

耐油室温硫化硅橡胶的制备与性能研究

贾振梅, 陈双俊, 金 宇, 张 军*

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

摘要:制备耐油室温硫化(RTV)硅橡胶,并对其性能进行研究。耐油 RTV 硅橡胶优化制备条件为:端乙烯基硅油(粘度为 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)/支链型乙烯基硅油(粘度为 $4.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$)用量比 100/20,含氢硅油(氢质量分数为 0.01)/乙烯基摩尔比 2,白炭黑/云母用量比 15/15。采用该条件制备的 RTV 硅橡胶物理性能和耐油性能良好。

关键词:室温硫化硅橡胶;白炭黑;云母;耐油性

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)07-0423-05

硅橡胶具有卓越的化学稳定性、耐高低温性、耐候性,优良的介电性能以及生理惰性,因此被广泛用于航空航天^[1-2]、汽车工业、电子产品及其他工业生产中。室温硫化(RTV)硅橡胶由于硫化过程无副产物、能够深层硫化、线性收缩率低等特性而得到更广泛的研究与应用^[3]。硅橡胶制品在使用过程中,油类能够渗透到橡胶内部,使硅橡胶网络结构发生变化,从而导致硅橡胶的强度和其他性能降低,因此在很多应用场合需采用耐油性优异的硅橡胶材料。硅橡胶的耐油性主要取决于硅橡胶与油类的相容性,相容性差的体系耐油性能好。除了选择耐油性较好的基胶外,提高硅橡胶的交联密度也能够提高硫化胶抗油类溶胀的能力^[4]。

本工作通过对基胶、硫化剂和补强填料等的优化选择制备耐油 RTV 硅橡胶,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

端乙烯基硅油,粘度分别为 1.5 、 4.0 和 $7.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,乙烯基质量分数分别为 0.0052 、 0.0038 和 0.0025 ;支链型乙烯基硅油,粘度为 $4.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$,乙烯基质量分数为 0.0018 ;含氢硅油,氢

质量分数分别为 0.0056 、 0.01 和 0.015 ,山东大易化工有限公司产品。铂催化剂,自制。沉淀法白炭黑,牌号 535,江西万载化工有限公司产品。云母,牌号 GM-2,滁州格锐矿业有限公司产品。甲基硅油,牌号 201,绍兴宇诺有机硅材料有限公司产品。

1.2 主要设备与仪器

S65 型三辊研磨机,常州自力化工机械有限公司产品;LX-A 型橡胶硬度计,江都市明珠试验机械厂产品;DZF-6050MBE 型真空干燥箱,上海博迅实业有限公司医疗设备厂产品;YP1200 型电子天平,上海精科天平厂产品;TG328B 型分析天平,上海天平仪器厂产品;CMT5254 型微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.3 试样制备

将粉体材料加入计量的基胶中,在三辊研磨机上研磨 3 遍,再加入含氢硅油和催化剂,搅拌均匀,倒入聚四氟乙烯模具中,自然流平充满模具,然后放入真空箱中抽真空,10 min 后取出,置于室温下继续硫化约 7 d 后测试性能。

1.4 性能测试

硅橡胶的拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测定。耐油性能按照 GB/T 1690—2006《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》进行测定,浸泡介质为甲基硅油,测试温度为室温。

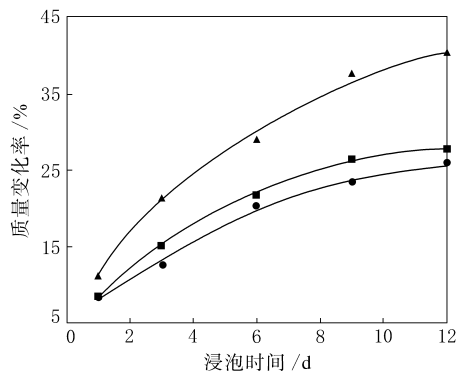
作者简介:贾振梅(1982—),女,江苏徐州人,南京工业大学在读硕士研究生,主要从事有机硅材料的研究。

