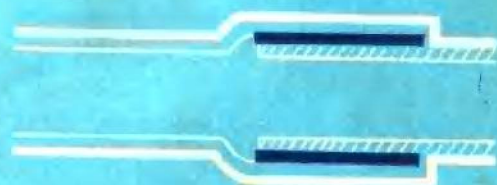
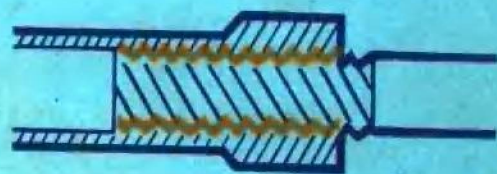


液体聚合物密封材料

赵世荣编

化学工业出版社

YE TI JU HE WU MI FENG CAI LIAO



82.21
378

液体聚合物密封材料

赵世荣 编

化学工业出版社

内 容 提 要

液体聚合物密封材料可应用于各工业部门,用以解决跑、冒、滴、漏和制品的封装、防护、防震等。

本书介绍了液体聚硫橡胶、室温硫化硅橡胶、聚氨酯等液体橡胶,环氧树脂、不饱和聚酯、丙烯酸酯类液体聚合物等作为密封材料的配制和应用,并对液体密封垫料和嫌气性密封剂作了专门的叙述,书后附有国外主要液体垫料和嫌气性密封剂的牌号和性能。可供石油化工及其他工业部门的技术人员参考。

液体聚合物密封材料

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张6³/₈字数139千字印数1—5,450

1980年3月北京第1版1980年3月北京第1次印刷

书号15063·3163定价0.67元

目 录

第一章 绪论	1
一、密封及密封材料的分类	1
二、液体聚合物密封材料的重要性	5
第二章 液体聚硫橡胶	6
一、性能	6
二、硫化剂	8
三、补强剂和填充剂	16
四、硫化胶的性能	17
五、密封材料配制和应用	21
第三章 室温硫化硅橡胶	29
一、双组份室温硫化硅橡胶	30
二、单组份室温硫化硅橡胶	39
三、室温硫化腈硅橡胶	42
四、泡沫硅橡胶	44
五、硅橡胶密封腻子	46
第四章 聚氨酯	48
一、聚氨酯橡胶	48
二、聚氨酯泡沫塑料	55
第五章 其他低分子量液体橡胶	62
一、端羟基、端羧基液体聚丁二烯及其共聚橡胶	62
二、液体丁腈橡胶	63
三、液体氯丁橡胶	65
四、丁基橡胶	69

五、天然橡胶	70
第六章 液体环氧树脂	73
一、合成与性能	74
二、稀释剂	79
三、固化反应与固化剂	82
四、增韧剂	112
五、填充剂	116
六、环氧树脂封装和应用	118
七、泡沫塑料	123
八、脂环族液体环氧树脂	126
第七章 不饱和聚酯树脂	129
一、合成方法	129
二、固化及应用	132
第八章 丙烯酸酯类液体密封材料	135
一、聚甲基丙烯酸酯封装材料	136
二、嫌气性密封剂	139
第九章 液体密封垫料	147
一、分类	147
二、防泄漏作用	149
三、组成	151
四、制造方法与配方	159
五、密封性能	168
六、使用方法	178
七、选择和应用	181
第十章 生产使用安全技术	185

第一章 绪 论

一、密封及密封材料的分类

广义地讲，凡是防止内部气体或液体的泄漏，防止外部灰尘、水份等的侵入，以及防止机械振动、冲击损伤或达到隔音隔热作用等，统属于密封。这样，除机械设备的静密封和动密封外，线圈的绝缘防潮、半导体元件的封装等均属于密封的范畴。

