

挤出发泡 MVQ 海绵的结构与性能

赵 祺¹, 芦 艾¹, 余凤湄¹, 魏 刚²

(1. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西华大学 材料科学与工程学院, 四川 成都 610039)

摘要:采用挤出发泡方法制备甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)海绵,研究白炭黑、硫化剂和发泡剂用量对 MVQ 海绵泡孔结构和性能的影响。结果表明: MVQ 海绵中含有大量闭孔结构,不同密度海绵的泡孔尺寸及分布密度存在差异;采用较低用量的白炭黑和发泡剂、较高用量的硫化剂可以得到密度和硬度较大的 MVQ 海绵; MVQ 海绵的压缩应力松弛率随着密度的增大呈现先增大后减小的趋势,在密度为 0.61 Mg·m⁻³时达到极大值 18%;在低应力区域内,密度较大的试样应力增幅比密度较小的试样大。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;挤出;发泡;海绵;应力松弛

中图分类号:TQ330.38⁺3;TQ331.2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)12-0734-05

采用发泡方法可以提高材料的物理性能并降低成本^[1]。海绵是一种多孔疏松状弹性体,又称泡沫橡胶、多孔橡胶。硅橡胶海绵具有密度低、耐高低温、耐老化、隔音、隔热等优良性能,在交通运输、石油、化工、制药、建筑、航空航天等领域得到了广泛应用,特别被认为是航天领域最理想的空间材料^[2-3]。硅橡胶海绵常用的平板模压成型方法是一种间歇式的加工成型方法,效率较低。硅橡胶挤出工艺利用挤出机使胶料在机筒/螺杆之间受到强大的挤压力,连续不断地向前传送,借助于口型挤出各种所需形状断面的半成品,以达到初步造型的目的。挤出后的胶料经过硫化通道,高温硫化成型。硅橡胶挤出技术具有连续、高效的优点,是制备海绵材料及相应制品的先进技术。本工作研究挤出发泡制备硅橡胶海绵的方法,讨论白炭黑和硫化发泡体系对硅橡胶海绵泡孔结构与压缩性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),牌号 110-2,南京东爵有机硅集团公司产品;白炭黑,牌号 T36,通

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2010B0302038)

作者简介:赵祺(1972—),男,重庆人,中国工程物理研究院副研究员,博士,主要从事高分子材料的研究。

化双龙集团化工有限公司产品;硫化剂 DCBP,江苏强盛化工有限公司产品;发泡剂 D-300,杭州朗聚化学有限公司提供;羟基硅油,中昊晨光化工研究院产品。

1.2 试验配方

试验配方见表 1。

表 1 试验配方				份
组 分	配方编号			
	1#	2#	3#	4#
白炭黑	30	20	20	20
发泡剂 D-300	5	5	5	1
硫化剂 DCBP	2	1	2	2

注:配方其余组分和用量为 MVQ 100,羟基硅油 8。

1.3 主要设备和仪器

NH-40 型捏合机,莱州盛源化工机械厂产品;50 型橡胶挤出机,天津市汇田电工技术有限公司产品;XK-160 型两辊开炼机,上海轻工机械研究所产品;KH-3000 型光学显微成像系统,日本 Hirox 公司产品;WD-50 型电子材料试验机,广州市澳金工业自动化系统有限公司产品。

1.4 试样制备

先将 MVQ 加入捏合机中,在胶料捏合过程中分步加入白炭黑和羟基硅油,加热捏合并抽真空 2 h,将冷却后的胶料在开炼机上添加硫化剂和发泡剂,混炼均匀,在挤出机上挤出成型,在热硫化通道中硫化发泡,得到 10 mm 厚的 MVQ 海

绵长条,切片加工成不同厚度的 MVQ 海绵薄片试样。

1.5 测试分析

泡孔形貌:将 1 mm 厚的 MVQ 海绵试样染色后测试。

邵尔 C 型硬度:参照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试。

压缩应力松弛性能:以 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度将试样压缩至 45%应变处保持 10 min,在此恒定应变条件下测试试样 180 min 下的压力变化曲线。

