

孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响

胡文军 陈 宏 张 凯 陈晓丽

(中国工程物理研究院结构力学研究所, 成都 610003)

摘要 采用溶析成孔技术制备的硅橡胶泡沫材料, 随着成孔剂用量增大, 其密度减小, 孔隙度提高。根据 Gibson 和 Ashbys 理论分析, 随着孔隙度提高, 硅橡胶泡沫材料的拉伸性能降低, 而压缩性能变化不大。

关键词 孔隙度, 硅橡胶泡沫材料, 成孔剂

由于有机硅材料具有优良的耐高低温性能、耐溶剂及抗氧化等特点, 国内外对有机硅材料的研究比较深入, 在提高硅橡胶强度等方面做了大量的研究工作^[1~7]。但研究孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料性能影响的文章未见报道。影响多孔材料力学性能的因素主要有三方面: 泡沫类型(弹性泡沫、弹塑性泡沫或碎性泡沫)、泡沫的初始结构(开孔、闭孔或混合孔)、受力模式(单向应力模式、双向应力模式或单向应变模式)。对于弹性开孔硅橡胶泡沫材料, 在载荷作用下, 首先是孔壁产生弯曲变形, 当泡孔完全塌陷后, 承受载荷的则是基体材料。因此孔隙度的高低直接影响硅橡胶泡沫材料的密度、拉伸强度和压缩变形性能。

1 实验

1.1 原材料

硅橡胶, 甲基乙烯基硅氧链节质量分数为 9×10^{-4} , 重均相对分子质量为 648 846, 牌号为 110-2, 晨光化工研究院产品; 气相法白炭黑, 牌号为 T-40, 德国 Wacker 公司产品; 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化己烷 (DBPMH), 市售; 成孔剂, 为一定粒径范围的

水溶性惰性填料, 经模压硫化后水洗析出, 自制。

1.2 基本配方

硅橡胶泡沫材料模压混合物的基本配方为: 硅橡胶 100; 气相法白炭黑 38; 硫化剂 DBPMH 2。

试样 A, B, C, D, E 和 F 的成孔剂用量分别为 53, 81, 112, 161, 226 和 316 份。试样 A 仅用于胶料密度的测量。

1.3 试样制备

将硅橡胶在 S(K)-160A 型开炼机上经约 2 h 塑炼后, 加入经 150 °C 处理的气相法白炭黑, 混炼至色泽均匀、表面光滑后, 薄通 5 次, 割胶下片, 室温下贮存 24 h 以上, 于 170 °C 下热处理 3 h, 然后返炼一定时间后加入硫化剂, 混炼均匀后按要求加入成孔剂混炼均匀。将胶料置于模具中在平板硫化机上进行一段硫化。硫化后经洗涤干燥后, 在 200 °C 下进行热空气后硫化 8 h, 得到硅橡胶泡沫试样。

1.4 测试方法

1.4.1 密度的测量

所有硅橡胶泡沫材料及实心胶料的密度均由间接方法测得, 即准确测定试样的质量及体积, 由公式(1)计算密度。

$$\rho = W/V \quad (1)$$

式中 ρ ——材料密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;

W ——试样质量, Mg ;

作者简介 胡文军, 男, 31 岁。工程师。1989 年毕业于四川师范大学化学系。现在中国工程物理研究院结构力学研究所从事高分子材料研究工作。获部委级奖 2 项, 发表文章数篇。

V ——试样体积, m^3 。

试样厚度由数显千分表测量, 测量精度为 0.001 mm , 长、宽由裁刀尺寸决定, 用游标卡尺测量。

1.4.2 孔隙度的测量

根据相同基本配方的实心胶料和硅橡胶泡沫材料的密度, 由下式^[8]计算硅橡胶泡沫材料的孔隙度:

$$\varphi_v = (1 - \rho_f / \rho_s) \times 100\% \quad (2)$$

式中 φ_v ——硅橡胶泡沫的孔隙度, %;

ρ_f ——硅橡胶泡沫的密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$;

ρ_s ——实心胶的密度, $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

1.4.3 微观形貌分析

用日立 S-450 扫描电镜观察硅橡胶泡沫材料截面的表面形貌。

1.4.4 压缩性能的测试

压缩性能采用非标准方法测量, 试样尺寸为 $\Phi 25 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$, 直径用数显游标卡尺测量, 厚度采用数显千分表测量。

