

橡胶配合加工技术讲座

第 9 讲 硅橡胶

郭守学 辛振祥
(青岛化工学院 266042)

硅橡胶 (Silicone Rubber) 是一种兼具无机和有机性质的高分子弹性材料, 其分子主链由硅原子和氧原子交替组成 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$), 侧链是与硅原子相连接的碳氢或取代碳氢有机基团, 这种基团可以是甲基、不饱和乙烯基 (摩尔分数一般不超过 0.005) 或其它有机基团, 这种低不饱和度的分子结构使硅橡胶具有优良的耐热老化性和耐候老化性, 耐紫外线和臭氧侵蚀。分子链的柔韧性大, 分子链之间的相互作用力弱, 这些结构特征使硫化胶柔软而富有弹性, 但物理性能较差。

硅橡胶发展于 20 世纪 40 年代, 国外最早研究的品种是二甲基硅橡胶。1944 年前后由美国 Dow Corning 公司和 General Electric 公司各自投入生产。我国在 60 年代初期研究成功并投入工业化生产。现在生产硅橡胶的国家除我国外, 还有美国、英国、日本、前苏联和德国等, 品种牌号有 1000 多种。

1 硅橡胶的分类和特性

1.1 分类

硅橡胶按其硫化机理不同可分为热硫化型、室温硫化型和加成反应型三大类。

1.2 特性

(1) 耐高、低温性

在所有橡胶中, 硅橡胶的工作温度范围最广阔 ($-100\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)。例如, 经过适当配合的乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶, 经 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 数千小时或 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 数百小时热空气老化后仍能保持弹性; 低苯基硅橡胶硫化胶经 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 数十小时热空气老化后仍能保持弹性, 它的玻璃化温度

为 $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$, 其硫化胶在 $-70\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下仍具有弹性。硅橡胶用于火箭喷管内壁防热涂层时, 能耐瞬时数千度的高温。硅橡胶在高温下连续使用寿命见表 1。

表 1 硅橡胶的高温使用寿命

使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	寿命 *	使用温度/ $^{\circ}\text{C}$	寿命 *
120	10~20 年	260~315	7 天~2 个月
150	5~10 年	315~370	6 h~7 天
205	2~5 年	375~427	10 min~2 h
260	3 个月~2 年	427~482	2~10 min

注: * 保持原来伸长率 50% 时的寿命。

(2) 耐臭氧老化、耐氧老化、耐光老化和耐候老化性能

硅橡胶硫化胶在自由状态下置于室外曝晒数年后, 性能无显著变化。硅橡胶与其它橡胶的耐臭氧老化性能比较见表 2。

表 2 硅橡胶与其它橡胶耐臭氧老化性能的比较

橡胶类型	在常温和张力作用下寿命 *	橡胶种类	在常温和张力作用下寿命 *
IIR	7 d	氯磺化聚乙	
SBR	立即破坏	烯橡胶	超过 2 周
NBR	1 h	PU	8 h
聚硫橡胶	8 h	氟橡胶	超过 2 周
CR	24 h	硅橡胶	数月
丙烯酸酯橡胶	1 h		

注: * 臭氧质量分数为 150×10^{-6} 气氛中。

(3) 电绝缘性能

硅橡胶硫化胶的电绝缘性能在受潮、频率变化或温度升高时变化较小, 燃烧后生成的二氧化硅仍为绝缘体。此外, 硅橡胶分子结构中碳原子少, 而且不用炭黑作填料, 因此在电弧放电时不易发生焦烧, 在高压场合使用十分可靠。它的耐电晕性和耐电弧性极好, 耐电晕寿命是聚四氟乙烯的 1 000 倍, 耐电弧寿命是氟橡胶的 20 倍。

