

白炭黑对加成型液体硅胶性能的影响

张杰, 张弘, 常师闻

(沈阳宝顺安安全设备有限公司, 辽宁 沈阳 110000)

摘要: 加成型液体硅胶应用范围很广, 已替代了部分传统的混炼硅胶。本文探讨了白炭黑用量对加成型液体硅胶静态性能和动态性能的影响。对比试验结果表明, 白炭黑填料网络对硅胶的性能有显著影响, 适量填充白炭黑补强剂可提高材料强度, 在相同伸长率下, 随着白炭黑填充量的增加材料应力松弛衰减加剧, 松弛时间缩短, 动态拉伸回缩循环中的内耗增加, 材料裂纹扩展速率增加。在实际的工程应用中应合理选材。

关键词: 加成型液体硅胶; 白炭黑; 应力松弛; 疲劳

引用论文: 张杰, 张弘, 常师闻. 白炭黑对加成型液体硅胶性能的影响 [J]. 橡塑技术与装备, 2026, 52(7):49-52.

中图分类号: TQ330.381

文章编号: 1009-797X(2026)07-0049-04

文献标识码: B

DOI: 10.13520/j.cnki.rpte.2026.07.011

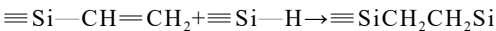
加成型液体硅胶, 由于氢硅化交联过程中理论上不产生低分子物副产物, 且具有较高转化率, 因此加成型室温硫化硅胶在硫化过程中不产生收缩、无毒、具有良好的低压缩变形、易控制交联密度等。加成型液体硅胶硫化后的物理机械性能和电性能都可以达到或超过混炼硅胶的水平^[1], 由于可以注射成型及模压成型, 不需要混炼、压片裁片等工艺。具有加工方便、生产效率高、成本低、节能等优点, 所以有些传统的混炼硅胶制品已被液体硅胶所代替^[2]。硅胶具有优异的耐高低温性能, 但硅胶的拉伸强度低于某些改性后的天然橡胶。

本文通过控制配方中补强填料白炭黑的用量, 制备一系列不同填充用量的液体硅胶材料, 并通过拉伸性能试验、应力松弛试验及疲劳试验等, 研究了补强填料白炭黑对加成型液体硅胶静态性能和动态性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

液体硅胶用加成型液体硅胶, 加成型液态硅胶是由含乙烯基的线型聚有机硅氧烷做基础聚合物, 含 Si—H 键的低聚有机硅氧烷做交联剂, 在铂系催化剂存在下, 在室温或加热下可交联硫化的一类有机材料。反应方程式示意如下:



加成型液体硅胶的主要成分为基础聚合物、交联剂、催化剂、反应抑制剂, 补强填料及添加剂等。通过控制白炭黑补强填料的用量制备了四种液体硅胶材料, 因气相法白炭黑的纯度高, 补强效率高, 硫化胶耐热性及动态疲劳性能优良等, 故选用气相法白炭黑。试验配方设计见表 1。

表 1 液体硅胶试验配方设计

方案	气相法白炭黑填充水平	黏度/(Pa·S)
1 [#]	低	3 000
2 [#]	中	3 500
3 [#]	高	4 000
4 [#]	更高	4 000

1.2 仪器及设备

平板硫化机; 鼓风高温烘箱。橡胶硬度计; 拉力机符合 ISO5893 的规定, 具有 2 级测力精度, 试验机中使用的拉伸计的精度 I 型、2 型和 IA 型哑铃状试样和 A 型环形试样为 D 级, 3 型和 4 型哑铃状试样和 B 型试样为 E 级, 试验机至少能在 100 mm/min±10 mm/min, 200 mm/min±20 mm/min 和 500 mm/min±50 mm/min 移动速度下进行操作; 疲劳动态试验机。

1.3 试样的制备

将方案 1[#] 至方案 4[#] 的加成型液体硅胶用平板硫

作者简介: 张杰 (1980-), 女, 本科, 材料高级工程师, 主要从事高分子材料的开发试验工作。

化机通过模压硫化方式制备试验试片。在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件是 120 °C 固化 10 min,二段硫化在鼓风高温烘箱中进行二次硫化,条件是 200 °C 热烘 4 h。样片用裁刀裁切成标准试样。

1.4 性能的测定

邵尔 A 型硬度按照 GB/T531.1 进行测试,测试试样 3 层叠加后进行测定。

按照 GB/T528 标准用拉力机测试样片的拉伸力学性能,拉伸强度采用哑铃状试样^[3]取测试速度 100 mm/min,标距 25 mm,测试环境温度 23±2 °C,湿度为 50±5%。按照 GB/T529 标准用拉力机测试样片的撕裂强度。

