

液态硅橡胶在阻燃汽车电气连接器中的应用

汽车连接器的核心作用在于为车辆内的各个系统模块供应电力和控制信号。随着对车辆性能、燃油效率、安全标准以及生活品质功能的期望不断提升，连接器的设计也日趋复杂化。连接器的密封件作为弹性体组件，与较大的外壳协同工作，确保连接器接头的电气隔离和环境防护。硅弹性体因其机械性能、化学和热稳定性、易加工性和自润滑性能的良好平衡而在该领域得到了广泛的应用。

随着汽车设计的不断进步，车辆中电气元件的密度持续显著上升。电动汽车（EV）技术的迅速采纳亦使得对车辆组件及模块的消防安全标准日益严苛。为符合这些标准，阻燃（FR）级现场工程热塑性塑料逐渐取代传统结构等级，而无卤FR（HFFR）添加剂的运用则处于该领域研究的前沿。这一看似简单的组件升级却引发了与周边材料（例如硅橡胶密封件）的意外二次相互作用。近期，越来越多的案例报告指出，在零件测试过程中，当采用FR塑料作为外壳材料时，连接器密封件会出现显著的早期退化现象，而采用非硅材料如乙烯丙烯酸弹性体（AEM）的则相对稳定。本文旨在探讨与多种FR工程热塑性材料直接接触的硅弹性体的力学性能与化学分析评估，并针对减少两种材料间显著化学不兼容性的配方策略进行阐述。

1 实验

1.1 LSR制剂的制备和表征

按照标准方法，制备并硫化一种双组分、铂硫化、硬度为 50A 的 LSR 以及其他适用组件。标准ASTM板（10"×10"×0.075"）在120℃下压制硫化10min，并测试成型材料的机械性能。按照规定，使用ASTM标准测量硬度计A硬度（D2240）、拉伸性能（D412）、撕裂模强度（D624）和比重（D792）。所有流变测量均在25℃下在TA Instruments AR 2000流变仪（0.1至10 s⁻¹）和Nitzsch Rosand RH2000毛细管流变仪（100至10000 s⁻¹）上进行。LSR混合物的硫化测量使用Alpha Technologies的Premier MDR在120℃上进行6min的测量。衰减全反射红外光谱仪—使用Nicolet

6700傅里叶变换红外光谱仪和带有ZnSe晶体的单反弹ATR-IR附件（SmartMiracle）对塑料表面进行ATR-IR测量。使用LIMWorks ProChanger H1注塑机在ASTM试样注塑模具中评估LRR材料。

1.2 与热塑性塑料直接接触的压缩永久变形

压缩永久变形结果是根据 ASTM D395（18种橡胶性能标准测试方法，压缩永久变形）方法B得出的。0 mm±0.5 mm，厚度为 12.5 mm±0.5 mm，压缩25%至约 9.38 mm厚。如图1所示，在压缩过程中，将LSR按钮的顶部和底部与基材（铝或热塑性塑料）夹在一起，并放入压缩夹具中。然后将夹具放入对流烘箱中，在规定的温度和时间进行烘烤。随后，释放压缩，在测量之前让测试件静置 30 min。

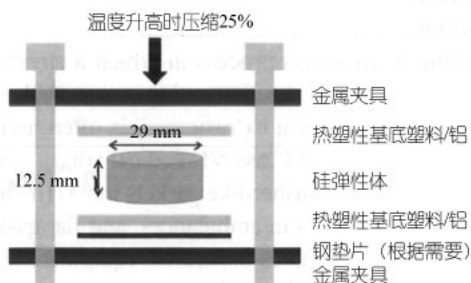


图1 LSR按钮与基材（铝/热塑性塑料）夹层的改良压缩设置

2 结果与讨论

2.1 材料选择

有许多方法可以描述材料的阻燃特性，例如其UL-94等级。然而，这种类型的名称缺乏化学描述符，因此无法从机理上进行深入分析。为了更好地研究树脂弹性体与阻燃热塑性塑料之间的相互作用，可根据ISO 1043.4标准将阻燃成分划分为不同的化学类别。这些应用中的四个主要类别如图2所示，其中包括：FR(17)、FR(40)、FR(5X)和FR(30)，后两者通常一起使用（即FR[30+5X]）。