在室温下硅橡胶泡沫的载荷-变形特性用 Instron 1196 万能材料试验机测量, 最大量程为 5000 N , 加载速率为 $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 变形值由引伸计测量, 所有数据均由微机自动采集。

1.4.5 拉伸性能的测量

参照 GB 10654-89 在 Instron 1196 万能材料试验机上测量拉伸性能, 最大量程为 20 N , 试样工作尺寸为 $25 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 拉伸速度为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 密度、孔隙度与成孔剂用量的关系

硅橡胶泡沫材料的密度随成孔剂用量的增大而减小, 孔隙度随成孔剂用量的增大而提高, 见图 1。

随着成孔剂用量的增大, 硅橡胶的相对质量分数降低, 而成孔剂是一种临时的惰性填料, 预硫化时不参与交联反应, 在水洗后可以完全除去而形成孔隙。因此, 随着成孔剂

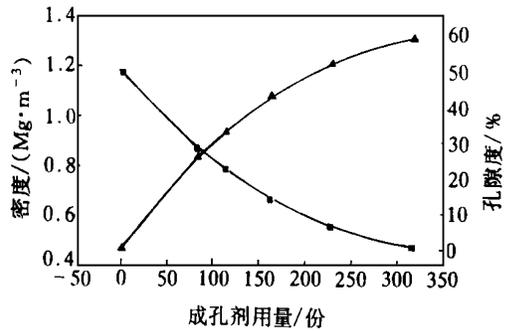


图 1 成孔剂用量与密度及孔隙度的关系

▲—孔隙度; ■—密度

用量的增大, 材料的密度降低、孔隙度增大。

2.2 表面形貌

不同孔隙度硅橡胶泡沫材料的 SEM 照片如图 2 所示。从 SEM 照片可以看出, 泡孔形状极不均匀, 有长条状、多边形及针状等, 而且随着孔隙度的增大, 孔壁的厚度逐渐变小, 小孔的数量增加, 孔径分布变窄。这是因为随着成孔剂用量的增大, 混炼胶中惰性填料的质量分数增大, 混炼时较大粒径的成孔剂更容易被碾碎, 使成孔剂的粒径分布变窄, 从而引起泡孔尺寸分布的均匀性增大, 泡沫材料中的孔隙分布逐渐变得均匀。

2.3 压缩性能与孔隙度的关系

对于泡沫材料, 孔隙度的高低对材料的力学性能影响较大(见图 3)。从图 3 可看出, 在相同的应力作用下, 孔隙度越高则变形量越大, 随着孔隙度的增大, 材料的压缩应力-应变曲线的“平坦”区域增大。

这种弹性开孔泡沫在单向应力模式下的应力-应变关系可采用 Gibson 和 Ashby^[9]理论进行分析。把应力-应变曲线分成两个区域, 即线弹性区域和后屈服(post buckling)区域。

在线弹性区域($0 \leq \epsilon \leq \epsilon_{el}$):

$$\sigma = \epsilon E^* \quad (3)$$

式中 σ ——应力;

ϵ ——应变;