* 通信联系人

2 结果与讨论

2.1 基胶

端乙烯基硅油粘度对硅橡胶耐油性能的影响如图1所示。



端乙烯基硅油粘度/(Pa·s): ■—1.5; ●—4.0; ▲—7.0。

含氢硅油氢质量分数为 0.005 6, 含氢硅油/乙烯基摩尔比为 1.3, 未加补强填料。

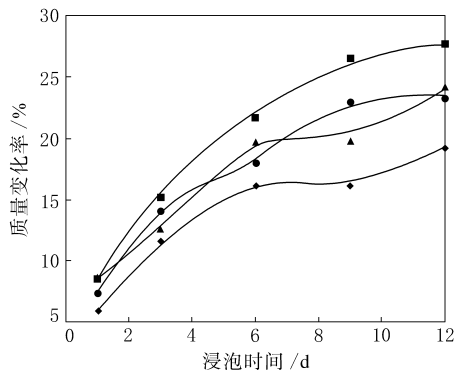
图1 端乙烯基硅油粘度对硅橡胶耐油性能的影响

从图1可以看出,随着浸泡时间的延长,硅橡胶质量变化率增大,但增大趋势渐缓。分析认为,硅橡胶与甲基硅油分子主链结构相似,因此硅橡胶极易在甲基硅油中溶胀,浸泡时间越长,溶胀越严重,质量增大越明显。而浸泡一段时间后,溶胀趋于平衡,质量变化率趋于稳定。

从图1还可以看出:采用粘度为 7.0 Pa·s 端乙烯基硅油的硅橡胶质量变化率最大,耐油性能最差,这是由于该端乙烯基硅油相对分子质量很大,而端乙烯基含量又相对很小,因此胶料交联密度不高,容易溶胀;采用粘度为 4.0 和 1.5 Pa·s 端乙烯基硅油的硅橡胶质量变化率总体相差不大,但基胶的粘度越大,在加入填料后加工越困难。因此选择粘度为 1.5 Pa·s 的端乙烯基硅油作为基胶。

端乙烯基硅油/支链型乙烯基硅油用量比对硅橡胶耐油性能的影响如图2所示。

从图2可以看出,随着支链型乙烯基硅油用量的增大,硅橡胶质量变化率总体呈减小趋势,可见支链型乙烯基硅油能提高硅橡胶的耐油性能。但支链型乙烯基硅油过量会导致体系粘度增大,加工困难。综合加工性能和耐油性能,确定端乙烯基硅油/支链型乙烯基硅油用量比为 100/20,后续试验均按此配比进行。

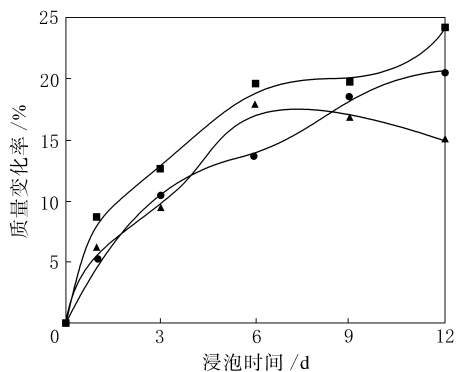


端乙烯基硅油/支链型乙烯基硅油用量比: ■—100/0; ●—100/10; ▲—100/20; ◆—100/30。含氢硅油氢质量分数为 0.005 6, 含氢硅油/乙烯基摩尔比为 1.3, 未加补强填料。

图2 端乙烯基硅油/支链型乙烯基硅油用量比对硅橡胶耐油性能的影响

2.2 硫化剂

加成型 RTV 硅橡胶的硫化机理是乙烯基硅油中的乙烯基与含氢硅油中的氢发生硅氢化反应,从而形成三维网状交联结构^[5],因此含氢硅油对体系的交联密度影响至关重要。本工作选取 3 种不同含氢量的含氢硅油作为硫化剂。含氢硅油含氢量对硅橡胶耐油性能的影响如图3所示。



含氢硅油氢质量分数: ■—0.005 6; ●—0.01; ▲—0.015。

含氢硅油/乙烯基摩尔比为 1.3, 未加补强填料。

图3 含氢硅油含氢量对硅橡胶耐油性能的影响

从图3可以看出:采用氢质量分数为 0.005 6 的含氢硅油,硅橡胶耐油性能最差;而当含氢硅油的氢质量分数达到 0.015 时,胶料硫化速度过快,分子链来不及形成完善的集中交联网络就已固化,不易形成完善的交联网络结构,且含氢量较高时,在催化剂的作用下,含氢硅油与胶料中含有的少量羟基发生脱氢反应,从而产生较多的气泡,包

