

提高硅橡胶撕裂强度和粘接强度的研究

贾宝新

(陕西动力机械设计研究所, 陕西 西安 710100)

摘 要: 在借鉴成熟硅橡胶配方的基础上, 以甲基乙烯基硅橡胶为主体, 通过调整配方和工艺, 来进行提高硅橡胶撕裂强度和粘接强度的配方设计和工艺研究, 经分析试验, 有效地提高了硅橡胶的撕裂强度和粘接强度。

关键词: 硅橡胶; 撕裂强度; 粘接强度

中图分类号: V255

文献标识码: B

文章编号: (2005)05-0043-04

Study on improvement of tearing and felting strength of the silicon rubber

Jia Baoxin

(Shaanxi Power Machine Design and Research Institute, Xi'an 710100, China)

Abstract: The study was conducted for improving the tearing and felting strength of silicon rubber based on the mature silicon rubber formula and MVQ. Through formula adjustment and comprehensive comparison tests, the best formula and processing technique were determined for silicon rubber with high tearing and felting strength.

Key words: silicon rubber; tear strength; felt strength

1 引言

硅橡胶是指分子主链为-Si-O-无机结构, 侧链为有机基团的一类弹性体, 其耐高、低温性能好, 使用范围约-100℃~300℃, 耐高温性与氟橡胶相当, 耐低温性在所用橡胶材料中是最好的; 具有优异的耐候老化性能; 具有优良的生物医学性能

和防潮性能; 具有优良的电绝缘性能, 可做高级绝缘制品; 但其机械强度、粘接强度比较差, 因此在使用中受到了很多限制。

成熟配方的硅橡胶混炼胶的撕裂强度以及金属的粘接强度均较低(撕裂强度 5~10kN/m, 粘接强度 0.8~1.0MPa), 在某些场合很难满足使用要求, 为了提高硅橡胶的撕裂强度和粘接强度, 进行了配方和工艺研究。

2 硅橡胶胶料的配方设计

2.1 硅橡胶生胶的选择

生胶选择牌号为 110-2 的甲基乙烯基硅橡胶, 其是甲基乙烯基硅橡胶中应用最多的, 许多成熟配方的硅橡胶胶料都采用它。

2.2 硫化剂的选择

甲基乙烯基硅橡胶常用的硫化剂均为过氧化物, 这里选择成熟配方较常用的硫化剂 BP。

2.3 补强体系及结构控制剂的选择

影响拉伸强度和撕裂强度最重要的因素就是补强体系, 在热硫化型硅橡胶配方中更是如此, 热硫化型硅橡胶常用的补强剂为气相白炭黑, 因此选用气相白炭黑作为补强剂。

根据硅橡胶成熟配方的经验, 单单用普通的气相白炭黑很难提高硅橡胶胶料的拉伸强度和撕裂强度, 需要进行深入地研究。

2.3.1 气相白炭黑品种对硅橡胶性能的影响

根据白炭黑粒径对补强效果的影响表明: 粒径越小, 比表面积越大, 白炭黑表面吸附橡胶分子的能力就越强, 补强效果就越好。根据这个原则, 尽量选择粒径较小的气相白炭黑。气相白炭黑常用的是 2# 气相白炭黑和 4# 气相白炭黑, 其性能对比见表 1。

表 1 气相白炭黑性能

Tab.1 Performance of gaseous white charcoal

牌 号	比表面积/(m ² /g)
2#	≥200
4#	≥300

根据表 1 的数据, 选择 2# 气相白炭黑和 4# 气相白炭黑进行配方试验, 硫化胶性能见表 2, 证明 4# 气相白炭黑比表面积大于 2# 气相白炭黑, 补强效果优于 2# 气相白炭黑。因此选用 4# 气相白炭黑作为补强剂。

2.3.2 结构控制剂及增强剂对气相白炭黑补强硅橡胶性能的影响

细粒径高比表面积的气相白炭黑虽然使硅橡胶胶料的物理机械性能有所提高, 但拉伸强度和撕裂强度还较低, 因此采用结构控制剂对 4# 气相白炭黑进行处理, 以提高 4# 气相白炭黑对硅橡胶的补强效果。

白炭黑的表面都存在着羟基, 气相白炭黑表面的羟基对硅橡胶的影响有如下两点:

(1) 使气相白炭黑表面呈亲水性, 以至于使气相白炭黑虽然有较大的比表面积, 但对橡胶缺乏良好的浸润性和分散性, 对橡胶的补强效果差。

(2) 气相白炭黑表面含有活性的 -OH, 使它在贮存和加工中, 在常温条件下, 即可与硅橡胶分子链的硅醇端基发生缩合反应, 又可与硅橡胶分子主链中的氧原子形成氢键, 使白炭黑与硅橡胶生胶之间产生结构化, 从而使得胶料产生凝胶(气相白炭黑凝胶量达 80%), 使胶料硬化, 降低可塑性, 从而失去加工工艺性能。