压缩应力-应变性能:在室温下测试材料的应力-应变曲线,试样尺寸为 $40\text{ mm}\times 20\text{ mm}\times 1\text{ mm}$,加载速率为 $0.5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 表观密度和硬度

2.1.1 白炭黑的影响

硅橡胶生胶是线形长链聚二甲基硅氧烷,分子链间的作用力弱,硫化后物理性能差,需要添加补强填料后才有使用价值^[4]。由于白炭黑粒子粒径小,与硅橡胶分子链有较好的相容性,将白炭黑作为补强填料加入到硅橡胶基体中,硅橡胶分子链物理粘附和化学粘附于白炭黑表面,有助于提高硅橡胶的物理性能^[5]。不同配方 MVQ 海绵的表观密度和硬度如表 2 所示。

表 2 MVQ 海绵的表观密度与硬度

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
表观密度/($\text{Mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	0.61	0.48	0.54	0.72
邵尔 C 型硬度/度	45	23	33	36

对比表 2 中硫化剂与发泡剂用量相同的 1[#] 和 3[#] 配方 MVQ 海绵试样可以看出,白炭黑用量较大的 1[#] 配方海绵试样具有较高的表观密度和邵尔 C 型硬度。这是由于较高用量的白炭黑在硅橡胶基体中可以形成物理网络结构,增强硅橡胶的物理性能^[6-7]。

2.1.2 硫化发泡体系的影响

硫化是橡胶大分子的交联过程。从胶料硫化

工艺角度考虑,需要硫化速度快、硫化周期短。但是对于硅橡胶海绵材料,胶料的硫化和发泡过程同时进行,如果硫化速度过快,胶料会因粘度过高而难以发泡;硫化速度过慢,胶料因粘度过低而不能包住发泡剂分解生成的气体,造成气体从胶料表面逃逸,得不到海绵材料。只有胶料硫化速率与发泡速率相匹配,才可以制作出泡孔均匀的橡胶海绵材料^[8]。对比表 2 中具有相同白炭黑和发泡剂用量的 2[#] 和 3[#] 配方 MVQ 海绵试样可以看出,硫化剂用量较小的 2[#] 配方试样的邵尔 C 型硬度和表观密度较低;对比具有相同白炭黑和硫化剂用量的 3[#] 和 4[#] 配方试样可以看出,发泡剂用量较大的 3[#] 配方试样的邵尔 C 型硬度和表观密度较低。

综合比较 4 个配方试样可以看出,拥有较高表观密度的 1[#] 和 4[#] 配方试样具有较高的邵尔 C 型硬度。

2.2 泡孔结构

硅橡胶海绵的泡孔结构对其物理性能有重要影响^[9]。胶料的泡孔是由发泡剂受热分解产生的气体生成的。由于泡孔的成核和生长过程与胶料的硫化过程同时进行,胶料的发泡速率和硫化速率对泡孔的结构影响显著。不同配方 MVQ 海绵泡孔结构的光学显微镜照片如图 1 所示。

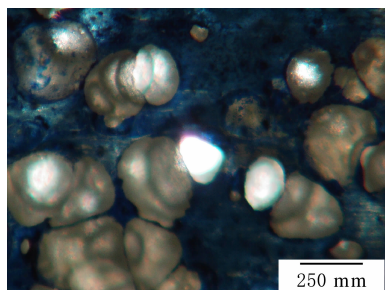
从图 1 可以看出,MVQ 挤出发泡得到的海绵材料含有大量的闭孔结构。泡孔尺寸及分布密度存在差异。发泡剂用量大、硫化剂用量小的 2[#] 配方试样的发泡速率较高,硫化速率较低,易于发泡,生成海绵的密度最低,孔密度较大。发泡剂用量小、硫化剂用量大的 4[#] 配方试样的发泡速率较低,硫化速率较高,难于发泡,生成海绵的密度最高,孔密度较低。