密封所用材料，有垫片、密封环等具有固定形状的密封材料，以及无固定形状的液体密封材料，即使如膏状的密封腻子也属于这类密封材料。

自合成聚合物出现以后，制得了高性能的液体聚合物密封材料。其品种很多，分类方法也不同，下面介绍几种。

1. 按聚合物分类

(1) 橡胶型：聚硫橡胶、硅橡胶、聚氨酯橡胶、氯丁橡胶等。

(2) 树脂型：环氧树脂、不饱和聚酯树脂、酚醛树脂、聚丙烯酸酯树脂等。

2. 按固化类型分类

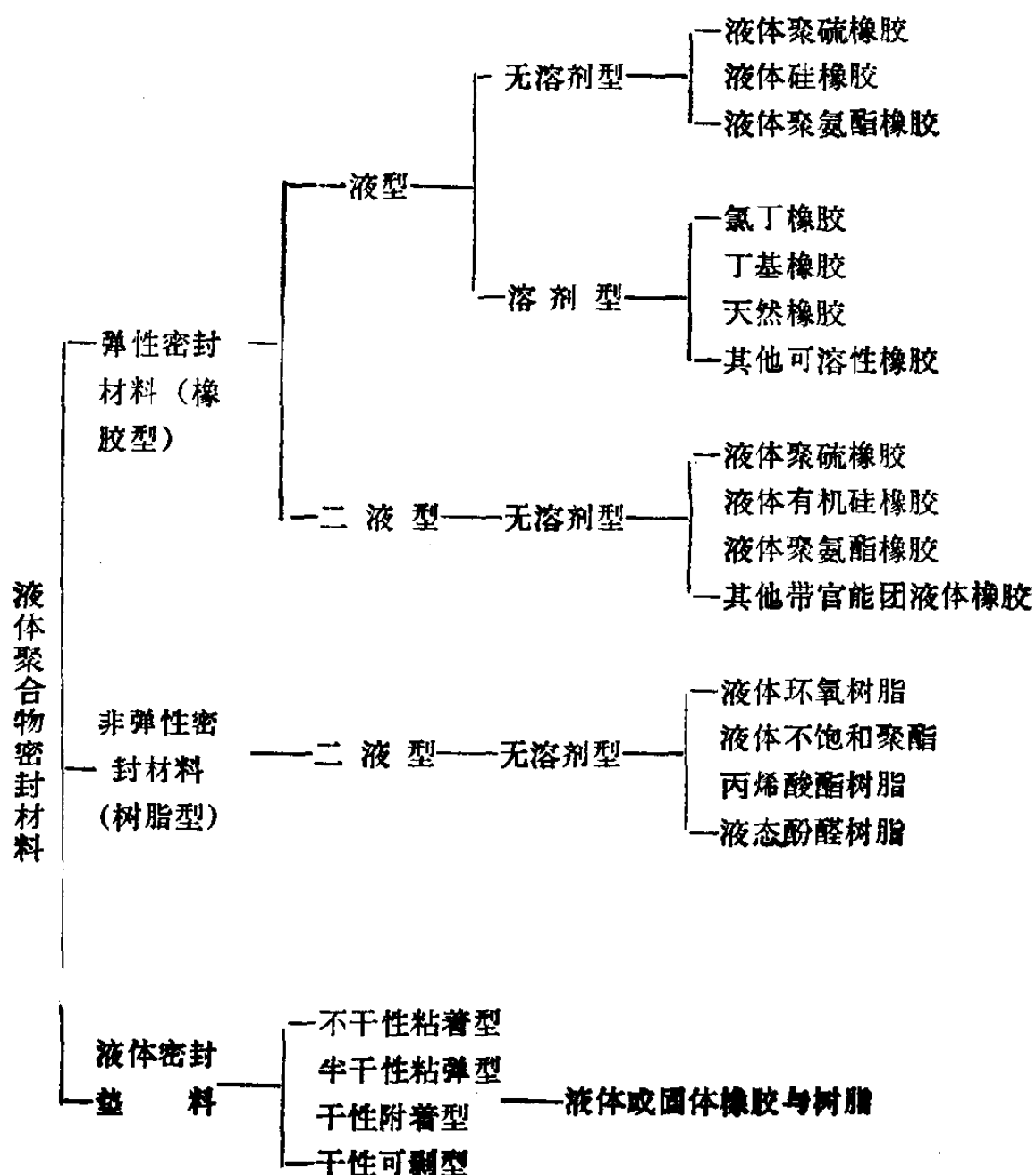
(1) 通过空气中的水分固化，一般为单包装或一液型密封材料，如单包装室温硫化硅橡胶。