为了防止和减弱气相白炭黑表面的羟基对硅橡胶的影响, 提高硅橡胶胶料的性能, 采用结构控制剂对气相白炭黑进行处理。结构控制剂实际上是白炭黑表面的 -OH 的钝化处理剂, 在混炼硅橡胶胶料中, 加入结构控制剂, 使它的活性官能基优先与白炭黑表面的 -OH 作用, 致使白炭黑表面的 -OH 失去活性, 避免白炭黑与硅橡胶生胶之间产生结构化。另外, 加入结构控制剂, 可使白炭黑表面的羟基变为有机硅氧基, 使白炭黑表面覆盖一层有机硅单分子层, 使白炭黑表面由亲水变为疏水, 提高硅橡胶对白炭黑的湿润能力, 有助于白炭黑分散, 提高补强效果。通常用的结构控制剂有二苯基硅二醇、羟基硅油和硅氮烷。

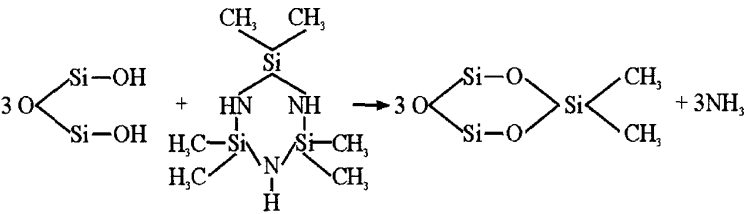
将二苯基硅二醇、羟基硅油和硅氮烷分别作为结构控制剂进行配方试验, 对比硅橡胶硫化胶的性能, 见表 2。据表 2 的结果可以看出, 以硅氮烷作为结构控制剂的配方补强效果最好, 拉伸强度和撕裂强度最高。由于考虑到硅氮烷价格较高, 单用量比较大, 而且物性还未能达到很理想的数值, 经试验采用硅氮烷和羟基硅油配合使用, 并在此基础上加入少量的增强剂 1, 取得较好补强效果, 拉伸强度和撕裂强度均达到较高的数值。

从表 2 可知硅氮烷、羟基硅油和增强剂 1 与 4# 气相白炭黑配合的 5# 配方性能最为理想, 拉伸强度达 7.3~7.8MPa、撕裂强度达 23~25.3kN/m。采用硅氮烷、羟基硅油和增强剂 1 配合使用具有较好补强效果的原因, 经分析有如下四点:

(1) 由于使用比表面积较大的 4# 气相白炭黑, 比表面积越大, 白炭黑表面的羟基就越多, 白炭黑对橡胶的浸润性和分散性就越差, 结构化就越严重, 所以最好使用活性较高的结构控制剂

处理白炭黑,才能充分发挥 4# 气相白炭黑的小粒径补强好的作用。硅氮烷和羟基硅油活性均比较高,尤其硅氮烷的活性更高。

(2) 硅氮烷遇水即分解,并很快与白炭黑反应,其反应式如下:



反应后在白炭黑表面产生甲基硅氧基,硫化时在过氧化物(硅橡胶常用硫化剂均是过氧化物)的催化下,易于使白炭黑和硅橡胶大分子产生较强的化学结合。

结构控制作用,另外羟基硅油还可以使白炭黑软化,因此羟基硅油有助于白炭黑很好地分散和浸润橡胶,以提高补强性能。

(3) 羟基硅油不需进行热处理就能发挥很好的结构控制作用,这非常有助于改善加工性能,填补在热处理前硅氮烷还没有充分发挥作用时的

(4) 加入增强剂 1,由于它存在不饱和基团和硅氧烷基,在硫化时易在硅橡胶大分子与白炭黑之间搭桥,可以加强白炭黑分子与硅橡胶大分子之间的结合。

表 2 各种不同补强体系对硅橡胶硫化胶性能的影响

Tab.2 Effect of various enhance systems to the performance of silicon rubber glue

编 号	1	2	3	4	5
配合及性能					
甲基乙烯基硅橡胶 (110-2)	100	100	100	100	100
2# 气相白炭黑	45				
4# 气相白炭黑		45	45	45	45
二苯基硅二醇	3	8			
羟基硅油			适量		适量
硅氮烷				适量	适量
增强剂 1					适量
Fe ₂ O ₃	5	5	5	5	5
硫化剂 BP	1	1	1	1	1
硫化胶性能					
拉伸强度/MPa	4.5	5.4	6.4	7.2	7.3~7.8
扯断伸长率/(%)	236	326	365	412	480~520
硬度/邵尔 A	46	53	55	56	59~62
撕裂强度/(kN/m)	5.0	8.2	10.5	18.2	23~25.3

硅氮烷、羟基硅油和增强剂 1 配合使用的胶料要注意的一点是,胶料混炼中除硫化剂以外的配合剂添加完后,胶料需进行高温热处理,目的是:①迅速和充分发挥硅氮烷和增强剂 1 对白炭黑的结构控制作用和表面处理作用,增强结构控制作用;②使硅氮烷与白炭黑反应的产物氨气挥发完全;③有利于各种配合剂分散均匀。

