

分子结构对室温硫化硅橡胶泡沫材料影响的研究

刘芳¹, 罗世凯^{1,2}, 赵祺², 邓志华², 孙素明², 刘天利², 余凤湄^{2*}

(1. 西南科技大学, 四川 绵阳 621900;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用不同苯基结构或含量的端羟基聚有机硅氧烷为生胶, 制备了4种密度相近的室温硫化硅橡胶泡沫材料, 就生胶分子结构对硅橡胶的硫化特性、泡沫材料的泡孔结构及压缩性能的影响进行了研究。结果表明, 端羟基聚有机硅氧烷分子中的苯基对室温硫化硅橡胶的硫化性能以及泡沫材料的泡孔结构和压缩性能有明显的影响, 苯基的位阻效应会降低胶料的硫化速率, 有利于获得泡孔细小均匀的泡沫材料, 同时降低泡沫材料的应力松弛率。

关键词:室温硫化硅橡胶; 泡沫材料; 泡孔结构; 压缩性能

中图分类号: O643.4+1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)06-0076-04

Influence of molecular structure on room-temperature vulcanized silicone rubber foam materials

LIU Fang¹, LUO Shi-kai^{1,2}, ZHAO Qi², DENG Zhi-hua², SUN Su-ming²,
LIU Tian-li², YU Feng-mei^{2*}

(1. Material Science and Engineering College, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Four kinds of room-temperature vulcanized silicone rubber foam materials with similar density are prepared by using polydimethylsiloxanes with different phenyl structures or contents. The influences of rubber structure on the curing characteristics of silicone rubber, bubble structure and compressive property of the resulting foam material are studied. The results show that the phenyl in hydroxyl-terminated polydimethylsiloxane has obvious effect on the room-temperature vulcanized silicone rubber's curing characteristics, the bubble structure of foam material and the compression performance. The steric hindrance effect of phenyl can reduce the rate of vulcanizing of silicone rubber. It is beneficial to obtain uniform and small bubbles, along with reducing the stress relaxation of foam materials.

Key words: room-temperature vulcanized silicone rubber; foam material; bubble structure; compression performance

硅橡胶泡沫材料是硅橡胶经发泡后制备的兼具硅橡胶与泡沫材料特性的一种柔性的多孔性高分子弹性体^[1], 具有良好的耐高低温、耐电、耐老化等性能, 广泛应用于国防、航空航天、交通运输及电子工业等领域。室温硫化硅橡胶泡沫材料除具有一般硅橡胶泡沫材料的优良性能外, 还具有介电常数小、隔热、阻燃等特点, 同时还具有硫化时间短、制备效率高以及工艺适应性强等优点^[2], 是一类重要的硅橡胶泡沫材料。室温硫化硅橡胶泡沫材料通常是以低黏度的端羟基聚有机硅氧烷为基础生胶, 含氢硅油为交联剂, 通过生胶中的羟基与交联剂中的硅氢基在催化剂作用下发生化学反应释放氢气成孔而形成具有泡孔结构的泡沫材料^[3]。生胶分子结构是影响

硅橡胶泡沫材料的重要因素之一, 室温硫化硅橡胶泡沫材料的生胶主要是端羟基聚二甲基硅氧烷, 而以侧基含有苯基的端羟基聚有机硅氧烷为生胶制备室温硫化硅橡胶泡沫材料的研究很少, 笔者采用3种不同苯基结构或含量的端羟基聚甲基苯基硅氧烷以及端羟基聚二甲基硅氧烷(107硅橡胶)为生胶, 制备了4种密度相近的室温硫化硅橡胶泡沫材料, 考察了生胶分子结构对泡沫材料泡孔结构以及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料与仪器

端羟基聚二甲基硅氧烷(107)、端羟基聚二甲

收稿日期: 2014-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11302197)

作者简介: 刘芳(1991-), 女, 硕士生, 主要从事液体硅橡胶研究, lqyzlove@126.com; 余凤湄(1977-), 女, 硕士, 副研究员, 主要从事高分子复合材料研究, 通讯联系人, 0816-2484330, maggieyu13@163.com。