(2) 使用固化剂或硫化剂，一般为双包装或二液型密封材料，如环氧树脂的固化，液体聚硫橡胶的硫化。

(3) 通过溶剂蒸发固化, 如液体密封垫料, 经溶剂挥发而变硬成膜。

上述两种分类法系按液体聚合物密封材料的性能来划分的, 其综合分类参见表1-1。

表 1-1 液体聚合物密封材料综合分类表



3. 这些液体密封材料在应用时, 有下列几种方式。

(1) 嵌缝：用液体密封材料镶嵌连接处的缝隙达到密封作用。如密封腻子、液体密封垫料。见图1-1。

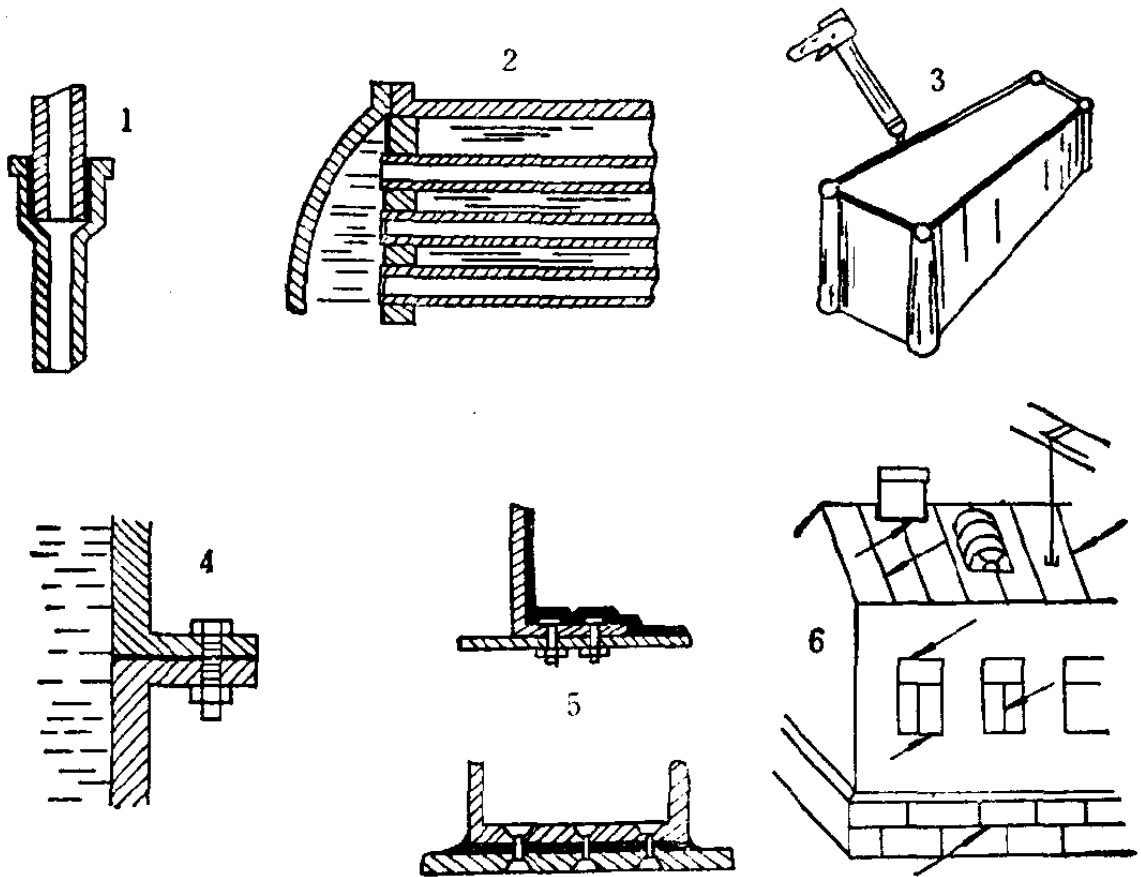


图 1-1 嵌缝

1—套管连接密封；2—热交换器管箱的密封；3—设备平面连接密封；
4—法兰连接密封；5—螺钉连接和铆接的密封；6—建筑结构的嵌缝

(2) 灌注：把密封部件置于壳体里面，然后注入液体密封材料，使整个部件完全浸透，待其硬化后即得封装成品，壳体不再取下。这种方法大多用于绝缘密封，见图1-2。

(3) 包封：该法也称包胶。把密封部件置于模型里，然后注入液体密封材料；部件不必被浸透，待其硬化后部件外面形成一个保护套，再去掉模型。这种方法大多用于防震、隔热或防水等等，见图1-3。