提高硅橡胶的撕裂强度。

2.4 硅橡胶胶料的配方设计结果

根据以上硅橡胶生胶、硫化剂、补强体系及结构控制剂选择的分析试验结果,认为表 2 中 5# 配方撕裂强度较高,满足特殊场合的使用需求。

3 粘接工艺研究

3.1 粘接剂的研究

硅橡胶胶料粘接采用涂粘接剂的方法。硅橡

根据以上分析试验结果,认为采用硅氮烷、羟基硅油和增强剂 1 与 4# 气相白炭黑配合,可以
万方数据

胶常用的粘接剂主要有：硅烷偶联剂 KH-550、硅烷偶联剂 A-151、硅烷偶联剂 VTPS、胶粘剂开姆洛克 CH-608，这四种粘接剂的粘接效果是不同的。按 GB11211-89 的方法，将这四种粘接剂分别进行了硅橡胶胶料和铝合金的粘接对比试验，试验结果见表 3。

表 3 粘接剂的对比试验

Tab.3 Contrast experiments of adhesive

粘接剂	粘接强度/MPa
硅烷偶联剂 KH-550	1.2
硅烷偶联剂 A-151	1.0
硅烷偶联剂 VTPS	1.8
胶粘剂开姆洛克 CH-608	2.0

由表 3 可知，胶粘剂开姆洛克 CH-608 涂到铝合金表面与硅橡胶胶料有最好的粘接强度。因此，选择胶粘剂开姆洛克 CH-608 作为硅橡胶的粘接剂。

3.2 粘接方法的研究

由于硅橡胶本身粘接性就比较差，所以考虑在硅橡胶胶料中加增粘组分，以提高其的粘接性。但如果在胶料中都加增粘组分，由于一般用的增粘组分价格均比较高，使成本增加很多，因此采用增加一层粘接过度层的方法，即在原硅橡胶胶料（表 2 中 5# 配方）中添加增粘组分的胶料为粘接过度层胶料，将此胶料出成一薄层胶片（厚度约为 0.5mm）包覆在金属件外，然后再包覆原硅橡胶胶料进行压制。由于粘接过度层胶料需要很少，所以能有效降低成本。

粘接过度层胶料中使用增粘组分，硅橡胶一般用硅烷偶联剂。硅烷偶联剂通常是在同一个硅原子上含有两种具有不同反应活性基团的低分子化合物，可用通式 $R-Si-X_3$ 表示，R 是具有反应活性的有机基，如氨基、乙烯基、环氧基等，在硫化时，R 基团可与橡胶大分子发生化学反应，X 是能够水解的烷氧基，如甲氧基、乙氧基等，它可以与具有亲水性表面无机物发生化学反应，因此硅烷偶联剂在橡胶和无机物之间产生“架桥”作用。根据硅烷偶联剂作用机理，认为用硅烷偶联剂作为粘接过度层胶料中使用增粘组分来提高硅橡胶胶料与金属件的粘接效果是可行的。

烷偶联剂 A-151（化学名称为乙烯基三乙酰氧基硅烷）作为粘接过度层胶料中使用的增粘组分。经试验，使用粘接过度层胶料可使硅橡胶胶料和铝合金的粘接强度从单涂胶粘剂开姆洛克 CH-608 的 2.0MPa 提高到 2.6MPa。

3.3 粘接工艺的试验结果

根据以上对粘接剂和粘接方法的分析试验，认为使用胶粘剂开姆洛克 CH-608，并且采用加硅烷偶联剂 A-151 的粘接过度层，这样的粘接工艺可提高硅橡胶的粘接强度。

4 结论

通过试验研究及分析，主要得出以下结论：

- (1)在硅橡胶配方中，使用细粒径高比表面积 4# 气相白炭黑结构控制剂采用硅氮烷、羟基硅油的配合，并加入增强剂 1，可获得撕裂强度较高的硅橡胶胶料。
- (2)使用胶粘剂开姆洛克 CH-608 作为硅橡胶粘接的粘接剂，可获得较好的粘接效果。
- (3)在硅橡胶胶料中，加入少量的硅烷偶联剂 A-151 可提高硅橡胶与金属的粘接强度。
- (4)硅橡胶的粘接强度还远不及其他橡胶材料，硅橡胶的粘接试验还需要进一步深入研究。

参考文献：

[1] 谢遂志等主编. 橡胶工业手册(第一分册)[M]. 北京：化学工业出版社，1998.

[2] 王梦蛟等主编. 橡胶工业手册(第二分册)[M]. 北京：化学工业出版社，1999.

[3] 梁星宇等主编. 橡胶工业手册(第三分册)[M]. 北京：化学工业出版社，1998.

[4] 林孔勇等主编. 橡胶工业手册(第六分册)[M]. 北京：化学工业出版社，1998.

[5] 刘植榕等主编. 橡胶工业手册(第八分册)[M]. 北京：化学工业出版社，1997.

[6] 薛晓军，贺平，金冰. 橡塑复合半膜成型工艺. 火箭推进[J]，2004，30(5).

(编辑：陈红霞)

选择常用的，据报导提高粘接强度较好的硅
万万数据