作者简介 郭守学, 男, 28 岁。1995 年毕业于青岛化工学院, 橡胶工程专业, 获硕士学位。主要从事橡胶专业的教学及计算机软件开发工作。

(4)特殊的表面性能和生理惰性

硅橡胶的表面能比大多数有机材料小,具有低吸湿性,长期浸于水中吸水率仅为1%左右,物理性能不下降,防霉性能良好,与许多材料不发生粘合,可起隔离作用。硅橡胶无味、无毒,对人体无不良影响,与机体组织反应轻微,具有优良生理惰性和生理老化性。

(5)高透气性

硅橡胶和其它高分子材料相比,具有良好的透气性,室温下对氮气、氧气和空气的透过量比NR高30~40倍;对气体渗透具有选择性,如对二氧化碳透过性为氧气的5倍左右。

(6)生物医学性能

硅橡胶分子结构的特性使它具有优良的生物医学性能,大量动物和人体试验的成功应用证明了这一点。

2 热硫化型硅橡胶

热硫化型硅橡胶是指相对分子质量高(40万~60万)的硅橡胶。采用有机过氧化物作硫化剂,经过加热使有机过氧化物分解产生游离基,并与橡胶的有机侧基形成交联,从而获得硫化胶。

2.1 品种及特性

热硫化型硅橡胶是应用最早的一类橡胶,发展至今已有许多品种,按化学组成不同分为以下7种:

(1)二甲基硅橡胶

二甲基硅橡胶(polydimethyl siloxane rubber)简称甲基硅橡胶,是硅橡胶中最老的品种。在-60~250℃温度范围内能保持良好弹性。由于存在硫化活性低、工艺性能差、厚壁制品在二段硫化时易发泡、高温压缩变形大等缺点,目前除少量用于织物涂覆外,已被甲基乙烯基硅橡胶替代。

(2)甲基乙烯基硅橡胶

甲基乙烯基硅橡胶(methyl vinyl polysiloxane rubber)简称乙烯基硅橡胶,是由二甲基硅氧烷与少量乙烯基硅氧烷共聚而成,乙烯基摩尔分数一般为0.001~0.003。少量不饱和乙烯基的引入使其硫化工艺及成品性能,特别是耐热老化性和高温抗压压缩变形有很大改善。在硅橡胶生产中,甲基乙烯基硅橡胶产量最大、应

用最广、品种牌号最多,除大量应用的通用型胶料外,各种专用型硅橡胶和具有加工特性的硅橡胶(如高强度硅橡胶、低压缩永久变形硅橡胶、导电硅橡胶、导热硅橡胶以及不用二段硫化硅橡胶、颗粒硅橡胶等)也都以其为基础进行加工配合。

(3)甲基乙烯基苯基硅橡胶

甲基乙烯基苯基硅橡胶(methyl vinyl phenyl polysiloxane rubber)简称苯基硅橡胶,是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入二苯基硅氧烷链节(或甲基苯基硅氧烷链节)而制成的。当苯基摩尔分数为0.05~0.10时,统称为低苯基硅橡胶,此时,橡胶的硬化温度降到最低值(-115℃),使其具有最佳的耐低温性能,在-100℃以下仍具有弹性。随着苯基摩尔分数的增大,分子链的刚性也增大,其结晶温度反而上升。苯基摩尔分数在0.15~0.25时统称为中苯基硅橡胶,具有耐燃特点。苯基摩尔分数在0.30以上时,统称为高苯基硅橡胶,具有优良的耐辐射性能。苯基硅橡胶应用在要求耐低温、耐烧蚀、耐高能辐射、隔热等场合。中苯基和高苯基硅橡胶由于加工困难,物理性能较差,生产和应用受到一定限制。

(4)甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶

甲基乙烯基三氟丙基硅橡胶(methyl vinyl r-trifluoropropyl polysiloxane rubber)简称氟硅橡胶(fluorosilicone rubber),是在乙烯基硅橡胶的分子链中引入氟代烷基(一般为三氟丙基),具有优良的耐油、耐溶剂性能。例如,对于脂肪族、芳香族和氯化烃类溶剂,石油基的各种燃料油、润滑油、液压油以及某些合成油,其工作温度范围为-50~250℃,在常温和高温下稳定性较好。

