

高硬度硅橡胶耐热性能与压缩回弹性能的改善

王艳, 朱辉, 李光明

(西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049)

摘要:研究了 Al_2O_3 和气相法白炭黑对硅橡胶的增强作用, 考察了表面处理 Al_2O_3 对不同硬度硅橡胶性能的影响。结果表明, Al_2O_3 增强的硅橡胶老化前后的性能均优于白炭黑填充体系。 Al_2O_3 经硅烷偶联剂处理后提高了表面活性。不同硬度混炼胶的并用, 可使硅橡胶硬度、耐热性和压缩回弹性满足使用要求。

关键词:硅橡胶; 白炭黑; 氧化铝; 硅烷偶联剂; 热稳定性; 压缩回弹性

中图分类号: TQ 333.93 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000 - 1255 (2006) 02 - 0133 - 05

随着特种印刷行业的快速发展, 电化铝烫印以其独特的印刷效果弥补了其他印刷手段的不足, 已成为高档商品普遍采用的装饰、印刷工艺。但是, 目前传统烫印均采用铜、锌版, 只能烫印平面而无法提供各种形状商品烫印的需求, 因此需要开发一种耐高温 (250 °C)、具有良好的压缩回弹性, 邵尔 A 硬度可控制在 60, 70, 80 及 90, 且易于加工的弹性体。本工作选择了硅橡胶作为该材料的基体^[1-3], 研究重点包括 Al_2O_3 与气相法白炭黑 (AS) 填充硅橡胶的硬度与力学性能的比较, Al_2O_3 经硅烷偶联剂表面处理后对硅橡胶性能的影响, 添加金属氧化物对硅橡胶耐热性的作用, 不同硬度硅橡胶胶料的配合, 以及如何提高硅橡胶的耐热性和压缩回弹性。

1 实验部分

1.1 原材料

硅橡胶混炼胶, 牌号为 R 401/70 S, R 401/40 S, 德国 Wacker 公司生产; 过氧化二异丙苯 (DCP), 国营太仓塑料助剂厂生产; AS, 4[#], 沈阳化工股份有限公司生产; 乙烯基三乙氧基硅烷 (A 151), 试剂级, 哈尔滨化工研究所实验厂生产; Al_2O_3 , 500 目, 中国长城铝业公司水泥厂生产; 纳米氧化铈, 分析纯, 广东瑞尔化学有限公司生产; 盐酸、氨水、无水乙醇均为试剂级, 西安化学试剂厂生产。

1.2 试样制备

Al_2O_3 表面处理 (质量份) Al_2O_3 100, 去离子水 18, 无水乙醇 2, 偶联剂 A 151 分别为 0.5, 1, 1.5。将称好的去离子水、无水乙醇、A 151 混

合均匀, 然后加入适量盐酸, 调节 pH 值至 4~5, 分别加入 Al_2O_3 , 搅拌 15 min, 置入真空烘箱中, 于 140 °C 烘干至质量恒定, 待用。

硅橡胶试样制备 硅橡胶的混炼在上海橡胶机械厂生产的 SK-160B 型开放式炼胶机上进行, 配方以质量份计。试样硫化在江苏省海门县轻工机械厂生产的 YX(D)-45 型压力成型机上进行, 一段硫化温度为 (160 ± 5) °C, 硫化压力 (模内) 为 5 MPa, 硫化时间为 10 min/mm; 二段硫化在热烘箱中于 150 °C 处理 1 h, 再升温至 200 °C 处理 4 h, 随烘箱降温。硅橡胶的热老化处理在烘箱内进行, 于 250 °C 经热空气老化 48 h。

1.3 分析与测试

拉伸强度、撕裂强度、扯断伸长率采用上海化工机械四厂生产的 XLL-250 型橡胶拉伸试验机按照 GB 828—1982 测定。邵尔 A 硬度用无锡市前州测量仪器厂生产的硬度计按照 GB 351—1983 测定。压缩回弹性的测量是把待测试样置于热变形仪的压杆下, 将 1 kg 的重物放入载荷盘上, 持续 1 min 后取下, 用厚度计测量形变恢复到相同高度所需的时间, 每个试样取 3 个不同位置测量, 求取平均值。

