

硅橡胶的应用及改性技术

康 瑾

(南京扬子石化金浦橡胶有限公司, 江苏 南京 210048)

摘要: 介绍了硅橡胶的主要应用领域及改性技术。硅橡胶通过与二烯类橡胶、氟橡胶及三元乙丙橡胶并用进行改性, 可以获得优异的综合性能。用玻璃纤维和芳纶纤维增强硅橡胶, 可提高硅橡胶的绝缘性和耐烧蚀性。

关键词: 硅橡胶 并用改性; 增强改性

硅橡胶是高分子的硅有机化合物, 由二硅醇缩聚制得, 硅、氧原子交替形成主链, 是含有硅氧键(Si-O)的链状高分子弹性体。由于 Si-O 键的键能比碳-碳键高得多, 因此硅橡胶比其他普通橡胶具有更好的热稳定性。硅橡胶侧链是与硅原子相连的含碳基团, 为了提高硅橡胶的硫化活性及物理性能, 在侧基上引入少量(一般为 0.07%~0.22%)的不饱和乙烯基或其它有机取代基团, 这种低饱和性的分子结构使硅橡胶具有优异的耐高低温性能、耐臭氧老化和耐天候性能, 可在-100~250℃下长期使用, 在臭氧质量分数 150×10^{-6} 、常温拉伸状态下, 硅橡胶可保持数月不产生龟裂。同时具有优良的电绝缘性能, 耐电晕寿命是聚四氟乙烯的 1 000 倍, 耐电弧寿命是 FPT 的 20 倍。硅橡胶具有螺旋形分子构型, 分子链的柔性大, 分子间力较小, 因而具有良好的回弹性, 同时指向螺旋外的甲基可以自由旋转, 使硅橡胶具有独特的表面性能, 如憎水性及表面防粘性。硅橡胶的表面张力极低, 仅为 $2 \times 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$, 与绝大多数材料不粘, 是很好的隔离材料; 有适中的透气性, 适合做保鲜材料; 具有生理惰性, 无毒无味, 与其他材料不粘, 并能经受多次蒸煮消毒, 可广泛用于医疗卫生行业和食品工业。但硅橡胶的强度较低, 耐油、耐溶剂和耐酸碱性差, 较难硫化, 价格较贵。

1 硅橡胶的主要应用领域

硅橡胶硫化后具有优异的耐高低温、耐候、憎水、电气绝缘性、生理惰性等特点, 在国防军工、医

疗卫生及人们的日常生活中获得了广泛应用。硅橡胶按其硫化温度可分为高温(加热)硫化型和室温硫化型两大类, 高温硫化型硅橡胶主要用于制造各种硅橡胶制品, 而室温硫化型硅橡胶则主要是用作粘合剂、灌封材料或模具。

1.1 航天及航空工业

硅橡胶可以耐受极限温度, 在极端的应力条件及苛刻的环境下保持稳定, 不影响使用, 因而可以用于制造飞机或航天器内外部的门窗及面板密封件、机体空穴密封件、垫圈垫片、密封开关、发动机和液压装置的密封圈、电缆绝缘层等多种部件。耐烧蚀硅橡胶可以用于火箭燃油阀、发射井盖涂层及动力源电缆等。室温硫化硅橡胶也可作为机体气密性密封、窗框密封和防潮防震用灌封料。氟硅橡胶有极佳的耐油性, 是燃油控制隔膜、液压管线以及电缆夹板的理想材料。地面及空间站电脑均使用有机硅橡胶制造的键盘。硅橡胶已经成为航天及航空工业重要的高性能材料之一。

1.2 汽车工业

硅橡胶有优异的绝缘、耐热、耐油、耐老化等特性, 可以提高汽车各部件的使用性能, 几乎可用于汽车行业的各个方面。硅橡胶用于汽车密封垫圈及其他密封件, 可以为汽车从头灯到滤油器等所有装置提供强劲、持久的密封防护, 防漏耐用, 在极限温度及压力下不会出现裂缝或破裂; 用于连接器, 可以保护汽车插接件包括电气插头插座在内的电气连接, 避免受潮及腐蚀; 用于火花塞保护罩, 可避免火花塞溅水、受潮及粘附灰尘, 这对

于点火系统良好运转至关重要,同时还具有良好的电气绝缘特性及耐热性能;用于散热器、热交换器及水泵垫圈,可保证这些部件在传送防冻剂过程中不受腐蚀;还可以用于汽缸盖密封垫片、引擎盖、阀门盖、油泵或油盘,提高其耐油性。