2.3 压缩应力松弛性能

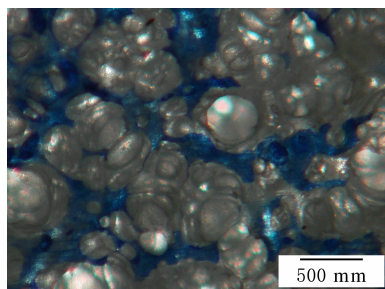
硅橡胶海绵承受压缩载荷时,由于 Si—O 主链键的断裂、离子重排,交联网络、补强网络及泡孔壁网络结构的局部断裂、破坏以及分子层间结构的滑移、补强剂粒子与大分子网络间的脱离及其界面胶层间的破坏等原因,产生应力松弛现象^[10]。不同配方 MVQ 海绵的应力松弛曲线如图 2 所示,压缩应力松弛率-密度曲线如图 3

所示。

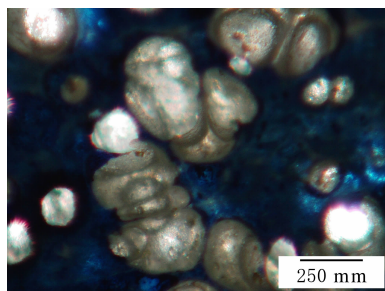
从图2可以看出,MVQ海绵在压缩载荷达到最大后时开始出现应力松弛现象,应力松弛曲线呈现初期下降较快、之后下降趋势逐渐变缓的



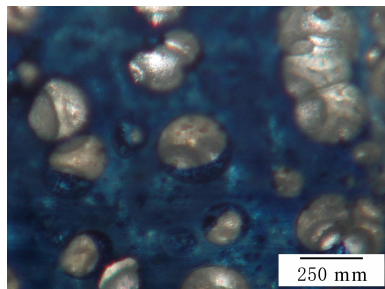
(a)1[#]配方(放大200倍)



(b)2[#]配方(放大100倍)

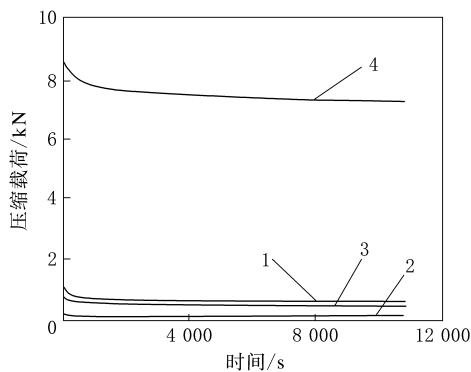


(c)3[#]配方(放大200倍)



(d)4[#]配方(放大200倍)

图1 不同配方MVQ海绵泡孔结构的光学显微镜照片



配方编号:1—1[#];2—2[#];3—3[#];4—4[#]。

图2 不同配方MVQ海绵的应力松弛曲线

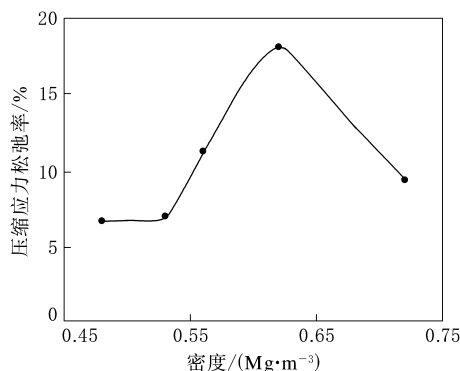


图3 MVQ海绵压缩应力松弛率-密度曲线

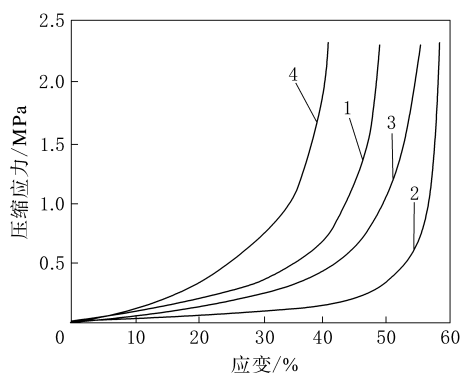
规律。从图2和3可以看出,达到相同的压缩率时,密度最大的4[#]配方海绵试样的初始压缩载荷大于8 kN,远远高于其他配方试样,压缩应力松弛率为9.4%。密度最小的2[#]配方海绵试样的初始载荷最低(为0.18 kN),压缩应力松弛率为6.7%。