静态力学松弛性能的试样的尺寸为 40 mm×10 mm×2 mm。每次测试一个样品,试样达到定伸值后,

立即记录初始应力,以后随着时间推移连续记录应力之变化,每种方案测试 3 次取平均值。

动态力学松弛性能和疲劳性能结合产品实际使用情况按如下方法进行,从 2 mm 厚度试片上裁切 10 mm 宽、50 mm 长的试样,最大应变值为 100%,在初始 2 000 个循环后记录试样的应力—位移曲线。在此之后在试样的中间位置,在一侧施加一个 2 mm 深度的切口,对试样进行疲劳试验。研究硅胶疲劳过程中的裂纹扩展速率。

2 结果和讨论

2.1 基础力学性能

白炭黑用量对加成型液体硅胶力学性能的影响见表 2。

表 2 不同填充水平的液体硅胶基础力学性能

编号	邵尔 A 型硬度	100% 定伸应力 /MPa	200% 定伸应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	撕裂强度 /(kN·m ⁻¹)
1 [#]	40	1.04	1.84	9	722	25
2 [#]	50	1.74	3.16	10	593	35
3 [#]	60	3.05	4.70	10	485	35
4 [#]	70	3.42	4.89	9.5	350	30

由表 2 可知,加成型液体硅胶中,随着补强填料白炭黑用量的增加,材料硬度、模量增加,拉伸伸长率下降。拉伸强度和撕裂强度先增加后减小。液体硅胶的力学性能和白炭黑的加入量有关,白炭黑对硅胶的补强作用,可用填料粒子的表面效应来解释,即填充补强剂粒子的活性表面较强烈地吸附硅胶大分子链。当白炭黑填充进硅胶以后,白炭黑粒子表面上能连结数条分子链,形成链间的化学和物理交联,吸附了分子链的这种粒子能均匀分布负荷作用。白炭黑颗粒和基体之间形成了大量的化学界面,这些界面的存在阻止了裂纹的扩展,使得形成单位裂纹面积所需的能量增加,即白炭黑颗粒补强后材料表面能增加,进而使得材料的拉伸强度增加。因此,引入补强剂后材料表面能增加,从而起到增强作用。但随着白炭黑填充含量达到一定程度后,白炭黑不易分散,可能出现团聚现象,导致硅胶补强效果下降。

由于材料制备和承载过程中其内部存在着各种尺寸的内部微裂纹或微空隙,单向拉伸状态下材料内部空隙处出现应力集中,当空隙处应力超过临界值时,微裂纹扩展形成宏观裂纹。根据 Eshelby 杂化理论和断裂力学的 Griffith 理论,当裂纹扩展单位面积释放的应变能超过形成单位自由表面所需要表面能时,

裂纹开始扩展。假设圆柱形硅胶试样承受单向拉应力时,试样内部存在微裂纹半径为 a ,硅胶的材料表面能 γ_0 ,剪切模量 μ_0 ,泊松比 ν_0 。则硅胶的拉伸强度和表面能关系可以用下式^[4]表示:

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\pi\mu_0\gamma_0}{(1-\nu_0)a}} \quad (1)$$

填充补强剂后,补强硅胶的拉伸强度和表面能关系为:

$$\sigma_{re} = \sqrt{\frac{\pi\mu_{re}\gamma_{re}}{(1-\nu_0)a}} \quad (2)$$

其中, μ_{re} 为补强硅胶的剪切模量, ν_{re} 为补强硅胶的泊松比,硅胶近似不可压缩材料,补强硅胶和未补强硅胶的泊松比基本一致,白炭黑的剪切模量远大于硅胶的剪切模量,补强硅胶的剪切模量大于未补强硅胶的剪切模量。由此可得出白炭黑对硅胶的增强效应。但当白炭黑填充量达到一定程度出现团聚现象后,硅胶的拉伸强度会出现下降趋势。

2.2 静态力学松弛试验

方案 1[#] 至方案 4[#] 的试样在定伸 40% 状态下,应力松弛曲线和应力衰减曲线见图 1 和图 2,图 1 中 $f(0)$ 为试样在松弛开始时的应力, $f(t)$ 为样品在时间 t

时的应力。使相对应力之自然对数 $\ln f(t)/f(0)$ 与时间作图^[5]，从图 1 和图 2 中可看出，应力松弛先快后慢，在相同定伸条件下随着补强填料白炭黑用量的增加，应力衰减加剧。

