

超细碳酸钙填料在脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶中的应用研究

贺火明¹, 潘慧铭¹, 王耀林², 李和昌²

(1. 华南理工大学 材料学院, 广东 广州 510641; 2. 广州白云粘胶厂, 广东 广州 510510)

摘要: 研究了碳酸钙粒径大小及其在体系中的分散状况对脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶性能的影响。结果表明, 采用粒径小于 $0.08\ \mu\text{m}$ 、表面经脂肪酸处理的超细碳酸钙可制备拉伸强度大于 $1.35\ \text{MPa}$ 、扯断伸长率大于 357% 且具有较好触变性能的脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶; 混料过程中采用较高的脱水温度易产生碳酸钙密集的聚集体, 使硅橡胶拉伸强度和扯断伸长率下降; 体系中分散不均匀的聚集体可能容易诱发应力缺陷, 是导致硅橡胶断裂的重要原因之一。

关键词: 超细碳酸钙; 脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶; 填充补强剂

中图分类号: T Q330.38 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2000)06-0335-03

补强型填料白炭黑对硅橡胶性能影响的研究已较深入^[1], 但填充型材料碳酸钙对硅橡胶性能影响的研究报道较少^[2]。碳酸钙性能稳定, 价格低廉, 填充量大, 且对硅橡胶有一定的补强作用, 特别是粒径小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 的超细碳酸钙对室温硫化硅橡胶有较好的补强作用。本试验对超细碳酸钙在脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶中的应用进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

碳酸钙, 工业品, 样品均为表面经脂肪酸处理的立方体颗粒, 市售; 107 硅橡胶, 粘度为 $20.5\ \text{Pa}\cdot\text{s}$, 广州白云粘胶厂产品; 甲基三异丙烯氧基硅烷, 胺型偶联-催化剂, 自制。

1.2 脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶的制备

将 107 硅橡胶及碳酸钙填料加入 Z 型捏合机中, 在一定的温度下减压脱水、捏合 4 h 后放入双轴行星搅拌机中, 并混入交联剂和偶联-催化剂, 隔绝空气搅拌均匀, 减压排除气泡后挤入塑料筒中密封保存。

1.3 性能测试

采用铝片和玻璃片按 GB/T 13477—92 制备试样, 用国产 DXLL-3000 型电子拉力机测试样品的拉伸粘结性; 体系的流变性能采用美国 HADV-II⁺ 型旋转粘度计测试; 硫化胶样品的切面和拉伸断面分散情况采用日本 S-430 型扫描电镜分析; 表干时间和挤出性能按 GB/T 13477—92 测试。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径的碳酸钙对硅橡胶力学性能的影响

不同粒径的碳酸钙在不同混料温度下对脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶性能的影响如表 1 所示。从表 1 可以看出, 碳酸钙粒径越小, 硅橡胶的拉伸强度和扯断伸长率越大。这是由于当碳酸钙填料颗粒较小时, 与硅氧烷分子链作用的表面积增大, 补强点增多的缘故。

从表 1 两组不同混料温度下捏合加工所得样品的物理性能对比可知, 碳酸钙粒径相同, 但混料温度为 $180\ ^\circ\text{C}$ 时样品的拉伸强度比混料温度为 $120\ ^\circ\text{C}$ 时的样品有所下降, 扯断伸长率则下降较多。

图 1 为硫化后硅橡胶的切面图。从图 1 可见, 碳酸钙与 107 硅橡胶在 $120\ ^\circ\text{C}$ 下减压脱水

作者简介: 贺火明(1964-)男, 湖北浠水人, 华南理工大学材料学院 97 级博士研究生, 主要从事有机硅胶粘剂的研究。

表 1 碳酸钙对脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶性能的影响

项 目	样品编号					
	1	2	3	4	5	6
碳酸钙平均粒径/ μm	0.12	0.08	0.06	0.12	0.08	0.06
胶料密度/ $(\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3})$	1.38	1.36	1.35	1.38	1.36	1.35
表干时间/min	28~30	27~29	27~29	28~30	27~29	27~29
拉伸强度/MPa	0.94	1.35	1.60	0.86	1.22	1.33
扯断伸长率/%	302	357	447	192	251	286
破坏情况	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏	内聚破坏