基二苯基硅氧烷(108-1和108-2)、端羟基聚二甲苯基硅氧烷(B35)、含氢硅油、硅藻土、羟基硅油、铂催化剂。

德国 Hakke 公司生产的 RS600 旋转流变分析仪;美国 TA 公司生产的 RSA III 固体流变分析仪;Leica Cambrige 公司生产的 S440 扫描电子显微镜;Agilent 公司生产的 PL-GPC50 凝胶色谱仪。

1.2 室温硫化硅橡胶泡沫材料的制备

称取 100 份硅橡胶与 15 份干燥后的硅藻土填料搅拌均匀后作为基础胶料备用。取一定量的基础胶料,加入等量的含氢硅油、羟基硅油、抑制剂,搅拌均匀后加入铂催化剂,迅速搅拌 30 s 后倒入模腔厚度为 2 mm 的模具中,加压。常温下硫化一段时间后,取出样品置于烘箱中于 120℃ 硫化 4 h,然后裁样进行性能表征。

1.3 性能表征

1.3.1 生胶物化性能表征

采用凝胶渗透色谱、旋转流变仪对生胶的相对分子质量、苯基含量和黏度进行了表征,实验所用生胶的物化性能参数如表 1 所示。

1.3.2 硫化特性分析

为考察生胶分子结构对硫化特性的影响,利用旋转流变仪测试不同生胶配方的硫化过程,为保证有足够的流变分析可操作时间,在加入催化剂前,不同生胶配方中均需加入一定量的抑制剂。加入催化剂搅拌均匀后,迅速将胶料加入旋转流变仪的 PP60 平板夹具中进行硫化曲线测试。测试频率为 1 Hz,剪切力为 50 Pa。

1.3.3 泡孔结构表征

去除样品表皮后对切面进行喷金处理,采用扫描电镜观察泡孔形貌;用微纳米测试软件通过平均弦长法对泡孔的平均孔径进行测量,并按式(1)对单位体积内的泡孔数量进行计算^[4]:

$$N = 6/D^3(\rho_s/\rho_c - 1) \quad (1)$$

式中, D 为泡孔的平均直径, ρ_s 为实心橡胶的密度, ρ_c 为发泡橡胶的密度。

1.3.4 压缩性能分析

制备尺寸 $\phi 8 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆柱体试样,利用 RSA III 测试样品的压缩应力应变曲线和压缩量为 45% 时的压缩应力松弛率,测试温度为 25℃,加载速度为 0.5 mm/min,松弛时间为 10 800 s。

2 结果与讨论

2.1 生胶分子结构对硫化特性的影响

生胶的分子结构链节组成示意图以及物化性能参数分别如图 1、表 1 所示。

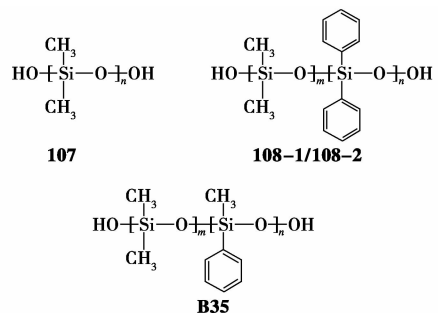


图 1 生胶分子结构链节组成示意图

(上接第 75 页)

- [2] 李凤起,朱书全.水煤浆添加剂改性木质素磺酸钠结构与性能的研究[J].煤炭学报,2000,25(4):439-443.
- [3] Toshio Kakui,Hidehiro Kamiya. Effect of sodium aromatic sulfonate group in anionic polymer dispersant on the viscosity of coal-water mixtures[J]. Energy & Fuels,2004,18:652-658.
- [4] 宋金梅,朱书全,等.水煤浆及其分散剂的应用现状[J].煤炭加工与综合利用,2008,(4):45-48.
- [5] Boylu F,Diğer H,Atesok G,et al. Effect of coal particle size distribution, volume fraction and rank on the rheology of coal-water slurries[J]. Fuel Processing Technology,2004,85:241-250.
- [6] Libuse M,Josef K,Jirina C,et al. Humic acids from coal of the North-Bohemia Coal field[J]. Reactive and Functional Polymers,2001,47(2):119-123.
- [7] 张乔良,张贵才,等.腐殖酸在油田中的应用[J].钻井液与完井液,2004,21(3):53-55.
- [8] 罗跃,张斌.褐煤腐殖酸与烯烃单体接枝共聚物的合成与性能

初评[J].油田化学,1991,8(4):287-292.

