

填料对双组分有机硅密封胶性能的影响

张燕红, 张燕玲, 杨秀丽, 陈继芳, 张荣荣
(郑州中原应用技术研究开发有限公司, 郑州 450007)

摘要: 研究了填料对双组分有机硅密封胶力学性能的影响。通过改变填料的种类, 制备了不同性能的有机硅密封胶, 并测试其在不同条件下处理后的拉伸强度和拉伸伸长率。结果表明, 不同填料对有机硅密封胶性能影响不同, 标准条件下密封胶拉伸强度和拉伸伸长率都不同; 以钛白粉、滑石粉、石英粉为填料, 熔融温度高、热膨胀系数小, 200℃高温环境后, 加入这些填料制成的密封胶拉伸强度与标况下强度比值分别为 88%、80%、78%; 采用 H₂SO₄ 质量分数为 5%、10%、40% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后, 以石英粉为填料制成的密封胶拉伸强度与标况下强度比值最高; 以碳酸钙为填料制成的密封胶在 200℃高温和 3 种质量分数的硫酸溶液浸泡后密封胶的拉伸强度和拉伸伸长率降低较多; 6 种填料制成的有机硅密封胶耐盐雾侵蚀的能力差别不大, 经盐雾环境处理 1 000 h 后, 密封胶拉伸强度与标况下强度比值均在 90% 以上。

关键词: 填料, 有机硅, 密封胶, 双组分

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **doi:**10.11941/j.issn.1009-4369.2015.02.008

有机硅密封胶具有优异的抗紫外老化性、良好的弹性和粘接性、较长的使用寿命等优点, 已被广泛应用在建筑、防腐、电子等领域。有机硅密封胶是以聚硅氧烷为主要成分的一种非定型密封材料, 通常是采用以端基为羟基的聚二甲基硅氧烷为基体, 使用有机锡、有机钛、胺类为催化剂, 并加入碳酸钙、二氧化硅、炭黑等填料配制而成^[1]。添加填料, 不仅可以降低成本, 而且能提高密封胶的抗撕裂能力, 这是因为填料粒子能起到阻止裂纹扩展、产生剪切带、吸收能量等作用^[2]。另外添加填料还会对密封胶的密度、耐热性、渗透性、光学性能、流变性能、电磁性、力学性能等性能产生很大的影响^[3]。

在有机硅密封胶里加入的填料主要有纳米碳酸钙、轻质碳酸钙、重质碳酸钙、白炭黑、阻燃剂、钛白粉、滑石粉、石英砂等, 这些填料因种类、成分、粒径、吸油值、水分含量、表面处理方式(硬脂酸或偶联剂)等不同, 使得有机硅密封胶的拉伸强度、拉伸伸长率、弹性恢复率等力学性能差异很大。在实际使用过程中, 密封胶中添加合适的填料, 会使密封胶的耐高低温性、耐酸碱性和耐油性、耐水性、阻燃性等某一性能显著提高。本实验主要研究以一种配方为基础, 在其它条件不变的情况下, 只改变填料, 力图找到不同环境对密封胶性能的影响规律。

1 实验

1.1 主要原料

α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷(107 硅橡胶): 江西星火硅橡胶制品有限公司; 纳米碳酸钙: 粒径 0.04 ~ 0.6 μm , 石家庄盖尔克科技科技有限公司; 轻质碳酸钙: 粒径 2 ~ 3 μm , 衢州市程氏钙业有限公司; 重质碳酸钙: 粒径 3 ~ 5 μm , 上海创于化工有限公司; 石英砂: 粒径 6 ~ 8 μm , 苏州泽尔化工有限公司; 滑石粉: 粒径 15 ~ 20 μm , 青岛天昊滑石粉有限公司; 钛白粉: 粒径 0.2 ~ 0.3 μm , 中核华原钛白粉股份有限公司; 二月硅酸二丁基锡: 北京正恒化工有限公司。