E^* ——多孔材料的有效弹性模量。

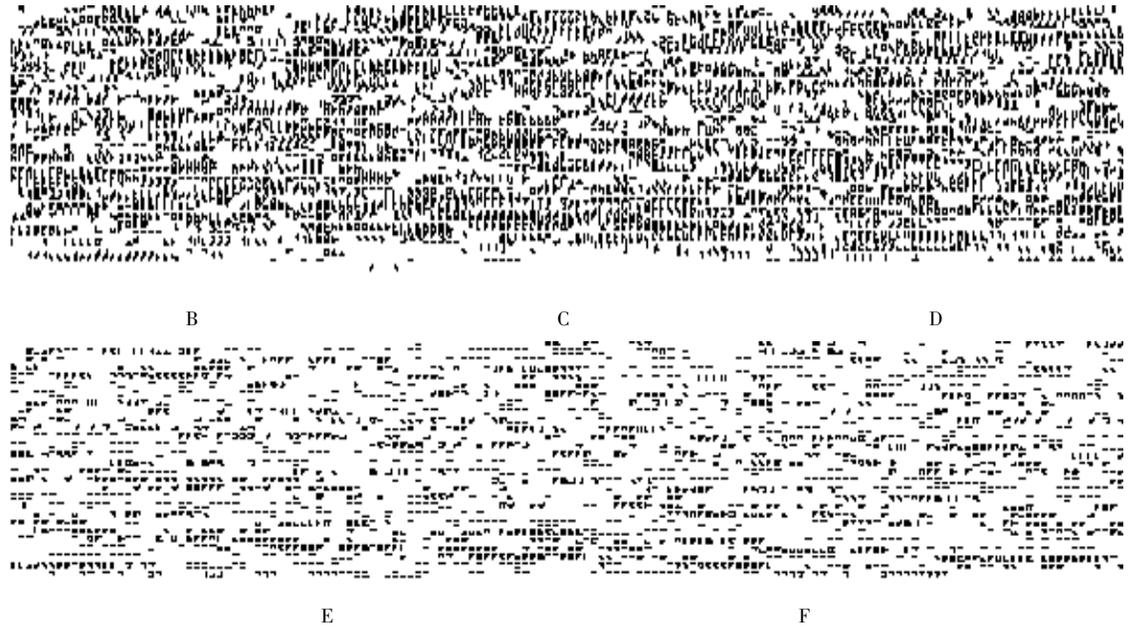


图 2 不同孔隙度硅橡胶泡沫材料的 SEM 照片

B, C, D, E 和 F 的孔隙度分别为 25.6%, 32.5%, 42.7%, 52.1% 和 59.0%

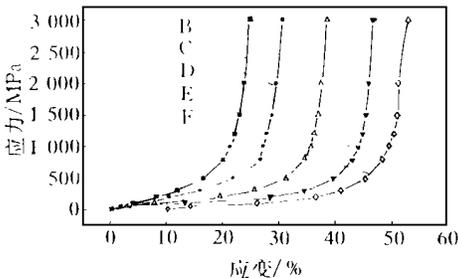


图 3 孔隙度对硅橡胶泡沫材料压缩性能的影响

注同图 2

E^* 的计算式为:

$$E^* = E_s(\rho_f / \rho_s) \quad (4)$$

式中 E_s ——实心材料的弹性模量。

当处理后曲曲区域时,把试验结果分成两段进行描述,即平坦区域和密实区域,可以使用以下两种关系讨论。

在平坦区域 ($\epsilon_{el} \leq \epsilon \leq \epsilon_1$):

$$\sigma = \epsilon_{el} E^* \quad (5)$$

在密实区域 ($\epsilon_1 \leq \epsilon \leq \epsilon_D$):

$$\sigma = \frac{\epsilon_{el} E^*}{D} \left[\frac{\epsilon_D}{\epsilon_D - \epsilon} \right]^M \quad (6)$$

式中 D 和 M 是依赖于泡沫类型的常数,可从试验数据求得。因此,确定各分段区域的应变值是关键,只要确定了分段区域的应变值,可以由公式计算出应力值。

线性区域的应变上限值可以从以下两种关系式求得:

$$\epsilon_{el} = 0.05 \quad (7)$$

或
$$\epsilon_{el} = 0.03 [1 + (\rho_f / \rho_s)^{1/2}]^2 \quad (8)$$

当泡沫材料的密度较高 ($\rho_f / \rho_s \geq 0.3$) 时使用式(8)。

平坦区域的应变上限 ϵ_1 可用式(9)计算:

$$\epsilon_1 = \epsilon_D (1 - 1/D) \quad (9)$$

ϵ_D 是完全密实时的均匀变形,其值可用下式计算:

$$\epsilon_D = 1 - 1.4 \rho_f / \rho_s \quad (10)$$

对于孔隙度为 25%~60% 的开孔硅橡胶泡沫材料,其线性区域的应变上限 ϵ_{el} 约为 0.05,而平坦区域的应变上限 ϵ_1 及密实区域的应变 ϵ_D 则由于材料孔隙度的高低不同而有较大差异,其值可以用公式(9)和(10)进行计算。

2.4 孔隙度对硅橡胶泡沫材料拉伸性能的影响

有机硅材料的拉伸强度较低。常用的乙烯基硅橡胶的拉伸强度为4~8 MPa。即使经特殊配合的高强度硅橡胶的拉伸强度也只有10 MPa左右。若制成开孔硅橡胶泡沫材料,则拉伸强度将下降很大。图4给出了孔隙度为25.6%,32.5%,42.7%和52.1%的4组硅橡胶泡沫材料的拉伸应力-应变曲线,表2是不同孔隙度硅橡胶泡沫材料的极限拉伸性能数据。