虽然上述所有类型的阻燃剂目前都用于汽车发动机连接器外壳，但由于溴化成分对环境的影响，预计磷酸盐型阻燃剂（主要是阻燃剂[40]）将继续得到广

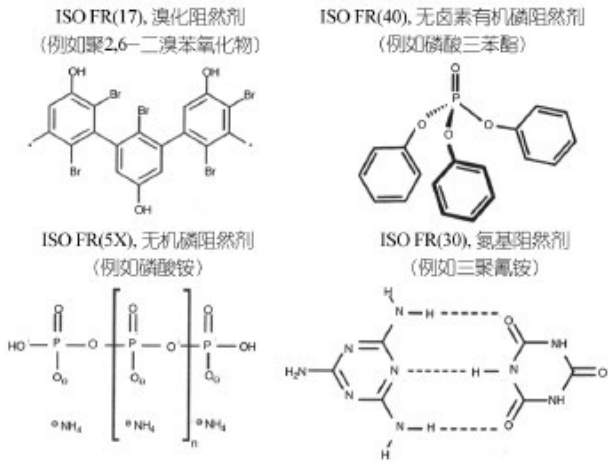


图2 ISO 1043-4 分类和用于连接器外壳塑料的阻燃 (FR) 化合物示例

泛使用。

2.1 硬度与压缩永久变形的相关性

在最初的实验中，在与各种PA66和PBT基材直接接触的情况下测量了对照LSR材料的压缩永久变形（图3）。与之前的报告一致，含有有机磷酸酯（FR[40]）Da的热塑性塑料的压缩永久变形劣化最严重。在每个数据集中，压缩永久变形和硬度之间也存在负相关关系。

硅树脂弹性体的压缩永久变形是由材料在变形过程中的物理粘弹性松弛和在压缩条件下老化过程中的化学反应共同造成的，这两种反应可导致硅树脂网络重组，从而阻碍弹性恢复。导致压缩永久变形的一个可能机制是硫化后的交联反应，通常会导致有机硅网