1.3 电子工业

电子行业极为专业的应用对密封材料提出了很高的要求,硅橡胶所具有的优异特性完全能够满足电子行业制品的要求。硅橡胶可以作为密封件用于对加热器软管以及冷却剂软管要求极高的发动机工业生产领域;可以作为绝缘部件的主体材料用于发动机密封垫、电子封装、控制装置垫圈、电路及退耦降噪的特殊元件;也可以作为各种电子管或电气元件的主体材料用于涂层、密封,具有防潮、防尘、防震以及改进电性能的效果。由于硅橡胶具有宽泛的工作温度以及爆破强度,用硅橡胶制造软管可以避免扭结及真空塌陷。线缆领域将硅橡胶用于室内及室外的线缆终端连接器、绝缘装置及电涌放电器。耐高压液态硅橡胶非常适用于电力传输及配电。

1.4 医学领域

医用硅橡胶在生命科学、医疗器械、药物等领域中已得到广泛而重要的应用。硅橡胶除了可满足医用高分子材料的基本要求外,还具有耐热、耐寒、无毒、耐生物老化,对人体组织的负面作用极小,物理和机械性能较好等特点,成为最典型的医用高分子材料。

硅橡胶可制造医疗机械关键部件,包括人工心肺机输血管、膜式人工心肺机、胎儿吸引器和人工血液循环装置等;可作为器官或组织代用品,长期留置于体内的产品有脑积水引流装置、人造鼓膜、人工肌腱、人工心脏瓣膜附件等,短期留置于体内,起补液、抢救、引流注入、防粘连或消泡作用的产品有静脉插管、腹膜透析管、输血管胃镜套管、导液管和鼻插管等。硅橡胶在整容和修复术方面也得到了广泛的应用,如用于面部、颅骨和胸部整容手术以及修补内脏等。医用硅胶管是硅橡胶制品中发展最快、用途最广的产品,其发展趋势是微型、薄壁、多腔,一管多功能,如既能抽样检测,又能灌洗、输液等。

医用硅橡胶除了上述应用外,还应用于生物

医学工程领域,主要包括医疗用装置、医用电极、生物植入传感器的外包装材料。

1.5 其他

硅橡胶也广泛应用于机械、建筑、纺织、化工、轻工、印刷等行业,作为绝缘、封装、嵌缝、密封、防潮、抗震材料,也可制作辊筒。作为软模材料大量用于文物、工艺品、玩具、机械零件等的复制与制造。硅橡胶密封的半导体可以用于工业电机、机车及需要高压开关的电源、手机基站、卫星及雷达等高频通信。硅橡胶制作的玩具不怕撕咬,触感极佳,易于上色并且可以高温消毒,制作的游戏设备持久耐用,不怕风雨。

2 硅橡胶改性技术

2.1 并用改性

2.1.1 硅橡胶与二烯烃类橡胶并用

二烯烃类橡胶有良好的物理性能且价格较低,但耐臭氧和耐热老化性能差,而硅橡胶具有优异的耐臭氧和耐热老化性,二烯类橡胶与硅橡胶并用后可以获得较好的综合性能。例如硅橡胶与丁基橡胶并用可用于减震材料。丁基橡胶由于冲击变形阻尼大、弹性低被广泛用于减震材料,但温度对丁基橡胶的减震性能影响很大,只能在较窄的温度范围内起减震作用,而与硅橡胶并用后,由于硅橡胶有优异的耐高低温性能,并用胶的耐温性能得到显著改善,在很宽的温度范围内都具有减震作用。

2.1.2 硅橡胶与氟橡胶并用

硅橡胶与氟橡胶并用主要是改善硅橡胶的耐溶剂、耐酸碱性能和耐油性。氟橡胶一般作为耐热耐化学品的特种橡胶使用,具有优良的耐热性、耐油性和耐化学品性,但氟橡胶耐低温性差,价格高。日本JSR公司和Grafrene公司分别采用综合性能优异的硅橡胶与氟橡胶并用得到了性能和价格介于硅橡胶和氟橡胶之间的新型胶料。

从表1可以看出,随着硅橡胶并用比例的提高,硫化胶的耐低温性有较大提高,而拉伸强度、拉断伸长率下降,耐油性略有降低。

2.1.3 硅橡胶与三元乙丙橡胶并用

三元乙丙橡胶(EPDM)是橡胶制品中常用的合成橡胶之一。硅橡胶与EPDM并用的重点在

表 1 硅橡胶/ 氟橡胶并用胶性能

项 目	硅橡胶/ 氟橡胶并用比			
	0/ 100	30/ 70	40/ 60	50/ 50
邵尔 A 型硬度/ 度	70	75	67	58
拉伸强度/ MPa	22. 5	16. 2	10. 7	8. 2
拉断伸长率/ %	389	199	176	178
压缩永久变形(200 ℃× 72 h)/ %	45	52	56	43
耐油体积变化率/ %				
ASTM 3 # (175 ℃× 3 h)	15. 0	18. 4	20. 1	24. 6
Fuel B R(T× 7 h)	58	78	92	100
低温性能/ ℃	3	- 5	- 11	- 38

