

专家论坛 SPECIAL REPORT

高强度高抗撕热硫化硅橡胶的开发

刘爱堂

(西北橡胶塑料研究设计院 陕西咸阳 712023)

1 硅橡胶性能优异

硅橡胶是线型高分子聚合物。其主链为无机的 O-Si-O 键交替结构,侧基为烃类的 Si-C 有机基团,正是由于具有无机和有机分子结构的双重性,所以赋予了它许多与其他 C-C 链高分子聚合物不同的特性。即:

1. Si-O 键的键能($370\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)比 C-C 键的($240\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)高,故其耐热性能极佳,使用温度可达 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$;

2. 由于主链异常柔软,玻璃化转变温度很低(-120°C),所以耐寒性极好,使用温度为 $-55\sim -100^{\circ}\text{C}$;

3. 主链饱和,故具有卓越的耐老化性能;

4. 由于表面张力低,呈疏水性,所以吸水性很低,防潮性能优良;

5. Si-O 键的键长(0.164nm)比 C-C 键(0.154nm)长, Si-O-Si 的键角($130\sim 160^{\circ}$)也比聚乙烯(110°)的大,因此硅橡胶的透气性非常好;

6. 体积电阻在 $10^{14}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上,电绝缘性优良;

7. 生理惰性,无毒,无味,与人体组织和血液不发生粘接,生物适应性非常好。

虽然硅橡胶具有上述一系列优良的特性,但因其分子间的作用力弱,在受力条件下不会结晶,所以机械强度(特别是撕裂强度)相当低,从而也限制了它在许多场合的应用。

为了能够充分利用硅橡胶的上述特性和进一步扩大在尖端技术领域的应用,因此高强度高抗撕硅橡胶的开发就成了一个重要的研究课题。

2 美国道康宁公司的产品简介

当谈到高性能硅橡胶时,不能不提及美国道康宁(Dow Corning)有机硅公司及他们的技术和产品。道康宁有机硅公司是由 Corning 玻璃厂和 Dow 化学公司合并而成的一家生产有机硅的联合企业。自 1934 年开始只生产军用有机硅流体的电绝缘膏脂(作为防振流体、飞机发动机润滑油的消泡剂、火花塞插座的防潮密封膏)以来,相继开发出了 Silastic-4600(性能见表 2)这一世界王牌品级的高性能硅橡胶和高抗撕硅橡胶 TR-55, TR-70,高强度、高弹性、高耐磨性硅橡胶 HS-55u,耐低温性硅橡胶 LT-50($-110\sim 250^{\circ}\text{C}$),低压永久变形硅橡胶 LCS-755(减振),防火耐油性硅橡胶,不需二段硫化的硅橡胶 NPC-4-80 等许多特殊品级的高性能硅橡胶。从其发展历程来看(见表 1),他们在 20 世纪 70 年代(1971 年)就已经有了第 5 代的高韧性新型硅橡胶。

3 我国高性能硅橡胶的研究

高性能硅橡胶是国防军工、航空航天、电子通信、车辆船舶、医疗器械等尖端技术领域不可缺少的新材料,也是一种重要的军控物资。因此,我国必须拥有这样的技术和材料。从历史的经验和过去的事例来看,如果继续依赖进口或使用国外材料的话,会处于很被动的地位。

我国有机硅的研究始于 1958 年,1966 年第一条高温硫化甲基乙烯基硅橡胶生产线(质量、工艺、设备)正式通过了国家鉴定。关于高性能硅橡胶的研究主要是集中在 1975~1985 年。在这 10 年内,国家投入了一定的人力和财力对这一材

表 1 道康宁有机硅公司硅橡胶的发展历程

项目	第 1 代硅橡胶 1943~1950 年 (早期)	第 2 代硅橡胶 1950~1953 年 (旧品级)	第 3 代硅橡胶 1958~1963 年 (旧品级)	第 4 代硅橡胶 1965 年 (高性能)	第 5 代硅橡胶 1971 年 (高韧性新型)
拉伸强度	低	有一定改善	高	高	高
撕裂强度	低	改善($17\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	高($31\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	高	优
扯断伸长率	低	改善	高	高	高
定伸应力	低	改善	低	有一定改善	优
回弹性	低	好	差	好	好
电气特性	极差	差	差	好	好
磨损系数	高	高	高	适中	低

表 2 AT-1060 与其他高性能硅橡胶的物性

物理性能	Silastic-4600 (美国)	TR-55 (美国)	AT-1060 (国产)	KE-575 (日本)	YE-3465 (日本)
邵尔 A 型硬度/度	70	60	58	70	55
拉伸强度/MPa	9.1	11.0	10.8	9.3	9.6
扯断伸长率/%	650	780	630	600	620
永久变形/%	—	13	7	—	—
撕裂强度(B 型)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	50	49	49	44	49

料的开发及其应用进行了大量的研究,在提高硅橡胶的强度方面取得了较大的进展,并有不少有关“高强度、高抗撕硅橡胶”研究的论文发表。但这些科研成果仍存在:物性不稳定或波动性大、工艺性能差、胶料存放时间短(道康宁有机硅公司 TR-55, TR-70 存放了 20 年,除硬度有所增加外,其他性能基本上没什么变化,不能不说是个奇迹)、热空气老化性能差、透明度低等一系列问题,并未能够投入批量生产和获得广泛应用。