(4) 埋封：该法也称埋置或嵌进，它是灌注与包封两种方法的结合。把一个或几个部件，或整个线路置于壳体里

面，然后注入液体密封材料填满其空隙，待其硬化后使其与外界环境隔绝，以达到密封作用，见图1-4。

灌注、包封和埋封统称灌封或封装，也有人把它称为浇铸，但不够确切；所谓浇铸是指液体树脂注入模型里，得到各种形状的制品，它的主要着眼点是材料的结构性质，如硬度、尺寸稳定性、机械强度和加工等性能，见图1-5；封装的主要着眼点是防潮、绝缘、耐化学腐蚀、抗冲击、粘合等性能。

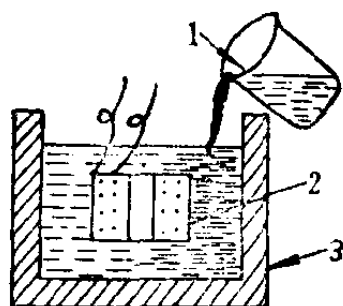


图 1-2 灌注

1—液体密封材料；2—线圈；3—壳体

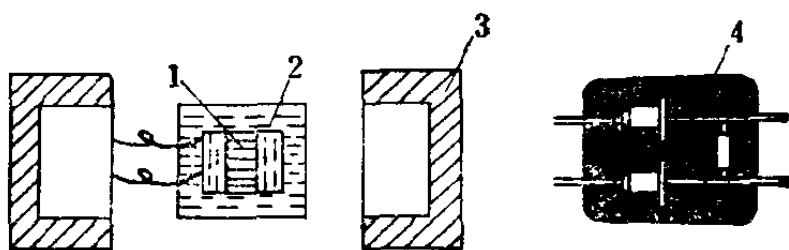


图 1-3 包封

1—线圈；2—包胶；3—模型；4—晶体管的防震包封

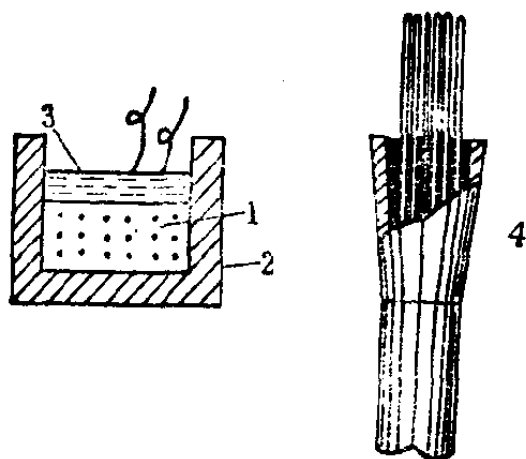


图 1-4 埋封

1—线圈；2—壳体；3—封闭层；4—电缆封头

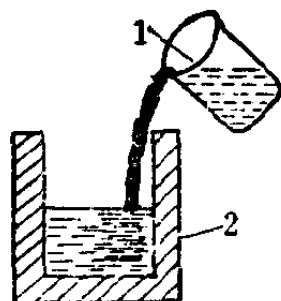


图 1-5 浇铸

1—物料；2—模型

二、液体聚合物密封材料的重要性

在日常生活和工业生产中，普遍遇到各种密封问题。例如，上下水道的密封、微型电子元件的封装、人造卫星仪器仪表的保护、大型客机座舱的密封，都需要液体聚合物密封材料。

液体密封垫料对机械设备连接处的密封效果比过去的固体垫片显著，它的质量直接影响设备、仪器的使用寿命和可靠程度。

液体密封材料用于电子工业的封装，可使器材的尺寸缩小、重量减轻，还可使管壳的电感电容减小，有利于电性能的提高，而且比金属管壳的成本费用低。

随着尖端科学技术的发展，必须研制新型高性能的液体聚合物密封材料。例如，现代化飞机，由于航速的加快、飞行距离的延长，飞机整体油箱密封要求在 $-54\sim 149^{\circ}\text{C}$ ，耐喷气燃料，在 $149\sim 371^{\circ}\text{C}$ 耐燃料蒸气几千小时，为此正在研究采用氟橡胶和氟硅橡胶。为了提供液体火箭发动机中液氢和液氧系统用橡胶材料，能耐超低温的四氢呋喃型聚氨酯橡胶、聚丁二烯型聚氨酯橡胶及含氟聚氨酯橡胶等将有所发展。

今后，随着使用部门的迫切要求和新型聚合物的出现，液体聚合物密封材料将会日新月异的向前发展。

第二章 液体聚硫橡胶

液体橡胶是六十年代中期崛起的新型橡胶，它是一种低分子量聚合物，呈液态。工业上最早生产的是液体聚硫橡胶，以后又陆续出现了液体丁苯橡胶和液体氯丁橡胶，近年来室温硫化硅橡胶和液体聚氨酯橡胶也获得了发展。