(5)亚苯基硅橡胶和亚苯醚基硅橡胶

亚苯基硅橡胶和亚苯醚基硅橡胶(phenylene polysiloxane rubber and phenylatylene silicone rubber)是在分子链中含有亚苯基或苯醚基链节的新品种硅橡胶,是为适应核动力装置和导航技术的要求而发展起来的,其主要特性是拉伸强度较高,耐γ射线、耐高温(300℃以上),但耐寒性不如低苯基硅橡胶。

(6)腈硅橡胶

腈硅橡胶(nitril-silicone rubber)主要是在

分子链中引入含有甲基- β -腈乙基硅氧链节或甲基- γ -腈丙基硅氧链节的一种弹性体,其主要特点与氟硅橡胶相似,即耐油、耐溶剂并具有良好的耐低温性能。但由于在聚合条件下存在引起腈基水解的因素,因此生胶的重复性差,其应用发展受到一定限制。

(7) 硅硼橡胶

硅硼橡胶(boron-silicone rubber)是在分子主链上含有十硼烷笼形结构的一类新型硅橡胶,具有高度的耐热老化性,可在400℃下长期工作,在420~480℃下可连续工作几小时,而在-54℃下仍能保持弹性。适于在高速飞机及宇宙飞船中作密封材料。美国在60年代末已有硅硼橡胶商品系列牌号,但70年代以后很少报道,其主要原因可能是胶料的工艺性能和硫化胶的弹性都很差,而且碳硼的合成十分复杂,毒性大,成本昂贵。

热硫化型硅橡胶以生胶或硫化胶形式出售,一般配制成具有各种特性的胶料供用户选择,按特性不同可分成下列几类:

①通用型(一般强度型)。由乙烯基硅橡胶与补强剂等组成,硫化胶物理性能属中等,是用量最大、通用性最强的一类胶料。

②高强度型。采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶,以比表面积较大的气相法白炭黑或经过改性处理的白炭黑作补强剂,并通过加入适宜的加工助剂和特殊添加剂等综合性配合改进措施,改进交联结构,提高撕裂强度。

③耐高温型。采用乙烯基硅橡胶或低苯基硅橡胶,补强剂的种类和耐热添加剂经适当选择,可制得耐300~350℃高温的硅橡胶。

④低温型。采用低苯基硅橡胶,脆性温度达-120℃,在-90℃下仍具有弹性。

⑤低压缩永久变形型。主要采用乙烯基硅橡胶,以乙烯基专用的有机过氧化物作硫化剂,当压缩率为30%时,在150℃下压缩24~72h后的永久变形为7.0%~15%(普通硅橡胶为20%~30%)。

⑥电线、电缆型。主要采用乙烯基硅橡胶,选用电绝缘性能良好的气相法白炭黑为补强剂,具有良好的挤出工艺性能。

⑦耐油、耐溶剂型。主要采用氨基硅橡胶,一般分为通用型和高强度型两大类。

⑧阻燃型。采用乙烯基硅橡胶,添加含卤或铂化合物作阻燃剂组成的胶料,具有良好的抗燃性。

⑨导电型。采用乙烯基硅橡胶,以乙炔炭黑或金属粉末作填料,选择高温硫化或加成型硫化方法,可得到体积电阻率为 $2.0 \sim 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 的硅橡胶。

