

加成型高温硫化液体硅橡胶的气泡消除及性能研究

唐龙祥,程明星,刘春华,翟松涛

(合肥工业大学 化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:研究交联剂、催化剂和消泡剂对加成型高温硫化液体硅橡胶的固化时间、电绝缘性能和物理性能的影响。

结果表明:随着交联剂或催化剂用量的增大,硅橡胶的固化时间缩短,电阻率先减小后增大,邵尔 A 型硬度变化不大,拉伸强度先增大后减小,硅橡胶内部的泡孔增多;使用消泡剂可有效抑制硅橡胶中气泡的产生;当交联剂用量为 0.95 份、催化剂用量为 1.05 份、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚质量分数为 0.004 时,硅橡胶的综合性能最佳。

关键词:高温硫化硅橡胶;气泡;物理性能;电阻率

中图分类号:TQ333.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2015)11-0674-05

加成型液体硅橡胶是以含乙烯基的聚有机硅氧烷为基础聚合物、含 Si—H 键的聚有机硅氧烷为交联剂,在催化剂作用下,在室温和加热条件下可交联硫化的一类有机硅材料。近年来,随着硅橡胶应用领域的不断拓宽,加成型液体硅橡胶产品已广泛应用于航空航天、电线电缆、电子电气、汽车机械、防粘涂层、医疗卫生等领域^[1-4]。

与缩合型硅橡胶相比,加成型硅橡胶具有在硫化过程中不生成副产物、硫化速率快等优点^[5-6]。但在硅橡胶热空气硫化过程中,硫化胶往往会产生气泡,较多的气泡将影响硅橡胶的物理性能和电绝缘性能。

本工作研究交联剂、催化剂和消泡剂对加成型高温硫化硅橡胶的固化时间、电绝缘性能和物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶,广州金硅格有机硅有限公司产品;气相法白炭黑,浙江富士特集团有限公司产品;沉淀法白炭黑,德山化工(浙江)有限公司产品;二甲二乙氧基硅烷,牌号 ZB-17,浙江衢州正邦有机硅有限公司产品;二甲苯,分析纯,上海

中试化工总公司产品;消泡剂(异辛醇、二甲基硅油、聚醚改性硅和聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚),深圳市吉鹏硅氟材料有限公司产品;交联剂(110 甲基乙烯基硅橡胶,相对分子质量 61 万),佛山市矽美有机硅材料有限公司产品;催化剂(异丙醇-Pt 催化剂),自制;抑制剂(乙炔基环己醇),南京久帝化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

XH-160 型两辊开炼机,东莞市鼎隆电工机械有限公司产品;2NH-2L 型捏合机,如皋市高普捏和机械制造有限公司产品;JJ-1 型电动搅拌机,金坛市水北科普实验仪器厂产品;DZF-1B 型真空干燥箱,苏州江东精密仪器有限公司产品;ZC36 型高阻计,上海精密科学仪器有限公司产品;LX-AX 型邵氏 A 型硬度计,江都市明珠试验机械厂产品;CMT4000 型电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品。

1.3 试样制备

在捏合机中投入 100 份生胶、10 份沉淀法白炭黑、1.6 份硅烷偶联剂和 2 份去离子水,混炼成团后再将余下的 4 份气相法白炭黑与 26 份沉淀法白炭黑分 3 批加入,混匀后加热至 150 ℃混炼 1 h。在两辊开炼机上薄通 5 次,放入二甲苯中溶胀,配成质量分数为 0.50 的分散液,在分散液中加入交联剂、催化剂及消泡剂,搅拌均匀,注入

聚四氟乙烯板槽,放入烘箱中,于 140 ℃ 下固化成型。

1.4 测试分析

(1)固化时间。将配置好的操作液倒入有一定形状的模具内,放置在规定的温湿度环境下加热硫化,记录起始时间,隔一段时间用光滑的玻璃棒按压至不能压下凹陷时,记录终止时间,此时间即为硅橡胶的固化时间。

(2)电阻率和物理性能均按相应的国家标准进行测试。

(3)断面形貌。将硫化后的硅橡胶在液氮中浸泡 5 min 后脆断,断面喷金处理,采用高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)进行观察。

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量

一般认为,硅橡胶加成型硫化不会产生低分子的挥发性物质,因此加成型硫化硅橡胶制品不应有气泡产生。但在进行热空气硫化时,加成型硫化硅橡胶中往往带有气泡。大量气泡的存在不仅对产品的外观有影响,还会严重影响产品的电绝缘性能和物理性能。

加成型硫化硅橡胶中带有气泡可能是由于硫化反应速度不确定引起的,而硅橡胶硫化反应速度主要是由交联剂和催化剂的用量决定。

交联剂用量对硅橡胶固化时间、电阻率和物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 交联剂用量对硅橡胶性能的影响

