

白炭黑对苯基硅橡胶动态力学性能的影响

郝 敏, 苏正涛, 黄艳华, 王 鹏

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用橡胶加工分析仪研究了添加不同用量和不同种类白炭黑的苯基硅橡胶在不同应变、不同温度下的动态力学性能。结果表明: 在不同应变下, 随着应变增加, 苯基硅橡胶的弹性模量逐渐减小, 损耗因子逐渐增大; 在相同应变下, 白炭黑用量越多, 苯基硅橡胶的弹性模量和损耗因子越大。在不同温度下, 白炭黑用量不同的苯基硅橡胶的弹性模量和损耗因子在 70~170℃ 范围内变化不明显; 随着白炭黑粒径的减小, 苯基硅橡胶的弹性模量和损耗因子增大, 细粒径白炭黑比粗粒径白炭黑的补强效果好。

关键词: 苯基硅橡胶, 弹性模量, 损耗因子, 动态力学性能

中图分类号: TQ333.93 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-4369 (2013) 01-0006-04

苯基硅橡胶具有极佳的耐低温性能, 在 -100℃ 下仍具有弹性, 还具有优异的耐热性、耐辐射性等^[1], 可在高低温和动态交变负荷下连续工作, 满足苛刻的动态性能要求, 是很好的阻尼减振材料, 这些特点使其在航空、航天、兵器等领域有着十分广泛的应用。

通常采用动态热机械分析仪 (DMA) 测试橡胶的动态力学性能, DMA 可以反映不同温度和不同频率下材料的弹性模量和损耗因子, 但无法表征其加工性能以及不同应变下材料的弹性模量和损耗因子。本实验采用橡胶加工分析仪表征苯基硅橡胶的动态力学性能随白炭黑种类、用量和粒径变化的规律, 为苯基硅橡胶的应用提供技术基础。

1 实验

1.1 主要原料

苯基硅橡胶: 120-1, 摩尔质量 $65 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ g/mol, 苯基质量分数 4%~5%, 上海树脂厂; 气相法白炭黑: A380、A200, 赢创德固赛 (中国) 投资有限公司; 沉淀法白炭黑: T383, 法国罗地亚公司; 羟基硅油: GY209, 运动黏度 4 000 mm²/s, 中昊晨光化工研究院; 1,4-二叔丁基过氧化异丙基苯 (BIPB): 宁波协进化工有限公司。

1.2 试样制备

首先在广东湛江橡塑机械厂的 XK-160 型

双辊炼胶机上放入 100 份 120-1 进行塑炼, 之后, 按表 1 配方加入占其总用量 1/3 的白炭黑, 待吃料基本完全后, 缓慢同时加入剩余 2/3 的白炭黑和相应的羟基硅油, 最后再加入 0.7 份硫化剂 BIPB, 混炼均匀即可。

表 1 苯基硅橡胶配方

配方编号	白炭黑		羟基硅油
	牌号	用量/份	用量/份
1	A-380	5	1
2	A-380	15	3
3	A-380	25	5
4	A-380	35	7
5	A-380	40	8
6	A-200	40	8
7	T-383	40	8

一次硫化条件: 170℃ × 10 min; 二次硫化条件: 200℃ × 4 h。

1.3 性能测试

动态力学性能: 采用美国 ALPHA TECHNOLOGIES 公司的 RPA2000 橡胶加工分析仪测试, 硫化温度 170℃, 频率 1.67Hz, 应变 6.98% (0.5 deg); 应变扫描频率 1.67Hz, 温度 60℃, 应变 (用转子摆动幅度表征) 0.5%~90%; 温度扫描频率 1.67Hz, 应变 0.5 deg, 温度 60、

收稿日期: 2012-07-04。

作者简介: 郝敏 (1983—), 女, 硕士生, 主要从事特种橡胶材料的研究。E-mail: haomin_mail@163.com。

80、100、120、140、160、170℃。

力学性能：采用北京友深电子仪器有限公司的 T2000E 电子式拉力机、按 GB/T 528—2009 测试，拉伸速度 (500 ± 50) mm/min，试样宽度 4 mm、厚度 2 mm。

硬度：采用上海六菱仪器厂的邵氏 A 型橡胶硬度计、按 GB/T 531.1—2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑用量对苯基硅橡胶力学性能的影响

