

集中交联硅橡胶硫化体系及其工艺

李艳¹ 芦艾^{1,2} 杨海波¹

(1 西南科技大学材料学院, 绵阳 621010)

(2 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

文 摘 采用动态热机械分析仪 RSA3 代替硫化仪来测试硅橡胶的硫化特性, 使用多乙烯基硅油(C 胶) 作为集中交联剂, 分别选择 DCP、BPO 及两者并用硫化体系作为集中交联硅橡胶体系的硫化剂, 研究了不同硫化剂对集中交联硅橡胶硫化曲线的影响, 分析了硅橡胶在不同硫化体系下发生交联反应的差异, 讨论了硅橡胶在不同温度下的硫化反应速率。研究表明: 对于集中交联体系的硅橡胶, BPO 硫化效果不好, DCP 能有效硫化, 并用硫化体系的硫化效果最好, 且可以在不影响其硫化反应速率的同时使硅橡胶实现高低温分段硫化。

关键词 硅橡胶, 硫化剂, 多乙烯基硅油, 集中交联

Curing System and Process of Silicone Rubber With Concentrative Crosslinker

Li Yan¹ Lu Ai^{1,2} Yang Haibo¹

(1 Material Science and Engineering College, Southwest of Science and Technology, Mianyang 621010)

(2 China Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract The curing characteristics of unvulcanized filled silicone rubber were investigated by a Dynamic Mechanical Thermal Analyzer (DMTA) called RSA3 instead of curemeters. The influence of curing agent type on the curing characteristics of silicone rubber when choosing polyvinylsilicone oil, namely C gum, as concentrative crosslinker were studied. And the differences of crosslink reactions of rubber with three different curing agents were also discussed. The results show that benzoyl peroxide (BPO) can't well cure silicone rubber with C gum. While the dicumyl peroxide (DCP), one vinyl-specific curing agent, can well cure silicone rubber with C gum. The best cure effect in the presence of concentrative crosslinking of silicone rubber of this research is a combination of DCP and BPO. The silicone rubber cured with the combination of BPO and DCP have high modulus, and the rubber can be cured by two cure stages of low and high cure temperature without cure reactions rate decreasing.

Key words Silicone rubber, Curing agent, Polyvinylsilicone oil, Concentrative crosslink

0 引言

硅橡胶具有耐高低温、耐侯、耐臭氧老化、耐辐射等特性, 常被用于垫圈、密封圈应用于化工、航空航天等领域的橡胶密封制品。硫化是橡胶加工最后的一个工艺过程, 在该过程中橡胶的化学结构发生变化, 其物理、化学性能都能得到显著的改进, 因此硫化对于橡胶加工及其性能都是非常重要的。高温硫化 (HTV) 硅橡胶常采用有机过氧化物硫化, 过氧化物可分为通用型和乙烯基专用型。两种类型的硫化剂对胶料的硫化工艺、硫化速率以及对硫化胶的性能都有不同的影响^[1]。为制备高强度的硅橡胶, 目前国内仍采用在添加白炭黑作为补强填料的同时, 添加高

乙烯基硅油以产生集中交联效应的方法^[2], 但关于产生集中交联硅橡胶的硫化过程的研究却少见报道^[3]。通过研究硫化体系对硅橡胶硫化过程的影响, 可以正确选择集中交联硅橡胶体系的硫化剂, 改进硅橡胶的压缩永久变形等性能, 在改进硅橡胶的硫化工艺方面也具有一定的实际意义^[4]。

橡胶的硫化过程中最明显的变化就是硬度增大以及黏弹性中的弹性成分增加, 材料的流变特性发生质的变化。鉴于此, 人们尝试从模量的角度来研究橡胶的硫化过程, 利用动态热机械分析仪来测试硫化动力学就是其中的一种具有实用性和前瞻性的技术手段^[5]。RSA3 测量硫化特性的原理为模量与橡胶的

收稿日期: 2011-01-11

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金重点项目 (2008A0302011)

作者简介: 李艳, 1985 年出生, 硕士研究生, 主要从事高性能硅橡胶的研究。E-mail: lemonliyan@126.com

交联密度成正比,它记录的是橡胶中的弹性成分随温度或时间变化的储能模量(E')—温度或时间曲线。本文分别选用过氧化二异丙苯(DCP)、过氧化苯甲酰(BPO)及两者并用作为集中交联硅橡胶体系的硫化剂,研究对硅橡胶硫化曲线及硫化速率的影响,选择该橡胶体系的最佳硫化剂,探索出最佳的硫化工艺以满足实际的需求。