2 结果与讨论

2.1 填料对混炼胶性能的影响

2.1.1 表面未处理 Al_2O_3 和 AS

从图 1 可以看出, Al_2O_3 增强硅橡胶的力学性

收稿日期: 2005 - 02 - 01; 修订日期: 2005 - 12 - 18。

作者简介: 王艳 (1981—), 女, 硕士研究生。

能和耐老化性能均比 AS 填充体系高。在硅橡胶中加入 10 份以下的 AS 或者 Al_2O_3 , Al_2O_3 增强硅橡胶的各项性能低于同样填充量的 AS 增强胶料^[4], 但随着 AS 用量的进一步增加, 硅橡胶常温力学性能大幅度下降。将邵尔 A 硬度从 70 提高到 90 时, 需要 14.5 份的 AS 或者 40 份的 Al_2O_3 ^[5], 因此 AS 填充体系老化前的力学性能不如 Al_2O_3 填充体系。老化后, 添加 AS 的硅橡胶性能迅速下降, 而添加 Al_2O_3 的胶料性能下降平缓, 可持续使用较长时间。

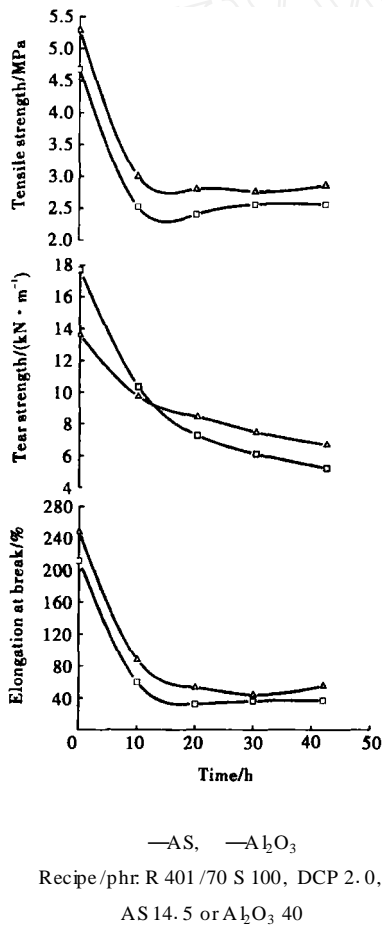
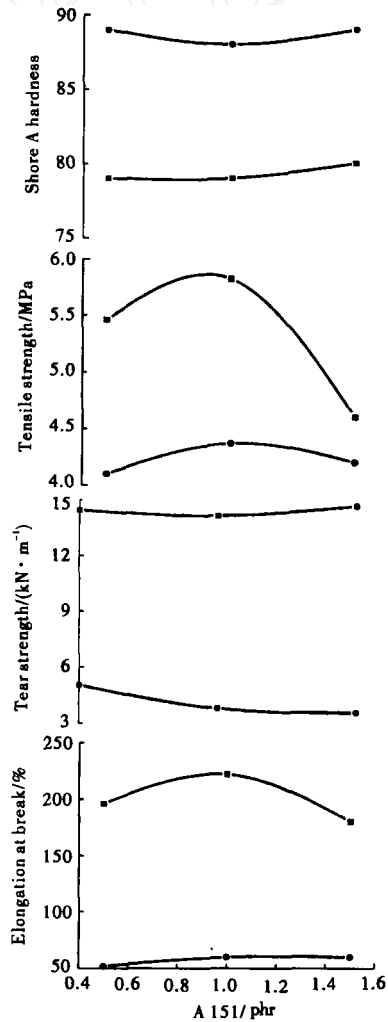


Fig 1 Effects of AS and Al_2O_3 on mechanical properties of silicon rubber (Shore A hardness 90)

2.1.2 表面处理 Al_2O_3 对 R 401/70 S 混炼胶性能的影响

采用含乙烯基的硅烷偶联剂 A 151 对 Al_2O_3 进行了表面处理, 使填料颗粒表面带有可以与硅橡胶反应的活性基团, 改善了填料颗粒与橡胶基体的结合^[6]。从图 2 可以看出, 用 A 151 处理的 Al_2O_3 对硅橡胶硬度影响不明显, 但以 1 份 A 151

处理的 Al_2O_3 填充硅橡胶邵尔 A 硬度变化最小。随着 A 151 用量的增加, 老化前后硅橡胶的拉伸强度和扯断伸率先增大以后逐渐减小, 在 A 151 质量份为 1.0 时达到最大值。老化后的硅橡胶虽然在 A 151 为 1.5 份时保持率最高, 但是其初值远低于 A 151 为 1.0 份时。综合上述结果, 100 份 Al_2O_3 用 1.0 份 A 151 处理较为适宜。