白炭黑用量对苯基硅橡胶硫化胶力学性能的影响见表 2。

表 2 白炭黑用量对苯基硅橡胶力学性能的影响

样品 编号	邵尔 A 硬度/度	拉伸强度 /MPa	拉断伸 长率/%	撕裂强度 /kN·m ⁻¹
1	28	0.6	163	2.1
2	42	2.7	360	6.5
3	54	5.2	425	12.3
4	68	7.5	447	16.1
5	75	8.4	423	17.9

由表 2 可以看出，随着白炭黑用量的增大，苯基硅橡胶的硬度、拉伸强度、撕裂强度均增大；而拉断伸长率先增大，然后趋于平缓。即苯基硅橡胶的力学性能与白炭黑的加入量有关。这是由于白炭黑表面的 Si—OH 基具有很强活性，易与其周围离子键合而起到补强作用^[2]；同时，白炭黑聚集体之间连接起来形成附聚体网络的作用力主要是范德华力^[3]，白炭黑加入量越多，形成的附聚体网络结构越密实，补强效果越明显。

2.2 应变对不同白炭黑用量苯基硅橡胶动态力学性能的影响

通过应变扫描试验考察应变对不同白炭黑用量苯基硅橡胶硫化胶的动态力学性能的影响，结果见图 1 和图 2。

从图 1 可以看出，低应变（应变 < 20%）时，苯基硅橡胶的弹性模量随应变增大而迅速减小；高应变（20% < 应变 < 100%）时，苯基硅橡胶的弹性模量随应变的变化基本不变。在相同应变下，1#~5#样品的弹性模量依次增大，即随着白炭黑用量的增大，苯基硅橡胶的弹性模量依次增大。

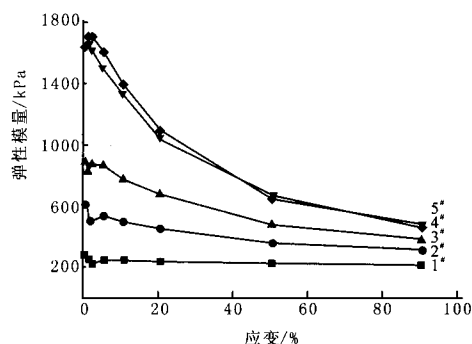


图 1 1#~5#硫化胶的弹性模量-应变关系曲线

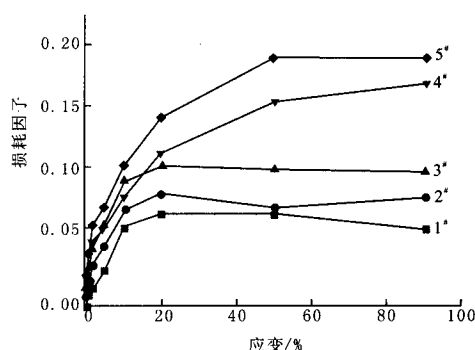


图 2 1#~5#硫化胶的损耗因子-应变关系曲线

从图 2 可以看出，相同应变下，随着白炭黑用量的增大，苯基硅橡胶的损耗因子依次递增；随应变的增加，苯基硅橡胶的损耗因子呈上升趋势。

羟基硅油与白炭黑的质量比是 1:5。当苯基硅橡胶中白炭黑的用量达到一定程度时便会形成附聚体网络，这种附聚体网络密度很大，需要吸入很多能量方能打破^[4-5]；同时苯基硅橡胶大分子与白炭黑形成了凝胶网络，也需要吸收能量方能打破。1#~3#样品中白炭黑加入量不足以形成附聚体网络和凝胶网络，所以弹性模量随应变的增大变化不明显；而 4#和 5#样品中白炭黑的加入量较多，形成了附聚体网络和凝胶网络，施加应变破坏了网络结构，所以弹性模量随应变增大而迅速下降。两种网络结构被破坏时会消耗能量导致损耗因子增加；另外形变过程中分子链沿剪切方向运动，大体积的苯基有更高的位阻，分子间的摩擦也随之增加^[6]，这些均会导致损耗因子增大。

表 3 是白炭黑用量对苯基硅橡胶混炼胶硫化特性的影响。

由表 3 看出，白炭黑的用量变化对苯基硅橡胶的硫化速度基本没有影响。原因是硫化剂 BIPB 的用量相同。最小扭矩与加工性能相关^[7]，

表3 白炭黑用量对苯基硅橡胶混炼胶硫化特性的影响

测试项目 ¹⁾	1	2	3	4	5
最小扭矩/dN·m	0.17	0.83	1.91	4.88	5.06
最大扭矩/dN·m	4.12	7.97	12.06	17.99	18.42
T_{10}/min	2.24	2.21	2.22	2.2	2.32
T_{50}/min	2.64	2.62	2.60	2.53	2.66
T_{90}/min	4.56	4.45	4.62	3.89	3.92