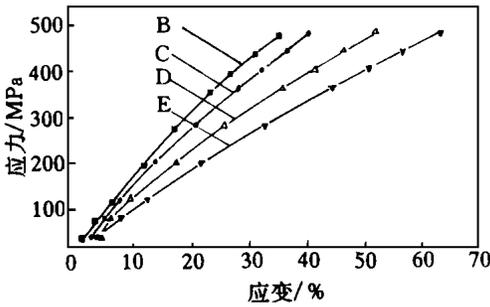


图4 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料拉伸性能的影响

表2 不同孔隙度硅橡胶泡沫材料的拉伸性能

项目	配方编号				
	B	C	D	E	F
拉伸强度/MPa	0.96	0.85	0.75	0.61	0.50
扯断伸长率/%	81.6	85.6	97.6	94.5	50.8

注:同图2。

从表2可见,开孔硅橡胶泡沫材料的扯断伸长率都很小,拉伸强度较低;随着孔隙度的升高,扯断伸长率先是增大,然后又逐渐降低;拉伸强度逐渐减小,变化明显。这是因为在拉伸时,泡沫材料的强度比未发泡的高分子材料小得多。高分子材料是橡胶时,泡沫材料的扯断伸长率比原橡胶小,因为拉伸应力-应变特性与泡孔大小和均匀性有关。超过平均孔径大小的泡孔起着应力集中体的作用;另外在拉伸时受材料的缺陷和亚微观裂纹的影响很大。当孔隙度升高时,材料内部

缺陷分布变得均匀(见图1),由应力集中引起的破坏速度变缓,故扯断伸长率增大;当孔隙度增大到一定值后,泡沫材料中基体材料的质量分数降低,扯断伸长率便开始下降。因此随着孔隙度的升高,扯断伸长率有一极限值。但在压缩时,亚微观裂纹在压应力作用下有利于闭合,不会使裂纹扩展(也就是说其影响不太重要),因此压缩时表现为纯粹高分子物质的性质,而拉伸时则更多表现出材料中裂纹的特性。所有硅橡胶泡沫材料的拉伸性能均较差,这是由于硅橡胶泡沫材料的泡孔大小及泡孔形状不均匀所造成的。由同一种硅橡胶制得的硅橡胶泡沫材料,在相同应变条件下,泡沫材料的孔隙度越高,拉伸强度越低。

3 结论

(1)采用溶析成孔技术制备硅橡胶泡沫材料时,孔隙度的高低及密度的大小与成孔剂用量呈比例关系。

(2)孔隙度的高低不同,硅橡胶泡沫材料的力学性能有较大的差异,随着孔隙度的增大,硅橡胶泡沫材料的压缩应力-应变曲线的平坦区域增大,拉伸强度降低,而扯断伸长率随孔隙度的增大会出现一极值点。可以根据对材料力学性能的使用要求,设计该类泡沫材料的孔隙度。

参考文献

- 王伟良. 白炭黑在硅橡胶中的应用. 特种橡胶制品, 1991, 12(1): 23
- 冯圣玉, 姜平, 于淑歧, 等. 四苯基乙炔基硅二醇对高温硫化硅橡胶的影响. 合成橡胶工业, 1990, 13(6): 426
- 李光亮. SiO₂对硅橡胶性能的影响. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 433
- 王月眉. 白炭黑及其对硅橡胶力学性能的影响. 有机硅材料及其应用, 1991(5): 11
- 罗普. 硅橡胶增强新技术. 特种橡胶制品, 1991, 12(6): 13
- 孙永周. 硅橡胶研究新进展. 特种橡胶制品, 1986, 7(2): 60

- 7 杜作栋, 刘洪云, 任树梅, 等. 硅橡胶新硫化体系研究 (I). 高分子通讯, 1986(4): 283 (10): 595
- 8 Dementev A G. Cell structure and properties of foamed polymer materials. Mechanics of composite materials, 1974
- 9 Gibson L J, Ashby M F. Cellular Solid Oxford: Pergam Press, 1988. 161

收稿日期 1998-06-27

Effect of Porosity on Properties of Open Cell Silicone Rubber Foam Materials

Hu Wenjun, Chen Hong, Zhang Kai and Chen Xiaoli

(Institute of Structure Mechanics, CAEP 610003)

Abstract The open cell silicone rubber foam materials were prepared by using solving-bleeding technique. The density of foam decreased and its porosity increased as the blowing agent level in the foam increased. It was found through the analysis based on Gibson and Ashby's theories that the tensile strength of silicone rubber foam decreased and its compression property changed little as the porosity increased.

Keywords porosity, silicone rubber foam, blowing agent