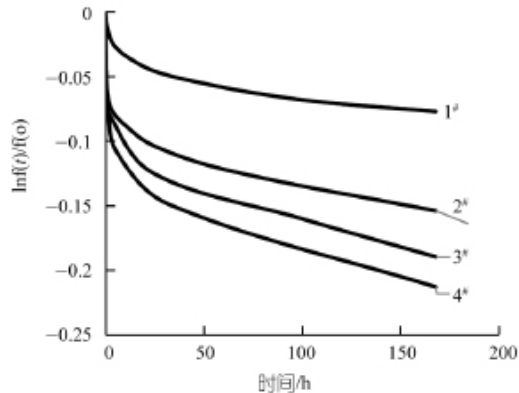


图 1 不同填充的硅胶的应力松弛

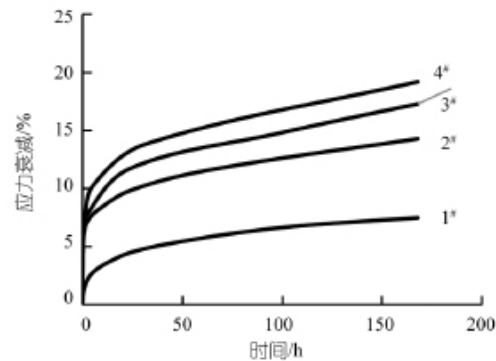


图 2 不同填充的硅胶的应力衰减

硅胶产生应力松弛的原因是在外力作用下，硅胶突然产生恒定应变后，缠结在一起的高分子链段被迫沿外力方向伸直而产生与外力相抗衡的内力，随着时间的延长，分子链的热运动使缠结点解脱，分子链间产生滑移，调整分子的构象，逐渐恢复其卷曲原状内力逐渐消除，外力逐步衰减。因硫化后的分子链之间不能产生相对位移，所以应力只能衰减至某一平衡值。

在 Maxwell 模型中，将弹性模量为 E 的弹簧和黏度为 η 的黏壶串联来表示黏弹变形过程，根据此理想模型可得到 t 时刻模型受到拉伸应力 σ 与初始拉伸应力 σ_0 之间的关系为^[6]：

$$\sigma = \sigma_0 e^{-t/\tau} \tag{3}$$

其中， τ 为松弛时间。结合公式 3 及图 1 和图 2 可看出在定伸条件下随着补强填料白炭黑用量的增加，松弛时间会变短。

2.3 动态力学松弛

将方案 1# 至方案 4# 的试样在初始 2 000 个循环后，记录的应力—应变曲线如图 3 所示：

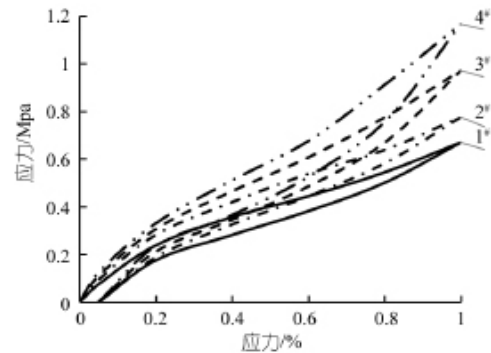


图 3 不同填充量对硅胶动态性能的影响

从图中可看出硅胶的刚度随着白炭黑用量的增加而增加。材料表现出黏弹性，同一材料的应力—应变曲线非直线。在拉伸回缩过程中由于链段运动受阻于内摩擦阻力，应变跟不上应力，使得拉伸时的曲线和回缩时的曲线不重合。在交变应力作用下出现形变落后于应力的滞后现象。硅胶在拉伸时外力对它做功，其大小为拉伸曲线下面包含的面积，也就是硅胶吸收外界的能量；硅胶回缩时将对外力做功，其值为回缩曲线下面包含的面积，也就是硅胶向外界释放能量。两部分能量不相等其差值即为消耗于克服分子间内摩擦力并变为热量的内耗。硅胶在每一个拉伸回缩循环中的内耗 (ΔW) 可通过式 (4) 运算：

$$\Delta W = \pi \sigma_0 \varepsilon_0 \sin \delta \tag{4}$$

其中， σ_0 ， ε_0 分别为应力、应变的幅值； δ 为应变落后于应力的角度。

随着硅胶中白炭黑用量的增加，每一个拉伸回缩循环中的内耗相应增加。影响动态松弛的因素有分子结构、温度和外力作用频率等。随着硅胶中白炭黑的增加，链段运动的内摩擦阻力增大，故拉伸回缩循环中的内耗增大。

2.4 疲劳裂纹扩展

方案 1# 至方案 4# 的试样在最大应变值为 100% 的正弦波加载方式下，经 2 000 个循环后，硅胶材料裂纹扩展长度值见表 3，由表 3 可知，随着液体硅胶中白炭黑填料的增加，试片的裂纹扩展速率增加。