注: 1) T_{10} 为硫化10%的时间, T_{50} 为硫化50%的时间, T_{90} 为硫化90%的时间。

最小扭矩越小则加工性能越好。从表3可以看出, 白炭黑用量少, 则苯基硅橡胶的加工性能好; 虽然苯基硅橡胶的最小转矩从0.17 dN·m变化至5.06 dN·m, 变化倍数很大, 但其值仍偏小, 所以其变化对加工性能的影响仍然很小。

2.3 温度对不同白炭黑用量苯基硅橡胶动态力学性能的影响

通过温度扫描试验考察温度对不同白炭黑用量的苯基硅橡胶硫化胶在剪切应力下的动态力学性能, 结果见图3和图4。

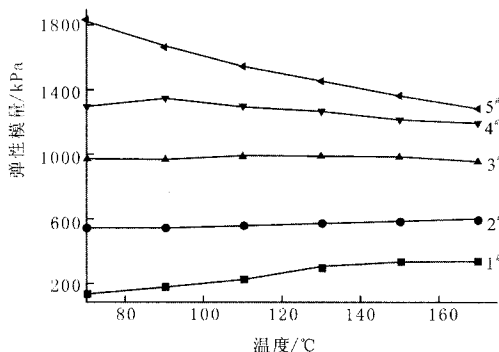


图3 1#~5#硫化胶的弹性模量-温度关系曲线

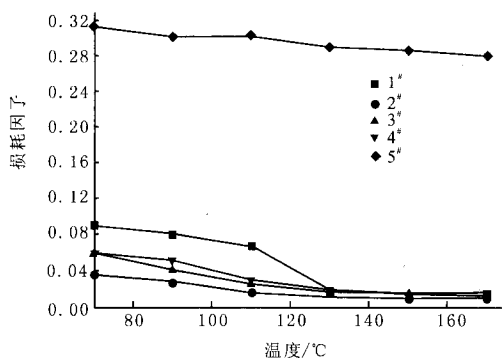


图4 1#~5#硫化胶的损耗因子-温度关系曲线

由图3可以看出, 在70~170℃范围内, 随着温度升高, 苯基硅橡胶的弹性模量变化不明显; 随着白炭黑用量的增加, 苯基硅橡胶的弹性模量逐步递增。这是因为在70~170℃范围内无

法打破白炭黑的网络结构; 而随白炭黑用量的增加, 打破网络结构所需的能量增大, 因而弹性模量增大。

由图4看出, 随着温度的升高, 苯基硅橡胶的损耗因子呈略有下降趋势, 5#样品的损耗因子明显增大。这是因为温度升高, 链段运动的内摩擦阻力变小, 损耗因子会略有下降; 而5#样品所形成的附聚体网络和凝胶网络结构密实, 生热比1#~4#样品大得多, 损耗模量比弹性模量大得多, 所以损耗因子也远远大于1#~4#样品。

2.4 白炭黑粒径对苯基硅橡胶动态力学性能的影响

通过温度扫描试验考察不同温度下填充不同粒径白炭黑的苯基硅橡胶在剪切应力下的动态力学性能, 结果见图5和图6。3种白炭黑粒径的关系是 T383 > A200 > A380。

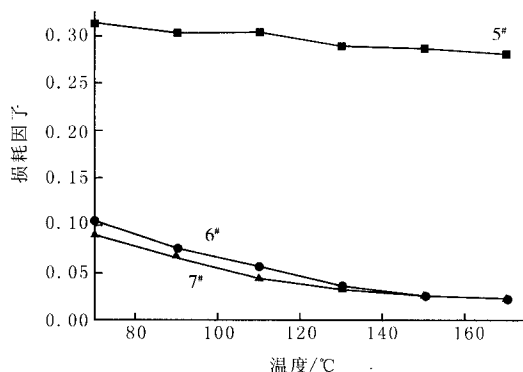


图5 5#~7#硫化胶的损耗因子-温度关系曲线

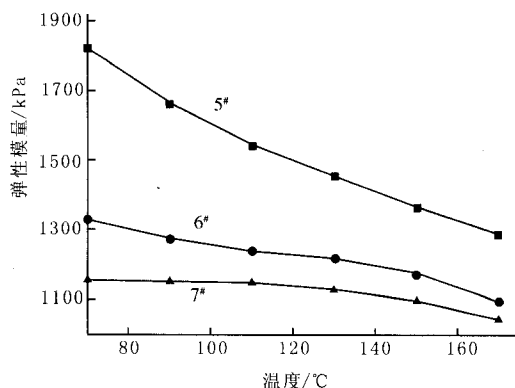


图6 5#~7#硫化胶的弹性模量-温度关系曲线

由图5和图6看出, 随着温度的增加, 填充3种粒径白炭黑的苯基硅橡胶的损耗因子和弹性模量均呈降低趋势。根据橡胶的动态力学性能理论, 随着温度的增加, 分子链各个环节的热运动加强, 所以弹性模量随温度的增加而减小; 而储