⑩热收缩型。乙烯基硅橡胶中加入具有一定熔融温度或软化温度的热塑性材料,硅橡胶胶料的热收缩率可达35%~50%。

⑪不用二段硫化型。采用乙烯基质量分数较高的乙烯基硅橡胶,通过控制生胶和配合剂的pH值,加入特殊添加剂制得。

⑫海绵型。在乙烯基硅橡胶中加入亚硝基化合物、偶氮和重氮化合物等有机发泡剂,可制得发泡均匀的海绵。

除此之外,国外尚有导热型硅橡胶、荧光型硅橡胶及医用级混炼胶等品种出售。

随着硅橡胶用途的不断开发,胶料的品种牌号日渐增多,过多的牌号会造成生产、贮运和销售工作的混乱。有些厂已相应地将多个品种分成几种典型的基础胶和几种特性添加剂(包括颜料、硫化剂等)出售,使用者根据需要,按一定配方和混合技术分别配伍,即得最终产品。这种方法不但使品种简单明了,而且生产批量大,质量稳定,成本降低,也提高了竞争性。

2.2 配合

热硫化型硅橡胶的配合剂主要包括补强剂、硫化剂和某些特殊的助剂,一般只需有5~6个组分即可组成实用配方。配方设计应考虑以下几点:

(1)硅橡胶为饱和度高的生胶,通常不能用硫黄硫化,应采用有机过氧化物作硫化剂,因此胶料中不得含有能与过氧化物分解产物发生作用的活性物质(如槽法炭黑、某些有机促进剂和防老剂等),否则会影响硫化。

(2)硅橡胶制品一般在高温下使用,其配合剂应在高温下保持稳定,通常选用无机氧化物作为补强剂。

(3)硅橡胶在微量酸或碱等化学试剂的作用下易引起硅氧烷键的裂解和重排,导致硅橡胶耐热性的降低。因此在选用配合剂时必须考虑其酸碱性及过氧化物分解产物的酸性,以免

影响硫化胶的性能。

2.2.1 生胶的选择

对于使用温度要求一般(－70～250℃)的硅橡胶制品,都可采用乙烯基硅橡胶;当对制品的使用温度要求较高(－90～300℃)时,可采用低苯基硅橡胶;当制品要求耐高低温又需耐燃油或溶剂时,则应当采用氟硅橡胶。

2.2.2 硫化剂和硫化机理

(1)硫化剂

用于热硫化硅橡胶的硫化剂主要包括有机过氧化物、脂肪族偶氮化合物、无机化合物和高能射线等,其中最常用的是有机过氧化物。这是因为有机过氧化物一般在室温下比较稳定,但在较高的硫化温度下能迅速分解产生自由基,从而使硅橡胶产生交联。硅橡胶常用硫化剂如表3所示。

这些过氧化物按其活性高低可以分为两类:一类是通用型,活性较高,对各种硅橡胶均

表 3 硅橡胶常用硫化剂

硫化剂	简 称	用量/份	硫化温度/℃	用 途
过氧化苯甲酰	BP	4~6, 0.5~2	110~135	通用型、模压蒸汽连续硫化、粘合
2,4-二氯过氧化苯甲酰	DCBP	4~6, 0.5~2	100~120	通用型、模压、热空气硫化、蒸汽连续硫化
过苯甲酸叔丁酯	TBPB	0.5~1.5	135~155	通用型、海绵、高温硫化
过氧化二叔丁基	DTBP	0.5~1.0	160~180	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料
过氧化二异丙苯	DCP	0.5~1.0	150~160	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料、蒸汽硫化、粘合
2,5-二甲基-2,5-二叔丁基 过氧化己烷	DBPMH	0.5~1.0	160~170	乙烯基专用、模压、厚制品、炭黑胶料

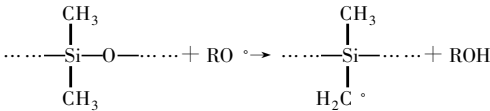
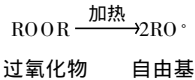
能起硫化作用;另一类是乙烯基专用型,因其活性较低,仅能够对含乙烯基的硅橡胶起硫化作用。

过氧化物的用量受生胶品种、填料类型和用量、加工工艺等多种因素的影响,只要能达到所需的交联度,应尽量少用硫化剂。对于乙烯基硅橡胶(乙烯基摩尔分数为0.0015)模压制品用胶料来说,各种过氧化物常用用量范围如下(以100份生胶计):BP 0.5~1份;DCBP 1~2份;DTBP 1~2份;DCP 0.5~1份;DBPMH 0.5~1份;TBPB 0.5~1份。