1 实验

1.1 主要原料

甲基乙烯基硅橡胶,110-2,南京东爵有机硅集团公司;白炭黑,AEROSIL R812S,德国 DEGUSSA 公司;多乙烯基硅油,VM-26,浙江建橙有机硅有限公司;羟基硅油,GY-209-3,中昊晨光化工研究院;DCP,化学纯,沈阳市新西试剂厂;BPO,分析纯,湖北大学化工厂。

1.2 主要设备及仪器

转矩流变仪,RC400P,德国 Haake 公司;动态热机械分析仪,RSA3,美国 TA 公司。

1.3 样品制备

在转矩流变仪的小型混合器中制备混炼胶,步骤如下:将甲基乙烯基硅橡胶(100份)、多乙烯基硅油(12份)、白炭黑和羟基硅油按比例加入混合器中,混炼均匀后,将所得胶料在真空烘箱中热处理($150^{\circ}\text{C} \times 2\text{h}$)。最后返炼在室温下按配方加入硫化剂,制得混炼胶备用。

1.4 性能测试

使用 RSA3 对样品进行硫化特性测试,采用压缩形变模式,环状样品尺寸为: $\Phi 8\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。硫化温度曲线测试条件为:温度 $50 \sim 300^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率 1 Hz ,应变振幅为 1% ;硫化时间曲线测试条件:温度分别为 $115、150^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变振幅为 1% 。

2 结果与讨论

2.1 BPO 的硫化效果

BPO 是硅橡胶通用型过氧化物硫化剂,活性较高,硫化温度低,能满足一些特殊的硫化工艺的要求^[6]。BPO 用量为 0.5 份,硅橡胶硫化温度扫描曲线如图 1 所示,在交联反应发生以前,随着温度升高,胶料变软, E' 下降;温度升高,在 110°C 左右,硅橡胶开始硫化,主要发生的反应为: BPO 受热均裂分解成自由基引发硅生胶上的乙烯基和甲基生成高分子自由基,硅橡胶发生交联反应,交联密度增加且幅度较大, E' 上升;到达 150°C 后,胶料中自由基和乙烯基量大大减少,在此段交联反应速度变慢, E' 缓慢上升;在 250°C 左右, E' 变化不大,继续增加温度, E' 下降,出现返原的现象。从图 1 中看出,当 BPO 作为硫化剂时,

引入 C 胶胶料硫化后的 E' 低于未添加的,这说明 BPO 不能有效硫化含有 C 胶的胶料。

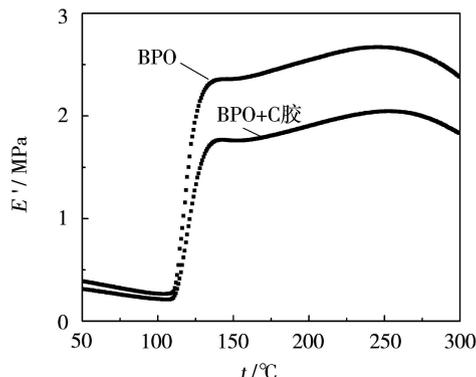


图 1 BPO 硫化不同体系硅橡胶硫化温度扫描曲线

Fig. 1 Curing temperature curves of different silicone rubber cured with BPO

2.2 DCP 的硫化效果

DCP 是硅橡胶乙烯基专用型过氧化物硫化剂,受热分解只能产生烷基自由基,而烷基自由基只能与乙烯基反应生成新的自由基^[7]。当使用 DCP 作为集中交联硅橡胶体系的硫化剂时,加入 C 胶的硅橡胶 E' 大大提高(图 2 中 DCP 用量为 2.5 份)。 E' 的提高主要在快速硫化温度段“ I ”和“ II ”,温度段“ I ”中,DCP 分解的自由基不仅能引发硅生胶的乙烯基,还能引发 C 胶分子中的乙烯基,因此交联密度较未加 C 胶时大大提高;温度段“ II ”中,加入 C 胶的硅橡胶 E' 增加速率大于未加 C 胶的胶料,这可能的原因是: C 胶上的乙烯基含量较大,在温度段“ I ”中没有全部参与反应,因此残余的自由基在该温度段仍能引发 C 胶上剩余的乙烯基产生化学交联。与使用通用型硫化剂 BPO 不同,乙烯基专用型硫化剂能有效地硫化含有 C 胶的硅橡胶。