从当时采用的技术路线或方案来讲,基本上都是以“适当集中交联密度”为理论依据,以乙烯基硅油为集中交联剂进行研究的。可是,通过多次的试验结果表明,尽管依据“适当集中交联密度”理论是正确的,但要想采用乙烯基硅油获得性能稳定的高强度、高抗撕硅橡胶是非常困难的。因此,从 1984 年以后我们在对整体技术方案进行重新设计的基础上,通过采用新材料和独特的配合技术,除进行了必要的配方试验外,对白炭黑的表面改性技术、补强机理、交联机理和硫化胶的结构也进行了深入的探讨。由于改变了思路和采用了新的技术方案,1986 年已成功地开发出了高强度、高抗撕硅橡胶 AT-1060(见表 2)。这一技术的开发,不仅解决了上述存在的诸多问题,而且作为新型的高性能硅橡胶材料也获得了广泛地应用。例如:导弹、飞机、火箭、人造卫星、高速车辆、

医疗器械用各种高性能硅橡胶密封件、软管、膜片、衬垫、减振件等。

4 高性能硅橡胶的主要特征和我国研究应用现状

高性能硅橡胶不同于普通硅橡胶,除部分原材料、配合技术、物理性能上的差异外,硫化胶的微观结构也是不同的。

从硫化胶的电子显微扫描照片和厚度为 0.2mm 薄膜试样的撕裂现象发现,高性能硅橡胶具有以下两个主要特征:

1. 硫化胶的微观结构呈核桃仁状的三维立体结构(加成型为云层状),而普通硅橡胶的结构呈现的是像雾状一样的模糊的二维结构。这说明前者的交联点是适当集中的,而后的交联点则是分散的;

2. 当薄膜试样在 180°C 高温下撕裂时,其裂口增长的轨迹呈锯齿状,而且锯齿愈均匀,性能(特别是撕裂强度)愈稳定,重复性也愈好。在一定程度上,锯齿的大小还反映出了撕裂强度的高低。可普通硅橡胶就不是这样,裂口增长的轨迹几乎是一条直线。这一现象可认为是由于集中交联点阻止了应力的继续作用,并改变了裂口增长的方向而引起的。

高强度、高抗撕硅橡胶材料的开发是一项基

产品应用

低滞后炭黑的开发及在轮胎中应用

周志敏 邓毅 李安 聂绪建 范汝新

(中橡集团炭黑工业研究设计院 四川自贡 643000)

1 绪言

炭黑作为橡胶的补强材料,在轮胎中的应用已有近百年的历史。大量的物理、化学性能方面的研究表明,炭黑所特有的基本性质决定其对轮胎的补强作用,如炭黑粒子越细,结构越高,补强

性越好。实验证明,只有当炭黑比表面积每克大于 50m^2 时,才具有较好的补强性能。即炭黑粒径小于 50nm 时,聚集体进入硫化胶的交联网络之间,橡胶分子才能充分吸附在炭黑粒子表面,并牢牢地结合在一起。

基础性研究课题。其配合技术不仅可用于高模量、高强度硅橡胶,高导热性硅橡胶,高导电性硅橡胶,高阻燃性硅橡胶,低压缩永久变形、高弹性硅橡胶,耐油性硅橡胶,耐 300°C 高温硅橡胶(要求加工性能与普通硅橡胶一样)等特殊品级的高性能硅橡胶,而且对改善和提高普通硅橡胶的性能也是适用的。但自 1986 年以后,随着国家科研体制的改革,分配方式的效益化,出现工程技术人员不愿从事基础研究的现象。据笔者了解,目前国内多数硅橡胶加工企业仍采用的是第 3 代的高性能硅橡胶的配合技术,即采用乙烯基硅油作为集中交联剂的技术,而第 4 代高强度、高抗撕硅橡胶的配合、加工技术仅仅掌握在极少数甚至个别人的手里。

对高性能硅橡胶的研究,除需要正确的理论指导外,新材料的应用也是非常重要的。由于硅橡胶胶料的配合体系不同于其他橡胶,配方比较简单,所用原材料仅仅 4~6 种,所以要想同时解决多方面的问题,就必须采用多功能性的原材料(生胶、白炭黑、结构控制剂、硫化剂等)。否则,将是非常困难的。

5 发展建议

以上,本文从技术的角度,以国外同品级的高性能硅橡胶为例,就高强度、高抗撕硅橡胶 AT-

1060 的开发及其应用进行了介绍。与国外相比,我们还有许多特殊品级(耐油性、高导热性、低压缩永久变形和高弹性、高导电性、高阻尼性、耐 300°C 高温等品级)的高性能硅橡胶亟待开发。但从目前的发展趋势来看,随着我国加入世贸组织和国外几家经济实力强大的有机硅公司(美国道康宁和 GE、日本东芝、德国威凯)纷纷在华落户,这使受冲击的国内有机硅行业将面临着严峻的考验,前景不容乐观。其主要表现在以下两个方面:

1. 基础课题的研究基本上处于停顿状态,技术上无力与国外公司抗衡,特别是技术含量高的特殊品级的高性能硅橡胶,他们仍采取的是垄断性的营销方式。一旦使用了他们的产品,就像套在脖子上的一根绳索,愈勒愈紧,付出的代价将是昂贵的。尤其军工产品,更应该引进足够的重视。

2. 合成技术落后,原材料品种少,性能波动性大,成本高,透明度差(纯度低)。即使普通硅橡胶也很难在价格和品质上与国外产品竞争。

因此,我们必须清楚地认识到,不搞基础性课题的研究,就没有高新技术,也就没有能力与他人竞争。中国人在这块贫瘠的土地上创造了许多举世闻名的奇迹,希望在有机硅行业也有像美国道康宁公司那样的奇迹(胶料存放 20 年后,其物性、工艺性能基本上保持不变的高性能硅橡胶)在中国出现。