1.2 密封胶的制备

分为 A、B 两个组分。

A 组分: 将 100 份硅橡胶和 100 份填料等加入双行星搅拌机混合。分散均匀后, 取出放入指定容器。

B 组分: 将偶联剂和催化剂等加入双行星搅拌机, 混合分散后取出装入塑料管中密封保存。

对各种填料制成的密封胶进行编号: 1[#] 密

收稿日期: 2014-07-28。

作者简介: 张燕红(1969—), 女, 高级工程师, 主要从事有机硅密封胶研究工作, 发表论 10 余篇。

E-mail: xiuli.062@163.com。

密封胶 + 纳米碳酸钙填料、2[#] 密封胶 + 轻质碳酸钙填料、3[#] 密封胶 + 重质碳酸钙填料、4[#] 密封胶 + 石英粉填料、5[#] 密封胶 + 滑石粉填料、6[#] 密封胶 + 钛白粉填料。

1.3 力学性能测试

标准环境条件下（温度 23℃ ± 2℃，湿度 50% ± 5%）（以下简称标况），将 A、B 组分按质量比 12:1 混合均匀后制成厚度为 2.0 mm ± 0.2 mm 的平整薄膜，在此条件下养护 28 天后，参照 GB/T 528—2009 中 I 型制样方法，制得实验所需哑铃型试样。

拉伸强度和拉断伸长率：按 GB/T 528—2009 测试；标况性能：试样在标况下用电子拉

力机做拉伸实验；耐热性能：试样放进 200℃ 高温烘箱，168 h 后取出，标况放置24 h,用电子拉力机做拉伸实验；耐酸性能：试样分别浸入 5%、10%、40% 浓度的硫酸溶液168 h,取出标况放置 24 h，用电子拉力机做拉伸实验；耐盐性能：试样放进盐雾试验箱，按照 GB/T 10125—2012 进行1 000 h的实验循环后取出，标况放置 24 h，用电子拉力机做拉伸实验。

2 结果与讨论

2.1 标准条件下密封胶的力学性能

表 1 给出了标准条件下 6 种密封胶的力学性能。

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	2.37	1.76	1.23	1.84	1.91	2.43
拉断伸长率/%	212	156	89	139	91	189

由表 1 可见，以上 6 种填料制成的密封胶硫化后，其拉伸强度和伸长率都不相同：1[#] 密封胶的拉断伸长率最大，3[#] 密封胶拉伸强度和伸长率最短，这是因为碳酸钙具有补强、抗撕裂、抗老化作用，粒径越小，补强效果越好^[4]，轻质碳酸钙和重质碳酸钙粒径稍大，补强效果远不如纳米碳酸钙；4[#] 和 5[#] 密封胶强度相差不大，但加有滑石粉填料的 5[#] 密封胶伸长率稍短一些；

6[#] 密封胶拉伸强度最大，这是因为 TiO₂ 属于纳米级超微细无机填料，具有极好的补强、填充、抗撕裂作用，能使密封胶具备良好的韧性与抗冲击性。

2.2 200℃ 下密封胶的力学性能

表 2 是高温 200℃ 条件下 6 种密封胶的力学性能。

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	1.73	1.20	0.65	1.43	1.53	2.15
拉断伸长率/%	195	134	105	114	69	206
与标况下强度比值/%	73	68	53	78	80	88

由表 2 可见，在高温 200℃ 条件下，密封胶的拉伸强度都有明显下降，与其标况下强度比值依次为：6[#]（88%）> 5[#]（80%）> 4[#]（78%）> 1[#]（73%）> 2[#]（68%）> 3[#]（53%），其中，加入钛白粉、滑石粉和石英粉填料的密封胶拉伸强度与标况下强度比值较高，耐热性较好，这是因为钛白粉中的 TiO₂ 含量约占 97%，TiO₂ 性质稳定，熔点 1825℃，所以钛白粉的耐热性极佳。滑石粉和石英粉热分解温度也在 1000℃ 以上，