- [9] 王中华.腐殖酸接枝共聚物超高温钻井液降滤失剂合成[J].西南石油大学学报,2010,32(4):149-155.
- [10] 闰宏刚,曲启恒,范英霞.腐殖酸类肥料生产综述[J].磷肥与复肥,2005,20(2):51-53.
- [11] Debadutta Das,Uma Dash,Amalendu Nayak. Surface engineering of low rank indian coals by starch-based additives for the formulation of concentrated coal-water slurry[J]. Energy Fuels,2010,1(24):1260-1268.
- [12] 张光华,尚婷,韩文静,等.马来海松醇酰胺的合成及其对神华煤的分散作用[J].精细化工,2012,29(8):827-832.
- [13] 王青蕾,郭娟娟,宋沁峰,等.腐殖酸与纤维素的复合物对废水中重金属离子络合性能的研究[J].山西师范大学学报:自然科学版,2003,17(1):69-71.
- [14] Kias A Z,Wood burn E T. Effect of addition of surface active agent on the viscosity of a high concentration slurry of a low rank british coal in water[J]. Fuel Process Technol,2000,62(1):1-15.
- [15] 张光华,魏辉,费菲.丙烯酸系水煤浆添加剂的合成研究进展[J].皮革与化工,2010,27:36-38. ■

表 1 4 种不同生胶的物化性能参数

基胶种类	数均相对分子质量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	多分散指数	苯基摩尔分数/%	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
107	28763	1.51	0	2000
108-1	16026	2.94	10.6	2400
108-2	14183	2.91	22.8	3900
B35	34257	2.01	8.0	2700

由图 1、表 1 可知,4 种生胶分子结构的主要差异体现在硅氧烷主链的侧基位置,对于 107 硅生胶,其分子链侧基全部为甲基,B35 的分子链由二甲基硅氧烷和甲基苯基硅氧烷 2 种链节组成,其分子链一侧部分含有苯基,108-1、108-2 的分子链则由二甲基硅氧烷与二苯基硅氧烷 2 种链节组成,部分链节的两侧都含有苯基,二者的苯基含量不同。

生胶分子结构对室温硫化硅橡胶硫化特性的影响如图 2 所示。

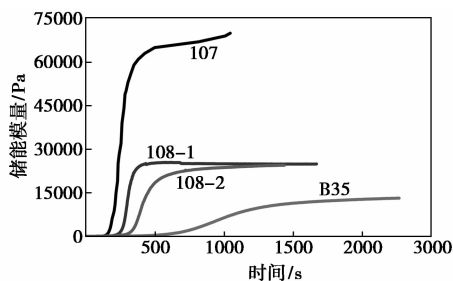


图 2 不同生胶配方的硫化曲线

由图 2 可知,在相同条件下,含苯基的生胶交联反应速率明显低于不含苯基的 107 硅橡胶,其起始凝胶时间明显长于 107 硅橡胶。这主要是由于苯基的体积较大,在相对分子质量相近时,苯基的位阻效应使得聚硅氧烷相对分子质量的活动能力减弱,反应活性降低,而在 3 种含苯基的生胶配方中,B35 的硫化速率最慢,这主要是由于 B35 的相对分子质量较高,相应地,其端基的羟基含量较少,从而使得其反应速率明显降低。

2.2 生胶分子结构对泡孔结构的影响

不同分子结构生胶制得的泡沫材料的 SEM 图和泡孔结构参数分别如图 3、表 2 所示。

由图 3、表 2 可知,4 种不同分子结构生胶制得的泡沫材料的泡孔形貌和尺寸有明显的区别,以不含苯基的 107 生胶制得的泡沫材料的泡孔呈圆形或椭圆形,泡孔尺寸大且分布不均匀,单位体积内的泡孔数量很少,泡孔壁完整,呈现明显的闭孔结构特征。相比之下,由含苯基的生胶制得的泡沫材料的