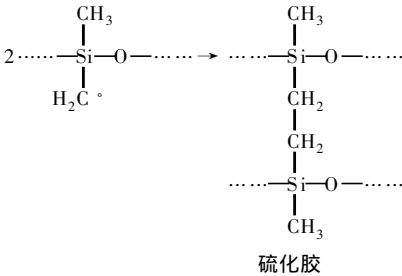
随着乙烯基质量分数的增大,过氧化物用量应减小。胶浆、挤出制品胶料及胶粘剂用胶料中过氧化物用量应比模压用胶料中的大。某些场合下采用两种过氧化物并用,可减小硫化剂用量,并可适当降低硫化温度,提高硫化效应。

(2)硫化机理

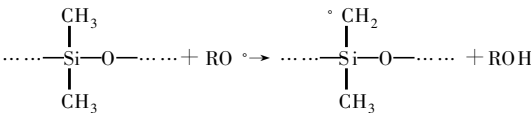
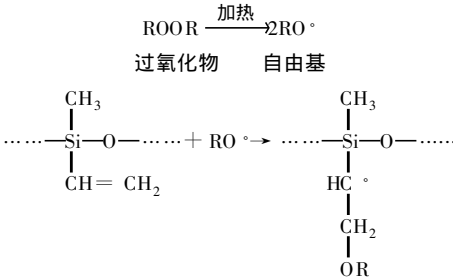
硅橡胶以过氧化物硫化时,过氧化物对硅橡胶的交联是在两个活化的甲基或乙烯基之间通过自由基反应进行的。二甲基硅橡胶的交联按下列反应式进行:



硅橡胶



乙烯基硅橡胶的交联按下列反应式进行:



化性能,其中最常用的为三氧化二铁,一般用量为 3~5 份;其它如锰、锌、镍和铜等金属氧化物也有类似的效果。加入少量(少于 1 份)的喷雾炭黑也能起到提高耐热性的作用。通常在 250~300 ℃的温度范围内进行热空气老化,才能显示出这些添加剂的作用。

(3)着色剂

硅橡胶常用着色剂如下:

氧化铁(三氧化二铁) 红色

镉黄(二氧化镉) 黄色

铬绿(三氧化二铬) 绿色

炭黑 黑色

钛白(二氧化钛) 白色

群青 蓝色

(4)其它

在制备硅橡胶海绵制品时必须加入发泡

剂,硅橡胶常用的发泡剂有 N, N-二亚硝基五亚甲基四胺和偶氮二甲酰胺等。橡胶胶料中加入少量(一般少于 1 份)四氟乙烯粉,可改善胶料的压延工艺性能及成膜性,提高硫化胶的撕裂强度。硼酸酯和含硼化合物能使硅橡胶硫化胶具有自粘性。采用比表面积较大的气相法白炭黑补强时,加入少量(3~5 份,乙烯基质量分数一般为 0.10 左右)高乙烯基硅油,胶料经硫化后,抗撕裂性能可提高至 30~50 kN·m⁻¹。常用乙烯基硅橡胶和氟橡胶配方及物理性能见表 5。

