

# 硅橡胶与玻璃布的复合及复合体的性能

宋义虎

(浙江大学高分子科学与工程系, 杭州 310027)

魏伯荣 雷渭媛

(西北工业大学化工系, 西安 710072)

**摘要** 通过研究玻璃布的表面处理工艺, 提高硅橡胶-玻璃布复合体的粘合性能。结果发现:  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷/乙烯基三乙氧基硅烷和间苯二酚/乙烯基三乙氧基硅烷是玻璃布有效的表面处理体系。硅橡胶在硫化成型时实现与玻璃布的复合, 具有工艺简单、粘合性能稳定等优点。

**关键词** 硅橡胶, 玻璃布, 表面处理, 粘合性能

硅橡胶具有优异的耐热、耐寒及其它许多优良性能, 用途广泛。但其强度低, 限制了其在航空领域的应用。通过硅橡胶与织物的复合, 可使这一缺点得到克服。采用玻璃布增强的硅橡胶满足了空间应用的强度要求, 适用于制造低温密封件<sup>[1]</sup>。硅橡胶与玻璃布复合而成的热空气导管已在飞机上得到成功应用<sup>[2]</sup>。本实验研究了硅橡胶-玻璃布有效复合的玻璃布的表面处理, 讨论了影响粘合强度的因素, 以及复合体与硅橡胶的性能比较。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶, MVQ110-2, 晨光化工研究院产品; 4<sup>#</sup>气相法白炭黑, 沈阳化工厂产品; 2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷(DBPMH), 美国产品; 二苯基硅二醇(DS), 工业品; 乙烯基三乙氧基硅烷(偶联剂A151)、 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷(偶联剂KH-550)和间苯二酚均为分析纯; 平纹玻璃布, 厚度0.2 mm, 无碱。

**作者简介** 宋义虎, 男, 1971年出生。1997年毕业于西北工业大学高分子材料专业, 获工学硕士学位, 现为浙江大学高分子系博士研究生。已在《橡胶工业》等杂志发表论文5篇。

### 1.2 试验仪器及设备

JTC-752型  $\Phi 152.4$  mm 开炼机, SL-45型模压硫化机, ZGMI 250型电子拉力试验机。

### 1.3 性能测试

硅橡胶-玻璃布的粘合强度按 GB 532—89方法进行测定, 采用 ZGMI 250型电子拉力试验机, 剥离速度  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

硫化胶和复合体的物理性能、电性能试验均按有关国家标准进行测定。

### 1.4 硅橡胶的混炼和硫化以及复合体的制备

#### 1.4.1 硅橡胶的混炼和硫化

将生胶和填料在开炼机上混炼, 加料顺序为: 生胶、白炭黑、DS(混炼前须对三者混合物进行热处理, 条件为  $200 \text{ }^\circ\text{C} \times 60 \text{ min}$ )、DBPMH。混炼胶在室温环境下放置 12 h 以上, 然后返炼、硫化。

一段硫化条件为在 9.8 MPa 压力下 ( $165 \pm 5$ )  $^\circ\text{C}$  硫化 10 min; 二段硫化条件为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  硫化 1 h 后, 经 1 h 升温至  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再硫化 4 h。

#### 1.4.2 复合体的制备

将玻璃布在电热烘箱中脱蜡, 条件为  $250 \text{ }^\circ\text{C} \times 10 \text{ min}$ , 取出冷却, 在表面处理剂溶液中浸渍一定时间, 取出后在  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥

10 min.

将表面处理玻璃布和硅橡胶混炼胶片叠放于模具中进行模压硫化,条件同 1.4.1.

## 2 结果与讨论

### 2.1 玻璃布的表面处理对硅橡胶-玻璃布复合效果的影响

玻璃布在加工过程中表面涂有石蜡润滑剂,使用前必须进行高温脱蜡。脱蜡后的玻璃布表面易吸附水分,而且速度极快<sup>[3]</sup>,影响其与硅橡胶的复合。另外,硅橡胶属于非极性材料,表面活性低,如不对玻璃布进行表面处理,硅橡胶-玻璃布复合体有效结合层的粘合强度低,所用的表面处理溶液组成如表 1 所示。

偶联剂 KH-550 含氨基丙基,而玻璃布表面对氨基硅烷的反应表现出较大的活性<sup>[4]</sup>,而且氨基能与硅橡胶以氢键的形式结合,并参与橡胶硫化,因而提高了硅橡胶与玻璃布

