发泡硅橡胶胶料硫化特性影响因素的探讨

陈 宏,胡 文军,高 洁,陈 晓丽 (中国工程物理研究院 结构力学研究所,四川 绵阳 621900)

摘要: 对采用溶析成孔技术发泡的甲基苯基乙烯基硅橡胶胶料的硫化特性影响因素进行了探讨。结果表明, 活性剂(氧化锌晶须和 N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺)能缩短发泡胶料的高温正硫化时间, 但对发泡胶料的低温硫化促进作用不明显; 发泡胶料在室温存放过程中有缓慢硫化的趋势, 室温短时间(5 d 内)存放不会影响发泡胶料的最终硫化效果; 球形成孔剂表面滞留的处理剂会对发泡胶料的硫化产生负作用。

关键词: 硅橡胶; 发泡胶料; 硫化特性; 溶析成孔技术; 成孔剂

中图分类号: TQ333. 93; TQ336. 4+6 文献标识码: A 文章编号: 1000-890X(2002)09-0521-03

开孔型硅橡胶泡沫材料是一种新型的支承材料,具有柔软、质轻、载荷吸收系数大等特点,可作减震、封装等材料。目前,通过对硅橡胶泡沫材料结构和性能的研究^{1~3]},探索出了较为成熟的硅橡胶泡沫材料溶析成孔发泡技术。然而,由于溶析成孔技术的成型过程比较复杂,如硫化与成孔分步进行、可熔(溶)性成孔剂用量较大等,因此对其胶料硫化特性影响因素的研究还不够深入。为此,本课题对采用溶析成孔技术发泡的硅橡胶胶料的硫化特性影响因素进行了探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

AB型嵌段甲基苯基乙烯基硅橡胶(MPVQ), 晨光化工研究院产品; 气相法白炭黑(经硅亚胺表面处理), 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(DBPMH), 江苏海安县东洋化工厂产品; 三氧化二铁(粉末), 分析纯, 上海山海工学团实验工厂产品; N, N'-间亚苯基双马来酰亚胺(HVA-2)和氧化锌晶须, 西南交通大学化学系提供; 成孔剂, 一定粒径范围内的可溶性惰性填料, 自制。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

作者简介: 陈宏(1973-), 男, 四川岳池人, 中国工程物理研究院工程师, 学士, 从事高分子材料的研究工作。

组	分	配方 1	配方2	配方 3	配方 4	配方 5
MPVQ		100	100	100	100	100
气相法白	炭黑	40	40	40	40	40
三氧化二	铁	1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5
氧化锌晶	须	1 ~ 5	0	1 ~ 5	0	1 ~ 5
HV A-2		1 ~ 5	0	1 ~ 5	0	1 ~ 5
DBPMH		1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5	1 ~ 5	1~5
拉取式引	剂	0	0	320~	320 ~	0

350

350

320~

350

表 1 试验配方

份

1.3 仪器及设备

针状成孔剂

S(K)-160A 型开炼机,上海橡胶机械厂产品; P3555C 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品。

试验中, 硫化仪的主要技术参数为: 装胶量 8g; 温度 室温 ~ 200 °C; 模体温度波动 ≤ 0.1 °C; 转子摆动频率 1.66~Hz; 转子摆动角度 ± 1 °; 转矩测量范围 $0 \sim 150~dN$ °m。

1.4 胶料的混炼工艺

胶料混炼在开炼机上分二段进行。一段混炼工艺为: MPVQ在开炼机上塑炼约2h,分批加入气相法白炭黑,胶料混炼至色泽均匀、表面光滑后薄通5次下片。一段混炼胶在室温下放置24h以上使用。二段混炼工艺为: 一段混炼胶返炼20min后加入氧化锌晶须、三氧化二铁、HVA-2,混炼约15min,加入硫化剂DBPMH,混炼均匀后加入成孔剂,再混炼均匀,下片备用。

2 结果与讨论

2.1 活性剂对胶料硫化特性的影响

由于成孔 剂熔点限制了胶料的硫化温度上限,因此为改善胶料的硫化效果,采用氧化锌晶须和 HVA-2 作硫化活性剂,试验结果见图 1~3。从图 1可以看出,曲线 1的硫化起步时间(6.7 min)较曲线 2的硫化起步时间(7.3 min)略早,说明较高温度下氧化锌晶须和 HVA-2 对胶料硫化有一定的促进作用,经分析,原因可能是氧化锌晶

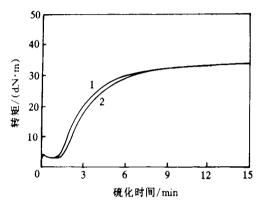


图 1 活性剂对不发泡胶料高温硫化曲线的影响 1-配方 1; 2-配方 2。硫化温度 160 [℃]

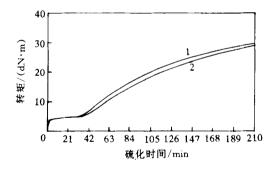


图 2 活性剂对不发泡胶料低温硫化曲线的影响 1,2同图 1. 硫化温度 100 [℃]