填料良好的热稳定性使得密封胶本身耐热性能提高；研究表明碳酸钙 420℃ 以上就开始初步分解，894℃ 以上基本成熔融状态^[5]，所以碳酸钙填料制成的 1[#]、2[#]、3[#] 密封胶强度降低较多，且粒径越大，强度降低越多。

2.3 不同浓度 H₂SO₄ 溶液浸泡后密封胶的力学性能

表 3、表 4、表 5 分别给出了 6 种密封胶经过 H₂SO₄ 质量分数分别为 5%、10%、40% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后的力学性能。

表 3 H₂SO₄ 质量分数 5% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后密封胶的力学性能

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	1.30	0.93	0.49	1.71	1.43	1.65
拉断伸长率/%	76	66	47	127	55	140
与标况下强度比值/%	55	53	40	93	75	68

表 4 H₂SO₄ 质量分数 10% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后密封胶的力学性能

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	1.11	0.60	0.43	1.64	1.38	1.53
拉断伸长率/%	52	43	45	119	34	105
与标况下强度比值/%	47	34	35	89	72	63

表 5 H₂SO₄ 质量分数 40% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后密封胶的力学性能

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	1.21	0.77	0.50	1.78	1.62	0.78
拉断伸长率/%	65	55	51	123	56	87
与标况下强度比值/%	51	44	41	97	85	32

由表 3、表 4、表 5 的数据可以看出, 1[#]、2[#] 和 3[#] 密封胶经过硫酸溶液浸泡后, 强度降低较多, 这是因为 CaCO₃ 填料易与酸反应, 产生的 CO₂ 气体穿透胶体释放出来, 导致胶体表面产生许多孔洞, 随着时间延长, 密封胶逐步粉化失效; 4[#] 添加石英粉填料后密封胶的强度降低最少, 这是因为石英粉的主要成分是 SiO₂, 其具有良好的稳定性, 不溶于水和酸 (氢氟酸除外); 滑石粉和钛白粉由于 SiO₂ 的含量相对不很高, 里面所含一些氧化物易与酸反应, 使得 5[#] 和 6[#] 密封胶拉伸强度与标况下强度比值低于 4[#] 密封胶; 1[#] ~ 6[#] 密封胶经过 10% 浓度的硫酸溶液浸泡后, 相比 5% 浓度浸泡结果, 与标况下强

度比值都有所下降, 说明 H₂SO₄ 质量分数 5% 的硫酸溶液比 H₂SO₄ 质量分数 10% 的 H₂SO₄ 溶液的腐蚀性弱; H₂SO₄ 质量分数为 40% 的 H₂SO₄ 溶液由于具有稍强的氧化性, 使得 1[#] ~ 5[#] 密封胶拉伸强度与标况下强度比值升高, 所以 H₂SO₄ 质量分数为 40% 的 H₂SO₄ 溶液相比 H₂SO₄ 质量分数为 5%、10% 的 H₂SO₄ 溶液的腐蚀性减弱, 氧化性增强; 但是 H₂SO₄ 质量分数 40% 的 H₂SO₄ 溶液浸泡后, 6[#] 密封胶的拉伸强度却继续下降, 这是由于 TiO₂ 易溶于浓 H₂SO₄, 才会出现此种现象。

2.4 盐雾环境中密封胶的力学性能

表 6 是 6 种密封胶经盐雾环境处理后的力学性能。

表 6 盐雾环境处理后 6 种密封胶的力学性能

测试项目	密封胶编号					
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
拉伸强度/MPa	2.25	1.67	1.12	1.80	1.80	2.41
拉断伸长率/%	178	137	82	135	100	177
与标况下强度比值/%	95	95	91	98	94	99

由表6可见,1[#]~6[#]密封胶经过盐雾环境1 000 h的加速老化之后,与标况下强度比值都在90%以上,且重质碳酸钙填料制成的3[#]密封胶强度减低最多。总体来说6种填料制成的密封胶耐盐雾腐蚀的能力都很好。