能模量比弹性模量减小的更快, 因而损耗因子随温度的增加也略有减小。由图 5 和图 6 还可以看出, 5#样品的损耗因子和弹性模量最大, 7#的损耗因子和弹性模量最小。原因是 A380 的粒径最细, T383 的粒径最粗。细粒径填料比粗粒径填料的比表面积大, 补强效果更好, 更容易形成网络结构, 打破它也更困难。所以填充 A380 的苯基硅橡胶的弹性模量和损耗因子最大。

3 结论

在不同应变下, 随着应变的增加, 苯基硅橡胶硫化胶的弹性模量逐渐减小, 损耗因子逐渐增大; 在相同应变下, 随着白炭黑用量的增多, 苯基硅橡胶硫化胶的弹性模量和损耗因子增大。在不同温度下, 白炭黑用量不同的苯基硅橡胶硫化胶的弹性模量和损耗因子在 70 ~ 170℃ 范围内变化不明显; 随着白炭黑粒径的减少, 苯基硅橡胶的弹性模量和损耗因子增大, 细粒径白炭黑的补强效果比粗粒径白炭黑好。

参考文献

- [1] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 77-78.
- [2] 苏忠铁, 刘淑梅, 汪慧玲, 等. RPA2000 橡胶加工分析仪的检测功能[J]. 橡胶工业, 2002, 49 (4): 235-237.
- [3] 张庆军, 莫文玲, 王占乐. 沉淀法制备纳米白炭黑的结构及性质的研究[J]. 硅酸盐通报, 2005, (4): 118-121.
- [4] 曾季, 李文东. RPA2000 橡胶加工分析仪对 SBR1723 和 SBR1712E 性能的研究[J]. 橡胶科技市场, 2010 (17): 4-10.
- [5] 郭建华, 曾幸荣, 李红强, 等. 白色填料对氟橡胶/硅橡胶共混胶性能的影响[J]. 有机硅材料, 2010, 24 (6): 337-341.
- [6] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 3 版. 上海: 复旦大学出版社, 2006: 138-139.
- [7] 毕薇娜, 赵菲, 翟俊学, 等. 硫化程度对天然橡胶动态性能的影响[J]. 特种橡胶制品, 2007, 28 (5): 28-30.

Impact of Silica on Dynamic Mechanical Properties of Phenyl Silicone Rubber

HAO Min, SU Zheng-tao, HUANG Yan-hua, WANG Peng

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing100095)

Abstract: The rubber process analyzer studied the dynamic mechanical properties of the phenyl silicone rubber by adding different contents and different types of silica in the different strains and temperatures. Result shows that with increasing strains, the elastic modulus of phenyl silicone rubber gradually decreases, and the loss factor gradually increases; at the same strain, the more silica added, the greater elastic modulus and the loss factor of the phenyl silicone rubber. With different loading of silica, the elastic modulus and the loss factor of the vulcanized phenyl silicone rubber in the range of 70 ~ 170℃ has little change; with the silica particle size increases, the elastic modulus and the loss factor of the phenyl silicone rubber increases, silica with fine particle size has greater reinforcing effect than that with coarse particle size.

Keywords: phenyl silicone rubber, elastic modulus, loss factor, dynamic mechanical property

研发动态

高硅氧玻纤布/硅树脂层压板的弯曲性能

哈尔滨工业大学的胡春平等人以数均摩尔质量为 3 000 g/mol、R 与 Si 的量之比为 1:1、苯基质量分数为 50% 的甲基苯基硅树脂和平纹高硅

氧玻璃纤维布为原料, 制成了层压板。研究了温度对层压板弯曲性能的影响。结果表明, 在室温 ~ 600℃ 范围内, 随温度升高, 层压板的弯曲强度降低, 在 200℃、300℃、600℃ 三个温度下的弯曲强度保持率分别为 85%、58%、25%。复合材料的玻璃化转变、树脂分解和裂解是弯曲性能下降的主要原因。