
关于聚硫密封橡胶耐压缩性能的日常试验研究

摘要

聚硫橡胶属特种的合成材料，其固化物具有优异的特性和良好的施工性能。由以液态聚硫橡胶为主剂，合理地选择金属氧化物固化剂和有效的辅助材料，优化配方配比的聚硫粘接密封胶、聚硫灌封胶，在航天产品的红外光学系统和电子电气系统中的特殊应用，达到了最佳的技术指标和技术状态。本文主要介绍通过对影响聚硫橡胶性能的各个因素，通过固化速度分析，应力—应变性能分析，压缩应力测试，压缩永久形变测试，溶胀率和凝胶率测试等各项实验方法来探究影响聚硫橡胶性能因素。发现对于聚硫橡胶来说，采用不同活性的二氧化锰或调整固化剂的用量，凡能减少未交联端巯基而增加体系交联密度，溶胀率下降，硬度上升。体系交联越完善，耐压缩性能越好。或采用小分子量聚硫橡胶，和二氧化锰的交联点增多，也能提高体系的耐压缩性能。一般来说，硬度上升会导致压缩应力增加，但同时随着端—SH 减少，体系的完善程度的贡献大于压缩应力增加的贡献，所以耐压缩性能变好。若聚硫橡胶分子量相同，则巯基浓度和二氧化锰的用量也相同，—SH 的交联程度也一样，引起压缩形变产生的端巯基数目也相同。而单纯三官能度的增加，会导致硬度上升，从而压缩应力上升，而单纯的压缩应力上升，会导致压缩内耗增加，从而导致耐压缩性能变差。所以，对于有相同未反应端巯基数量的体系来说，硬度越小的，压缩损耗也越小，耐压缩性能越好。

关键词：聚硫橡胶 压缩应力测试 三官能团 固化剂 活性锰 配方比 巯基浓度

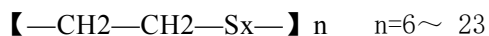
目录

引言.....	3
第一部分 分子量和三官能团含量对聚硫橡胶的力学性质的影响.....	5
1. 前言.....	5
2. 实验部分.....	5
2.1 实验原料.....	5
2.2 聚硫密封胶的制备.....	5
2.3 表征测试.....	6
3. 结果与讨论.....	7
3.1 分子量对聚硫橡胶力学性能的影响.....	7
3.2 三官能团含量对聚硫橡胶力学性能的影响.....	8
3.3 压缩永久形变分析.....	10
3.4 溶胀率分析.....	11
3.5 结论.....	11
第二部分 固化剂用量对聚硫橡胶性质的影响.....	12
1. 前言.....	12
2. 实验部分.....	12
2.1 聚硫密封胶的制备.....	12
2.2 表征测试.....	12
3. 结果与讨论.....	13
3.1 固化剂用量对聚硫橡胶力学性能的影响.....	14
3.2 硬度和压缩永久形变分析.....	14
3.3 溶胀率和凝胶率分析.....	15
3.4 压缩永久形变与溶胀率关系分析.....	15
3.5 结论.....	16
第三部分 两种不同活性二氧化锰对聚硫橡胶性质的影响.....	16
1. 前言.....	16
2. 实验部分.....	16
2.1 实验原料.....	16
2.2 聚硫密封胶的制备.....	17
2.3 表征测试.....	17
3. 结果与讨论.....	18
3.1 实验结果与讨论.....	18
3.2 结论.....	21
结 论.....	21
参考文献.....	21