的复合效果。间苯二酚和 A151 在水溶液中进行缩聚反应产生低聚物,这种低聚物含酚羟基和硅醇基,在玻璃布和硅橡胶间起偶联作用,从而实现复合。

用表面处理剂 II 和 IV 处理玻璃布具有工艺简单、易于操作等优点。表面处理剂溶液可现用现配,也可较长时期贮存。

表 1 表面处理剂溶液组成配方

编号	组分及用量
0	空白
I	A151 3; 乙醇 50; 水 50
II	间苯二酚甲醛硅橡胶乳液(RFL)
III	KH-550 8; A151 4; 乙醇 78; 水 9(pH=3~4)
IV	A151 2; 间苯二酚 2; 乙醇 50; 水 50

不同表面处理剂对硅橡胶-玻璃布复合体粘合性能的影响见表 2。由表 2 可见,在浸渍时间相同时,表面处理剂 I 和 II 对粘合效果提高不明显,而表面处理剂 II 和 IV 可使硅橡胶与玻璃布牢固复合。

表 2 硅橡胶/玻璃布复合体粘合强度

表面处理剂编号	一段硫化		二段硫化	
	粘合强度/[N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况	粘合强度/[N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况
0	14	完全剥离	14	完全剥离
I	16	完全剥离	19	完全剥离
II	18	完全剥离	16	完全剥离
III	80	布断	86	橡胶断
IV	70	布断	70	布断

### 2.2 影响硅橡胶-玻璃布复合效果的因素

#### 2.2.1 硅橡胶类型

采用低苯基硅橡胶与经表面处理剂 II 和 IV 浸渍的玻璃布制成复合体,其 180°剥离试验也发生局部剥离(硅橡胶内聚破坏或玻璃布断)。可见硅橡胶类型对粘合效果影响小。

#### 2.2.2 浸渍时间

玻璃布在表面处理剂 II 中浸渍不同时间对硅橡胶-玻璃布复合体的粘合强度几乎无影响(见图 1)。机理是硅烷偶联剂在对玻璃布处理过程中首先发生物理吸附,其作用速度极快,在短时间内即可完成。

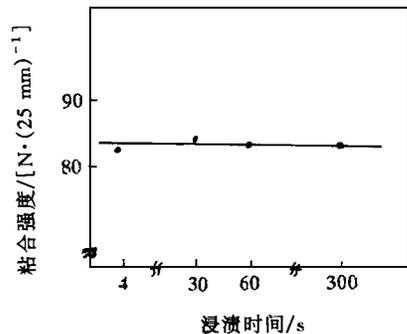


图 1 浸渍时间对粘合强度的影响

#### 2.2.3 间苯二酚和 A151 的反应时间

间苯二酚和 A151 在水溶液中经水解和

缩合反应,生成含酚羟基和硅醇基的复杂的低聚物。而将反应溶液在室温下放置 7 d 后,有不溶性沉淀物产生。以间苯二酚和 A151 反应时间为 90 min 和 7 d 的溶液浸渍玻璃布,复合体粘合强度无显著变化(见表 3)。这说明对于表面处理剂 IV,对硅橡胶和玻璃布复合起决定作用的是间苯二酚和 A151 的水溶性反应产物,粘合效果与溶液浓度关系不大。

### 2.2.4 二段硫化

硅橡胶-玻璃布复合体经二段硫化后其粘合强度无明显改变(见表 2)。

表 3 反应时间对粘合强度的影响

反应时间	粘合强度/[N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况
90 min	75	布断
7 d	78	布断

表 4 乙醇浸泡对粘合强度的影响

表面处理剂 编号	浸泡前		浸泡 1 h 后			
	粘合强度/ [N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况	湿粘合强度/ [N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况	干粘合强度/ [N·(25 mm) <sup>-1</sup> ]	剥离状况
III	83	部分剥离	66	完全剥离	70	布断
IV	80	部分剥离	65	完全剥离	74	布断

表 5 复合体与硫化胶性能对比

性能	复合体	硫化胶
拉伸强度/MPa	18.5	5.5
扯断伸长率/%	13	280
撕裂强度/(kN·m <sup>-1</sup> )	44	15
真空质量损失率*/%	1.20	0.38
介电常数	3~4	2.6~3.1
介电损耗因子	0.014 6~0.037 3	0.05~0.06
密度/(Mg·m <sup>-3</sup> )	1.286	1.193
线膨胀系数×10 <sup>4</sup> /°C <sup>-1</sup>	0.5	3.6

注: \*测试条件: 100 °C×(1.33×10<sup>-3</sup>) Pa×8 h。

## 3 结语

KH-550/A151 和间苯二酚/A151 是与

### 2.2.5 热老化

将经表面处理剂 II 和 IV 浸渍的玻璃布与硅橡胶复合,复合体在 100 °C 条件下热老化 8 d,其粘合强度无明显下降,剥离试验中也发生内聚破坏或玻璃布断裂。说明硅橡胶-玻璃布复合体抗热老化性能优良。

