

热硫化硅橡胶海绵发泡技术的研究

雷 卫 华

(成都市 513 信箱 109 分箱 610003)

摘要 研究了热硫化硅橡胶的化学发泡技术和发泡工艺条件,对影响发泡效果和开孔率的因素进行了分析。结果表明,在硅橡胶化学发泡中,需采用预发泡工艺使硫化和发泡速度相匹配,在预发泡中,预发泡时间在150~190 s范围内,塑性值为0.6时发泡效果较好;硅橡胶在较低温度下化学发泡成型时开孔率较低,发泡温度升高,开孔率上升。

关键词 硅橡胶海绵, 预发泡, 凝胶率, 开孔率, 塑性值

随着社会经济的发展,海绵橡胶制品作为密封、减震、隔音、隔热部件,在交通运输、石油化工、仪表、文体和日常生活等领域的使用范围愈来愈广泛,对其使用要求也逐渐提高。

硅橡胶因分子链柔韧性大,故其硫化胶柔软而富有弹性,工艺性能较好,并具有较好的抗压缩永久变形性能。其海绵材料具有较好的耐热、耐老化、耐天候等性能和良好的缓冲作用^[1,2]。本试验采用化学发泡剂和过氧化物为硫化发泡体系,对硅橡胶模压发泡工艺技术进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶,牌号 110-2,晨光化工研究院产品;2[#]白炭黑,沈阳化工厂产品;白炭黑 S-760,上海沪东化工厂产品;发泡剂 H 和过氧化二苯甲酰为市售产品。

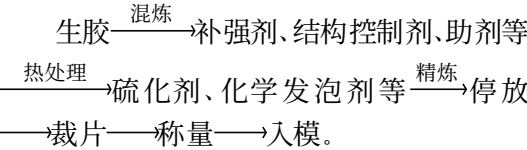
1.2 基本配方

硅橡胶 100;2[#]白炭黑 25~45;白炭黑 S-760 0~15;二苯基硅二醇 3;交联剂 BPO 1~5;发泡剂 DPT 1~6;助剂 2~6。

作者简介 雷卫华,男,1971年出生。1992年毕业于成都科技大学(现四川联合大学)化学系高分子化学专业。主要从事海绵和塑料的研究工作。已发表论文3篇。

1.3 工艺流程及参数

工艺流程如下:



在一定温度、压力作用下硫化发泡得到硅橡胶海绵材料,后硫化制得成品。

硅橡胶海绵成型工艺参数如下:

预发泡温度	(120±1)℃
预发泡时间	100~210 s
预发泡模具温度	(73±2)℃
模压压力	5 MPa
发泡温度	120~160℃
发泡时间	10 min

1.4 凝胶率及开孔率的测定

(1)预发泡胶料凝胶率的测定

称取预发泡胶料(m_1),放入盛有甲苯的结晶皿中,在干燥器中溶胀24 h,取出烘干后称质量(m_2)。凝胶率(V_0)按下式计算:

$$V_0 = m_2 / m_1 \times 100\%$$

(2)开孔率的测定

将硅橡胶海绵块称质量(m_1),测试密度(ρ_1),再用水置换其中与表层相连通海绵中的气体,吸干表面水分后称质量(m_2)。开孔率(K)按下式计算:

$$K = (m_2 - m_1) / (m_1 / \rho_1 - m_1 / \rho_0)$$

$$= (m_2 / m_1 - 1) / (1 / \rho_1 - 1 / \rho_0)$$

需要注意的是,该方法只适用于海绵块,对海绵薄片不适用。

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶海绵的配合

硅橡胶的配合须用白炭黑补强,以保证胶料具有良好的力学性能。采用过氧化物进行硫化,使分子链交联;采用结构控制剂,防止胶料在停放的过程中硬化,保证其工艺性能。通过添加化学发泡剂,使硅橡胶同时硫化发泡,获得硅橡胶海绵。