引言

本文所说的聚硫橡胶系指以液态聚硫橡胶为主剂的固化物。其特点是富有弹性，能广泛用于不同质材料、不同膨胀系数、不同温度情况下产生位移变形的连接部位，以及要求无紧固应力或紧固应力较小的连接部位。它还有较高的耐压性。聚硫橡胶的粘接密封和灌封填补效果，主要是依靠其固化后所具有的弹性，以及在固化过程中所产生的粘接强度来达到的。液态聚硫橡胶在固化前，分子链均卷曲成不规则的线状结构，经过固化反应，线型结构交叉连接成体型结构，从而使分子链变得较为牢固，具有优异的弹性。但是固化过分，又会使分子链进一步交联，形成更加紧密的网状交联结构，重新失去弹性。因此，恰如其分地进行固化，合理地选择固化剂种类、其他有效辅助组分和优化配方配比，是获得聚硫橡胶粘接、密封、灌封、填补效果的重要和必要条件。

液态聚硫橡胶型聚硫橡胶的分子主链上有硫原子，构成-S-C-键或-S-S-键，分子量一般为1000~5000，分子结构可用下式表示：



聚硫橡胶的分子链是饱和的，又含有硫原子，因此具有良好的耐油性、耐溶剂性、耐老化性、耐冲击性等性能，以及低透气率和优良的低温挠曲性。

液态聚硫橡胶的分子链上带有活性反应基团硫醇基HS。因此能与固化剂发生反应，使其从液态变为弹性固态。这里选用金属氧化物以二氧化铅为主的固化剂。由于反应是固液反应，活性氧从二氧化铅粒子表面扩散而使液态聚硫橡胶固化。通常固化反应能在室温或较低的温度下进行，并且伴随固化反应过程中反应热的生成，还将加速固化反应。

早在20世纪30年代前国外已合成和研制成功液态聚硫橡胶的密封胶，由于其最初制品在可挠曲性、粘接性、耐化学介质性上具有特独的性能使其得到广泛的认可，而且可得到在室温固化的液态聚硫橡胶，因此很快就被指定许多国防军事用途。至今，飞行燃油箱所用的主要仍然是液态聚硫橡胶密封胶。其它国防军事上的用途包括软管快速修补胶、前线的栓接钢罐快速装配用密封胶、电子电气灌封胶、早期航空母舰木制飞机甲板塞洞口用的嵌缝胶、飞机上有机玻璃罩的栓接密封、机翼上减少飞行中空气湍流用铝条的粘接以及其它用途。其中大部份在20世纪40年代初被用于国防军事上紧急措施，并纳入紧急军用规范中

目前，在民用上液态聚硫橡胶的用途，主要限于制造密封剂和中空玻璃组件用的玻璃胶粘剂。

20世纪60年代，我国从国外进口液态聚硫橡胶主要用在国防军事产品(火箭推进器、药柱包覆层等用料)。20世纪70年代初，才开始自力合成生产液态聚硫橡胶，产品生产技术逐步成熟，为后来各方面用途创造了良好的材料基础，打开了局面。

2007年全球最大的聚硫橡胶专业生产商——德国阿克苏诺贝尔公司投巨资在江苏泰兴建了聚硫橡胶生产基地。它的建成可缓解目前中国聚硫密封胶长期依赖进口的现状。聚硫密封胶是当前建设部大力推广并主要用于中空玻璃的重要密封粘结材料，密封胶质量的好坏直接影响到中空玻璃产品的节能、降噪、气密、耐油、耐腐蚀和耐老化性能。然而，作为聚硫密封胶生产最关键的基础材料——聚硫橡胶，目前全世界仅德国阿克苏诺贝尔公司、日本东丽公司、俄罗斯喀山公司和中国锦山化工研究院可以生产。据不完全统计，我国目前聚硫密封胶的需求量约为每年3500万吨左右，而中国的生产能力仅为500万吨左右，远远不能满足需要。因此，面对如此巨大的市场需求，我国只能长期依靠进口，且供货周期长、成本高、质量参差不齐。阿克苏诺贝尔公司中国聚硫橡胶基地的建成，不但将欧洲最先进的聚硫橡胶技术直接用于帮助中国提高中空玻璃的功能与质量，从而有效解决建筑门窗的节能问题，同时，能够提供更方便、更快捷的售前售后服务，最大程度地满足日益增长的中国建筑节能市场的需求，还将秉承阿克苏诺贝尔公司绿色环保的一贯理念，实现全封闭流程和先进的工艺以及新的废水处理技术，在为中国市场提供优质聚硫橡胶的同时，始终坚持将治理污染，保护环境贯穿全过程。