— Al_2O_3 / A 151 before aging — Al_2O_3 / A 151 after aging
Recipe/phr: R 401/70 S 100, DCP 2.0, Al_2O_3 / A 151 30

Fig 2 Effect of Al_2O_3 / A 151 on thermal stability of silicon rubber

2.1.3 表面处理 Al_2O_3 对 R 401/40 S 混炼胶性能的影响

尽管以 R 401/70 S 为基体的高硬度硅橡胶具有较好的力学性能和耐老化性能, 但是其压缩回

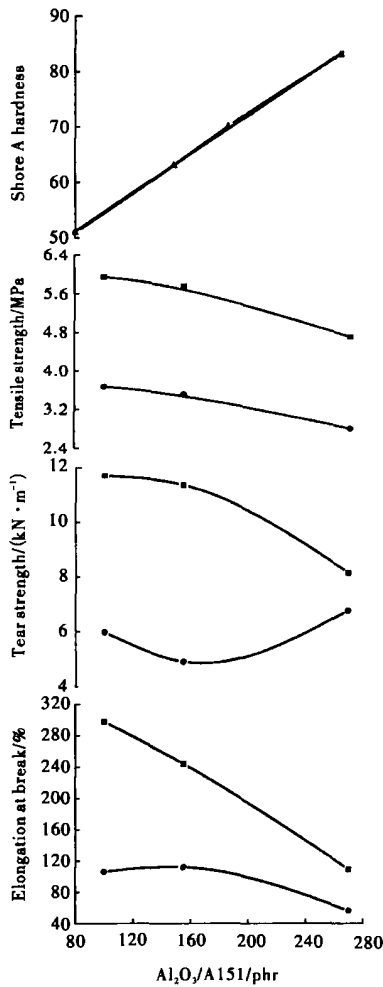
弹性仍然较差 (见表 1)。鉴于 R401/70 S 硅混炼胶在大量填充经表面处理的 Al_2O_3 后,其撕裂强度随后有上升趋势,本工作选用弹性优于 R 401/

70 S 的 R 401/40 S,通过填充 Al_2O_3 制备邵尔 A 硬度在 70~80,可满足高温下长期使用的高撕裂硅橡胶,结果见图 3。

Table 1 Compression deformation of silicon rubber

Shore A hardness	R 401/40 S/ phr	R 401/70 S/ phr	AS/phr	Al_2O_3 / phr	Cerium oxide/phr	Compression resilience time/min	Mechanical property					
							Before aging			After aging		
							a	b	c	a	b	c
51	100	0	0	0	0	2.0						
63	100	0	0	100	0	1.3	5.94	11.71	298	3.67	5.98	106
70	100	0	0	155	0	4.2	5.75	11.37	244	3.51	4.90	112
81	100	0	0	245	0	10.0	5.40	7.38	163	2.54	6.19	33
80	40	60	0	155	0	30.0	5.56	10.13	176	2.61	6.11	64
80	0	100	0	0	1.5	50.0	6.42	20.69	372	3.13	6.05	33
80	0	100	0	0	1.5	55.0	7.72	19.70	334	4.12	5.84	73
90	0	100	14.5	0	0	>60.0	4.68	15.57	183	2.56	6.45	37

Note: a—tensile strength, b—tear strength, c—elongation at break,DCP 2.0 phr.