白炭黑补强效果好,但工艺性能较差,胶料容易硬化无法加工。因此,在气相法白炭黑补强硅橡胶时,需要加入结构控制剂,以改善其工艺性能,常用的有二苯基硅二醇、羟基硅油等,用量一般为 2~4 份。

硅橡胶海绵通常采用有机过氧化物作为硫化剂,偶氮或亚硝基化合物作发泡剂。有机过氧化物通过热分解形成自由基,引起硅橡胶的交联反应,其分解机理为一级反应,分解速度(半衰期)随温度而变化。发泡剂的分解温度远高于硫化剂,要保证硅橡胶硫化发泡同时进行,必须使硫化和发泡速度相匹配,为此要加入适当的助剂,以降低发泡剂的分解温度。

2.2 化学发泡技术

化学发泡的关键是调节胶料的塑性值,平衡发泡和硫化速度,使二者协调,从而产生均匀、微细的泡孔,并有足够的发泡倍率。化学发泡后,制品上下各有一层表皮,是内部泡孔的外孔壁。试验发现,硅橡胶硫化速度快,上模 4.5 min 便已凝胶,难以充分发泡^[3~5]。为此研究了预发泡工艺。

2.2.1 预发泡工艺条件

对胶料在不同预发泡时间下的发泡效果进行对比试验,测试预发泡时的凝胶率及其成品密度,研究胶料塑性值变化对预发泡的影响。

预发泡时间与胶料发泡性能的关系如图 1 所示,发泡条件为 120 °C×10 min×5 MPa。从图 1 可以看出,凝胶率随预发泡时间的延长而增大。预发泡时间为 100 s 时,凝胶率已超过 50%,这说明硅橡胶早期硫化很快;预发泡时间在 150~190 s 范围内时,胶料的凝胶率变化较平稳,泡沫密度较优且变化较小,工艺较容易掌握。试验发现,当预发泡时间达到 270 s 时,胶料的凝胶率大于 90%,并快速固化,失去继续发泡的条件。故试验中必须严格控制工艺条件,保证胶料的预发泡时间在适宜的范围内,以确保胶料有适宜的泡孔和密度^[6]。

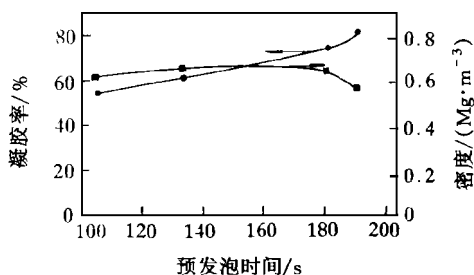


图 1 泡沫性能与预发泡时间的关系

胶料在 120 °C 下预发泡时,工艺具有较好的操作性,若温度升高,适宜预发泡的时间缩短,不利于发泡工艺控制。在 73 °C 的条件下预发泡,能够保证胶料具有适宜的流动性和良好的预发泡效果,不会导致制品缺陷;若模温超过 80 °C 时,胶料的操作时间缩短,预发泡效果较差。

胶料的塑性值对预发泡工艺的影响见表 1。在气相法白炭黑补强硅橡胶体系中,由于白炭黑比表面积大,表面的羟基易与硅橡胶发生相互作用,使胶料在加工中硬化,即使加入结构控制剂仍有一定波动。这会严重影响发泡工艺要求的高流动性(塑性)和胶料的可发性及密度。在硬化现象控制较差的情况下,胶料的发泡效果也不好,甚至达不到指标要求。因此,一定要控制塑性值,塑性值为

表 1 胶料塑性值对发泡工艺的影响

项 目	塑 性 值	
	0.5	0.6
预发泡		
工艺条件	$(120 \pm 1) ^\circ\text{C} \times 5 \text{ MPa} \times 190 \text{ s}$	
体积膨胀率/%	10 ± 5	30 ± 5
发泡后		
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	$0.8 \sim 0.9$	$0.4 \sim 0.6$
孔径/mm	0.5	0.2
均匀性	不均匀	均匀