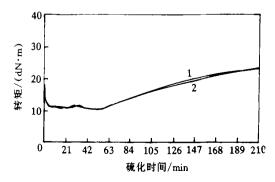


图 3 活性剂对发泡胶料低温硫化曲线的影响 1-配方 3; 2-配方 4。硫化温度同图 2

须和 HVA-2 能降低硫化剂的活化能, 从而提前引发硫化反应, 使胶料的正硫化时间缩短。

从图 2 和 3 可以看出, 在较低硫化温度下, 氧化锌晶须和 HVA-2 对不发泡胶料硫化有一定的促进作用(在相同硫化时间下, 添加氧化锌晶须和HVA-2 的胶料转矩大、交联程度高), 而对发泡胶料硫化的促进作用不明显。原因可能是大量成孔剂对胶料的活性基团和硫化剂有阻隔分散作用。

2.2 存放时间对发泡胶料硫化特性的影响

室温存放时间对发泡胶料硫化特性的影响见图 4 和表 1。从图 4 可以看出,存放和未存放胶料的硫化特性有一定差异。从表 1 可以看出,室温存放 5 d 的胶料 $M_{\rm L}$, $M_{\rm 150}$ 和 $M_{\rm H}$ 分别比未存放胶料大 13. 8%,7. 2%和 2.7%,这表明发泡胶料在室温存放过程中有缓慢硫化的趋势;但随着硫化反应的进行,存放和未存放胶料的转矩差异逐渐减小,硫化程度最终趋于一致,说明室温短时间(不超过 5 d)存放基本上不会影响最终的硫化效果。

2.3 成孔剂形状对发泡胶料硫化特性的影响 成孔剂形状对发泡胶料硫化特性的影响见图

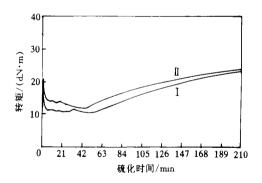


图 4 存放和未存放发泡胶料的硫化曲线对比 I 一未存放胶料; II 一室温存放 5 d 的胶料。 试验配方: 配方3

表 1 存放和未存放发 泡胶料的硫化转矩对比

胶料类型	$M_{\rm I}/({\rm dN^{\circ}m})$	M_{150} / (dN °m)	$M_{\rm H}/\left({\rm dN}^{\circ}{\rm m}\right)$
未存放胶料	10. 13	19. 50	22. 98
室温存放 5 d的			
胶料	11. 53	20. 90	23. 61

注: M_{150} 为硫化时间 150 min 对应的转矩。试验配方: 同配方 3。

5。从图 5 可以看出,在相同硫化时间下,针状成孔剂胶料的转矩明显大于球形成孔剂胶料,且针状成孔剂胶料的硫化起步早、硫化速度快,硫化效果明显优于球状成孔剂胶料,说明成孔剂形状对发泡胶料硫化特性有一定影响,原因是成孔剂的形状不同,制备工艺就不同,性能也就不同。与针状成孔剂相比,球形成孔剂在制备的熔融、结晶过程中加入了多种有机表面处理剂和冷却剂等相对分子质量小的化合物,这些化合物滞留在成孔剂表面,会降低胶料中硫化剂的活性,对胶料硫化产

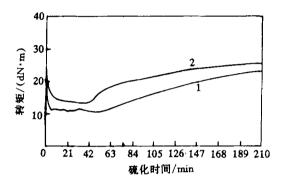


图 5 不同形状成孔剂的发泡胶料硫化曲线对比 1一配方 3, 2一配方 5

生一定的负面影响。但采用球形成孔剂对泡沫材料的细观结构有利。因此,应根据实际需要选择适当形状的成孔剂。

3 结论

- (1)活性剂(氧化锌晶须和 HVA-2)对发泡硅橡胶胶料的高温硫化有一定的促进作用,但对发泡胶料的低温硫化促进作用不明显。
- (2)室温短时间(5 d 内)存放不会影响发泡胶料的最终硫化效果。
- (3)球形成孔剂表面滞留的相对分子质量小的 处理剂对发泡胶料的硫化有负作用。

参考文献:

- [1] 王兆东. 开孔型微孔海绵墨轮的研制[J]. 橡胶工业, 1996, 43 (6); 356.
- [2] 胡文军,陈 宏,张 凯,等. 孔隙度对开孔硅橡胶泡沫材料的 影响[]. 橡胶工业,19%,45(11);647.
- [3] 陈 宏, 胡文军, 陈晓丽, 等. 乙烯基含量对开孔硅橡胶泡沫材料性能的影响[J]. 橡胶工业, 2000, 47(8), 460.

收稿日期: 2002-03-20

Effective factors on curing characteristics of silicone rubber foam

CHEN Hong, HU Wen-jun, GAO Jie, Chen Xiao-li (Institute of Structure Mechanics, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The effective factors on the curing characteristics of silicone rubber (MPVQ) foam prepared with the technology of removing temporary filler were investigated. The results showed that the activators [zinc oxide whisker and N, N'-m-phenylene bismaleimide (HVA-2)] could reduce the optimum cure time of MPVQ foam at high temperature, but had little effect of accelerating cure of MPVQ foam at low temperature; the MPVQ foam tended to be cured slowly during the storage at room temperature and the up to 5 days storage at room temperature didn't have adverse effect on the final cure state of MPVQ foam, but the residual treating agent on spherical blowing agent did.

Keywords: silicone rubber; rubber foam; curing characteristics; removing temperary filler technology; blowing agent

启事 第十二届全国轮胎技术研讨会论文集尚有部分剩余,每本售价 100 元。如有需要者,请与本刊编辑部张川联系。电话:(010)68156717。