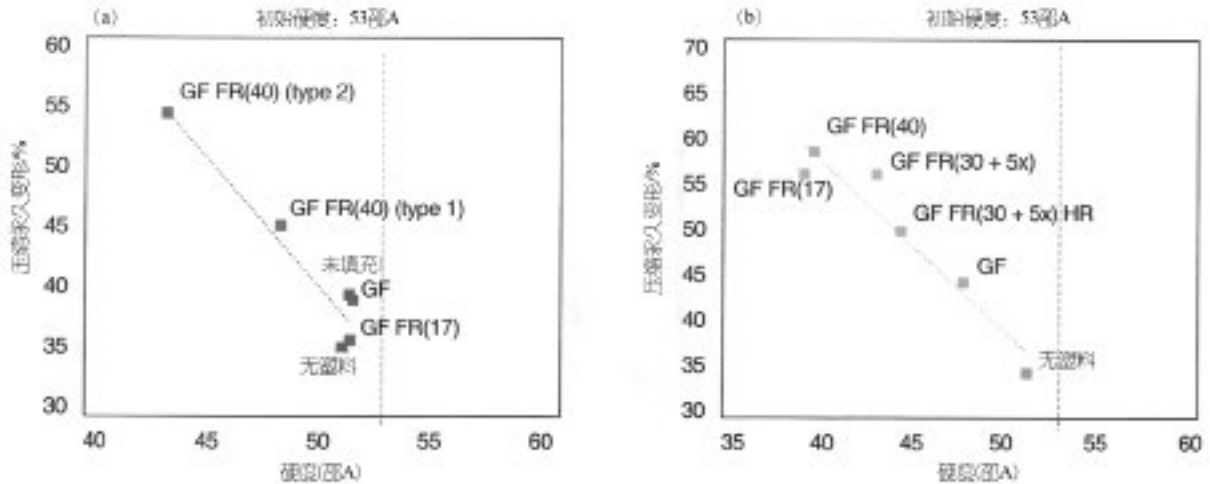


图3 对照组 LSR 与 (a) PA 和 (b) PBT 基底接触后，在 175°C 下热老化 168 h 后的压缩永久变形与硬度的关系

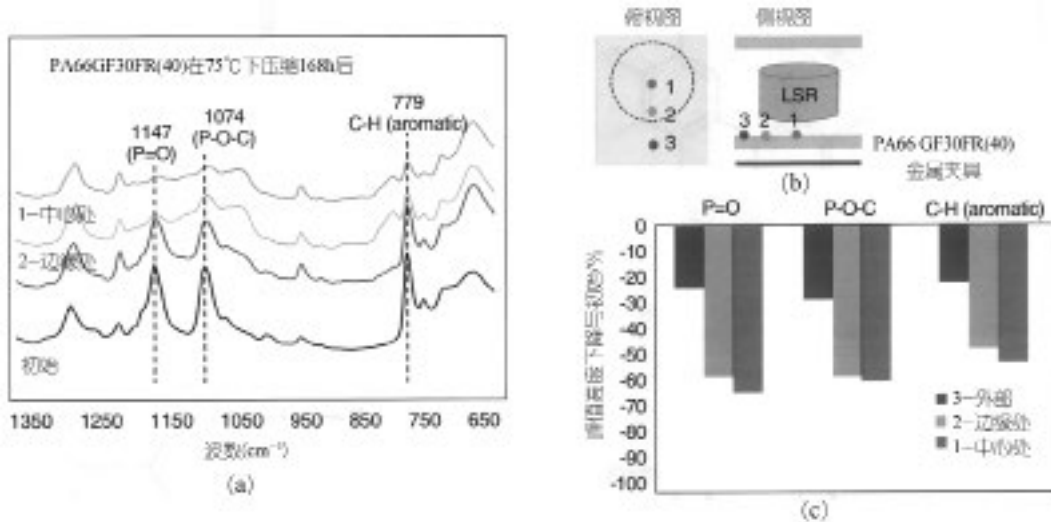


图4 (a) 相对于 LSR 试样，PA66 GF25 FR(40) 塑料表面在 175°C 下压缩老化 168 h 前后在不同区域的 ATR-IR 光谱；
(b) 采集 ATR-IR 光谱的 PA66 GF30 FR(40) 塑料的俯视图和侧视图；
(c) 不同区域的 P=O、P-O-C 和 C-H 吸收峰强度相对于初始状态的变化情况

络变硬。在没有外部影响的情况下，人们通常会认为表面硬度与压缩永久变形之间存在直接关系。这种意想不到的反向关系暗示着另一种机制在起作用，可以抵消压缩老化下的交联效应。

2.2 塑料基底的红外分析

在压缩硫化实验前后对塑料基底进行了表面 ATR-IR 光谱分析，以阐明界面上的化学变化。图4a 显示了与图4b 所示位置相对应的用于压缩永久老化的 PA66 基材的红外光谱。图中突出显示了与磷基 FR 的特征吸收峰相对应的三个峰。虽然数据并不能区分是 FR 的降解还是迁移，但红外光谱显示了硅-塑料界面成分

变化的直接证据，这种变化与两种材料之间的接触程度直接相关（图4c）。这一观察结果与硅树脂弹性体的压缩永久变形受这些磷酸盐阻燃剂成分稳定性影响的假设相吻合。

2.3 使用添加剂提高压缩稳定性

作为一种常用于挑战性环境的材料，大量的热稳定剂、酸中和剂、硫化加速剂和许多其他材料可供选择，以提高有机硅弹性体本已良好的固有稳定性。使用各种传统添加剂后，与各种基材接触的 LSR 配方压缩永久变形结果见图5。