目前几乎所有的大品种橡胶（包括顺丁、异戊、丁苯、丁基、氯丁橡胶）都有相应的液体橡胶，无论是乳液聚合还是溶液聚合制备聚合物，都可采取一定措施降低其分子量以制得低分子产品。这种新型液体橡胶品种相当繁多，应用十分广泛，愈来愈引起人们的重视。

液体橡胶中最重要的是液体“遥爪”预聚物，它是带有活性官能团（如羧基、羟基、胺基等）的低分子量聚合物。官能团宛如爪子踞于橡胶分子链的两端构成聚合物，近年来这种橡胶发展十分迅速，主要用途是制取粘合剂和密封材料。

一、性 能

一九二九年美国聚硫化学公司首先用二氯乙烷和四硫化钠缩聚成固态橡胶，称为聚硫胶A，开始了聚硫橡胶的生产。但是，由于其物理机械性能较差，仅用作改进其他橡胶的耐油性能，其产量不大。一直到一九四七年采用二氯乙基缩甲醛为二氯化物单体，利用降解的方法，制得带硫醇端基的聚合物，即液体聚硫橡胶，它才开始获得发展。

液体聚硫橡胶也称作液态聚硫化物，这类橡胶分子的主

链上含有硫原子（其结构中含有一 S_x —键），耐油、耐溶剂、耐老化、耐寒、透气性低。这种橡胶最大的特点是在常温，甚至在低温下（ $-10^{\circ}C$ ）也能够硫化，硫化产品收缩性很小。

目前大部分聚硫橡胶都是由有机二氯化物和多硫化钠为原料，经缩聚反应制取，其反应如下：



工业上常用的有机二氯化物是二氯乙烷、二氯丙烷、二氯乙醚、二氯乙基缩甲醛、二氯丁基醚、二氯丁基缩甲醛等。有时还加入少量三官能团化合物，如三氯丙烷，以形成少许交联和支链。

低分子量液态聚硫橡胶的化学结构式可表示如下：

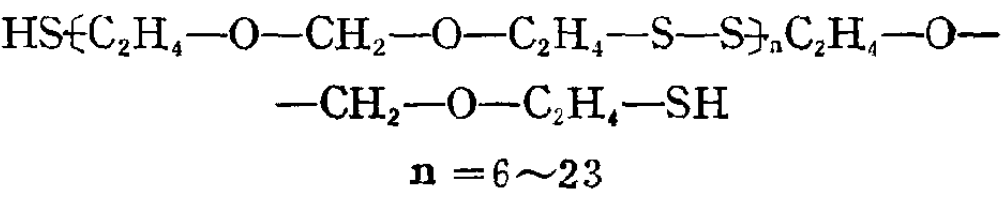


表 2-1 国产液态聚硫橡胶牌号和性能

牌 号	主 要 有 机 单 体	三官能团物含量%	分 子 量	粘 度 ($25^{\circ}C$)，泊	硫指数
JLY-121	二氯乙基缩甲醛	2	1000±200	700~1300	2
JLY-122	二氯乙基缩甲醛	2	2000±200		2
JLY-124	二氯乙基缩甲醛	2	4000±500		2
JLY-115	二氯乙基缩甲醛	1	5000±500		2
JLY-155	二氯乙基缩甲醛	0.5	5000±500		2
JLY-215	乙基氯丙基羟基醚 β -羟基代氯丙基氯乙基醚	1	5000±500	500~1200	2
JLY-324	二氯丁基缩甲醛 二氯乙基缩甲醛	2	4500±500		2

注：JLY-121、JLY-124、JLY-155分别相当于美国液态聚硫橡胶LP-3、LP-2、LP-32。

例如用二氯乙基缩甲醛和四硫化钠反应，加入一些硫氢化物使高分子量聚硫橡胶降解，制成低分子量液态聚硫橡胶。所得产物的聚合度随硫氢化物用量改变而变化；聚合物粘度随裂解深度增加而急剧下降。液态聚硫橡胶的粘度，可从几泊到几千泊。

液态聚硫橡胶在整个液体橡胶之中，无论就其产量或应用而言都占据首位。我国自一九五六年开始聚硫橡胶的研制，产品从无到有，品种不断增加。国产液态聚硫橡胶的品种和规格见表2-1。