2.3 加工

硅橡胶可采用普通橡胶加工设备进行加工,但应注意:①加工过程保持清洁,不能混有其它橡胶、油污或杂质,否则会影响硅橡胶的硫化及性能;②硅橡胶制品需在烘箱中进行较

表 5 乙烯基硅橡胶和氟硅橡胶基本配方和物理性能

项 目	乙烯基硅橡胶				氟硅橡胶
	通用型	通用型	高抗撕裂型	通用型	
配方用量/ 份					
乙烯基硅橡胶 (110-2)	100	100	100	100	3
氟硅橡胶	0	0	0	0	100
沉淀法白炭黑	40 ~ 60	0	0	0	0
2 号气相法白炭黑	0	45 ~ 60	0	0	40 ~ 45
4 号气相法白炭黑	0	0	40 ~ 50	0	0
八甲基环四硅氧烷处理 2 号					
白炭黑	0	0	0	45 ~ 60	0
二苯基硅二醇	0	3 ~ 6	0	0	0
六甲基环三硅氮烷和八甲					
基环四硅氧烷混合物	0	0	8 ~ 10	0	
羟基氟硅油	0	0	0	0	2 ~ 3
三氧化二铁	3 ~ 5	3 ~ 5	0	3 ~ 5	3 ~ 5
有机过氧化物	0. 5 ~ 1	0. 5 ~ 1	0. 5 ~ 1	0. 5 ~ 1	0. 5 ~ 1
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/ 度	45 ~ 65	45 ~ 65	40 ~ 55	45 ~ 60	40 ~ 60
拉伸强度/MPa	3. 9 ~ 5. 9	5. 9 ~ 7. 8	7. 8 ~ 9. 8	6. 9 ~ 8. 8	5. 9 ~ 7. 8
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	—	—	30 ~ 50	—	—
扯断伸长率/ %	150 ~ 250	200 ~ 350	400 ~ 600	300 ~ 500	150 ~ 250
压缩永久变形(压缩率 30%)/ %					
150 ℃× 24 h	—	—	30 ~ 50	—	20 ~ 30
200 ℃× 24 h	10 ~ 20	20 ~ 30	—	40 ~ 60	—
200 ℃× 27 h 老化后					
邵尔 A 型硬度/ 度	—	—	45 ~ 60	—	45 ~ 65
拉伸强度/MPa	—	—	5. 9 ~ 7. 8	—	3. 9 ~ 5. 9
扯断伸长率/ %	—	—	300 ~ 500	—	100 ~ 200
250 ℃× 72 h 老化后					
邵尔 A 型硬度/ 度	45 ~ 65	45 ~ 65	—	50 ~ 60	—
拉伸强度/MPa	2. 9 ~ 4. 9	3. 9 ~ 5. 9	—	4. 9 ~ 6. 9	—
扯断伸长率/ %	150 ~ 250	150 ~ 300	—	200 ~ 400	—

长时间热空气二段硫化,以改善硫化胶的性能。

2.3.1 混炼

硅橡胶生胶比较柔软,具有一定的可塑性,可不经塑炼而直接采用开炼机或密炼机进行混炼。混炼方法可有以下几种:

(1)开炼机混炼

双辊开炼机辊筒速比以 $(1.2 \sim 1.4):1$ 为宜,快辊在后,较高的速比导致较快的混炼,低速比可使胶片光滑。辊筒必须通有冷却水,混炼温度宜在 40°C 以下,以防止焦烧或硫化剂的挥发损失。混炼时开始辊距较小 $(1 \sim 5\text{ mm})$,然后逐步增大。加料和操作顺序:生胶(包辊)——补强填充剂——结构控制剂——耐热助剂——着色剂——薄通5次——下料,烘箱热处理——返炼——硫化剂——薄通——停放过夜——返炼——出片。胶料也可不经烘箱热处理,在加入耐热助剂后,加入硫化剂再薄通,停放过夜返炼,然后再停放数天返炼出片使用。混炼时间为 $20 \sim 40\text{ min}$ 。

硅橡胶在加入炼胶机时包慢辊(前辊),混炼时则很快包快辊(后辊),炼胶时必须能两面操作。由于硅橡胶胶料比较软,混炼时可用普通腻子刀操作,薄通时不能像普通橡胶那样拉下薄片,而采用钢、尼龙或耐磨塑料刮刀刮下。为便于清理和防止润滑油漏入胶内,应采用活动胶板。气相法白炭黑易飞扬,对人体有害,应采取相应的保护措施。如果在混炼时直接使用粉状过氧化物,必须采取防爆措施,最好使用膏状过氧化物。