0.60 时,发泡效果较好。

2.2.2 发泡工艺条件

在发泡温度变化时,硅橡胶基体的硫化和发泡剂的发气可具有不同的匹配效果。在预发泡的基础上,于 150 和 160 $^\circ\text{C}$ 下进行发

泡试验,结果见表 2。

从表 2 可以看出,发泡温度升高,海绵的密度和孔径逐渐减小。在 150 和 160 $^\circ\text{C}$ 下发泡,所得的海绵密度在 $0.4 \sim 0.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 内,泡孔孔径 $\leq 0.7 \text{ mm}$,基本满足要求。

采用特种发泡工艺,在 120 $^\circ\text{C}$ 下的发泡效果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在 120 $^\circ\text{C}$ 下进行发泡,海绵的孔径随预发泡时间的延长而减小,海绵的密度平均值和孔径小于 150 和 160 $^\circ\text{C}$ 的相应值,完全能满足技术要求。这说明采用该工艺在较低的发泡温度下,能够保证硅橡胶海绵的硫化和发泡速度相匹配,从而获得较好的泡孔结构。

表 2 发泡温度和预发泡时间对硅橡胶海绵性能的影响

项 目	配 方 编 号											
	2 [#]						3 [#]					
预发泡时间/s	144	177	212	144	177	212	146	179	216	146	179	216
发泡温度/ $^\circ\text{C}$	150	150	150	160	160	160	150	150	150	160	160	160
密度/ $(\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	0.50	0.44	0.55	0.49	0.42	0.50	0.50	0.48	0.45	0.49	0.46	0.43
孔径/mm	0.6	0.4	0.8	0.5	0.3	0.7	0.6	0.6	0.7	0.5	0.4	0.6
邵尔 A 型硬度/度	13	9	17	12	8	17	13	13	9	14	11	9

注:2[#]配方为:硅橡胶 100;白炭黑 40;硅二醇 3;氧化锌 3;交联剂 BPO 3.3;发泡剂 DPT 6.7;硫化剂 DBPMH 1.0。3[#]配方在 2[#]配方的基础上增加羟基硅油 0.5 份。预发泡条件为 $(120 \pm 1) ^\circ\text{C} \times 5 \text{ MPa}$ 发泡条件为 $5 \text{ MPa} \times 11 \text{ min}$ 。

其抗变形能力较差,受力易变形。

2.3 预发泡温度和时间对开孔率的影响

预发泡温度和时间对硅橡胶海绵开孔率的影响见表 3。从表 3 可以看出,在较低温度下发泡制得的硅橡胶海绵的开孔率较低。发泡温度升高,海绵开孔率上升。可以认为,在高温下发泡,发泡剂的分解速度相对较快,

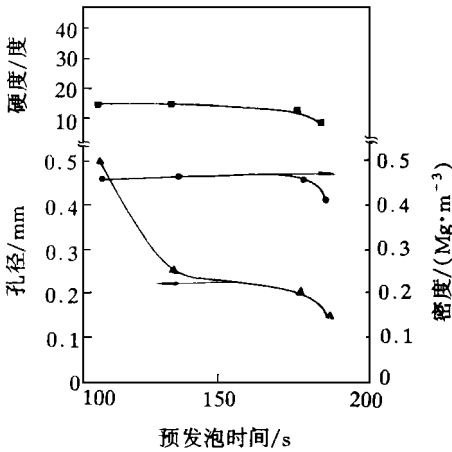


图 2 120 $^\circ\text{C}$ 下特殊工艺的发泡效果

硅橡胶海绵的硬度与密度的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出,硅橡胶海绵材料的硬度随海绵密度降低而迅速下降,其中海绵密度为 $0.5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,硬度仅为 9 度,表明

