

# 乙烯基含量对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响

陈 宏, 胡文军, 陈晓丽, 陈勇梅  
(中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 研究了乙烯基硅橡胶中的乙烯基含量对开孔硅橡胶泡沫材料物理性能的影响。结果表明: 随着乙烯基含量的增大, 硅橡胶泡沫材料的密度逐渐降低; 在相同应变下, 各种硅橡胶泡沫材料的压缩应力在低应变时相近, 高应变时随乙烯基含量的增大而下降; 开孔硅橡胶泡沫材料的拉伸强度和扯断伸长率随乙烯基含量的增大而下降。

关键词: 硅橡胶; 溶析成孔技术; 开孔泡沫材料; 乙烯基含量

中图分类号: T Q339. 93      文献标识码: B      文章编号: 1000-890X(2000)08-0460-04

硅橡胶(聚硅氧烷)是一种结构独特的半有机高分子材料, 国内外已对其性质和应用进行过广泛的研究<sup>[1, 2]</sup>。硅橡胶泡沫材料是一种新型软支承材料, 它不仅具有硅橡胶的所有特性, 还具有柔软、质轻、载荷吸收系数大等特点, 可用作隔离、支撑和封装等制品材料。溶析成孔技术<sup>[3]</sup>是一项较为独特的发泡技术, 采用该技术制备柔性开孔硅橡胶泡沫材料以及此种泡沫材料的结构和性能研究<sup>[4]</sup>少有报道。

本工作采用溶析成孔技术制备了多种硅橡胶泡沫材料并对其结构与性能的关系进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

硅橡胶, 主要品种和技术指标如表 1 所示, 晨光化工研究院提供; 气相法白炭黑, 牌号 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(硫化剂 DBPMH), 江苏海安县东洋化工厂产品; 成孔剂, 一定粒径范围内的可溶性惰性填料, 自制; 三氧化二铁粉末, 分析纯, 上海山海工学团实验二厂产品; 氧化锌晶须, 西南交通大学材料系产品。

作者简介: 陈宏(1973-), 男, 四川岳池人, 中国工程物理研究院助理工程师, 学士, 主要从事高分子材料研究工作。

表 1 硅橡胶品种和性能指标

| 性能                    | 指 标     |         |         |
|-----------------------|---------|---------|---------|
|                       | I       | II      | III     |
| $M_n$                 | 344 135 | 304 682 | 348 313 |
| $M_w$                 | 611 815 | 532 546 | 613 540 |
| $M_w/M_n$             | 1. 778  | 1. 748  | 1. 761  |
| 乙烯基质量分数 $\times 10^2$ | 0. 098  | 0. 230  | 0. 360  |
| 挥发分质量分数 $\times 10^2$ | 1. 4    | 2. 4    | 3. 2    |

注: 相对分子质量采用 GPC 法测试; 乙烯基质量分数采用 NMR 法测试。

### 1.2 基本配方

硅橡胶泡沫材料基本配方: 硅橡胶 100; 气相法白炭黑 40; 三氧化二铁粉末 3; 氧化锌晶须 5. 0; 硫化剂 DBPMH 2; 成孔剂 345。

### 1.3 试样制备

用开炼机将表 1 所述的 3 种硅橡胶按不同比例共混, 得到 5 种乙烯基含量的共混硅橡胶 G1~G5。其乙烯基质量分数分别为: G1  $0. 098 \times 10^{-2}$ ; G2  $0. 164 \times 10^{-2}$ ; G3  $0. 230 \times 10^{-2}$ ; G4  $0. 295 \times 10^{-2}$ ; G5  $0. 360 \times 10^{-2}$ 。

将硅橡胶在 S(K)-160A 型开放式双辊炼胶机上塑炼约 2 h, 加入气相法白炭黑, 混炼至色泽均匀、表面光滑后, 薄通 5 次, 割胶下片, 并在室温条件下贮存 24 h 以上。于 170 ℃下将混炼胶热处理 3 h, 返炼一定时间后加入只能引发乙烯基交联的硫化剂 DBPMH, 混炼均匀后