(2)密炼机混炼

用实验室2 L密炼机混炼时,混炼时间为 $6 \sim 16\text{ min}$ 。混炼无特殊困难。当装料系数为0.74时,采用 $\Phi 160\text{ mm}$ 开炼机混炼也能正常进行。排料温度与补强填充剂的类型有关,当采用弱补强性填充剂和沉淀法白炭黑时,排胶温度在 50°C 以下;当使用气相法白炭黑时排胶温度为 70°C 左右。

(3)胶料停放和返炼

硅橡胶胶料混炼结束后,停放时间应不少于 24 h ,以使各种配合剂(特别是结构控制剂)能与生胶充分起作用。停放后胶料变硬,塑性值下降,使用前必须进行返炼。返炼采用开炼机,开始时辊距较大 $(3 \sim 5\text{ mm})$,此时胶料较

硬,表面呈皱纹状,包在前辊上。随着返炼时间的延长,胶料逐渐变软;慢慢缩小辊距 $(0.25 \sim 0.5\text{ mm})$,胶料很快包在后辊上。待胶料变软,表面光滑平整后,即可下料出片。返炼不足,胶片表面有皱纹;返炼过度,则胶料发粘而粘辊。返炼温度一般控制在室温。

2.3.2 挤出

硅橡胶一般比较柔软,挤出效果较好,易于操作,可挤出各种不同形状和尺寸的制品,其加工设备和工具基本上与普通橡胶相似。

挤出机一般是用 $\Phi 30$ 或 $\Phi 65\text{ mm}$ 的单螺纹螺杆,长径比为 $(10 \sim 12):1$ 效果较好。挤出时尽量保持低温,以不超过 40°C 为宜,故机筒和螺杆均须通冷却水。对质量要求较高的产品可在靠近机头部分加装 $80 \sim 140$ 目滤网,以除去胶料中的杂质,改善挤出质量。

硅橡胶挤出半成品柔软而易变形,因此必须立即进行硫化。最常用的方法是热空气连续硫化;电线、电缆工业通常用高压蒸汽连续硫化。如在挤出后不能连续硫化,为防止变形,挤出后应立即用圆盘、圆鼓或输送带接取,用滑石粉隔离以免相互粘结。若发现胶料过软而不适于挤出时,可在胶料中再混入 $3 \sim 5$ 份气相法白炭黑。

用于挤出的胶料配方,其硫化剂用量应比模压制品的适当增大,硅橡胶的挤出速度低于其它橡胶,当要求与其它橡胶达到相同挤出速度时,应采用较高的螺杆转速。

2.3.3 压延

压延机一般采用立式三辊压延机。用于生产胶片时,中辊是固定的,中辊转速比上辊快,速比为 $(1.1 \sim 1.4):1$,下辊的转速和中辊相同。当压延机开动时,上辊温度为 50°C ,中辊应保持为室温,下辊用冷却水冷却。压延速度一般为 $60 \sim 300\text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,不宜过快,先以低速调整辊距(中、下辊),以保证一定的压延厚度,然后再提高至正常速度进行连续操作。

当三辊压延机用于硅橡胶贴胶和擦胶时,织物替代了垫布(聚酯薄膜)在中辊和下辊之间通过。三辊压延机只适用于单面覆胶,长期生产时应采用四辊压延机。

用于压延的胶料必须正确控制其返炼程度,最好在炼胶机上先不充分返炼,以期在压延

过程中获得足够返炼,这样可以避免胶料在压延过程中因返炼过度而粘辊。胶料配方对压延也有一定的影响,采用补强性填充剂的胶料压延工艺性能较好。

2.3.4 涂胶

涂胶是指把硅橡胶胶浆用浸浆或刮浆的方法均匀分布在织物上用以改进薄膜制品的强力和屈挠性能,使织物耐潮,以制造耐高温的电绝缘材料等。

(1)胶浆制备

供制胶浆用的硅橡胶胶料其硫化剂多采用过氧化二苯甲酰(BP),用量比一般模型制品稍大。补强填充剂若采用气相法白炭黑,用量不宜超过 40 份,并适当增大结构控制剂的用量,采用甲苯或二甲苯等挥发性溶剂。