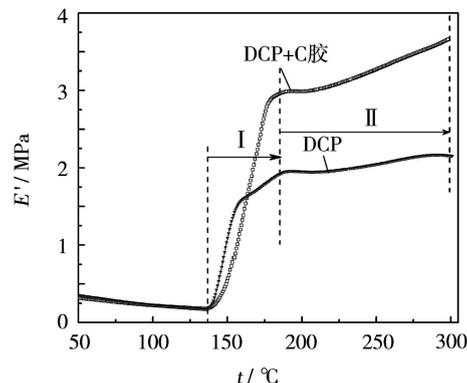


图 2 DCP 硫化不同体系硅橡胶硫化温度扫描曲线

Fig. 2 Curing temperature curves of different silicone rubber cured with DCP

2.3 DCP 与 BPO 并用的硫化效果

BPO 分解时会生成酸性产物,导致硫化胶的压缩永久变形较大,而且硫化含 C 胶硅橡胶的效果不好,但硫化温度较低。DCP 硫化温度较高,但分解时

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2011 年 第 4 期

生成酮、醛,对硅橡胶危害性较小,可改进硫化胶的压缩永久变形,且能有效地硫化含 C 胶的硅橡胶。为探寻含有 C 胶硅橡胶体系较好的、满足实际需求的硫化工艺,将两种不同类型的硫化剂 BPO 和 DCP 并用来硫化硅橡胶。

并用硫化体系做变量,固定 BPO 用量,通过调节 DCP 用量来改变硅橡胶交联密度,硫化温度扫描曲线如图 3 所示。可以看出,硅橡胶的 E' 随 DCP 用量的增大先上升后下降。DCP 用量过大时,导致过度交联,使硫化胶脆化, E' 降低。当 BPO 和 DCP 用量分别为 0.5、2.5 份时,刚好使硅橡胶的交联密度达到最佳值。

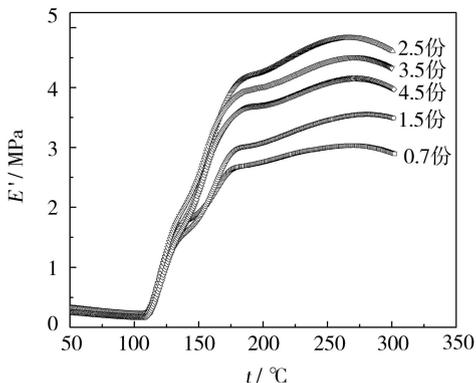


图 3 并用硫化体系中 DCP 用量对硅橡胶硫化温度曲线的影响
Fig. 3 Effect of concentration of DCP on curing temperature curves of silicone rubber cured with combination of BPO and DCP

BPO(0.5 份)、DCP(2.5 份)以及并用硫化体系硅橡胶的温度扫描曲线如图 4 所示。可以看出,并用硫化体系硫化胶的 E' 高于单独使用 DCP 或 BPO,这说明两种不同类型的硫化剂并用能提高集中交联硅橡胶的交联密度。

以图 4 中 E' 的变化可以将集中交联硅橡胶的硫化温度曲线分成三个阶段,可以看出:并用硫化体系胶料硫化曲线的“ I ”段与纯 BPO 的“ I_B ”段曲线重叠较好, E' 与纯 BPO 硫化后的 E' 相差不大,这说明在低温时主要为 BPO 分解生成烷基自由基和酰基自由基引发生胶上的乙烯基和甲基发生化学交联,而 DCP 几乎未参与交联反应;温度逐渐升高,“ II ”段交联的起始温度是 DCP 硫化的“ I_D ”段的起始温度,在该段,DCP 才开始分解成烷基自由基,自由基引发硅生胶和 C 胶上的乙烯基发生化学交联,由于在“ I ”段 BPO 引起的交联反应,“ II ”段结束时 E' 高于纯 DCP;“ III ”段的 E' 增加速率明显大于纯 DCP 和纯 BPO,与上述的原因相似,由于 C 胶上的乙烯基含量较大,在“ I ”段和“ II ”段中没有全部参与反应,因此残余的自由基仍能引发 C 胶上剩余的乙烯基产生化学交联。通过上述分析,可以看出,并用硫化体系中橡胶分子上的乙烯基、甲基以及 C 胶上的乙烯基都