加入成孔剂再混炼均匀。然后对胶料进行加压预硫化, 预硫化后, 经洗涤干燥再进行热空气后硫化(200 ℃×8 h), 得到开孔有机硅橡胶泡沫材料。

1.4 性能测试

(1)密度

硅橡胶泡沫材料的表观密度采用工程上常用的间接法测得。

$$\rho=\frac{m}{V}$$

式中 ρ——泡沫材料的表观密度;  
m——试样质量;  
V——试样体积。

试样长和宽由裁刀尺寸决定, 用游标卡尺测量, 试样厚度用数显千分表测量; 试样质量用电子天平称量, 精度为 0.01 g。

(2)孔隙率

孔隙率通过基本配方相同的实心硅橡胶和硅橡胶泡沫材料密度求得。计算方法<sup>[3]</sup>为:

$$\phi_v=(1-\rho_f/\rho_s)\times 100\%$$

式中 φ<sub>v</sub>——硅橡胶泡沫材料的孔隙率;  
ρ<sub>f</sub>——硅橡胶泡沫材料的密度;  
ρ<sub>s</sub>——实心硅橡胶的密度。

(3)压缩性能

压缩性能采用非标准方法测试。测试仪器为 Instron 1196 电子万能材料试验机, 加载夹头移动速度为 0.5 mm·min<sup>-1</sup>, 试样尺寸为 Φ25 mm×2.0 mm。

(4)拉伸性能

参照 GB/T 528—92 和 GB 10654—89 规定方法进行测试。试样为哑铃形, 标距为 30 mm, 工作段宽度为 6 mm、厚度为 2.0 mm。测试环境温度 17 ℃, 相对湿度 55%。拉伸速度为 50 mm·min<sup>-1</sup>。

(5)压缩永久变形

参照 GB 10653—89 进行测试。试样尺寸为 Φ25 mm×2.0 mm, 压缩率为 40%, 置 70 ℃烘箱内 22 h, 取出后置于不良导体上自由恢复 30 min, 用数显千分表(精度为 0.001 mm)测量压缩后的试样厚度。测试环境温度 17 ℃, 相对湿度 68%。

2 结果与讨论

2.1 乙烯基含量对硅橡胶泡沫材料密度和孔隙率的影响

采用溶析成孔工艺制备的不同乙烯基含量的硅橡胶泡沫材料的密度和孔隙率见表 2。

表 2 不同乙烯基质量分数硅橡胶泡沫材料的密度和孔隙率

| 项 目                           | G1   | G2   | G3   | G4   | G5   |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| 实心硅橡胶密度/(Mg·m <sup>-3</sup> ) | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 | 1.19 |
| 硅橡胶泡沫密度/(Mg·m <sup>-3</sup> ) | 0.48 | 0.48 | 0.44 | 0.44 | 0.43 |
| 硅橡胶泡沫孔隙率/%                    | 59.7 | 59.7 | 63.0 | 63.0 | 63.9 |

理论上, 采用溶析成孔工艺对制成的各种乙烯基质量分数的硅橡胶泡沫材料的密度和孔隙率没有影响, 但由表 2 可见, 随着乙烯基质量分数的增大, 硅橡胶泡沫材料的密度减小, 孔隙率增大。这是因为不同泡沫材料的体积收缩率不同, 随硅橡胶中乙烯基质量分数的增大, 硫化胶的交联密度相应增大, 交联点间的束缚作用增强, 整个泡沫材料的固相结构更加稳固, 即抵抗泡沫材料的固相收缩塌陷能力提高, 因此高乙烯基质量分数泡沫材料的体积收缩率较小, 相应的孔隙率较大、密度较小。