项 目	交联剂用量/份				
	0.9	0.95	1	1.05	1.1
固化时间/min	25	20	20	17	16
电阻率×10 ⁻¹⁰ / (Ω·cm)	7 648	7 645	6 763	6 592	7 736
邵尔 A 型硬度/度	24	24	23	23	24
拉伸强度/MPa	2.89	3.06	3.00	3.01	2.96
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	3	3	3	2	3

注:催化剂用量为 1 份,消泡剂(异辛醇)用量为 0.4 份。

从表 1 可以看出:随着交联剂用量的增大,硅橡胶的固化时间总体缩短,电阻率先减小后增大,邵尔 A 型硬度和撕裂强度变化不大,拉伸强度先增大后减小。综合考虑,交联剂最佳用量为 0.95 份。

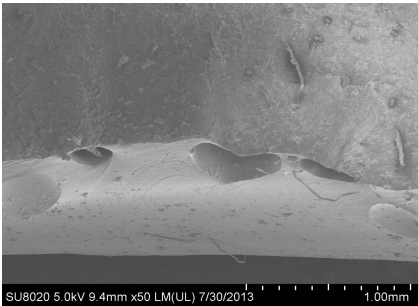
不同交联剂用量下硅橡胶断面的 SEM 照片

如图 1 所示。

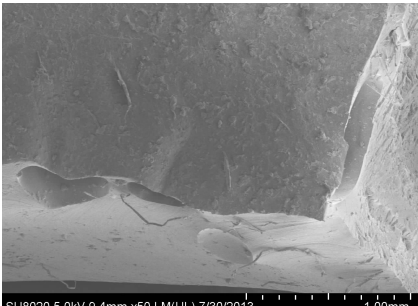
从图 1 可以看出,随着交联剂用量的增大,硅橡胶内部的泡孔增多。



(a)0.9 份交联剂



(b)1 份交联剂



(c)1.1 份交联剂

图 1 不同交联剂用量下硅橡胶断面的 SEM 照片

2.2 催化剂用量

当交联剂用量为 0.95 份时,催化剂用量对硅橡胶固化时间、电阻率和物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出:随着催化剂用量的增大,硅橡胶的固化时间明显缩短,电阻率先减小后增大,邵尔 A 型硬度变化不大,拉伸强度先增大后减小,撕裂强度总体增大。综合考虑,催化剂的最佳用量为 1.05 份。

不同催化剂用量下硅橡胶断面的 SEM 照片如图 2 所示。

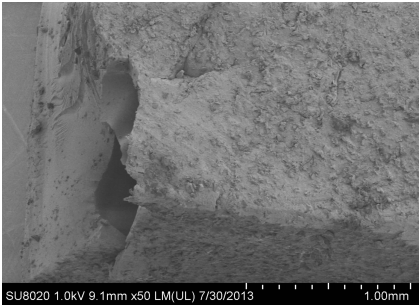
表 2 催化剂用量对硅橡胶性能的影响

项 目	催化剂用量/份				
	0.9	0.95	1	1.05	1.1
固化时间/min	40	30	23	18	15
电阻率 $\times 10^{-10}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	7 160	6 688	6 053	7 745	7 645
邵尔 A 型硬度/度	24	23	25	26	24
拉伸强度/MPa	2.99	3.02	3.19	3.24	3.06
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	2	2	3	3	3

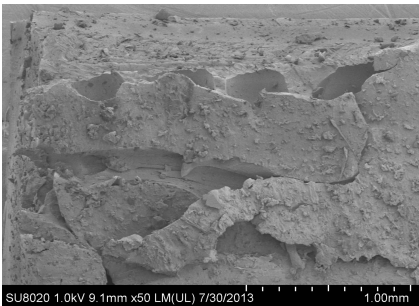
注:消泡剂(异辛醇)用量为 0.4 份。



(a)0.9 份催化剂



(b)1 份催化剂



(c)1.1 份催化剂

图 2 不同催化剂用量下硅橡胶断面的 SEM 照片

从图 2 可以看出:随着催化剂用量的增大,硅橡胶内部的泡孔迅速增多。这是由于催化剂用量较大时,反应速度加快,体系粘度急剧增大,导致气泡难以排出。与交联剂相比,催化剂导致硫化胶内部泡孔增多的效应更强[图 1(c)和图 2(c)]。

2.3 消泡剂品种和用量

消泡剂是用于抑制或消除气泡的表面活性剂。一种有效的消泡剂不仅能迅速使气泡破灭,而且还能在相当长的时间内防止气泡生成。当交联剂用量为 0.95 份、催化剂用量为 1.05 份时,选择 4 种针对高粘度液体有较好消泡效果的消泡剂,研究其对硅橡胶气泡及性能的影响,结果如表 3~7 所示。