由四川爱伦科技有限公司申请的专利(专利号 CN 101343348，公开日期 2009—01—14)“新型聚硫橡胶及其制备方法”，涉及一种以聚氨酯为主链、巯基为端基的新型聚硫橡胶。该聚硫橡胶以醇类、二异氰酸酯类、端巯基醇类、调节剂、催化剂、增塑剂和活性稀释剂为原材料，采用两步加成聚合反应制得。第1步是合成聚氨酯预聚体的反应，第2步是端巯基醇类接枝到聚氨酯预聚体上的反应，通过采用特殊的催化工艺，创造性地解决了端巯基和端羟基与聚氨酯链端异氰酸基之间选择性化学反应的难题。该聚硫橡胶性能优良，兼具聚氨酯橡胶和聚硫橡胶的优点，同时摒弃了各自的缺点，是亟待研发的一种防水处理材料，值得推广应用。

聚硫橡胶加工时须使用补强剂，最适宜的是炭黑。A和 FA

型聚硫橡胶要先添加化学塑解剂加以塑炼，以改善其塑性。加入的硫化剂为金属氧化物，主要是氧化锌。成型时还得添加增塑剂和软化剂（见橡胶助剂）。ST型聚硫橡胶因在合成时已调整粘度，所以不需加塑解剂，也无需塑炼，通常使用醌类和有机过氧化物硫化剂，通过硫端基进行硫化。液态聚硫橡胶的固化剂可以是金属氧化物和有机化合物，最常用的是过氧化铅。用途 固体聚硫橡胶主要用于制造输油胶管、印刷胶辊、密封圈以及气量计的隔膜。液态聚硫橡胶用于飞机油箱、机舱的密封和火箭推进剂，掺入环氧树脂后可以减少固化时的收缩，增加冲击强度，广泛应用于胶粘剂、电器制品以及涂料等方面；聚硫橡胶胶乳可以直接涂敷，用作混凝土汽油贮槽内表面涂料。

液态聚硫橡胶作为密封胶等接缝材料使用时 需要添加固化剂以提高其分子量。常用的固化剂有二氧化铅，二氧化锰，重铬酸钾等。最近已开始使用过硼酸钠系氧化剂或异氰酸酯系固化剂以制得白色系列密封胶。我们把物体发生的伸长、缩短、弯曲等变化称为形变。形变有弹性形变和范性形变两种。物体由于外因或内在缺陷，在外力作用下物质的各部分的相对位置发生变化的过程。凡物体受到外力而发生形状变化谓之“形变”。

本实验通过测定聚硫橡胶的拉伸强度，硬度，伸长率，溶胀率，凝胶率和压缩形变等一系列的数据对聚硫橡胶的性能做出判定。

第一部分 分子量和三官能团含量对聚硫橡胶的力学性质的影响

1. 前言

液体聚硫橡胶密封剂的性能波动除与环境条件、密封工艺水平有关外，还与液体聚硫橡胶分子的远程结构有关，其中分子量和三官能团含量有可能是重要影响因素。这两个因素常同时对密封剂性能产生影响。只有使它们的作用效果分离，显示出各自的作用强度，才能做出对稳定和提高液体聚硫橡胶密封剂质量有实际意义的分析。本实验研究了分子量和三官能团含量对硫橡胶的力学性质的影响。

2. 实验部分

2.1 实验原料

不同牌号的聚硫橡胶，具体规格见表 1；半补强炭黑，苏州宝华炭黑厂生产；活性二氧化锰，铁岭民生制桶厂生产；双酚 A 型环氧树脂 E44，无锡树脂厂生产；KH560 偶联剂，丹阳有机硅材料有限公司生产；滑石粉，市购。