注: 配方为(质量分数): 107 硅橡胶 0.42 碳酸钙 0.50; 甲基三异丙烯氧基硅烷 0.06; 胺型偶联 催化剂 0.02。1~3 号样品为碳酸钙与 107 硅橡胶在 120℃下捏合加工后制得, 4~6 号样品为在 180℃时捏合加工后制得。

捏合加工时(2 号样品), 体系分散较均匀, 当捏合加工温度为 180℃时(4 和 5 号样品), 体系易形成较大的碳酸钙密集的聚集体。这可能与碳酸钙颗粒表面脂肪酸层在高温时受破坏有关。

图 2 是硫化后硅橡胶的拉伸断裂面的分散情况。从图 2 可以看出, 拉伸断面及拉伸断面上出现的孔洞周围有较多的碳酸钙密集的聚集体, 特别是分散不好的样品(4 和 5 号样品)这

种聚集体更多, 说明断裂主要由此形成。这可能是由于硫化后的硅橡胶在外应力的作用下, 体系中这种分散不均的聚集体本身有缺陷或易产生缺陷而形成空隙, 这样容易引起硅橡胶的拉伸断裂。体系中分散不均匀的聚集体越多, 橡胶拉伸断裂的倾向越大, 其拉伸强度和扯断伸长率也相应地有所下降。