国外液态聚硫橡胶品种和规格见表2-2、表2-3。液态聚硫橡胶的溶解性能见表2-4。

表 2-2 苏联液态聚硫橡胶牌号和性能

牌 号	粘 度 (25℃), 泊	平均分子量	外 观	贮 存 期
HBT	75~100	1500~2300	暗褐色粘稠液体	大于二年
HBБ _I	150~300	2500	暗褐色粘稠液体	大于二年
HBБ _{II}	301~500	4000	暗褐色粘稠液体	大于二年

二、硫 化 剂

由于液态聚硫橡胶分子链上带有可进一步发生反应的硫醇基 ($-SH$)，它与硫化剂反应可使液态聚硫橡胶变成弹性体。

液态聚硫橡胶用硫化剂种类很多，见表 2-5。较高分子量产品常用氧化铅、二氧化锰、过氧化锌、过氧化镉、氧化锌、二氧化碲、三氧化二锑、各种铬酸盐、重铬酸盐、过

表 2-3 美国生产的液态聚硫橡胶牌号和性能

牌 号	LP-31	LP-2	LP-32	LP-3	LP-33	LP-8	LP-5	LP-12	LP-205	LP-370
外 观	粘稠液体	略 粘 稠液体	略 粘 稠液体	流动液体	流动液体	易 流 动液体	流动液体	略 粘 稠液体	流 动 液 体	流 动 液 体
粘度, 泊	800~1400	350~450	350~450	7~12	14~16.5	2.5~3.5	100	400	12~17	13~18
分子量	7500	4000	4000	1000	1000	600	2500	4000	1200	1200
比 重	1.31	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.27	1.29	1.13	1.12
pH值	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8	6~8
水份含量, %	<0.2	<0.2	<0.2	<0.1	<0.1	<0.2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
三官能团 物含量, %	0.5	2	0.5	2	0.5	2	2	2	2	2

注: LP-205单体为二氯丁基缩甲醛, LP-370单体为二氯丁基醚, 其他品种单体为二氯乙基缩甲醛。

表 2-4 液态聚硫橡胶LP-2在溶剂里的溶解度(20℃, 100份
重量橡胶可混合的溶剂份数)

溶 剂 名 称	溶解度	溶 剂 名 称	溶解度	溶 剂 名 称	溶解度
<u>有机酸类</u>		<u>芳 烃</u>		乙酸丁酯	125
甲酸	×	苯	+	苯二甲酸二丁酯	+
乙酸	×	甲苯	+	<u>酮 类</u>	
<u>醇 类</u>		二甲苯	100	丙酮	125
甲、乙、丁醇	×	<u>氯 烃</u>		甲乙酮	350
乙二醇	×	四氯化碳	200	甲基异丁基酮	80
糠 醇	900	二氯乙烷	+	环己酮	+
丙三醇	×	氯乙醇	900	<u>硝基烷烃</u>	
环己醇	25	氯苯	+	硝基甲烷	150
<u>醛 类</u>		<u>醚 类</u>		硝基乙烷	900
苯甲醛	×	乙醚	30	1-硝基丙烷	900
糠 醛	+	二氧六环	+	<u>其 他</u>	
<u>烷 烃</u>		<u>酯 类</u>		丙烯腈	100
石油	×	乙酸甲酯	80	苯酚	+
煤油	×	乙酸乙酯	175	四氢呋喃	900
				水	×

注：+全溶；×不溶。

氧化异丙苯等，较低分子量产品常用对苯醌二肟、二氧化锰、过氧化锌、二氧化锑及各种重铬酸盐。

在硫化过程中，凡是能促进硫醇基与硫作用的物质，如胺、胍等有机碱性物质都能加快硫化反应。相反的，一些有机酸如硬脂酸、油酸都能延迟硫化反应。

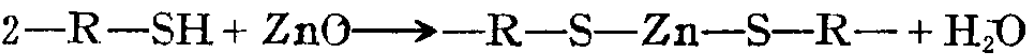
一般来说，增加湿度能促进硫化反应，如果加入氯化铜或硝基茴香醚可减少配合料对湿度的敏感性。加热也会促进硫化反应。

