

硅橡胶配方技术讨论

北京橡胶工业研究设计院教授级高工 谢忠麟

一、合理选用硅橡胶混炼胶

近年来, 橡胶厂大多选用硅橡胶混炼胶。国内供应厂家主要有: 东爵精细化工(南京)有限公司、镇江宏达化工有限公司、深圳天玉高分子材料有限公司等; 国外供应厂家有: 美国道康宁和通用电器公司、法国罗纳公司、日本东芝和信越公司、韩国海龙公司等, 可提供多种用途、多种硬度混炼胶, 制品厂可根据产品特点进行选用。这些混炼胶由于是批量生产, 尤其是混炼时采用抽真空的捏合机, 因此质量比较好而稳定。一般不添加热稳定剂和硫化剂, 用户可自行调配, 但要注意由于每种混炼胶的含胶率不一, 交联剂的用量应通过试验确定(过氧化物交联剂在硅橡胶中的用量范围比较狭窄, 因此应严格控制)。国产与进口硅橡胶混炼胶的最大的差距是目前国产品仍易产生结构化, 即贮存可使用时间相对较短。本人曾用过已贮存 20 多年的某进口混炼胶, 仍有良好的加工性, 主

要原因是国外混炼胶采用专门的结构控制剂, 而国产品结构控制剂品种单一。本人认为, 制品厂选用硅橡胶混炼胶, 甚至比自己混炼更为经济。

二、不用二段硫化的硅橡胶

本人选用美国道康宁公司不用二段硫化(NPC)硅橡胶混炼胶进行高硬度模制品的生产, 与自己混炼的胶料进行对比, NPC 胶料混料十分容易, 硫化流动性好, 不结构化, 而采用 4 号气相法白炭黑的胶料, 混炼十分困难, 只有添加大量的结构控制剂才能顺利进行混炼, 而且停放后容易产生结构化, 使用前需要反复薄通(NPC 胶不用), 才能出片。综合物性均为 NPC 高, 特别是即使未经二段硫化, NPC 胶的压缩永久变形仍大大优于经 $200 \times 24\text{h}$ 二段硫化的自行混炼的胶料, 而且 NPC 胶经过短时 ($200 \times 4\text{h}$) 的二段硫化更具有十分卓越的压缩永久变形性能。表 1 列出部分试验结果。

表 1 用与不用二段硫化的高硬度硅橡胶的对比

胶料编号	1			2			3	
混炼胶特点	用二段硫化 国产 110-2 4# 气相法白炭黑			不用二段硫化 NPC80 与 NPC40 混炼胶			NPC980/50 与 NPC940/50 混炼胶	
二段硫化 (200) 时间/h	0	4	24	0	4	24	0	4
断裂强度/M Pa	5.32	5.26	5.42	6.90	6.78	7.62	7.10	6.80
扯断伸长率, %	375	360	310	200	180	180	273	228
扯断永久变形, %	24	16	8	4	4	4	8	6
撕裂强度/kN · m ⁻¹	15.42	14.34	14.24	23.89	22.76	24.62	24.0	23.5
压缩永久变形 (175 × 22h, 25%)								
第 1 次试验	70.43	49.44	23.90	15.0	5.36	4.17	16.77	11.59
第 2 次试验	72.30	47.3	25.30	18.20	6.47	4.85	-	-
第 3 次试验	-	-	-	11.88	7.78	-	-	-

1# 中加入结构控制剂, 1~ 3# 均加入自制复合热稳定剂和 DCP (膏状) 交联剂。

三、耐高温硅橡胶

耐高温 (300~ 350) 的硅橡胶主要有苯基硅橡胶、苯醚撑硅橡胶、硅硼橡胶和硅氮橡胶。由于它们合成困难, 价格奇昂, 有些品种 (例如硅硼橡胶) 原料还有剧毒, 因此难以大批量应用。

一般的商品硅橡胶是甲基乙烯基硅橡胶, 需要添加耐热稳定剂 (最有效的是三氧化二铁), 一般最高使用温度为 250 。我们曾通过对多种热稳定剂进行试验, 采取复合和特殊处理的方法, 硅橡胶硫化胶在 300 下也只能短时间保持弹性和密封效果。商品耐油硅橡胶—氟硅橡胶则只能耐 180 。中科院化学研究所在耐热硅橡胶方面取得了很大的成功, 摘要介绍如下。

1. 耐 350 高温硅橡胶。

使用化学所自己合成的甲基苯基硅氮橡胶作为商品乙烯基硅橡胶的耐热添加剂来消除主链的降解, 耐热水平提高到 350 , 县有良好物性, 表 2。

表 2 硅氮橡胶对硅橡胶性能的影响

硅氮橡胶添加量 (质量份)	0	20
硬度 (邵尔 A 型), 度	45	41
断裂强度/M Pa	6.9	8.2
扯断伸长率, %	260	320
热空气老化 (350 × 24 h) 后性能变化:		
硬度, 度	+ 17	+ 7
断裂强度, %	- 53.6	- 23.2
扯断伸长率, %	- 50	- 31.2
热失重, %	33	8

2. 耐 250 的氟硅橡胶

通过加入抗氧剂、抗主链降解剂 (硅氮橡胶) 以及改进交联系统 (用化学所合成的聚硅氮烷交联剂 KH-CL 交联) 来提高氟硅橡胶的热稳定性。由表 3 可见, 经 250 × 24h 老化后含硅氮烷的 HTV-A 力学性能变化很小, 大大优于美国道康宁公司的氟硅橡胶。

表 3 氟硅橡胶硫化胶的性能对比

胶料牌号	化学所		美国康宁 氟硅胶
	HTV-A *	HTV-B *	
硬度 (邵尔 A 型), 度	30	38	45
断裂强度/M Pa	6.99	10.19	10.29
扯断伸长率, %	400	340	350
热空气 (250 × 24h) 老化后性能:			
硬度, 度	26	26	20
	(- 4)	(- 12)	(- 25)
断裂强度, %	4.41	1.37	3.43
	(- 36.9)	(- 86.56)	(- 66.67)
扯断伸长率, %	420	240	100
	(+ 5)	(- 29.4)	(- 71.4)

* HTV-A 和 B 分别为含和不含硅氮橡胶的氟硅橡胶胶料。

** 括号内为“性能变化数据”。

四、硅橡胶与金属的粘合

目前, 硅橡胶大多采用开姆洛克 (Chem lok) 607 或 608, 氟硅橡胶采用 608 与金属粘合。也可使用美伽姆 (Megum) 14135 或 3290-1 以及美国 Morton 公司 Thixon 304。

哈尔滨化工研究所生产的 YG0- 1401 粘结剂 (又称 VTPS, 成分为乙烯基三特丁基过氧硅烷) 对硅橡胶有优良的粘合效果。VTPS 除了涂刷外, 还可以直接混入胶料中使用, 效果也不错, 为了防止粘模, 模腔喷涂聚四氟乙烯更好。

上述硅烷类粘合剂受表面处理、涂刷工艺以及环境因素影响, 要很好掌握, 否则会使粘合强度波动, 甚至失粘。□

- 在刚公布的 2000 年第一批 13 家广西壮族自治区级技术中心建设企业中, 桂林橡胶机械厂榜上有名。该厂技术中心由总工程师兼任主任, 财务单独列帐, 每年提取销售收入的 3% 作为产品研制费用。技术中心实行产品承包等措施, 大大调动了工程技术人员积极性、创造性。新产品开发成果累累。今年上半年新产品产值 4189 万元, 占总产值的 71.5%。企业上半年已获两项专利。(陈维芳)