参与了化学交联反应,硫化胶中形成了几种类型的交联网络,密度大大增加了,故并用硫化体系硫化硅含 C 胶的硅橡胶的 E' 大大提高。

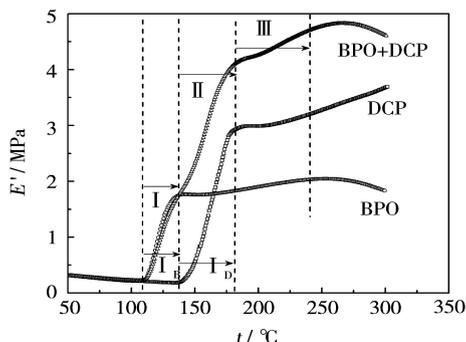


图 4 不同硫化体系硅橡胶的硫化温度扫描曲线
Fig. 4 Curing temperature curves of silicone rubber cured with different curing agents

2.4 硫化反应速率

为研究不同硫化剂体系对含有集中交联剂硅橡胶硫化反应速率的影响,将试样分别在等温条件下测试,通过计算得到其硫化反应速率。图 5 中可以看出,硅橡胶硫化曲线呈明显的上升趋势。由于试样的体积小,试样的温度在加热炉升温到测试温度的过程中上升速率很快,测试开始后,硅橡胶的硫化进入了热硫化阶段,仪器无法测得诱导期阶段的数据,故硫化曲线的诱导期不明显。

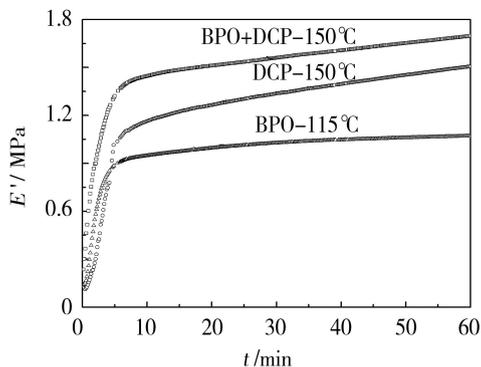


图 5 不同硫化体系的硫化时间曲线
Fig. 5 Curing time curves of silicone rubber cured with different curing agents

橡胶硫化速率可用以下方程表示^[8]:

$$V = -d(E_H - E_t)/dt = k(E_H - E_t)^n \quad (1)$$

式中, E_H 为测试结束时 E' , E_t 为 t 时刻的 E' , k 反应速率常数, n 反应级数。对于一级反应,方程(1)可以计算为:

$$\ln(E_H - E_t) = B - kt \quad (2)$$

式中, B 为常数。

温度为 388 K, 以 $\ln(E_H - E_t)$ 对 t 作图(图 6)。可以看出, $\ln(E_H - E_t) \sim t$ 图有一明显的转折点,因此硅橡胶的硫化过程是两个阶段的一级动力学反应,具有两个不同的反应速率常数^[9]。不同硫化体系的硫

化反应速率常数 k_a 及 k_b 见表 1。这些直线斜率计算的线性回归处理都显示了 $\ln(E_H - E_t)$ 与 t 之间的直线回归关系是相当显著的。从表 1 可以看出,当选择 BPO 为硫化剂(115℃)时,硅橡胶的硫化反应速率常数较大;硫化温度为 150℃ 时,并用硫化体系硅橡胶的反应速率常数与 DCP 单独硫化硅橡胶的反应速率常数大小相当,说明两种不同类型的硫化剂并用对硅橡胶的硫化反应速率影响不大。

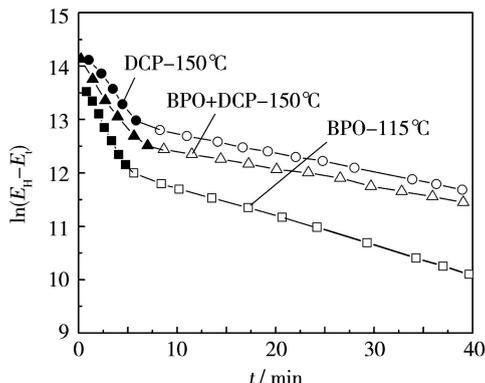


图 6 不同硫化体系硅橡胶一段硫化的 $\ln(E_H - E_t)$ 对 t 作图

Fig. 6 $\ln(E_H - E_t)$ vs. time of silicone rubber cured with different curing agents