封于胶料中,形成缺陷^[6]。因此选择氢质量分数为 0.01 的含氢硅油作为硫化剂较为合适,后续试验均采用该硫化剂。

含氢硅油/乙烯基摩尔比对硅橡胶耐油性能的影响如图 4 所示。

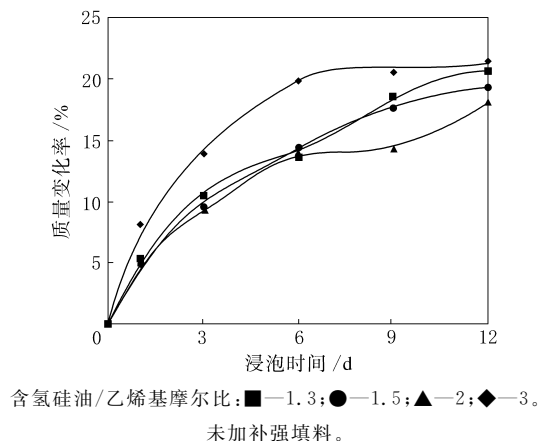


图 4 含氢硅油/乙烯基摩尔比对硅橡胶耐油性能的影响

从图 4 可以看出,含氢硅油/乙烯基摩尔比过大或过小时,硅橡胶质量变化率均较大。分析认为:含氢硅油/乙烯基摩尔比较大时,含氢硅油易在铂催化剂作用下自聚,产生氢气,形成气泡,从而影响硅橡胶的性能^[7];含氢硅油/乙烯基摩尔比较小时,交联反应不够充分,硅橡胶内部存在缺陷,其耐油性能也较差。根据试验结果,含氢硅油/乙烯基摩尔比为 2 时较为合适,后续试验均按此摩尔比进行。

2.3 补强填料

未加补强填料的硅橡胶基本没有实际使用价值,白炭黑是硅橡胶最常用也是最有效的补强填料^[8]。白炭黑用量对硅橡胶耐油性能的影响如图 5 所示。

从图 5 可以看出,随着白炭黑用量的增大,硅橡胶质量变化率总体减小,耐油性能改善。这是由于白炭黑与聚硅氧烷强烈的相互作用极大地提高了硅橡胶的交联密度,从而改善了耐油性能。

白炭黑用量对经甲基硅油浸泡后硅橡胶邵尔 A 型硬度的影响如图 6 所示。

从图 6 可以看出:随着白炭黑用量的增大,硅橡胶邵尔 A 型硬度增大;经甲基硅油浸泡后,硅橡胶邵尔 A 型硬度略有降低。

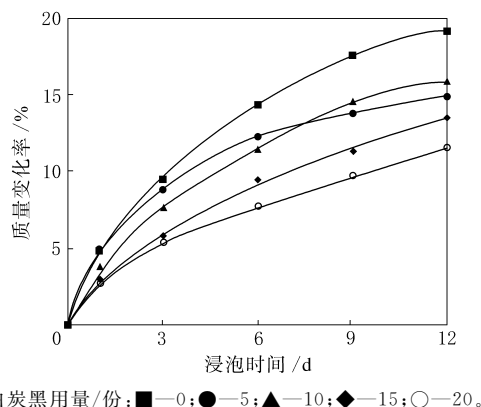


图 5 白炭黑用量对硅橡胶耐油性能的影响

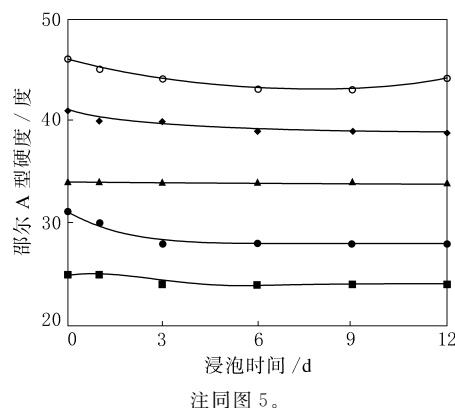


图 6 白炭黑用量对经甲基硅油浸泡后硅橡胶邵尔 A 型硬度的影响

云母是一种价格低廉的新型层状硅酸盐,可用作橡胶和塑料等高分子材料的补强填充剂和增韧剂^[9]。若云母能够改善硅橡胶的耐油性能,不仅能够减小白炭黑用量,降低成本,还能够为云母开辟新的应用领域。白炭黑粒子表面残留大量的硅羟基,极易产生氢键,使体系的流动受到限制,从而使胶料粘度升高,加工性能变差。云母也会使胶料的粘度上升,但远没有白炭黑严重,采用云母部分替代白炭黑,有望改善胶料的加工性能,但需尽量避免影响物理性能。