2.2 碳酸钙对硅橡胶流变性能的影响

图 3 是 1~6 号样品对硅橡胶流变性能影

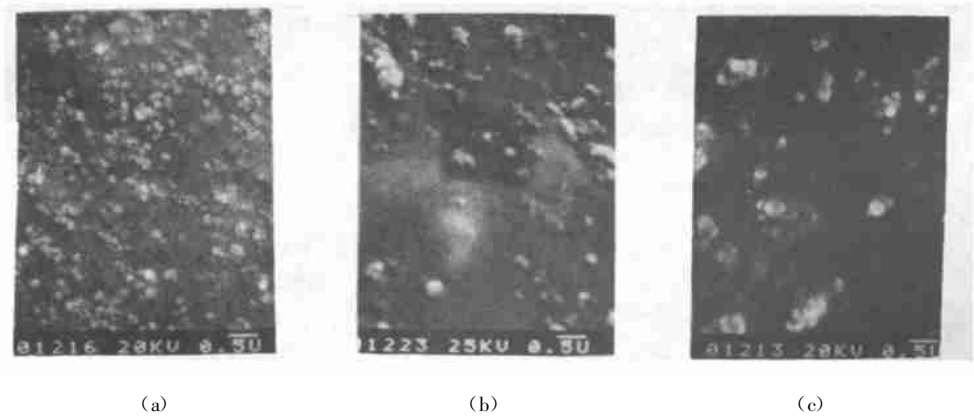


图 1 硫化后硅橡胶切面的 SEM 照片

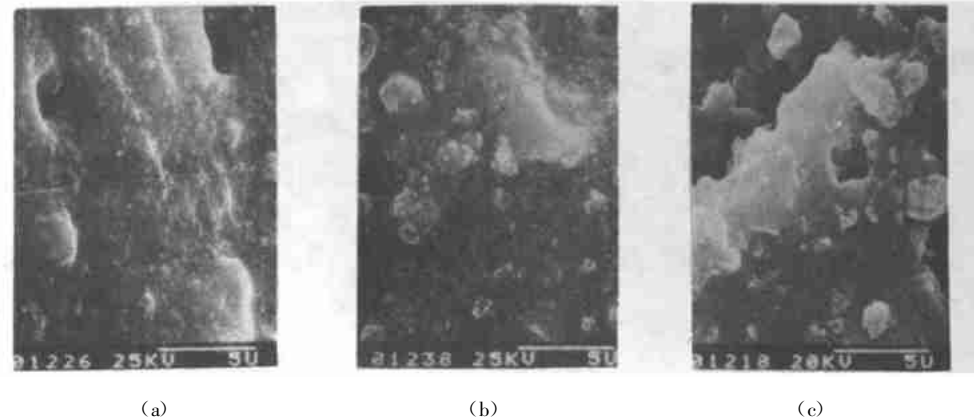


图 2 硫化后硅橡胶的拉伸断裂面的 SEM 照片

响的曲线图。从图3可以看出,用碳酸钙填充的室温硫化硅橡胶体系为假塑性流体。随碳酸钙粒径减小,体系的粘度增大,且碳酸钙粒径较小的体系,随应变速度加快,粘度下降较快,说明碳酸钙粒径较小时体系的触变性较好。当捏合料经过较高的温度减压脱水后,体系的粘度相应增大,并且触变性变差,这可能与体系中产生了较多的聚集体有关。

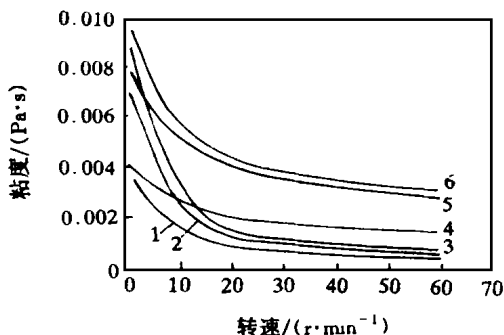


图3 碳酸钙对硅橡胶流变性能的影响

体系良好的触变性是制备易挤出、不流淌的室温硫化硅橡胶的必备条件。试验表明,采用2和3号样品经107硅橡胶调配后可制得不流淌、挤出速率大于 $70\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ 的脱丙酮型

RTV-1 硅橡胶。

3 结论

(1)采用粒径小于 $0.08\text{ }\mu\text{m}$ 、表面经脂肪酸处理的超细碳酸钙填料可制得具有较好触变性、拉伸强度大于 1.35 MPa 和扯断伸长率大于 357% 的脱丙酮型 RTV-1 硅橡胶。

(2)碳酸钙与107硅橡胶混合过程中,不宜采用过高温度减压脱水操作,否则会引起体系分散不均,导致体系的触变性、拉伸强度和扯断伸长率下降。

(3)体系内产生的分散不均匀的碳酸钙密集的聚集体可能是诱发应力缺陷、导致硅橡胶拉伸断裂的重要原因之一。

参考文献:

- [1] Cochrane H, Lin C S. The influence of fumed silica properties on the processing, curing, and reinforcement properties of silicone rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66 (1): 48.
- [2] 吴绍吟, 练恩生. 纳米级碳酸钙的特点与应用[J]. 橡胶工业, 1999, 46(3): 146-150.

收稿日期: 1999-12-11

Application of ultrafine calcium carbonate powder in deacetonized RTV-1 silicone rubber

HE Huo-ming¹, PAN Hui-ming¹, WANG Yao-lin², LI He-chang²

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641; 2. Guangzhou Baiyun Sealant Factory, Guangzhou 510510)

Abstract: The influence of the particle size and dispersion of ultrafine calcium carbonate on the properties of the deacetonized RTV-1 silicone rubber was studied. The results showed that the deacetonized RTV-1 silicone rubber with tensile strength $> 1.35\text{ MPa}$, elongation at break $> 357\%$ and better thixotropy could be obtained by adding a fatty acid-treated ultrafine calcium carbonate with particle size $< 0.08\text{ }\mu\text{m}$; the higher dehydration temperature during mixing might cause concentrated calcium carbonate aggregates resulting in lower tensile strength and elongation at break of silicone rubber; and the ununiformly dispersed aggregates in the system could cause stress concentration resulting in premature fracture of silicone rubber.

Keywords: ultrafine calcium carbonate; deacetonized RTV-1 silicone rubber; filler