3 结论

不同填料对有机硅密封胶性能的影响不同,标准条件下密封胶拉伸强度和拉伸伸长率都不同。钛白粉、滑石粉、石英粉填料,熔融温度高、热膨胀系数小,200℃高温环境后,填充这些填料制成的密封胶的拉伸强度与标况下强度比值分别为88%、80%、78%;采用H₂SO₄质量分数为5%、10%、40%的H₂SO₄溶液浸泡后,石英粉填料制成的密封胶拉伸强度与标况下强度比值最高;碳酸钙填料制成的密封胶在200℃高温和3种浓度H₂SO₄溶液浸泡后拉伸强度和拉

断伸长率降低较多;6种填料制成的有机硅密封胶耐盐雾侵蚀的能力区别不大,经盐雾环境处理1 000 h后,密封胶拉伸强度与标况下强度比值均在90%以上。

参考文献

[1] 幸松民,王一路. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京:化学工业出版社,2000:442-443.

[2] 史小萌,戴海林. 填料对硅酮改性聚氨酯密封胶性能影响的研究[J]. 石油化工,2003,32(4):294-296.

[3] GEORGE W 编. 程斌,于运花,黄玉强,译. 填料手册[M]. 北京:中国石化出版社,2003:1-6.

[4] 肖品东. 纳米碳酸钙在建筑用硅酮密封胶中的应用[J]. 无机盐工业,2009,41(5):51-53.

[5] 刘怀乐. 碳酸钙的热分解温度是多少[J]. 化学教育,2009(7):73.

Impact of Fillers on Performance of Two-component Silicone Sealant

ZHANG Yan-hong, ZHANG Yan-ling, YANG Xiu-li, CHEN Ji-fang, ZHANG Rong-rong
(Zhengzhou Zhongyuan Applied Technology Research and Development Co., Ltd., Zhengzhou 450007, Henan)


Abstract: The impacts of fillers on mechanical performance of two-component silicone sealant were studied. By changing the types of fillers, different silicone sealants with various properties were prepared, and then their tensile strength and tensile elongation tested under different conditions. Results show that different fillers impact differently on the properties of silicone sealant. Under the standard conditions, tensile strength and tensile elongation of the sealants are different. fillers of titanium dioxide, talcum powder and quartz powder have a high melting temperature and small thermal expansion coefficient. After 200 °C reaction, the tensile strength and the strength ratio under standard conditions are 88% , 80% and 88% respectively. With the mass fraction of 5% , 10% and 40% of the sulfuric acid solution, the tensile strength and the strength ratio of the sealant made by quartz powder are the highest under standard conditions. Sealant made by calcium carbonate at 200 °C , the tensile strength and tensile elongation of the sealant soaking in 3 kinds of mass fraction of sulfuric acid solution decrease more significantly. The salt fog resistance of silicone sealants made by 6 kinds of filler have no difference, but after 1000 h salt spray treatment, the tensile strength of sealant is still above 90% , compare with the standard conditions.

Keywords: filler, silicone, sealant, performance, two-component

填料对双组分有机硅密封胶性能的影响

作者：[张燕红](#)，[张燕玲](#)，[杨秀丽](#)，[陈继芳](#)，[张荣荣](#)，[ZHANG Yan-hong](#)，[ZHANG Yan-ling](#)，[YANG Xiu-li](#)，[CHEN Ji-fang](#)，[ZHANG Rong-rong](#)

作者单位：[郑州中原应用技术研究开发有限公司, 郑州, 450007](#)

刊名：[有机硅材料](#)

英文刊名：[Silicone Material](#)

年，卷(期)：2015(2)

引用本文格式：[张燕红](#). [张燕玲](#). [杨秀丽](#). [陈继芳](#). [张荣荣](#). [ZHANG Yan-hong](#). [ZHANG Yan-ling](#). [YANG Xiu-li](#). [CHEN Ji-fang](#). [ZHANG Rong-rong](#) 填料对双组分有机硅密封胶性能的影响[期刊论文]-[有机硅材料](#) 2015(2)