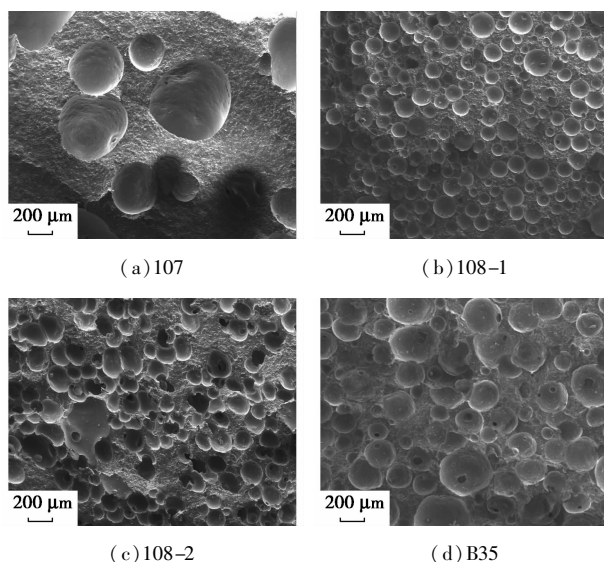


图 3 不同生胶配方制得泡沫材料的 SEM 图

表 2 不同生胶配方泡沫材料的泡孔结构参数

生胶	密度/ $(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	平均孔径/ μm	单位体积微孔数量/个
107	0.588	410	90
108-1	0.61	120	4053
B35	0.60	220	626
108-2	0.60	164	1570

泡孔尺寸更小,分布更均匀,其中由 108-1 制得的泡沫材料的泡孔为完整的球形,孔径较小,单位面积内的泡孔数量明显大于由 107 制得的泡沫材料,且大部分泡孔为闭孔结构;而由 108-2 制得泡沫材料的泡孔之间相互连接贯通,呈现出明显的开孔结构特征;由 B35 制得的泡沫材料其泡孔尺寸较 108-1 和 108-2 大,为球形泡孔,可明显观察到部分泡孔的泡孔壁上有小孔,即部分泡孔为开孔结构。上述结果表明,由含苯基的生胶制备的泡沫材料,更有利于获得泡孔尺寸较小、分布均匀并且具有开孔结构的泡沫材料。

2.3 不同生胶制得泡沫材料的压缩性能

压缩性能是泡沫材料最重要性能之一,不同生胶制得的泡沫材料的压缩应力应变曲线如图 4 所示。

泡沫材料的压缩应力应变曲线可以分为 3 个不同的区域:线性弹性区、平台区、密实区^[5]。根据 Gibson-Ashby 理论,发泡材料线性区的应力是由泡孔棱的弯曲变形、泡孔壁的拉伸变形以及泡孔内的气体压力的压缩所造成的;平台区则主要是泡孔壁的弯曲和泡孔开始塌陷形成的;密实区则主要是大量泡孔塌陷,泡孔数量的减少引起模量急剧上升^[5-7]。

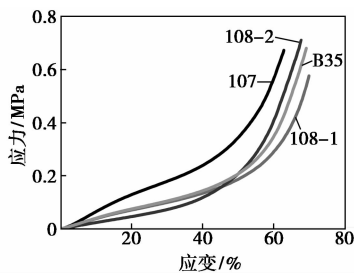


图4 不同生胶配方制得的泡沫材料的应力应变曲线

从图4可以看出,在整个应变范围内,107硅橡胶泡沫材料的应力随应变的变化较快,线弹性区域较长而平台区较短,这主要是由于107硅橡胶泡沫材料的泡孔较大并且为闭孔结构,在压缩过程中,泡孔内的气体不易扩散而导致较高的应力,相对较快的进入密实区;相比之下,由含苯基生胶制得泡沫材料更软,线弹性区域较短而平台区较长。在3种苯基硅橡胶泡沫材料中,108-2硅橡胶泡沫材料的应力最低,这主要是由于其泡孔主要为开孔结构,并且泡孔之间相互连接和贯通,在受到压缩载荷时,泡孔很容易发生塌陷并且很快进入密实区,而108-1和B35的泡孔都基本为完整的球形,且具有部分开孔结构,因此其前期的压缩应力应变曲线几乎完全重合,在压缩应变较大时,二者才体现出差异。