于提高两者的相容性和共硫化特性。一般采用两段硫化工艺, 可以提高并用胶的拉伸强度、定伸应力和耐老化性能; 使硅橡胶和 EPDM 分子链分别离子化, 通过提高离子键、氢键和分子间作用力来增强两种橡胶之间的相互作用, 形成近似连续的稳定相结构。

EPDM 价格便宜, 具有优良的物理性能、耐化学介质性、耐臭氧性、耐寒性和电绝缘性等特点, 但其耐热性差。以 EPDM 为主, 与硅橡胶并用的胶料, 硫化胶的耐高温性和抗压缩变形性得到改善; 以硅橡胶为主, 与 EPDM 并用的胶料, 硫化胶的耐碱性、电绝缘性、耐水蒸气性和物理性能提高。胶料的物理性能对比见表 2。

表 2 硅橡胶、EPDM 和硅橡胶/ EPDM 并用胶的物理性能

项 目	硅橡胶	硅橡胶/ EPDM	EPDM
拉伸强度/ MPa			
25 ℃	7. 9	11. 8	12. 4
150 ℃	5. 9	5. 2	2. 9
拉断伸长率/ %	200	600	514
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	11. 3	33. 1	33. 1
老化性能(200 ℃× 72 h)			
拉伸强度/ M Pa	7. 5	7. 0	5. 6
拉断伸长率/ %	114	514	514

2. 2 增强改性技术

2. 2. 1 玻璃纤维增强改性

甲基苯基乙烯基硅橡胶、适量的聚四氟乙烯(PTFE)和玻璃短纤维等经过混炼、两段硫化制得玻璃短纤维增强的橡塑合金材料, 其性能见表 3。

玻璃短纤维增强的橡塑合金材料具有优良的成型加工性能, 可用于生产形状复杂的制品, 并且

表 3 玻璃短纤维增强的橡塑合金材料性能

项 目	结果	项 目	结果
邵尔 A 型硬度/ 度	89	表面电阻率/ Ω	2. 3× 10 ¹⁴
拉伸强度/ MPa	5. 58	体积电阻率/ (Ω · cm)	2. 8× 10 ¹⁶
拉断伸长率/ %	140	介电强度/ (kV · mm)	16
撕裂强度/ (kN · m ⁻¹)	294		

具有良好的耐热、耐寒和电绝缘性, 与未经玻璃纤维增强的甲基苯基乙烯基硅橡胶相比, 撕裂强度及耐磨性均有所提高, 可用于航空接插件的制造, 制得的接插件耐低温、耐湿气绝缘性和介电性能均达到了要求。

2. 2. 2 芳纶增强改性

耐高温的芳纶纤维可提高硅橡胶的耐烧蚀性能, 作为热防护材料提高防护性能。在硅橡胶的烧蚀过程中, 首先是氧乙炔火焰燃烧产生的高温传递到试件表面, 试件吸收大量的热能, 温度升高, 当到达一定程度后, 试件开始熔融、分解, 形成碳化层, 同时放出低分子气体吸收热量, 并以反方向运动带走热量。随着烧蚀过程的进行, 碳化层增厚, 使分解速度降低, 由于表面热传导、热辐射的作用, 碳化层不断增厚。当加热表面的内移速度等于碳化层与原始材料界面的内移速度时, 呈现稳定的碳化状态, 达到烧蚀平衡。苯基硅橡胶的烧蚀性能优于乙烯基硅橡胶, 这是由于苯基对自由基有稳定作用, 本身不易被氧化, 并且苯基可脱氢成碳留在碳化层阻止烧蚀过程的进一步发生, 因此提高苯基含量可有效改善耐烧蚀性能。在硅橡胶中加入芳纶纤维, 可以提高材料中的苯基含量, 同时由于芳纶模量适中, 在烧蚀过程中有利于促进绝热层形成较牢固的结碳层。芳纶纤维的用量对材料的烧蚀性能有较大影响, 芳纶纤维用量增加, 绝热层的烧蚀率降低, 但芳纶纤维用量过大会降低胶料的加工性能, 导致芳纶在胶料中分散度降低, 不仅难以进一步降低材料的烧蚀率, 反而会使结碳层的致密性降低, 导致材料耐烧蚀性能下降。

3 结语

硅橡胶具有优异的耐高低温性能, 是目前最好的耐寒、耐高温橡胶, 同时它的电绝缘性优良, 对热氧化和臭氧的稳定性高, 化学惰性大。硅橡胶的牌号繁多, 可广泛应用于航空航天、汽车、电子、办公器材、建筑、医疗及食品等行业, 已成为与民生息息相关的重要特种橡胶。但硅橡胶也存在一些缺点, 强度较低, 耐油、耐溶剂和耐酸碱性差, 较难硫化, 而且价格较贵。所以, 近年来硅橡胶的改性研究越来越引起人们的关注, 这对提高硅橡胶的性能, 扩大硅橡胶的应用领域必将起到积极的作用。