此外,从图3可以看出,在测试密度范围内,MVQ海绵的压缩应力松弛率随密度的增大呈先升高后降低的趋势。从海绵密度的角度分析,这可能是由于密度较小的海绵材料中含有较多的气泡,气泡越多,形成开孔结构的机会越大,开孔结构有利于气泡中的气体在压力作用下快速排除,导致海绵材料的压缩应力松弛率较低。随着海绵密度的增大,气泡减少,得到的闭孔结构增多,泡孔中的气体在外加压力作用下,通过孔壁向外扩散,直到内外压力平衡,导致压缩应力松弛率较高。当海绵密度继续增大(大于 $0.6 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)时,海绵中的气泡较少,气泡对海绵压

缩应力松弛性能的影响作用降低,海绵的应力松弛主要受橡胶基体交联密度的影响^[11],高密度的海绵因交联密度较高而具有较小的压缩应力松弛率。

2.4 压缩应力-应变性能

不同配方 MVQ 海绵的压缩应力-应变曲线如图 4 所示。



注同图 2。

图 4 不同配方 MVQ 海绵的压缩应力-应变曲线

从图 4 可以看出,不同配方 MVQ 海绵压缩应力-应变曲线的差异主要表现在低压缩应力区,曲线斜率不同。在低压缩应力区域内,密度较大的 4[#] 配方试样随着压缩应变的增大,应力增大较明显,曲线斜率较大;密度较小的 2[#] 配方试样随着压缩应变的增大,应力增幅较小,曲线斜率较小。硅橡胶海绵在压缩初期的应变主要由海绵材料中气泡受到压缩产生,压缩应力较小,应力曲线斜率较小;随着压缩应变逐渐增大,海绵材料的气泡体积逐渐减小,材料的压缩应变逐渐转变为由硅橡胶基体变形承担,此时硅橡胶海绵的应力-应变曲线斜率变大,应力随应变的增大而急剧增大。

3 结论

(1)采用挤出发泡方法可以制备含大量闭孔结构的 MVQ 海绵材料,不同密度海绵的泡孔尺寸及分布密度存在差异。

(2)采用较低用量的白炭黑和发泡剂、较高用量的硫化剂可以得到密度和硬度较大的 MVQ

海绵。

(3)在测试的密度范围内, MVQ 海绵的压缩应力松弛率随着密度的增大呈现先增大后减小的趋势,在密度为 $0.61 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时达到极大值 18%。

(4)不同密度 MVQ 海绵的压缩应力-应变曲线的差异主要表现为:在低应力区域内,曲线斜率不同,密度较大的试样随着应变的增大应力增幅较大,曲线斜率较大。

参考文献:

- [1] James R Hamilton. An Overview of Silicone Rubber[J]. Rubber World, 2003, 228(3): 31-36.
- [2] Rabe J A, Spells S, Rasch D M, et al. Evaluation of Silicon Foam for Flat Plate Solar Collector Insulation[J]. Solar Energy Materials, 1981, 4(2): 159-168.
- [3] 郎明伟, 张丽新, 何世禹, 等. 室温硫化硅橡胶及其在航天器上的应用[J]. 宇航材料工艺, 2005, 34(4): 7-10.
- [4] 胡义, 姚国萍. 泡沫硅橡胶用白炭黑的改性[J]. 有机硅材料, 2000, 14(6): 32-34.
- [5] Cochrane H, Lin C S. The Influence of Fumed Silica Properties on the Processing, Curing and Reinforcement Properties of Silicone Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1993, 66(1): 48-60.
- [6] Wang M J. The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1999, 72(2): 430-447.
- [7] Yatsuyanagi Fumito, Suzuki Nozomu, Ito Masayoshi, et al. Effects of Secondary Structure of Fillers on the Mechanical Properties of Silica Filled Rubber Systems[J]. Polymer, 2001, 42(23): 9523-9529.
- [8] 李颖, 张亮, 李会录, 等. 硅泡沫材料的制备与表征[J]. 宇航材料工艺, 2008, 38(4): 22-26.
- [9] 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.
- [10] Cady W E, Jessop E S, Buckner A T. Effect of Reinforcing Cade Silicone Dioxide on the Properties of a Silicone Elastomer and its Cellular Silicone (UCRL-53104) [R]. Energy Res. Abstr., 1981: 6.
- [11] 姚国萍, 胡义, 王桂芝, 等. 韧性硅泡沫橡胶的压缩化学应力松弛[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 68-71.