表 2-5 液体聚硫橡胶硫化剂

无机硫化剂			有机硫化剂	
无机氧化物			有机过氧化物	
氧化锌	氧化铅	氧化镁	过氧化苯甲酰	过氧化二异丙苯
氧化钙	氧化钡	氧化铁	异丙苯过氧化氢	过氧化甲乙酮
氧化钴	氧化铜		叔丁基过苯甲酸	叔丁基过氧化氢
无机过氧化物			其 他	
过氧化锌	过氧化铅	过氧化镁	硝基苯	二硝基苯
过氧化钙	过氧化锰	过氧化氢	三硝基苯	对苯醌二肟
过氧化钾	过氧化铁	过氧化锡	苯 醌	糠 醛
无机氧化剂			二异氰酸酯	有机硅酸盐
铬酸钠	铬酸钾	重铬酸钠	有机硼酸盐	有机锡酸盐
重铬酸钾	重铬酸铵	氯酸钠	酚醛树脂	环氧树脂
氯酸钾	氯酸钠	氯酸钡		

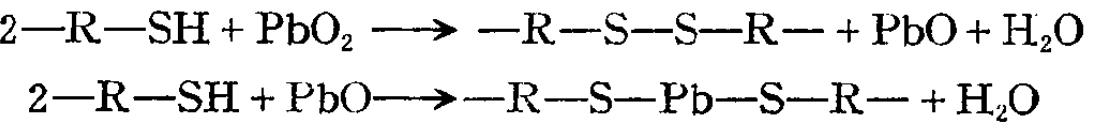
(一) 无机氧化物和过氧化物

氧化锌是液体聚硫橡胶最常用的无机氧化物硫化剂，硫化反应如下：

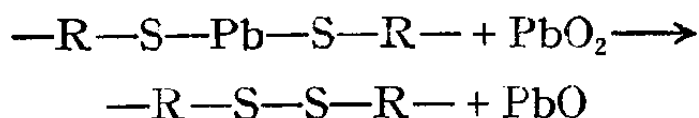


氧化锌一般用量为 5phr^①，可用多乙撑多胺、六亚甲基四胺或二甲基亚砷作硫化促进剂。硫化可在常温或加热下进行。硫化胶一般都在低温下使用，温度过高，产品热失重很大。

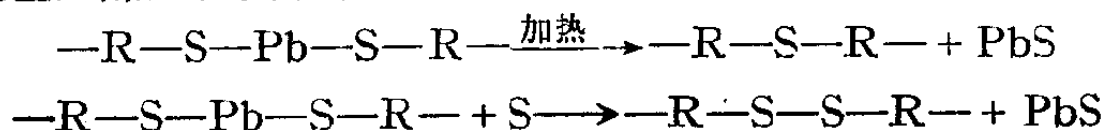
过氧化铅、过氧化锰和过氧化锌是最常用的无机过氧化物硫化剂，以过氧化铅为例，其硫化反应如下：



① phr为100份重量橡胶所用的重量份数。



过氧化铅一般用量为 7.5phr，过量一些可使硫化反应完全，加入硫黄或者加热都能促进这一反应。



过氧化铅和过氧化锰比较，前者活性高，反应速度快，但毒性较大。用过氧化铅作硫化剂，硫化反应受温度、湿度及杂质影响大，因此，使用该硫化剂时，对环境温度及湿度都有一定要求。在实际应用中，为了获得较长的可用时间，还要加入一定量的硬脂酸或硬脂酸盐来减慢硫化反应速度。通常，把它与过氧化铅在转鼓里混合均匀制成硫化粉，以供使用。有时，为了避免有毒的过氧化铅粉末在操作中四处飞扬，也常把过氧化铅和一定量的硬脂酸或硬脂酸盐与溶剂或增塑剂混合，配成硫化膏以供使用。

硫化膏与硫化粉比较，前者硫化后产品收缩性较大，但硫化剂分散均匀，后者分散不均，但产品没有收缩性，可根据用途加以选择。硫化膏与硫化粉的配制见表2-6。

分子量为4000的液体聚硫橡胶，加入硫化剂后，在室温或低于室温就可硫化，硫化过程放热。为促进这一反应，可采取加热或加入硫黄的办法，但是硫黄用量不得超过 0.5phr，否则会使橡胶分解，尤其受热时就更严重。酸性物质对硫化反应起延缓作用。

过氧化锰作硫化剂，一般用量为 4~10phr，由于它的活性不如过氧化铅高，必须加入促进剂才能使反应完全，一般都采用二苯胍，其用量为 0.05~1.5phr。加入二苯胍还会使硫化反应少受周围环境湿度的影响。