8	+22
	7	-8	+22

表 5表示氟硅橡胶对 ASIM燃料的稳定性。

表 6 23℃ × 3天后各种化学膨胀

聚合物	MQ	FVMQ	VitonB	NBR	CR
苯	175	27	12	100	290
OS-45液压液	80	13	3	—	—
150% NaOH	-1	1	0	0	2
ASIM 3 油	49	4	3	10	—
浓缩 HCl	5	8	1	11	4

表 6是氟硅橡胶与其它弹性体的化学稳定性对比，氟化过程可以提高硅橡胶的总体性能。

4 硅橡胶的配合

一个典型配方一般含有 5~12种配合剂。

表 7 典型配合

配合剂	百分比 /%
硅橡胶	100
气相法或沉淀法白炭黑（二氧化硅）	2~5
石英或 CaCO ₃	25~100
填充剂	0.5~2.0
热稳定剂	0.8~2.0
过氧化物	0.8~1.4
酸受体或耐油配合剂	2.0~6.0
保证生胶强度和搁置寿命的过程酸	0.3~2.0

表 7展示了一个典型的硅橡胶配方。准确的说，可以根据预想结果在硅橡胶中加入任何物质，而聚合物本身变化的因素包括：乙烯基、甲基和苯基的百分比，可塑性或分子量，挥发含量，聚合方法和枝化。

对有机物来讲，采用配合技术来提高性能相当普遍。如利用增强剂如气相法白炭黑来提高强度。沉淀法白炭黑在经济性和增加选择性方面具有优势，但其应用也决定了加工方法。而石英和碳酸钙、粘土在一定条件下可以增强，产品的经济性更加突出。但也会出现模压困难的情况。酸受体可使产品不需要预硫化而提高其压缩永久变形和稳定性。其它配合剂可增加对诸如热稳定性、介电强度、传导率及粘合等特性的影响。以上配合简化为过氧化物与非多种成分硫 硫化体系的硫化。

5 加工方法的选择和优化

由于原料的天然低粘度和多样性，从而使其配合和加工易于操作。加工方法有：热空气硫化（HAV）、液体硫化（LCM）和红外线硫化（IR），通过注射、传导、压缩的方式成模；基于经济考虑，无浪费 无溢胶的传导成模；压延。

如果能研制出满足顾客需求的挤出和接合方法，这将为产品的应用开拓很大的空间。总的来讲，模具是成本中最昂贵的部分。因此，减少废品和增加硫化时间可以达到无浪费 无溢胶模压的效果。另一个影响成本的因素是可接受的精密度。

另外，持续挤出闭合孔眼或模压开放孔眼海绵硅橡胶可在降低成本方面拓展更大的空间。

总体海绵标准体系依 ASIM D 1056 标准分为开孔海绵橡胶和闭孔海绵橡胶（在给定的体积和时间内闭孔海绵橡胶不能吸收最大量的水）。具体分为 4个独立等级：无耐油需求的天然橡胶或合成橡胶独立组成或合成的孔眼橡胶，低溶胀耐油的合成橡胶构成的孔眼橡胶，中等溶胀耐油的合成橡胶构成的孔眼橡胶，非耐油，耐低温 -75 ~ -175℃的合成橡胶构成的孔眼橡胶。

参考文献：略