### 2.3 复合体的性能

#### 2.3.1 耐化学介质的性能

将硅橡胶-玻璃布复合体在乙醇中浸泡 1 h,湿粘合强度下降 20% 左右,并且发生完全剥离,但试样干燥后仍发生局部剥离(见表 4)。

#### 2.3.2 复合体与硅橡胶硫化胶性能对比

经玻璃布增强的复合体其物理性能明显优于硅橡胶硫化胶,并且介电损耗角正切和线膨胀系数显著下降,但真空质量损失率有所增大(见表 5)。

硅橡胶复合用的玻璃布的有效表面处理体系,复合工艺简单,易于加工成型,且复合体性能稳定。

## 参考文献

- Zelman I M. Development of organic sealant for application at cryogenic temperature. *Advan. Cryog. Eng.*, 1964, 9: 153~160
- 晨光化工研究院. 有机硅及其聚合物. 北京: 化学工业出版社, 1986. 143~145
- 宋焕成. 聚合物及复合材料. 北京: 国防工业出版社, 1986. 216~218
- 朱镇清. 玻璃纤维帘布的应用及其技术讨论. *特种橡胶制品*, 1983(2): 32~37

收稿日期 1997-09-23

# Process and Properties of Silicone Rubber/Glass Cloth Composite

*Song Yihu*

(Zhejiang University 310027)

*Wei Borong and Lei Weiyuan*

(Northwest University of Technology 710072)

**Abstract** A study was made on the surface treatment of glass cloth to improve the adhesion of silicone rubber/glass cloth composite. The results showed that  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane/vinyl triethoxy silane and resorcinol/vinyl triethoxy silane were effective surface treating agents of glass cloth. The formation of silicone rubber/glass cloth composite during vulcanization featured simple process and stable adhesion.

**Keywords** silicone rubber, glass cloth, surface treatment, adhesion property

## 聚氨酯弹性体反应注射成型技术通过鉴定

青岛化工学院承担的国家重点科技攻关项目——聚氨酯弹性体注射成型技术及浇注轮胎的研究与开发项目的3个子课题,已经完成了国家重点科技攻关计划,1997年年底通过了专家鉴定验收。

新型的浇注轮胎制作工序,大大简化了橡胶轮胎的制作过程,只需将两种或几种液体橡胶原料注入轮胎模具,几秒内即可制成无帘线、无内胎的浇注轮胎。这种新型轮胎被誉为“21世纪轮胎”。

该院研制成功的旋转注射反应成型机包括6和 $0.6\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 两种旋转注射反应成型机,是注射型浇注轮胎的主要设备,也适用于注射成型胶鞋、胶辊、密封件、汽车配件等多种聚氨酯橡胶制品,已经获得4项国家专利。

该院研制成功年产100万t聚氨酯弹性体新型液体固化剂中试技术,使其成为继美国雅宝公司之后国际上第2家拥有此项技术的单位,用该技术生产的新型固化剂结构及物理性能指标达到美国雅宝公司同类产品的先进水平。该新型固化剂不仅是制作浇注轮胎的主要原料,而且它能替代传统使用的有

致癌危险的固化剂材料,在制作涂料、胶粘剂和橡胶制品方面都有广泛的用途。

该院研制成功的年产300万t端羟基液体聚丁二烯中试技术,生产出的产品达到国际水平。端羟基液体聚丁二烯是制作浇注轮胎的主要原料,同时在轮船修补、舰船甲板、化工设备和油田管道的防腐、密封材料、防水和耐寒耐酸涂料、人造革、运动跑道等方面,都有广泛的用途。

(摘自《中国化工报》,1998-01-13)

## OSFEC 围油栏通过技术鉴定

由青岛橡胶工业研究所和青岛华海环保工业有限公司联合承担的定向短纤维弹性体复合材料(OSFEC)围油栏项目于1997年12月26日通过了青岛市科委组织的技术鉴定。该围油栏与原来使用的尼龙帆布增强的橡胶栏相比,原材料成本降低43.6%,动力成本降低3.9%,整体质量减小16%。经在青岛、上海、大连等地的海上使用证明,该油栏具有优良的抗风、抗流、滞油和乘波稳定性。专家一致认为,该研究与国家重点发展的环境保护政策相吻合,产品经济效益明显,社会效益显著,市场前景广阔。

(青岛橡胶工业研究所 马培瑜供稿)