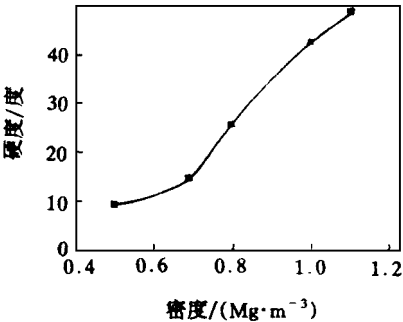


图 3 硬度与泡沫密度的关系

表 3 预发泡温度和时间对硅橡胶海绵
开孔率的影响

项 目	试 验 编 号					
	A			B		
预发泡						
时间/s	105	133	180	190	190	
温度/℃	120	120	120	120	120	
压力/M Pa	5	5	5	5	5	
发泡						
时间/min	11	11	11	11	11	40
温度/℃	120	120	120	120	160	160
压力/M Pa	5	5	5	5	5	0.1
开孔率/%	12	15	16	18	62	78

导致了海绵的开孔, 在外压降低有利于发泡的条件下, 开孔率得到了进一步提高。预发泡时间对开孔率影响较小。

3 结论

- (1)在硅橡胶化学发泡中, 硅橡胶的硫化速度快, 需要采用预发泡工艺, 使硫化和发泡速度相匹配。
- (2)在硅橡胶的预发泡中, 必须严格控制其工艺条件, 预发泡时间在 150 ~ 190 s 范围内, 塑性值为 0.6 时, 可制作出密度与孔径均符合要求的海绵材料。硅橡胶海绵硬度随其

密度减小而降低, 海绵密度为 $0.5 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 硬度只有 9 度, 海绵材料受力易于变形, 力学性能较差。

(3)硅橡胶在较低的温度下化学发泡成型时, 其开孔率较低, 发泡温度升高, 外压降低, 开孔率上升。

(4)采用 120 ℃特殊发泡工艺技术, 硅橡胶发泡制作的海绵具有较低的密度和较小的孔径, 开孔率低, 海绵结构良好。

参考文献

1 日本橡胶协会. 特种合成橡胶. 江 伟 纪奎江译. 北京: 化学工业出版社, 1977. 189 ~ 238

2 МЯ 鲍罗金, ЭИ 卡扎科娃. 有机硅泡沫塑料. 泡沫塑料. 崔建国译. 北京: 中国工业出版社, 1966. 197 ~ 209

3 冯圣玉, 贝小来. 各种因素对热硫化硅橡胶的影响. 有机硅材料及应用, 1995(3): 4 ~ 10

4 林广梁. 发泡剂的分解性质研究. 橡胶工业, 1990, 37 (10): 584 ~ 587

5 清水幸治. 硅橡胶发泡成型品的制造及其所用的半成型材料. 毕爱林译. 橡胶参考资料, 1993, 23 (9): 40 ~ 45

6 吴舜英, 徐敬一. 泡沫塑料成型工艺技术. 北京: 化学工业出版社, 1992. 516 ~ 518

收稿日期 1998-06-23

1999 年全国橡胶技术研讨会暨
橡胶专业委员会成立 20 周年
大会征文通知

中国化工学会橡胶专业委员会定于 1999 年 9 或 10 月召开 1999 年全国橡胶技术研讨会(CRC '99)暨橡胶专业委员会成立 20 周年大会。CRC '99 的主题是: 世纪之交, 展望 21 世纪中国橡胶工业。大会将邀请行业专家作主题报告, 研讨中国橡胶科技发展战略。研讨会突出新型原材料、新工艺、新设备的研究及应用, 新产品的开发。热诚欢迎本行业的专家、学者、特别是中青年科技工作者踊跃投稿。

征文要求:

1. 内容必须真实、可靠, 并尽可能具体

和有较强的实用性, 不得一稿多投, 文字力求简炼, 最好不要超过 8 000 字, 格式与《橡胶工业》《轮胎工业》投稿要求相同;

2 征文要求录在一张计算机 3" 盘中寄来(5" 盘易损坏), 同时寄来一份打印文字稿, 排版软件最好采用 Word, 征文由专业委员会统一排印;

3 征文稿一律不退, 请自留底稿;

4 征文日期从 1998 年 11 月至 1999 年 5 月底。

来稿请寄: 北京西郊半壁店(邮编: 100039)北京橡胶工业研究设计院内橡胶专业委员会。电话: 010-68182211-2337 或 2013; 传真: 010-68187428

中国化工学会橡胶专业委员会