

蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的制备与性能

胡文军, 陈 宏, 徐镜廉, 周德惠

(中国工程物理研究院 结构力学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用同步硫化技术制备了蜂窝结构平面复合硅橡胶泡沫材料。对材料进行了SEM照片分析,并测试了材料的拉伸和压缩应力-应变曲线。结果表明:蜂窝结构硅橡胶泡沫材料内部为大小不等但相互连通的开孔网络结构,泡沫与硅橡胶之间无明显界面;拉伸性能比开孔硅橡胶泡沫材料高得多;压缩性能与开孔硅橡胶泡沫相近。

关键词: 硅橡胶; 泡沫; 蜂窝结构; 同步硫化; 开孔结构

中图分类号: T Q333. 93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-890X(2000)09-0543-04

聚硅氧烷是主链为 Si—O—Si, 侧链为有机基团的半有机高分子, 因而兼具有机和无机材料的性质。这种特殊的性质使得有机硅材料在现代新材料领域占有很重要的地位^[1~3]。它可用于生产硅橡胶和硅橡胶泡沫材料。

硅橡胶泡沫材料的力学性能取决于材料的密度、基体聚合物的性能、泡沫孔尺寸及分布、孔壁厚度、孔的形状以及开孔率等因素。对于开孔硅橡胶泡沫材料, 由于存在许多应力集中点, 其拉伸强度一般较低^[4]。

为了既保持硅橡胶泡沫材料较高的压缩量, 又能提高其拉伸强度, 本研究采用了复合材料的叠层增强原理, 利用同步硫化工艺, 制成了一种较好的蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料。

1 实验

1.1 原材料

甲基乙基硅橡胶, 牌号 110-2, 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; 羟基硅油, 牌号 CY209-3, 晨光化工研究院产品; 三氧化二铁、硫化剂 DMBPH (2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化己烷) 市售产品; 成孔剂, 一种惰性填料, 自制。

作者简介: 胡文军(1966)男, 重庆人, 中国工程物理研究院结构力学研究所高级工程师, 学士, 主要从事硅橡胶合成、硅橡胶泡沫材料制备及结构与性能研究工作。

1.2 样品制备

(1)基本配方: 甲基乙基硅橡胶 100; 气相法白炭黑 38; 三氧化二铁 2; 羟基硅油 6; 硫化剂 DMBPH 0.5; 成孔剂 200。

(2)制备工艺

按照配方中规定的用量先将硅橡胶、气相法白炭黑、三氧化二铁和羟基硅油在开炼机中混炼 60 min, 然后薄通下片并贮存 1 周, 制得胶料 I。将胶料 I 在 170~175 °C 的循环空气加热炉中热处理 3 h, 使胶料中的有机硅高分子与白炭黑完全反应, 然后再除去胶料中未反应的羟基硅油、少量的溶剂和没有反应的环体等低分子物质, 制得胶料 II。在胶料 II 中添加硫化剂 DMBPH 于开炼机上混炼 10 min, 然后将一部分胶料压成薄片, 即硅橡胶片; 另一部分胶料中加入成孔剂, 以 50 r·min⁻¹ 的速度混炼 5 min 得到胶料 III 在压力成型机上将胶料 III 也压成薄片。

将含有成孔剂的薄片和硅橡胶片按一定顺序重叠放置后填充到 100 mm×100 mm×2.5 mm 的平面钢制模具中, 在压力成型机上加压到 15 MPa, 于 175 °C 下硫化 30 min, 硫化后的薄片在 95 °C 的水中洗涤 24 h 以除去成孔剂, 室温干燥 48 h, 干燥的试样于 200 °C 下再硫化 12 h, 即得到蜂窝结构的复合硅橡胶泡沫材料。

1.3 测试分析

(1)形态分析

用日立S-450型扫描电子显微镜(SEM)照像后分析蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料截面的形态特征。

(2)力学性能测试

室温下用Instron 1196万能材料试验机测试材料的压缩和拉伸性能。用均衡引伸计测量位移,数据由微机自动采集。拉伸性能按照GB 528—1994测定,拉伸速度为 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$;压缩性能按照GB 5400—1994测定,试样直径 2.8 cm ,加载速度为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)应力计算