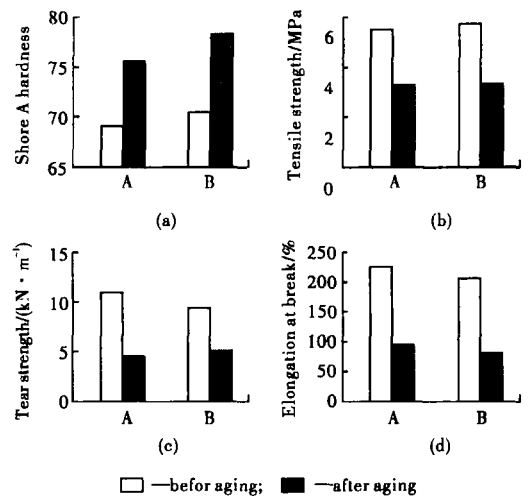


—original data; —befor aging; —after aging
Recipe/phr: R 401/40 S 100,DCP 2.0

Fig 3 Effects of Al_2O_3 /A 151 dosage on thermal stability of silicon rubber

2.2 氧化铈对填充 Al_2O_3 混炼胶性能的影响

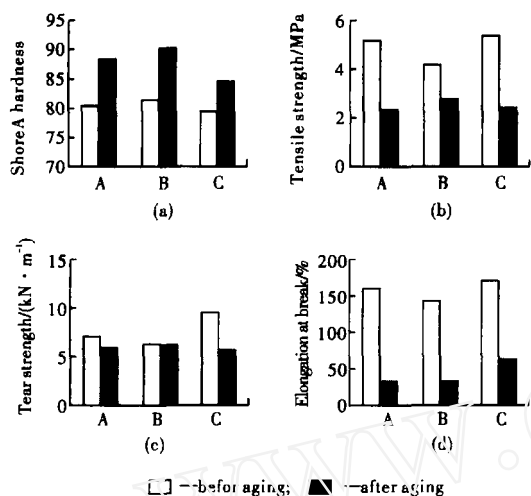
在 R 401/40 S 硅橡胶中加入 155 份的 Al_2O_3 /A 151 和 1.5 份耐热添加剂纳米氧化铈,使其邵尔 A 硬度达到 70 (见图 4),发现氧化铈的加入对老化前后的性能影响不大,这可能是由于 Al_2O_3 本身具有一定的耐热老化作用所致。



Recipe/phr: A—R 401/40 S 100, Al_2O_3 /A 151 155, DCP 2.0
B—R 401/40 S 100, Al_2O_3 /A 151 155, cerium oxide 1.5, DCP 2.0

Fig 4 Mechanical properties of silicon rubber (Shore A hardness 70)

在 R 401/40 S 硅橡胶中加入 245 份 Al_2O_3 /A 151,使其邵尔 A 硬度提高到 80 (见图 5),发现纳米氧化铈的加入对硅橡胶老化前后性能的影响仍然不明显,且试样 A、B 老化后开始变脆,这可



Recipe/phr: A—R 401/40 S 100, Al_2O_3 / A 151 245, DCP 2.0; B—R 401/40 S 100, Al_2O_3 / A 151 245, cerium oxide 1.5, DCP 2.0; C—R 401/40 S 60, R 401/70 S 40, Al_2O_3 / A 151 155, DCP 2.0

Fig 5 Mechanical properties of silicon rubber (Shore A hardness 80)

能是由于 Al_2O_3 / A 151 填充量太大已经达到饱和的缘故。

2.3 不同硬度硅混炼胶并用的影响

实验发现, Al_2O_3 / A 151 用量小于 155 份时, 加工较容易, 超过此量, 则加工时间大大延长。因此选用 155 份 Al_2O_3 , 并加入适当比例的 R 401/70 S, 以提高其硬度。由 60 份 R 401/40 S 和 40 份 R 401/70 S 配合的混炼胶, 填充 155 份 Al_2O_3 后, 其邵尔 A 硬度达到 80, 并和 R 401/40 S 直接加入 245 份 Al_2O_3 / A 151, 邵尔 A 硬度为 80 的硅橡胶作了对比, 结果如图 5 所示。试样 C 与试样 A、B 硬度基本相同, 但是试样 C 常温性能明显优于其他 2 组, 这说明 R 401/70 S 的引入对提高常温力学性能有利, 老化后力学性能与 A、B 基本持平。

2.4 压缩变形性能

与 R 401/70 S 为基体的高硬度硅橡胶相比, 以 R 401/40 S 为基体的高硬度硅橡胶具有较好的

压缩回弹性, 但由于填充了大量的 Al_2O_3 , 造成加工困难。当 R 401/70 S 与 R 401/40 S 并用且前者质量分数为 60% 时, 虽然压缩回弹性少许降低, 但是老化前、后的力学性能都有所提高, 同时由于 Al_2O_3 用量的减少, 加工更容易。完全使用 R 401/70 S 时, 压缩回弹性进一步下降, 但老化前力学性能有所升高。