表 1 不同牌号聚硫橡胶的分子量和三官能团含量

M \ %	0%	0.5%	2.0%
2500		LP980	LP23
4000	LP55		LP2

2.2 聚硫密封胶的制备

先将计量的聚硫树脂、炭黑等混合在一起，用三辊研磨机研磨两遍，然后在混合好的树脂中，再加入计量的活性二氧化锰、偶联剂、环氧树脂、滑石粉等，具体见表 2，充分混合均匀后，在四氟乙烯盘中成膜，50℃固化 4 天。

表 2 聚硫密封胶的组成

重量份数	LP55	LP2	LP980	LP23
树脂	100	100	100	100
炭黑	50	50	50	50
MnO ₂	5.53	5.53	8.85	8.85
KH560	1.5	1.5	1.5	1.5
E44	3	3	3	3
滑石粉	10.5	10.5	10.5	10.5

2.3 表征测试

2.3.1 应力—应变性能分析

将 2mm 厚的密封胶膜切成哑铃装试片, Instron3366 instrument (自带引伸仪测试其扯断伸长率, 标距为 10mm) 测试其扯断伸长率和断裂拉伸强度, 拉伸速度为 200mm/min。

2.3.2 压缩应力测试

将样品制备成 $\phi 29\text{mm} \times 13.0\text{mm}$ 的试样, 用 Instron3366 电子材料试验机上, 将样品压缩 25% 后保持位移不变, 传感器记录压缩应力的变化。

2.3.3 压缩永久形变测试

将样品制备成 $\phi 29\text{mm} \times 13.0\text{mm}$ 的试样, 利用限高器将其压缩 25% 后, 室温 23℃ 放置, 压缩永久变形按以下公式计算: $X\% = (H_{\text{原始}} - H) / (H_{\text{原始}} - H_{\text{限高器}}) \times 100\%$, H 为卸压后放置 30min 后的样品高度。

2.3.4 溶胀率和凝胶率测试

将密封胶膜裁成 $20\text{mm} \times 20\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的试样, 干态时测量其重量 W_d , 然后将样品放入四氢呋喃溶剂中浸泡, 至恒重 W_t 后再抽提, 真空中回流 24h 后, 烘干, 再称重 W_f 。溶胀率按以下公式计算: $W(\%) = (W_t - W_d) \times 100 / W_d$, 凝胶率按以下公式计算: $W(\%) = (W_d - W_f) \times 100 / W_f$ 。