表 3 不同填充水平液体硅胶材料裂纹扩展长度值

编号	频率 /Hz	裂纹扩展长度 /mm
1#	5	6.06
2#	5	6.16
3#	5	6.20
4#	5	6.22

疲劳破坏源于外加因素作用下, 橡胶材料内部的微观缺陷或薄弱处的逐渐破坏。一般来讲, 橡胶材料的动态疲劳过程可分为三个阶段: 第一阶段橡胶材料在应力作用下变软; 第二阶段是在持续外应力作用下, 橡胶材料表面或内部产生微裂纹; 第三阶段微裂纹发展成为裂纹并连续不断地扩展, 直到橡胶材料完全出现断裂破坏现象。由于橡胶在接受外来能量时可以集中应力松弛^[7], 并以这种形式不断吸收, 所以橡胶的疲劳破坏与疲劳条件有关。Legorju K 等人^[8]发现, 疲劳破坏依赖于三个基本因素, 即化学(组成、结晶)、环境(氧气)和力学(拉伸、三轴应力)因素。基于裂纹扩展法, 橡胶的疲劳寿命的计算见式^[9](5):

$$da/dN = f(T, R) \quad (5)$$

式中: da/dN 为裂纹扩展速率, T 为特定平面上的撕裂能, R 为载荷谷值与载荷峰值的比值。

根据“理论”S-N 曲线估算的弹性体的寿命公式及周期裂纹增长速率与往复最大撕裂能的关系等可以得出硅胶的疲劳寿命与其应变能密度近似成反比^[10]。在相同伸长率情况下的疲劳试验中, 随着白炭黑填充量的增加, 应变能密度增加, 材料裂纹扩展速率增加。

3 结语

加成型液体硅胶中引入白炭黑补强后材料表面能增加, 从而起到增强作用。但随着白炭黑含量达到一定程度后, 白炭黑不易分散, 可能出现团聚现象, 导致硅胶补强效果下降。

加成型液体硅胶在静态力学松弛过程中, 起始阶段应力变化比较快, 之后趋于平衡, 在定伸条件下随着补强填料白炭黑用量的增加, 材料应力衰减增大, 松弛时间会变短。

加成型液体硅胶在动态力学松弛过程中, 随着硅胶中白炭黑用量的增加, 在相同应变条件下每一个拉伸—回缩循环中的内耗相应增加, 材料裂纹扩展速率增加。

参考文献:

- [1] 来国桥, 幸松民. 有机硅产品合成工艺及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.11:663-666.
- [2] 赵陈超, 章基凯. 硅橡胶及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.8:168-170.
- [3] 任黎, 陈靖, 马亚南等. 材料拉伸性能测试试样形状与评判方法 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013,11(02):33-36.
- [4] 史平安, 邱勇, 万强. 白炭黑补强硅橡胶材料的宏观力学行为研究 [J]. 机械强度, 2018,40(05):1105-1109.
- [5] 王天用, 李光亮. 二甲基硅橡胶的化学应力松弛 [J]. 特种橡胶制品, 1981(05):10-15.
- [6] 张海, 赵素合. 橡胶及塑料加工工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.11:57.
- [7] 右田哲言. 橡胶的疲劳与破坏——关于机理与配方设计 [J]. 橡胶译丛, 1981(2):1-9.
- [8] Legorju K, Bathias C. Fatigue Initiation and Propagation in Natural and Synthetic Rubber [J]. Int J Fatigue, 2002(24): 85-92.
- [9] 黄锴, 杨海波, 田明, 等. 硅橡胶复合材料的多轴疲劳寿命计算及优化设计 [J]. 合成橡胶工业, 2022,45(02):85-90.
- [10] 王文博, 黄艳华, 苏正涛, 等. 硅橡胶材料在不同压缩位移下的疲劳寿命研究 [J]. 世界橡胶工业, 2014,41(07):42-45.

The influence of silica on the properties of addition-type liquid silicone rubber

Zhang Jie, Zhang Hong, Chang Shiwen

(Shenyang Baoshunan Safety Equipment Co. LTD., Shenyang 110000, Liaoning, China)

Abstract: Addition-type liquid silicone rubber has a wide range of applications and has replaced some traditional compounding silicone rubber. This article explores the influence of silica content on the static and dynamic properties of addition-type liquid silicone rubber. Comparative experimental results show that the silica filler network has a significant impact on the properties of silicone rubber. An appropriate amount of silica reinforcing agent can improve the material strength. At the same elongation rate, with the increase of silica filler content, the stress relaxation attenuation of the material intensifies, the relaxation time shortens, the internal friction in the dynamic tensile retraction cycle increases, and the crack propagation rate of the material increases. In practical engineering applications, materials should be selected reasonably.

Key words: addition-type liquid silicone rubber; silica; stress relaxation; fatigue

(R-03)