表 1 不同硫化体系硅橡胶的硫化反应速率常数¹⁾

Tab. 1 Curing reaction rate constants of silicone rubber with different curing agents

硫化体系	硫化温度/℃	k_a	R_a	k_b	R_b
BPO	115	0.403	0.9996	0.0535	0.9999
DCP	150	0.261	0.9981	0.0313	0.9990
BPO+DCP	150	0.262	0.9991	0.0265	0.9998

注:1) k_a 及 k_b 通过方程(2)计算图 6 中两段直线的斜率得到, R_a 、 R_b 为对应的相关系数。

2.5 并用硫化体系的硫化工艺

从图 4 可以明显看出, BPO 和 DCP 并用时, 弥补了 BPO 硫化 C 胶胶料的不足, 还大大提高了硅橡胶的交联密度。在硫化胶实际加工过程中, 为提高硫化效率常常选择在快速硫化阶段时胶料硫化, 即表 1 中硫化速率常数较大的 k_a 阶段。在硅橡胶制品的制备中, 常常需要确定合适的硫化温度使硅橡胶达到最佳的性能。例如, 采用溶析成孔的方法制备硅橡胶海绵时, 为了不影响泡孔结构及硅泡沫的性能, 其硫化温度必须低于成孔剂的熔点及分解温度。基于上述原因, 必须将硅橡胶胶料在低温时硫化成型。BPO 的分解温度较低, 可以满足该要求, 因此先将胶料在 115℃ 硫化成型, 为了使 DCP 也参与反应, 低温硫化后, 将硫化胶在 150℃ 继续硫化。两段硫化的快速阶段的硫化曲线如图 7 所示, 可以看出分段硫化的模量略高于一段硫化(图 5)的模量, 硫化剂并用时, 高低温分段硫化能达到较好的硫化效果。

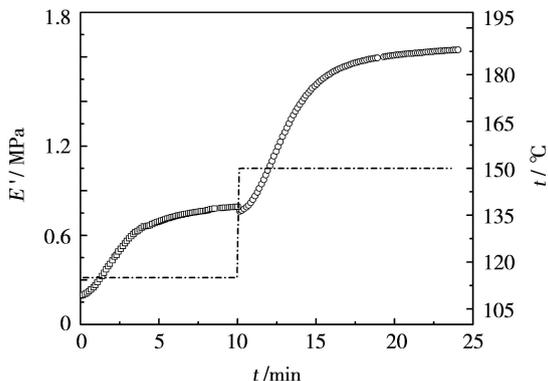


图 7 高低温分段硫化曲线

Fig. 7 Curing time curve of silicone rubber cured by two cure stages of low and high cure temperature

通过 $\ln(E_H - E_t) \sim t$ 图(图 8) 计算, 两段快速硫化阶段的 k_a 及 R_a 见表 2。从表 2 可以看出, 在低温阶段, 硫化 k_a (0.408) 与单独使用 BPO 时的 k_a (0.403) 大小相当; 在高温阶段, 其硫化 k_a (0.383) 较 DCP 单独硫化硅橡胶的 k_a (0.262) 大。这说明 BPO 和 DCP 并用硫化含 C 胶的硅橡胶时, 可以实现橡胶的高低温分段硫化, 这对于高性能硅橡胶制品的成型加工具有很重大的意义。

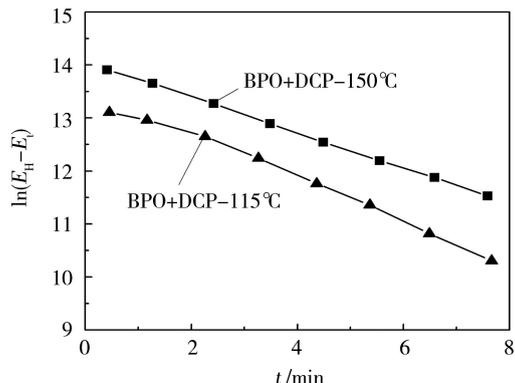


图 8 BPO 和 DCP 并用硫化硅橡胶 $\ln(E_H - E_t)$ 对 t 作图

Fig. 8 $\ln(E_H - E_t)$ vs. time of silicone rubber cured with combination of BPO and DCP

表 2 高低温分段硫化的反应速率常数

Tab. 2 Curing reaction rate constants of silicone rubber with two curestages

硫化剂	硫化温度/℃	k_a	R_a
BPO+DCP	115	0.408	0.9986
	150	0.383	0.9993

3 结论

选用不同类型的硫化剂作为集中交联硅橡胶的硫化体系, 硫化曲线表明:

(1) 硅橡胶通用型硫化剂 BPO 不能有效硫化含有 C 胶的胶料。

(2) 硅橡胶乙烯基专用型硫化剂 DCP 能有效地硫化含有 C 胶硅橡胶。

(3) BPO 和 DCP 并用效果优于单独使用 DCP 或 BPO, 且对含 C 胶胶料的硫化反应速率影响不大。

(4) BPO 和 DCP 并用硫化集中交联硅橡胶时, 在硫化工艺上能实现高低温分段硫化。

参考文献

[1] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 561-562

[2] 刘爱堂. 高性能热硫化硅橡胶的开发[J]. 有机硅材料, 2003, 17(3): 20-22

[3] Lopez L M, Cosgrove A B, Hernandez-Ortiz J P, et al. Modeling the vulcanization reaction of silicone rubber[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(5): 675-683

[4] 罗庆雄, 景勤佳, 何方兵. 硅橡胶海绵密封条压缩永久变形性能的研究[J]. 特种橡胶制品, 2010, 31(3): 29-31

[5] Persson S, Goude M, Olsson T. Studying the cure ki-

netics of rubber-to-metal bonding agents using DMTA[J]. Polymer Testing, 2003, 22(6): 671-676

[6] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册. 第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1063

[7] Jacob Heiner, Bengt Stenberg, Maria Persson. Crosslinking of siloxane elastomers[J]. Polymer Testing, 2003, 22(3): 253-257

[8] Vergnaud J M, Rosca I D. Rubber Curing and Properties[M]. London: CRC, 2009: 60

[9] 钱红莲, 王平粤. 硫化仪曲线测算硫化反应动力学参数的方法比较[J]. 热带农业工程, 2000(3): 13-16

[10] Wang Pingyue, Qian Honglian, Yu Heping. Kinetics of natural rubber vulcanization in the end stage of curing period[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101: 580-583

(编辑 李洪泉)

(上接第 26 页)

3 结论

(1) PSA 树脂在 175℃ 左右就可发生固化反应;

(2) PSA 树脂属典型的牛顿流体;

(3) PSA 树脂在 100 ~ 130℃ 具有较低黏度, 且维持时间长, 可适用于复合材料 RTM 成型工艺;

(4) PSA 树脂流变行为符合双阿伦尼乌斯黏度模型, 其流变方程可用于树脂工艺窗口的预测。

参考文献

[1] Beckwith S W, Craig R H. Resin transfer molding, a decade of technology advances[J]. SAMPE Journal, 1998, 34(6): 297-311

[2] Halley P J, Mackay M E. Chemorheology of thermoset-an overview[J]. Polymer Engineering and Science, 1996, 36(5): 593-608

[3] Gutowski T G. Advanced composites manufacturing[M]. New York: John Wiley & Sons. Inc., 1997, 393-457

[4] 严浩, 齐会民, 黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. 石油化工, 2004, 33(9): 880-884

[5] Wang F, Zhang J, Huang JX, et al. Synthesis and characterization of Poly(dimethylsilylene ethynylphenylene ethy-

nylene) terminated with phenylacetylene[J]. Polym. Bull., 2006, 56: 19-26

[6] 周围, 张健, 尹国光, 等. 氯化含硅芳炔树脂的合成[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 618-622

[7] 张佐光, 扎姆阿茹娜, 任骞, 等. 复合材料热压成型过程环氧树脂流变特性研究[J]. 航空学报, 2004, 25(3): 312-316

[8] Roller M B. Rheology of curing thermosets: a review[J]. Polym. Eng. Sci., 1986, 26(6): 432-440

[9] Kiuna N, Lawrence C J, Fontana Q P V, et al. A model for resin viscosity during cure in the resin transfer moulding process[J]. Composite Part A, 2002, 33(11): 1497-1503

[10] Yousefi A, Lafleur P G, Gauvin R. Kinetic studies of thermoset cure reactions: a review[J]. Polym. Compos., 1997, 18(02): 157-168

[11] 路遥, 段跃新, 梁志勇, 等. 钡酚醛树脂体系化学流变特性研究[J]. 复合材料学报, 2002, 19(5): 33-37

[12] 段跃新, 张宗科, 梁志勇, 等. BMI 树脂化学流变模型及 RTM 工艺窗口预报研究[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 30-33

(编辑 任涛)