2.2 乙烯基含量对硅橡胶泡沫材料压缩性能的影响

图 1 所示为不同乙烯基质量分数的硅橡胶泡沫材料的压缩应力-应变曲线。

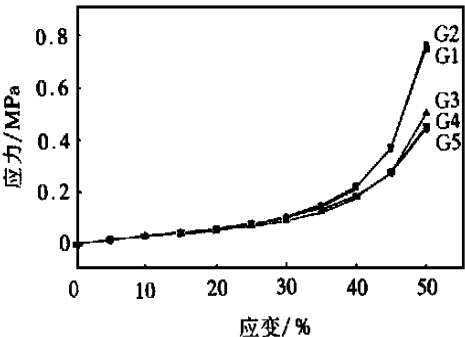


图 1 不同乙烯基质量分数的硅橡胶泡沫材料的压缩应力-应变曲线

由图 1 可见, 几种硅橡胶泡沫材料的应力-应变曲线在低应变段(应变≤25%)分离不明显; 在应变≥30%后, 发生了较为明显的分离。

根据分离情况可将这 5 种泡沫材料分为两

组, G1 和 G2 的泡沫材料为第一组, G3~G5 的泡沫材料为第二组。第一组的孔隙率为 59.7%, 第二组的孔隙率在 63%左右。

在压缩载荷的作用下, 材料被压缩, 主要是其中的孔隙被压缩。在低应变段, 较小的孔隙率差异对材料的应变影响不明显, 因此曲线分离不明显; 在高应变时, 孔隙体积大量被压缩而减小, 第一组的密度较大, 因此抵抗变形的能力较强, 应力值大于第二组。应变 30%为曲线的分离点。这种力学行为表现虽与孔隙率和密度有关, 但根本原因还是乙烯基含量不同造成的。

2.3 乙烯基含量对硅橡胶泡沫材料拉伸性能的影响

硅橡胶泡沫材料和实心硅橡胶的拉伸性能测试结果见表 3。

表 3 实心硅橡胶及其泡沫材料的拉伸性能

| 性 能      | G1    | G2    | G3   | G4   | G5   |
|----------|-------|-------|------|------|------|
| 实心硅橡胶    |       |       |      |      |      |
| 拉伸强度/MPa | 4.31  | 3.37  | 2.90 | 2.40 | 1.25 |
| 扯断伸长率/%  | 238.2 | 148.3 | 96.0 | 70.5 | 33.1 |
| 硅橡胶泡沫材料  |       |       |      |      |      |
| 拉伸强度/MPa | 0.68  | 0.63  | 0.55 | 0.51 | 0.47 |
| 扯断伸长率/%  | 114.2 | 89.9  | 73.4 | 64.7 | 62.4 |

由表 3 可见, 随着乙烯基质量分数的增大, 硅橡胶及其泡沫材料的拉伸强度和扯断伸长率都有所下降。而据文献<sup>[6,7]</sup>报道, 乙烯基质量分数在一定范围内变化对硅橡胶拉伸强度的影响不大。产生差异的原因可能在于乙烯基质量分数的测定方法不同(常用方法有 NMR 法、化学滴定法和投料比定量法等)。本研究中乙烯基质量分数是采用 NMR 法测定的, 由于基团测试敏感程度受固体试样的影响, 结果可能偏低。

根据硫化橡胶交联密度对其粘弹性的影响规律发现, 乙烯基质量分数增大, 材料有脆化的趋势, 强度降低; 另外, 根据对市售 MVQ110-2 型硅橡胶(乙烯基质量分数为  $0.05 \times 10^{-2}$ )的测定结果, 硫化胶拉伸强度为 11 MPa, 扯断伸长率为 500%, 而极限推导乙烯基质量分数为零时, 材料应呈粘性, 强度较低, 因此推断较宽乙烯基含量范围内拉伸强度存在峰值, 硅橡胶

泡沫材料的拉伸性能也存在此规律, 但泡沫材料由于大量不规则泡孔的存在造成结构疏松和应力集中, 因此其拉伸强度明显低于实心胶。

2.4 乙烯基含量对硅橡胶泡沫材料压缩永久变形的影响

硅橡胶泡沫材料的压缩永久变形测试结果如下: G1 1.24%; G2 0.94%; G3 0.77%; G4 0.82%; G5 0.81%。

可见, 这几种硅橡胶泡沫材料的压缩永久变形都比较小, 说明柔性开孔硅橡胶泡沫材料的耐压缩永久变形性能较好。主要原因除交联密度外, 还与大量泡孔的开孔结构有关。G3 泡沫材料(乙烯基质量分数为  $0.230 \times 10^{-2}$ )的压缩永久变形具有最小值。

3 结论

(1) 随乙烯基质量分数增大, 高孔隙率(60%左右)开孔硅橡胶泡沫材料的密度逐渐降低。

(2) 随乙烯基质量分数增大, 高孔隙率(60%左右)开孔硅橡胶泡沫材料的压缩应力在低应变下变化不大, 在较高应变下减小, 这是由于硅橡胶交联密度影响了泡沫材料的密度所致。