3 结论

添加 AS 和 Al_2O_3 均可提高硅橡胶的邵尔 A 硬度。AS 提高硅橡胶硬度的效果明显优于 Al_2O_3 , 但其对硅橡胶的耐热老化性能有不良影响。当邵尔 A 硬度达到 90 时, Al_2O_3 填充的硅橡胶高温性能明显优于 AS 填充体系, 因此, 在满足性能要求的前提下, 用 Al_2O_3 代替部分 AS 可提高硅橡胶的耐热性能。用硅烷偶联剂 A 151 处理 Al_2O_3 , 可提高 Al_2O_3 表面活性, A 151 / Al_2O_3 最佳质量比为 1:100。使用 R 401/40 S 生胶, 配合一定量的 Al_2O_3 / A 151, 可以使硅橡胶产品达到不同硬度, 满足不同需求, 且其压缩回弹性良好。当需要邵尔 A 硬度为 80 的硅橡胶, 同时又对其力学性能要求较高时, 可加入适量 R 401/70 S 生胶, 但其压缩回弹性下降。

【致谢】本工作得到了井新利教授、王杨勇、刘育红、邓祥同志的大力支持, 在此谨表谢意。

参考文献:

- 1 王福坤. 室温硫化硅橡胶的近况 [J]. 橡胶译丛, 1994, 1(1): 4~9
- 2 贺火明, 潘慧铭. 耐热硅橡胶的研究进展 [J]. 合成材料老化与应用, 1998, 4(3): 31~37
- 3 黄峰, 魏伯荣. 硅橡胶耐热老化性能的研究—铁铜氧化复合物的作用 [J]. 特种橡胶制品, 2004, 7(4): 23~25
- 4 陈元章. 绝缘导热灌封硅橡胶的应用 [J]. 航天工艺, 1997, 10(2): 40~43
- 5 强军锋. 高硬度有机硅橡胶材料研制 [D]. 西安: 西安交通大学, 2004
- 6 Zhang Shiqi. Physical and chemical interactions between filler and rubber [J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(3): 172

Improvement of compression resilience and thermal stability of hard silicone rubber composite

Wang Yan, Zhu Hui, Li Guangning

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The reinforcing action of Al_2O_3 and silica white on silicone rubber was studied and the effect of surface treated Al_2O_3 on the properties of silicone rubber composite with different hardness was investigated. The results showed that the silicone rubber reinforced with Al_2O_3 had better mechanical properties than that with silica white. Al_2O_3 treated with silane coupling agent A 151 increased the sur-

face activity of Al_2O_3 when the mass ratio of A 151 and Al_2O_3 was 1:100. The silicone rubber composite with different hardness was obtained with good compression resilience and thermal stability.

Keywords: silicone rubber; silica white; aluminum oxide; silane coupling agent; thermal stability; compression resilience

书刊信息

兰州天安化工科技书店图书推荐

新书推荐

树脂与塑料	248.00元
聚氨酯原料及助剂手册	50.00元
实用橡胶工艺学	58.00元
乙丙橡胶应用技术	58.00元
高分子分析手册	85.00元
聚丙烯——原理、工艺与技术	120.00元
现代橡胶工艺学	65.00元
橡胶制品实用配方大全(第二版)	180.00元
化工产品手册·橡胶及橡胶制品(第四版)	85.00元
高吸水与高吸油性树脂	58.00元
高分子膜材料	60.00元
重点图书推荐	
石油化工设备维护检修规程(1)通用设备	100.00元
石油化工设备维护检修规程(2)炼油设备	185.00元
石油化工设备维护检修规程(3)化工设备	95.00元
石油化工设备维护检修规程(4)化纤设备(上、下)	300.00元

石油化工设备维护检修规程(5)化肥设备	110.00元
石油化工设备维护检修规程(6)电气设备	88.00元
石油化工设备维护检修规程(7)仪表	100.00元
石油化工设备维护检修规程(8)电站设备	90.00元
石油化工设备维护检修规程(9)供排水设备	
空分设备	40.00元
中国化工产品大全(上、中、下)	690.00元
五金手册(第二版)	89.00元
金属材料手册	150.00元
中国塑料工业名录大全	260.00元

兰州天安化工科技书店经营范围:石油化工、机械、行业标准和职业培训等科技图书。

地址:甘肃省兰州市西固区玉门街 682号(兰炼什字向南即到);邮编:730060。

联系人:王安平;电话:(0931)7568733,(0931)3946678,13609366900。

E-mail: gshgbook@126.com。

异地读者可办理邮购业务。