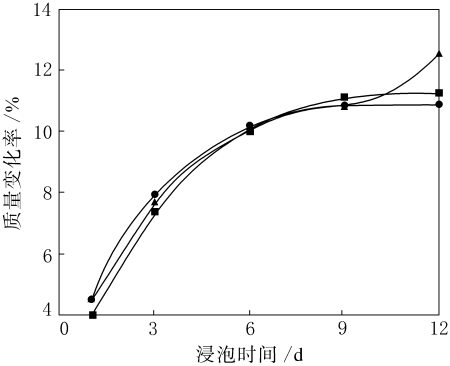
固定白炭黑和云母总用量为 30 份,白炭黑/云母用量比对硅橡胶物理性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着白炭黑/云母用量比的减小,硅橡胶的邵尔 A 型硬度、拉伸强度和拉伸伸长率均有不同程度下降。

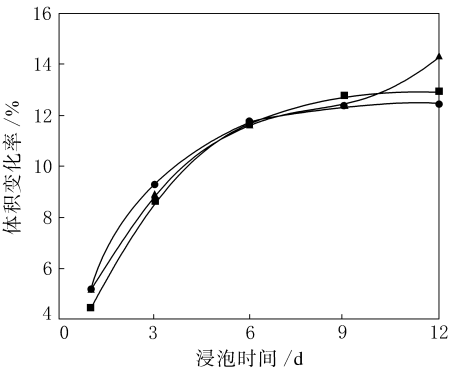
白炭黑/云母用量比对硅橡胶耐油性能的影响如图 7 所示。

表 1 白炭黑/云母用量比对硅橡胶物理性能的影响

项 目	白炭黑/云母用量比		
	20/10	15/15	10/20
邵尔 A 型硬度/度	48	46	44
拉伸强度/MPa	2.74	2.69	2.29
拉断伸长率/%	137	127	111



(a) 质量变化率



(b) 体积变化率

白炭黑/云母用量比: ■—20/10; ●—15/15; ▲—10/20。

图 7 白炭黑/云母用量比对硅橡胶耐油性能的影响

从图 7 可以看出,云母用量过大(20 份),不利于硅橡胶的耐油性能,而白炭黑用量过大(20 份),胶料粘度增大,加工较为困难,因此选择白炭黑/云母用量比为 15/15 较为合适。

2.4 优化条件

根据上述试验,确定制备耐油 RTV 硅橡胶的优化条件为:端乙烯基硅油(粘度为 1.5 Pa·s)/支链型乙烯基硅油(粘度为 4.8 Pa·s)用量比 100/20,含氢硅油(氢质量分数为 0.01)/乙烯基摩尔比 2,白炭黑/云母用量比 15/15。采用优化条件制备的硅橡胶性能如表 2 所示。

从表 2 可以看出,随着浸泡时间的延长,硅橡胶拉伸强度减小,但幅度很小,质量变化率和体积

表 2 采用优化条件制备的硅橡胶性能

项 目	甲基硅油浸泡时间/d			
	0	3	6	12
拉伸强度/MPa	2.69	2.35	2.30	2.28
拉断伸长率/%	127	91	86	82
质量变化率/%	0	8.26	11.1	10.9
体积变化率/%	0	9.37	12.6	12.9

变化率较小,耐油性能良好。

3 结论

耐油 RTV 硅橡胶的优化制备条件为:直链型端乙烯基硅油(粘度为 1.5 Pa·s)/支链型乙烯基硅油(粘度为 4.8 Pa·s)用量比 100/20,含氢硅油(氢质量分数为 0.01)/乙烯基摩尔比 2,白炭黑/云母用量比 15/15。采用该条件可制备物理性能和耐油性能良好的 RTV 硅橡胶。

参考文献:

[1] Ansari S, Varghese J M, Dayas K R. Polydimethylsiloxane-cristobalite Composite Adhesive System for Aerospace Applications[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2009, 20 (5): 459-465.

[2] Jiang Z G, Zhang J, Feng S Y. Effects of Polyvinylsilicone Oil with Condensed Aromatics on the Radiation Resistance of Heat-curable Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2): 1937-1942.

[3] Wang J C, Chen Y H, Jin Q Q. A Novel Reinforcing Filler: Application to Addition-type Liquid Silicone Rubber Adhesive System[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2006, 20(2/3): 261-276.

[4] 朱敏庄. 橡胶工艺学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1993: 156-157.

[5] Gussoni M, Greco F, Mapelli M, et al. Elastomeric Polymers. 2. NMR and NMR Imaging Characterization of Cross-linked PDMS[J]. Macromolecules, 2002, 35(5): 1722-1729.