名义应力的计算采用工程上常用的计算方法,载荷面积采用初始的宏观截面积。单向压缩和拉伸时的名义压缩和拉伸应力 σ 为:

$$\sigma = \frac{P}{W_0 t_0} \quad (1)$$

式中 P ——外加载荷;

W_0 ——初始宽度;

t_0 ——初始厚度。

2 结果与讨论

2.1 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料截面形态

考察形态结构是为了研究硅橡胶泡沫材料内部以及硅橡胶泡沫材料与硅橡胶界面间的结构特征。图1~3为蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料截面的SEM照片。

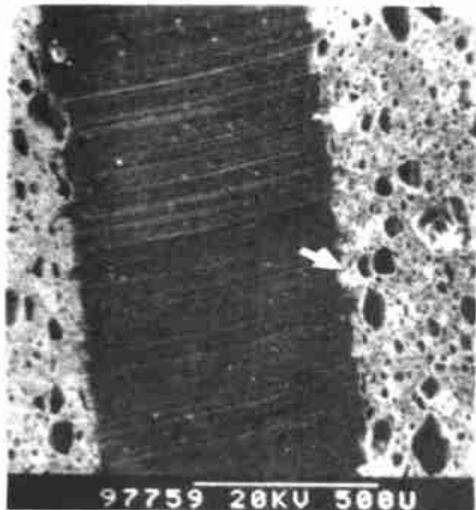


图1 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料断面的SEM照片(放大70倍)

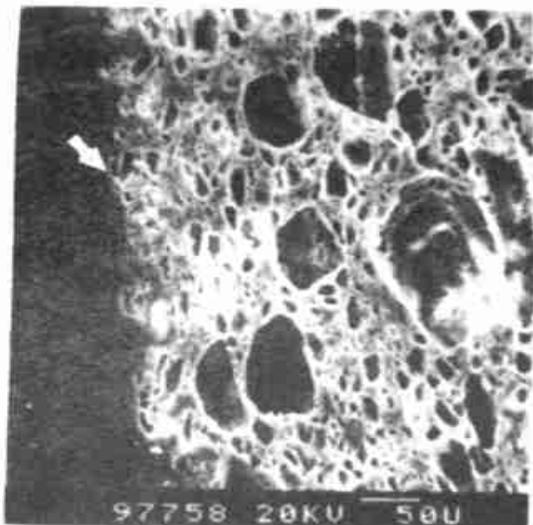


图2 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料断面的SEM照片(放大200倍)

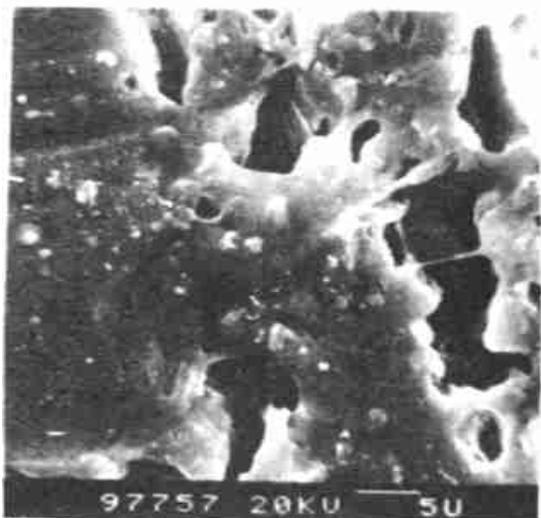


图3 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料断面SEM照片(放大2000倍)

由图1~3可见,泡沫是由聚硅氧烷的纤维质形成的开孔网络结构,泡孔之间相互连通,且大的泡孔壁上有小孔存在,大的泡孔之间由小的泡孔连通。泡孔壁厚度约为 $5\text{ }\mu\text{m}$,硅橡胶层的厚度约为 $800\text{ }\mu\text{m}$,硅橡胶层位于两层泡沫材料之间(结构模型见图4);另外,经统计分析得到,泡孔尺寸的平均直径为 $30\sim 60\text{ }\mu\text{m}$,而且泡孔大小的均匀性很差,因为加工过程中部分成孔剂被开炼机碾碎。由图3可见,硅橡胶泡沫材料和硅橡胶之间无明显的界面,原因在于硅橡胶泡沫和硅橡胶同步硫化,二者之间形成了