应力松弛是黏弹性材料的重要力学性能之一,泡沫材料的应力松弛由基体的松弛和泡孔的松弛两部分组成,即是分子链段运动及气体扩散共同作用的结果^[5]。4种不同生胶配方制得的泡沫材料在压缩量为45%时的压缩应力松弛曲线如图5所示。

由图5可知,经过3h后,107、108-1、108-2以及B35的压缩应力松弛率分别为81%、68%、59%

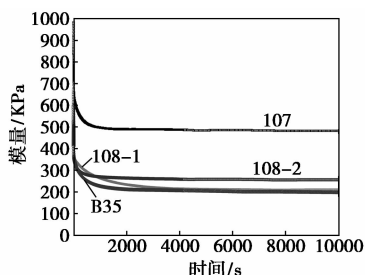


图5 不同生胶配方制得的泡沫材料的压缩应力松弛曲线

和65%,结果表明,由含苯基的硅生胶制得的泡沫材料的短期应力松弛率明显低于由107硅生胶制得的泡沫材料,其原因在于:一方面,苯基的位阻效应使得聚有机硅氧烷分子链的运动能力减弱,在外力

作用下,链段需要较长的运动时间才能达到分子链的构象平衡状态,从而表现为其短期的应力松弛率更小;另一方面,以含苯基的聚有机硅氧烷制备室温硫化硅橡胶泡沫材料,其泡孔具有部分开孔结构,材料在受到压缩载荷时,泡孔内部原有的气体能够迅速扩散至外部环境,即在压缩初期泡孔内外的气体便达到了平衡状态,几乎观察不到松弛现象,而以107生胶制得泡沫材料,由于几乎全部为闭孔结构,在受到压缩载荷的作用时,泡孔内部的气体受到压缩,表现为材料的压缩应力较大,内部的气体要通过硅橡胶基体的缓慢渗透才能实现内外的平衡,从而使得泡沫材料的应力松弛行为更明显,压缩应力松弛率更大。3种含苯基的生胶分子中,108-2的苯基含量最高,同时由其制备的泡沫材料的泡孔结构主要为开孔结构,因此,其在所考察的时间范围内,压缩应力松弛率更低。

3 结论

(1)生胶的分子结构对胶料的硫化速率有明显的影响,在相对分子量相近时,苯基的位阻效应会使硫化速率明显降低,胶料的起始凝胶时间延长;

(2)以含有苯基的聚有机硅氧烷为基础生胶,不但容易获得泡孔细小均匀的室温硫化硅橡胶泡沫材料,而且容易形成开孔结构的泡孔;

(3)苯基的位阻效应使硅橡胶分子链段的运动能力减弱,同时,由含苯基生胶制得的硅橡胶泡沫材料具有部分开孔结构,因此,其压缩应力和短时压缩应力松弛率相比于具有闭孔结构的107硅橡胶泡沫材料更低。

参考文献

- [1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京:科学出版社,2000:227-236.
- [2] 潘大海,刘梅. 室温硫化泡沫硅橡胶的研究[J]. 有机硅材料, 2004,18(3):10-12.
- [3] 黄文润. 液体硅橡胶[M]. 四川:四川科技大学出版社,2009:233-239.
- [4] 刘畅,孙广平,迟剑锋,等. 发泡橡胶的微孔结构对其性能的影响[J]. 华东理工大学学报:自然科学版,2006,32(2):201-204.
- [5] Kinney K, Marshall G W, Marshall S J, et al. Three-dimensional imaging of large compressive deformations in elastomeric foams[J]. Journal of Poly Science,2001,80:1746-1755.
- [6] 王必勤. EPDM发泡材料的制备及结构与性能的研究[D]. 上海:上海交通大学,2006.
- [7] Gibson L J, Ashby, Michael F. 多孔固体结构与性能[M]. 刘培生译. 北京:清华大学出版社,2003:53-60. ■