从表 3~7 可以看出:不同消泡剂对硅橡胶的固化时间没有明显的影响;采用 4[#] 消泡剂的硫化胶电阻率比其他消泡剂硫化胶大 1 个数量级,对产品电阻率的提高较明显;随着消泡剂用量的增

表 3 消泡剂品种和用量对硅橡胶
固化时间的影响 min

消泡剂质量 分数	消泡剂品种			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	18.1	18.1	18.1	18.1
0.002	19.2	20.1	19.2	18.2
0.003	19.1	19.2	20.2	19.1
0.004	20.2	20.2	18.1	18.0
0.005	18.0	18.1	19.2	20.3

注:1[#]~4[#] 消泡剂分别为异辛醇、二甲基硅油、聚醚改性硅和聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚。

表 4 消泡剂品种和用量对硅橡胶
电阻率的影响 $\text{G}\Omega \cdot \text{cm}$

消泡剂质量 分数	消泡剂品种			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	3 172.6	3 172.6	3 172.6	3 172.6
0.002	284.2	80.7	467.1	58 392.2
0.003	364.8	53.8	8 659.1	49 152.5
0.004	210.8	56.5	15 769.1	77 453.1
0.005	178.4	49.6	18 223.3	47 837.3

注:同表 3。

表 5 消泡剂品种和用量对硅橡胶
邵尔 A 型硬度的影响 度

消泡剂质量 分数	消泡剂品种			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	23	23	23	23
0.002	18	19	19	20
0.003	23	19	17	22
0.004	24	19	23	24
0.005	22	18	23	22

注:同表 3。

表 6 消泡剂品种和用量对硅橡胶
拉伸强度的影响 MPa

消泡剂质量 分数	消泡剂品种			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	2.94	2.94	2.94	2.94
0.002	2.67	2.94	2.52	2.86
0.003	2.88	2.82	2.91	2.93
0.004	3.01	2.73	2.82	2.96
0.005	2.79	2.62	2.64	2.94

注:同表 3。

表 7 消泡剂品种和用量对硅橡胶
撕裂强度的影响 kN·m⁻¹

消泡剂质量 分数	消泡剂品种			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0	3	3	3	3
0.002	3	2	2	2
0.003	2	2	2	2
0.004	2	2	2	3
0.005	3	3	3	3

注:同表 3。

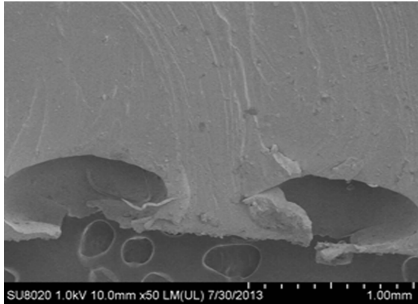
大,采用 1[#],3[#] 和 4[#] 消泡剂的硫化胶邵尔 A 型硬度和拉伸强度均呈先减小后增大再减小的趋势,而采用 2[#] 消泡剂的硫化胶拉伸强度整体呈下降趋势,撕裂强度先减小后增大。

当消泡剂质量分数为 0.004 时,采用不同消泡剂的硅橡胶断面的 SEM 照片如图 3 所示。

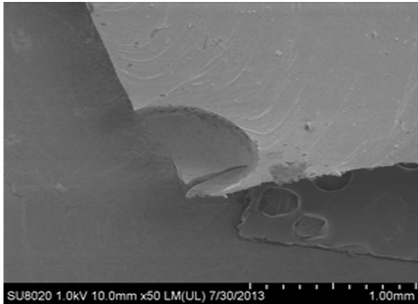
从图 3 可以看出,采用 3[#] 或 4[#] 消泡剂的硅橡胶未产生明显气泡。与 3[#] 消泡剂相比,采用 4[#] 消泡剂的硅橡胶的电绝缘性能和物理性能更优。

3 结论

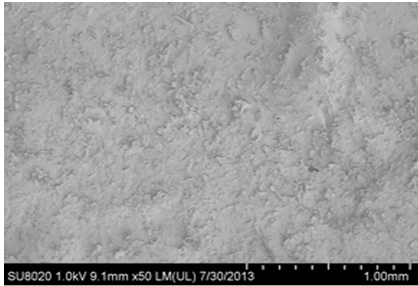
随着交联剂或催化剂用量的增大,硅橡胶的固化时间缩短,产生的气泡增多。使用消泡剂可有效抑制硅橡胶中气泡的产生。当交联剂用量为 0.95 份、催化剂用量为 1.05 份、聚氧乙烯聚氧丙烯季戊四醇醚质量分数为 0.004 时,硅橡胶的综合性能最佳。