分子键,而不是一般的物理吸附或粘接,从而形成了较强的界面结合。硅橡胶和泡沫之间这种分子键的联结可以提高拉伸强度和增强材料对环境的适应性。

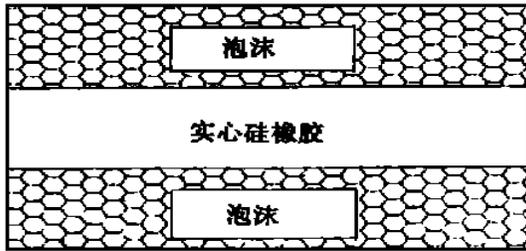


图4 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料结构模型

2.2 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的力学性能

图5为开孔硅橡胶泡沫材料、硅橡胶及蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的应力-应变曲线。

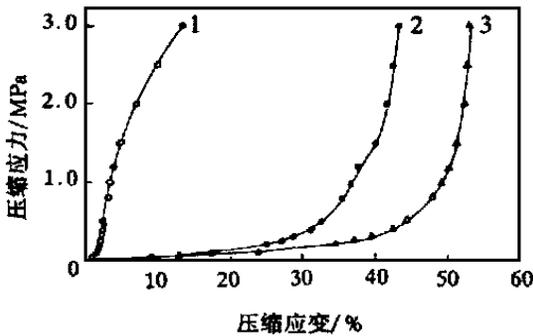


图5 蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料、硅橡胶及

开孔硅橡胶泡沫材料的压缩应力-应变曲线

1—硅橡胶(密度为 $1.17 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)；2—蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料(密度为 $0.67 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)；3—开孔硅橡胶泡沫材料(密度为 $0.45 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)

由图5可见,硅橡胶的应力-应变曲线可分成线弹性区和粘弹性区,泡沫和蜂窝结构硅橡胶泡沫材料具有弹性区、平坦区和密实区三部分,开孔硅橡胶泡沫材料的压缩曲线有较长的平坦区,而蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的平坦区相对较短,硅橡胶则没有平坦区。

可以用经典的粘弹性理论分析硅橡胶的压缩特性^[4],开孔硅橡胶泡沫材料的性能则应采用复合材料叠层理论进行分析。

蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料和硅橡胶的拉伸应力-应变对比情况见图6。

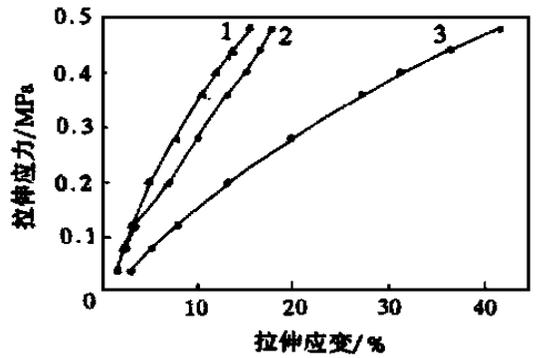


图6 拉伸应力-应变曲线

注同图5

由图6可见,蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的拉伸应力-应变特性与硅橡胶接近,而与开孔硅橡胶泡沫材料相差较大。

根据 Mooney-Rivlin 方程^[5],拉伸应力-应变行为可表示为:

$$E = 2(C_1 + \frac{C_2}{\epsilon})(\epsilon - \frac{1}{\epsilon}) \quad (2)$$

式中 E ——拉伸模量,MPa;

ϵ ——应变, %;

C_1, C_2 ——常数,可从应力-应变曲线的斜率和截距计算得到。

C_1 也可用方程(3)定义:

$$2C_1 = \nu kT \quad (3)$$

式中 ν ——交联密度;

k ——波兹曼常数;