混炼胶经充分返炼后下薄片,然后剪成小块,置于溶剂中浸泡过夜,采用搅拌机或混合器进行搅拌,制成固形物质量分数为 0.15~0.25 的胶浆。胶浆应保存在 40℃ 以下的环境中。

(2)织物预处理

硅橡胶涂胶用的底层织物一般采用玻璃布、尼龙和聚酯等。其中玻璃布因具有耐热性好、强度高和吸湿性低等特点应用较多。玻璃纤维在拉丝过程中薄膜涂有石蜡润滑剂(占织物质量的 0.2%~0.5%),在硫化温度下易挥发,影响胶料与织物的结合,必须在涂胶前进行脱蜡。尼龙和聚酯的热变形较大,影响橡胶和织物的结合,为此在涂胶前须进行热定型,即将织物在一定牵伸下,进行短时间热处理,尼龙的处理温度为 170~175℃,聚酯处理温度为 215~220℃。

(3)涂胶

织物经预处理后,还要进行表面胶粘剂处理,然后才可涂胶。胶粘剂是一种由烷氧基硅

烷、硼酸酯、硫化剂和溶剂(乙酸乙酯或乙醇)组成的溶液。

织物经胶粘剂表面处理后,即可用涂胶机将胶浆均匀涂在织物上,然后经干燥、硫化即成。硫化一般分两段进行:一段温度为 120~130℃,二段温度为 230℃。涂层的厚度可以通过改变胶液的粘度或调节织物通过涂胶槽的速度来控制。

2.3.5 粘合

硅橡胶能与很多材料,包括金属、塑料、陶瓷、纤维、硅橡胶本身以及其它一些橡胶粘合,采用能与硅橡胶本身同时硫化的胶粘剂可使硅橡胶与被涂层之间获得最好粘合。

硅橡胶硫化胶之间的粘合一般采用胶粘剂。常用胶粘剂配方举例如下:乙烯基硅橡胶 100;气相法白炭黑 35;三氧化二铁 5;硼酸正丁酯 3;膏状硫化剂 DCBP 3。

2.3.6 硫化

硅橡胶硫化工艺不是一次完成,而是分两个阶段进行的,胶料在加压下(如模压硫化、硫化罐直接蒸汽硫化等)或常压下(如热空气连续硫化)进行加热定型,称为一段硫化(或定型硫化);在烘箱中高温硫化,以进一步稳定硫化胶各项物理性能,称为二段硫化(或后硫化)。

(1)一段硫化

①模型制品硫化。可采用平板硫化、传递模压硫化和注压硫化。硫化条件如表 6 所示。

硅橡胶制品硫化时,一般不使用脱模剂,应迅速装料、合模、加压,否则容易焦烧,特别是含有硫化剂 BP 和 DCBP 的胶料。传递模压硫化是一种加工硅橡胶胶料应用较广泛的工艺,与每模单孔的平板硫化比较,其优点是加工周期短,并能硫化复杂的特别是带有插入物和销钉的橡胶件。与注压硫化比较,设备成本较低。

表 6 平板硫化机定型硫化条件

制品规格	时间/ min	压力/ MPa	温度/℃	硫化剂
薄制品(厚度<1 mm)	5~10	10.0	120~130	BP, DCBP
中等厚度制品(厚度 1~6 mm)	10~15	5.0	125~135	BP, DCBP
厚制品(厚度 6~13 mm)	15~30	5.0	125~135	BP, DCBP
厚制品(厚度 13~25 mm)	30~60	5.0	155~160	DCP
厚制品(厚度 13~25 mm)	30~60	5.0	160~170	DBPMH
厚制品(厚度 25~50 mm)	60~120	5.0	160~170	DBPMH

(未完待续)