[6] 魏朋. 加成型室温硫化硅橡胶的制备及改性研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.

[7] 章坚, 叶全明. 双组分加成型硅橡胶电子灌封料的制备[J]. 有机硅材料, 2009, 23(1): 31-35.

[8] Wang S J, Long C F, Wang X Y, et al. Synthesis and Properties of Silicone Rubber/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 69 (8): 1557-1561.

[9] Cheng H Y, Jiang G J, Hung J Y. Enhanced Mechanical and Thermal Properties of PS/Mica and PMMA/Mica Nanocomposites by Emulsion Polymerization[J]. Polymer Composites, 2009, 30(3): 351-356.

Preparation and Properties of Oil Resistant Room Temperature Vulcanized Silicone Rubber

JIA Zhen-mei, CHEN Shuang-jun, JIN Yu, ZHANG Jun

(Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The oil resistant room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber was prepared, and its properties were investigated. The optimized formulation was as follows: the blending ratio of vinyl-terminated polydimethylsiloxane with viscosity of $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ /vinyl-branched polydimethylsiloxane with viscosity of $4.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 100/20, mole ratio of hydrogen-containing silicone oil (the mass fraction of hydrogen was 0.01)/vinyl 2, and the blending ratio of silica/mica 15/15. The RTV silicone rubber prepared by optimized formulation had good physical properties and oil resistance.

Key words: room temperature vulcanized silicone rubber; silica; mica; oil resistance

朗盛中国丁腈橡胶厂竣工

中图分类号: F276.7; TQ333.7 文献标志码: D

2012年5月23日,朗盛公司投资于中国南通的丁腈橡胶(NBR)工厂如期竣工。该工厂为合资企业,朗盛与台橡股份有限公司各出资50%。两家公司对新工厂投资5 000万美元,初始年产量为3万t。新工厂占地面积近4万 m^2 ,位于江苏南通经济技术开发区,工厂如期顺利竣工,实现零安全事故,并为南通新增100个就业岗位。

中国是世界上最大、发展最快的NBR市场,年均复合增长率接近10%。这一增长由汽车、制鞋和建筑行业的需求带动。“新工厂是亚洲最现代化、最高效的橡胶制造工厂,致力于应对中国两大发展趋势——快速城市化和交通需求日益增长。”朗盛集团管理董事会主席贺德满博士在竣工仪式上如是说。

朗盛-台橡(南通)化学工业有限公司于2010年5月成立,在南通工厂投产前,朗盛位于法国的La Wantzenau工厂负责为中国客户供应NBR。“有了这座新工厂,我们的中国客户就可以购买本地生产的高品质NBR了。”朗盛集团工业橡胶制品业务部丁腈橡胶业务负责人魏思博博士强调说。

朗盛是世界上最大的NBR生产商,生产各种等级60多款产品。最重要的Krynac产品将会在南通工厂生产。NBR比传统橡胶具有更好的防油性以及抵御臭氧、紫外线、热空气的良好性能,且耐用、不易老化。

NBR合资公司是朗盛参与中国橡胶行业发

展的重要里程碑。朗盛通过创新积极参与改变世界的研发活动,中国正经历着科技创新的新黄金时期,这是长期合作成功的起点。中国是朗盛全球发展战略的基石,朗盛中国2012年的预期销售额将超过10亿欧元。朗盛在中国设有10个生产基地和办公室,其13个业务部在中国均开展业务,员工总人数达1 000余人。

朗盛是全球领先的特殊化学品供应商,2011年销售总额为87.75亿欧元,在全球拥有约16 390名员工,分布在30个国家的47个生产基地。朗盛的核心业务包括开发、生产并销售塑料、橡胶、化学中间体产品和特殊化学品。朗盛已被纳入领先的可持续发展指数道琼斯世界可持续指数(DJSI)和FTSE4Good中。

(本刊编辑部 黄丽萍)

改性丁基橡胶

中图分类号: TQ333.6 文献标志码: D

由华东理工大学和江苏圣杰实业有限公司申请的专利(公开号 CN 101805426A,公开日期 2010-08-18)“改性丁基橡胶”,涉及的改性丁基橡胶(IIR)由100份IIR、1~30份顺丁烯二酸酐、1~50份磺酰氯和100~1 000份有机溶剂于50~140℃下反应0.1~6 h制得。该改性IIR不仅具有氯化丁基橡胶(CIIR)特有的优异性能,还克服了CIIR的性能缺陷,且制备方法具有工艺简单、反应条件温和及便于规模化生产等优点。

(本刊编辑部 马 晓)