(3) 随乙烯基质量分数增大, 开孔硅橡胶泡沫材料的拉伸强度和扯断伸长率都有所下降。在较宽乙烯基质量分数范围内硅橡胶及其泡沫材料的拉伸强度可能有峰值。

(4) 开孔硅橡胶泡沫材料的压缩永久变形在乙烯基质量分数为  $0.230 \times 10^{-2}$  时有最小值。

参考文献:

[1] 孙永周. 硅橡胶研究新进展[J]. 特种橡胶制品, 1986, 17(7): 60.  
[2] 杜作栋, 刘洪云, 任树海, 等. 硅橡胶新硫化体系研究(1)[J]. 高分子通讯, 1986(4): 283.  
[3] 王兆东. 开孔型微孔海绵墨轮的研制[J]. 橡胶工业, 1996, 43(6): 356.  
[4] 胡文军, 陈 宏, 张 凯, 等. 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料的影响[J]. 橡胶工业, 1998, 45(11): 647.  
[5] Dementev A G. Cell structure and properties of foamed poly-

- mer materials[ J]. Mechanics of Composite Materials, 1974 (10): 595.
- [ 6] 郑善忠. 乙烯基基团的引入对有机硅产品性能的影响[ J]. 高分子材料, 1989(3): 16.
- [ 7] 戴孟贤. 加成型高强度透明性硅橡胶[ J]. 合成橡胶工业, 1984, 17(7): 199.
- 收稿日期: 2000-02-26

# Effect of vinyl content on properties of open cell silicone rubber foam material

CHEN Hong, HU Wen-jun, CHEN Xiao-li, CHEN Yong-mei

(Institute of Structure Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** The influence of the vinyl content in methyl vinyl silicone rubber(MVQ) on the physical properties of open cell MVQ foam material was investigated. The results showed that the apparent densities of MVQ foam materials decreased as their vinyl contents increased; the compression stresses of various MVQ foam materials were close to each other at low strains and decreased at high strains with vinyl content increasing; and the tensile strength and elongation at break of open cell MVQ foam materials decreased as the vinyl content increased.

**Keywords:** MVQ; open cell foam; vinyl content

## 国内简讯 7 则

△新组建的上海回力鞋业有限公司正式挂牌成立。这标志着上海胶鞋行业在不失时机地加大实施品牌战略力度、与行业整体调整联动方面迈出了坚实的一步。据悉, 进入正式运营后的新公司, 今年销售额将达 1.6 亿元, 2002 年销售额将实现 3 亿元, 利润增长将大于销售额增长幅度, 稳固确立国内鞋业第一品牌的地位。

△充油丁苯橡胶 SBR-1778 近日在齐鲁石油化工公司橡胶厂试生产成功。SBR-1778 是该厂自行研制的新产品, 具有无污染、加工性能好、生热低等特点, 主要用于浅色或彩色橡胶制品, 是高级运动鞋及子午线轮胎不可缺少的胶种之一。

△上海焦化化工发展商社研制生产的氢蒽中高色素炭黑日前通过技术鉴定。该企业采用新工艺进行生产, 解决了炭黑黑度越高颜色越偏棕的难题, 使产品性能优良, 色相稳定呈蓝色, 并具有着色力好、分散性强、产品质量可靠等特点。

△以生产 PP 类医用瓶塞和 IIR 药用瓶塞

为主要产品的上海亚宇特种医用橡胶制品厂在上海青浦县全面建成投产。工厂年生产能力将逐步达到 IIR 瓶塞 5 亿只, PP 瓶塞 2 亿只的水平, 将成为上海地区最大的特种医用橡胶制品生产基地。

△日前, 双星集团被国家经贸委确定为国有综合制鞋企业全国第一批重点联系自营进出口企业之一。第 1 批入围的企业共有 130 余家。入围企业必须具备 4 个条件: 一是连续多年的出口大户, 二是出口产品科技含量较高, 三是同行业出口位居前列, 四是企业管理水平较高。

△经过一系列的整顿、检测和审查, 桂林橡胶机械厂主导产品硫化机通过 CE 认证, 从而获得了进军欧洲市场的通行证。

△福建东宝树脂有限公司开发的环保产品无“三苯”(苯、甲苯、二甲苯)鞋用胶粘剂系列产品(含万能胶、鞋用接枝氯丁橡胶胶粘剂、鞋用聚氨酯胶粘剂)通过福建省经委组织的专家鉴定。这些产品性能均达到国内先进水平, 可以投入工业化生产。

(以上摘自《中国化工报》)