3. 结果与讨论

3.1 分子量对聚硫橡胶力学性能的影响

表 3 2.0%三官能团含量不同分子量的影响

	LP23	LP2
分子量	2500	4000
拉伸强度/MPa	4.29	3.72
伸长率/%	111	164
硬度/A	77	67

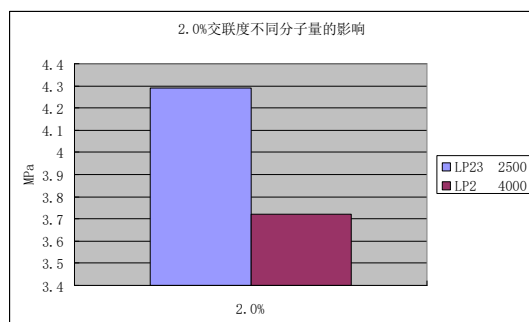


图 1 不同分子量对拉伸强度的影响

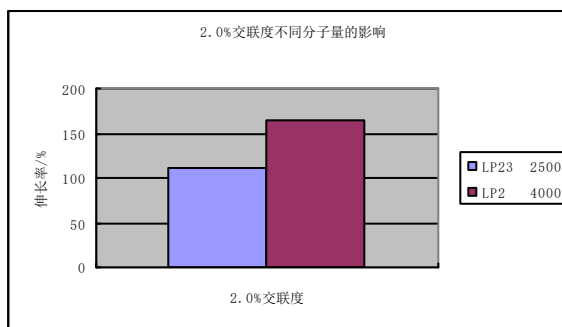


图 2 不同分子量对伸长率的影响

图 3

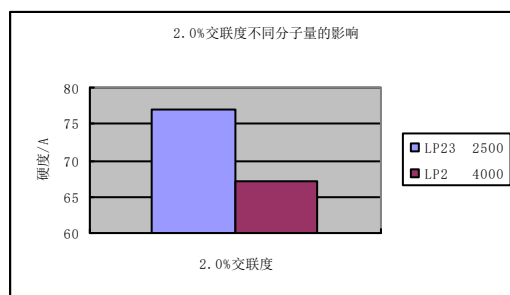


图 3 不同分子量对硬度的影响

结果见图和表，2.0%三官能团含量下，LP23 分子量为 2500，LP2 分子量为 4000，随着分子量增加，拉伸强度逐渐下降，伸长率逐渐上升，硬度逐渐下降。因为 LP23 分子量小，巯基浓度大，交联点密度大，所以拉伸强度大，伸长率小，硬度大。

3.2 三官能团含量对聚硫橡胶力学性能的影响

3.2.1 表 4 4000 分子量，不同三官能团含量对聚硫橡胶力学性能的影响

分子量 4000	LP55	LP2
三官能团含量	0	2.0
拉伸强度/MPa	4.28	3.72
伸长率/%	386	164
硬度/A	61	67

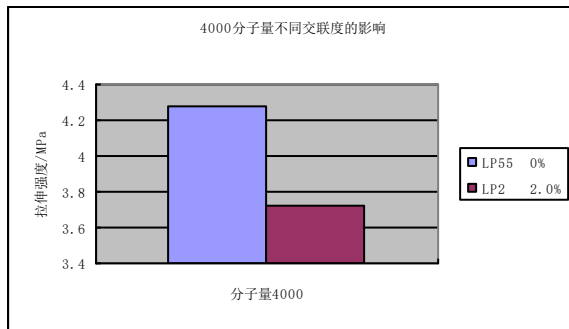


图 4 三官能团含量对拉伸强度的影响

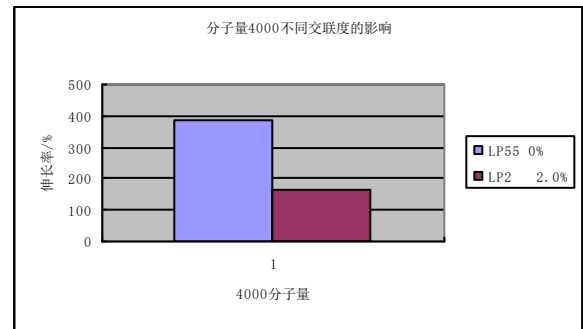


图 5 三官能团含量对伸长率的影响

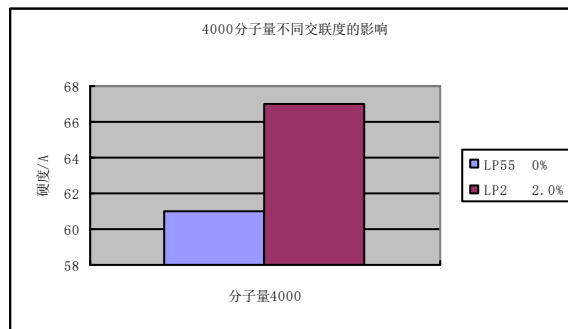


图 6 三官能团含量对硬度的影响

分子量均为 4000，同三官能团含量分别为 0%， 2.0%的两种牌号聚硫橡胶，三官能团含量越高，LP55 硬度为 61A，当三官能团含量上升至 2.0%时，硬度上升至 67A，伸长率由 386%下降至 164%，下降显著，这应该是 2.0%的三官能团含量

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/086030233022010205>