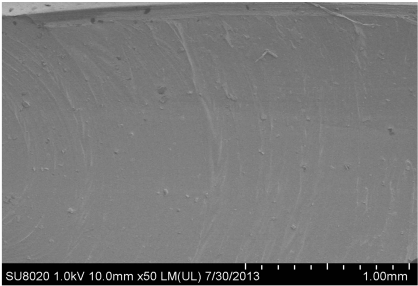
(a)1[#]消泡剂



(b)2[#]消泡剂



(c)3[#]消泡剂



(d)4[#]消泡剂

图 3 采用不同消泡剂的硅橡胶断面的 SEM 照片

参考文献:

[1] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 成都:四川科学技术出版社,2009: 1-3.
[2] 何强,贾奇博,卢咏来,等. 硫化硅橡胶交联结构与物理性能关系研究[J]. 橡胶工业,2010,57(5):268-274.

[3] 涂志秀,杨洋,刘安华,等. 加成反应型硅橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,2006,53(4):251-253.
[4] 张大勇,刘晓辉,王刚,等. 脱氢型室温硫化(RTV)硅橡胶气泡生成影响因素的研究[J]. 化学与黏合,2011,33(2):13-16.
[5] 谭必恩,张廉正,郝志刚,等. 加成型硅橡胶的制备及性能

[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(2): 180-182.

橡胶工业, 2000, 47(12): 716-719.

[6] 杨始燕, 谢择民, 高伟, 等. 高性能多功能硅橡胶的研究[J].

收稿日期: 2015-05-24

Study on Air Bubble Elimination and Properties of Addition Crosslinking HTV Liquid Silicone Rubber

TANG Long-xiang, CHENG Ming-xing, LIU Chun-hua, ZHAI Song-tao

(Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The effects of crosslinking agent, catalyst and defoamer on the curing time, electric insulation and physical properties of addition crosslinking HTV liquid silicone rubber were investigated. The results showed that, as the addition level of crosslinking agent or catalyst increased, the curing time of silicone rubber was shortened, the resistivity decreased at first and then increased, Shore A hardness changed little, tensile strength increased at first and then decreased, and the amount of bubble in silicone rubber increased. Defoamer could effectively inhibit the formation of bubble in silicone rubber. The properties of silicone rubber were optimized when the addition level of crosslinking agent and catalyst was 0.95 and 1.05 phr respectively, and the mass fraction of pentaerythritol polyoxyethylene polyoxypropylene ether.

Key words: HTV silicone rubber; bubble; physical property; resistivity

环保丁腈橡胶又添“新丁”

中图分类号: TQ333.7 文献标志码: D

2015年8月24日,由兰州化工研究中心开发的一种专门用于汽车密封件的高端专用环保型丁腈橡胶(NBR2805E)新产品,送到安徽中鼎密封件股份有限公司客户手中。经权威部门检测,各项指标均达到优级品指标要求。这标志着环保NBR又添“新丁”,国产NBR将首次应用于车用动态密封材料制造。

密封材料用NBR,不仅要求低温性、弹性和耐油性均衡,还要求高耐老化性能和低模具污染性能,生产难度极大。兰州化工研究中心的科研人员通过技术攻关,成功解决了低温乳液共聚时单体竞聚率差异大导致共聚物中结合丙烯腈链节分布不均、产品耐油性和耐低温性能差的难题;化解了高端密封材料要求的低分子聚合物含量小与低门尼粘度控制的矛盾,使门尼粘度稳定控制在较低的范围,确保了良好的加工性能;进一步优化解决了产品长期使用中的耐老化问题,开发了长

效老化防护技术,生产出了符合客户要求的环保型NBR2805E新产品。

经权威部门检测,NBR2805E新产品既具有优异的耐油、耐臭氧、耐磨和耐化学品腐蚀性和超常的耐化学稳定性,又具有良好的加工性能和物理性能,满足苛刻条件下使用的密封制品的特殊要求。这批NBR2805E产品将用于生产车用动态密封材料。

安徽中鼎密封件股份有限公司是NBR的高端用户,也是国内最大的橡胶密封件和汽车用橡胶制品生产企业,产品不仅为国内各大汽车主机厂配套,还打入欧美、日本等国际知名汽车公司的全球采购体系。目前该公司用于生产高端汽车密封件的NBR全部从德国朗盛和日本JSR公司进口。2015年6月,该公司致函中国石油,希望兰州石化公司为其生产环保型NBR2805E,并要求门尼粘度、结合丙烯腈含量、耐热老化性能和低温脆性等全部达到指标,以便替代进口产品,降低生产成本。

(摘自《中国化工报》,2015-08-25)