收稿日期: 2011-06-15

Structure and Property of Extruded MVQ Sponge

ZHAO Qi¹, LU Ai¹, YU Feng-mei¹, WEI Gang²

(1. China Academy of Engineering and Physics, Mianyang 621900, China; 2. Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The MVQ sponge was prepared by extruding and chemical blowing, and the influence of addition level of silica, blowing agent and curing agent on the cell structure and properties of the silicone sponge was investigated. The results showed that MVQ sponge contained large amount of closed cells, and sponges with different density had different cell structure and distribution. The silicone sponge with higher density and hardness was obtained when lower addition level of silica and blowing agent, higher addition level of curing agent were used. The compression stress-relaxation of MVQ sponge increased at first and then decreased as the density increased, and the maximum compression stress-relaxation was 18% as the density was $0.61 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$. The compression stress of silicone sponge with higher density increased more rapidly than that of silicone sponge with lower density at low stress range.

Key words: MVQ; extruding; blowing; sponge; stress-relaxation

一种热塑性橡胶在风力发电用 软电力电缆上的应用

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由沈阳军航电源科技有限公司和大连科盟新材料有限公司申请的专利(公开号 CN 101792557A, 公开日期 2010-08-04)“一种热塑性橡胶在风力发电用软电力电缆上的应用”, 涉及的热塑性橡胶配方为: EPDM 20~80, 聚烯烃树脂 5~50, 乙烯/乙酸乙烯酯共聚物 2~20, 酚醛树脂 0.2~5, 有机过氧化物 0.2~5, 其余为助剂。该热塑性橡胶应用于风力发电用软电力电缆上, 可使电缆性能大大提高, 制备工艺也得到简化。

(本刊编辑部 马 晓)

一种滑板式橡胶支座

中图分类号: TQ336.4+2 文献标志码: D

由中国重汽集团济南动力有限公司申请的专利(公开号 CN 201538209U, 公开日期 2010-08-04)“一种滑板式橡胶支座”, 提及的支座包括橡胶支座和钢板弹簧, 两者之间通过滑板座活动连接。这种结构使得板簧和橡胶支座之间由紧固

连接转变为滑动连接。当汽车在较恶劣的路况下行驶时, 车桥上下跳动, 板簧末端在滑板座内前后滑动的同时绕平衡轴转动, 使橡胶支座只承受垂直作用力, 消除了对橡胶支座的扭转和剪切, 极大地提高了橡胶支座的使用寿命, 降低了橡胶支座的损坏率。

(本刊编辑部 马 晓)

橡胶履带板

中图分类号: TQ336.5 文献标志码: D

由镇江同立橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 201538371U, 公开日期 2010-08-04)“橡胶履带板”, 涉及的橡胶履带板由橡胶体、钢管、斜面端卡板和 L 型端卡板构成, 长条状橡胶体包覆在横穿橡胶体的钢管外, 橡胶体的一端上部呈斜面状, 另一端上部呈 L 型, 斜面端卡板用螺栓连接在橡胶体斜面端的钢管之外, L 型端卡板通过焊接直接与钢管连接在橡胶体 L 型端的履带板之外。该橡胶履带板可用来解决橡胶履带板向内与低底盘工程机械底盘碰撞以及无法转动运转的问题, 有望在低底盘工程机械中应用。

(本刊编辑部 马 晓)