T ——热力学温度。

泡沫材料的拉伸模量与形成泡沫的基体橡胶模量及泡孔结构有关^[6],可用下式表示:

$$E_f = \frac{E}{6} \left(\frac{3\beta^2}{1+\beta} \right) \frac{n\alpha}{\pi D^2} \quad (4)$$

式中 E_f ——泡沫材料的模量,MPa;

E ——基体橡胶的模量,MPa;

n, D, α, β ——与泡沫尺寸和数量有关的常数。

显然,蜂窝结构的复合硅橡胶泡沫材料的模量不能用式(3)和(4)来进行分析,仍需进一步从材料的多层结构进行研究。

3 结语

用同步硫化技术制备的蜂窝结构平面复合

硅橡胶泡沫材料的拉伸性能比开孔硅橡胶泡沫材料高得多, 压缩性能和开孔硅橡胶泡沫材料相近, 因此选择不同厚度和层数的硅橡胶作为蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料的夹层能改变蜂窝结构泡沫材料在相同载荷作用下的相对刚度。

同步硫化技术制备的蜂窝结构复合硅橡胶泡沫材料能在硅泡沫和硅橡胶之间产生共价键, 从而产生较强的界面结合。由于硅橡胶和硅橡胶泡沫材料之间以共价键结合, 不仅可以提高拉伸强度和保持较大的压缩量, 而且这种复合硅橡胶泡沫材料不含任何胶粘剂, 在长期使用不会因胶粘剂的降解而释放出对环境有害的低分子物质, 特别适合于制备各类精

密仪器的密封材料, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Lewis F M. The science and technology of silicones[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1962, 35(5): 1 222.
- [2] 吴森纪. 有机硅及其应用[M]. 北京: 科学技术出版社, 1990. 1-5.
- [3] 晨光化工研究院. 有机硅单体及聚合物[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986. 1-5.
- [4] 胡文军, 陈 宏, 张 凯, 等. 孔隙度对开孔硅泡沫材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 1998, 45(11): 647.
- [5] Ikeda Y. In situ formed silica particles in rubber vulcanization by the sol-gel method[J]. Polymer, 1997, 38(17): 4 420.
- [6] Ledeman M. The prediction of the tensile properties of flexible foam[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1971, 15(2): 699.

收稿日期: 2000-03-24

Preparation and properties of silicone rubber/silicone rubber foam honeycomb laminates

HU Wen-jun, CHEN Hong, XU Jing-lian, ZHOU De-hui

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

Abstract: The silicone rubber/silicone rubber foam honeycomb laminates were prepared by using synchronic curing technique. The cross-section of laminates was analysed by SEM and their tensile and compression stress/strain curves were obtained by test. The results showed that the honeycomb laminates had an interlinking open cell structure without remarkable interface between silicone rubber and silicone rubber foam; the tensile strength of the laminates was much higher than that of the conventional open cell silicone rubber foam; and the compression property of the former was similar to that of the latter.

Keywords: silicone rubber; foam; honeycomb laminate; synchronic curing; open cell structure

2001 年《聚氨酯工业》征订启事

《聚氨酯工业》系中国聚氨酯工业协会主办的专业性科技刊物, 国内外公开发行人。刊号: ISSN 1005-1902, CN 32-1226/TQ。主要报道各种聚氨酯及相关材料的研究成果、发展动态等。聚氨酯制品广泛用于各行各业, 本刊适合于涉及高分子合成材料特别是聚氨酯材料研制及应用的科技人员阅读。欢迎各科研院所、工厂、高等院校及个人订阅。

本刊为季刊, 编辑部自办发行, 需订购者请来信或来电至本部索取订单。也可直接汇款至编辑部订阅, 不过需在汇款单上注明订购者、单位、详细地址、邮编等内容。全年定价 40 元(含邮装费)。若错过征订时间, 仍可补订, 全年办理订阅。

地址: 南京市北京西路 72 号《聚氨酯工业》编辑部(邮编 210024); 电话: (025) 3700748, (025) 3705672。