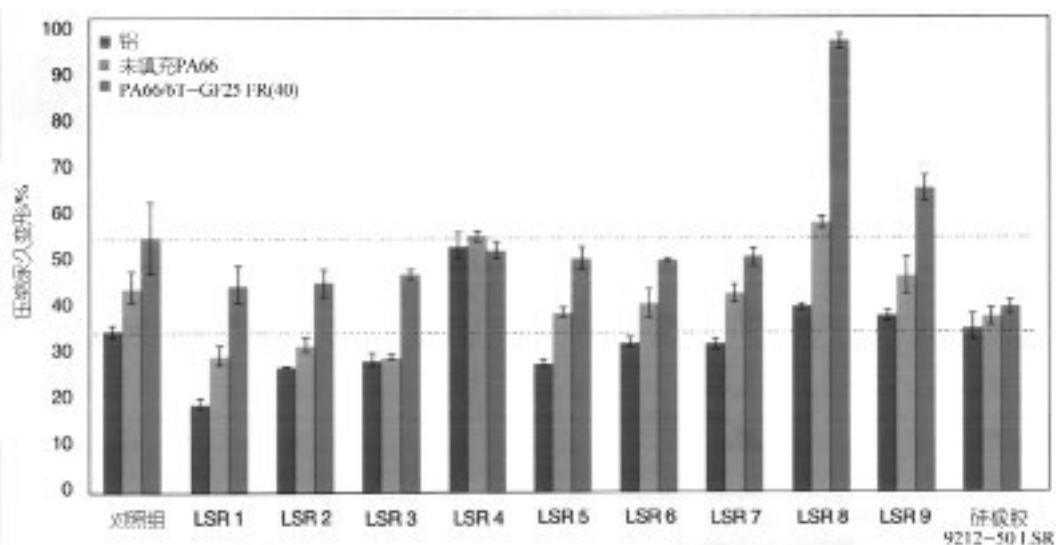


图5 含有不同添加剂的 LSR 配方与铝、未填充 PA66 和 PA66/6T GF25 FR(40) 基材在 175 °C 条件下接触 168 h 的压缩组；标准值，不可视为规格；用户应自行测试确认结果

大多数仍含有阶梯添加剂的配方都能降低惰性（如铝）表面的压缩永久变形，但却无法抑制 LSR 与 FR 塑料接触所引起的降解。最终，只有一种 LSR 配方在这种基材范围内表现出良好的压缩永久变形稳定性。这项广泛研究得出的数据与其他配方技术相结合，用于生成 Silastic 9212-50 LSR 的最终配方。

值得注意的是，大部分压缩永久变形的评估都是通过偏离标准化测试方法来完成的，而且仍然是材料的一种批量属性。与最终产品性能的相关性以及工业规格的增补是实施系统解决方案的关键。

2.4 Silastic 9212-50 LSR 在 PA6 和 PBT 上的压缩试验

配方优化后，Silastic 9212-50 LSR 在更多基材上进行了测试。由于 PA6 和 PBT 本身的热稳定性比 PA66 低，因此测试在较低温度（125 °C）下进行，

持续时间较长（1 008 h）。图6 显示了压缩变形值及其各自的对照试品。总体而言，在与不含阻燃剂和含阻燃剂的塑料接触时，Silastic 9212-50 LSR 的性能明显优于对照配方。PBT 示例首次表明 Silastic 9212-50 LSR 也能有效稳定无机聚磷酸盐添加剂（即 FR[5X]）。

2.5 机械性能

尽管压缩永久变形稳定性是衡量材料性能的关键指标，但为了确保材料解决方案无需改造即可应用，必须保持与现有 LSR 材料相关的所有其他机械、物理和反应性能。表1 汇总了 Silastic 9212-50 LSR 的一些核心特性，并将其与该应用领域内标准材料的标准特性范围进行了对比（请注意，标准值不应被视为规格说明；用户应通过自己的测试来验证这些结果）。

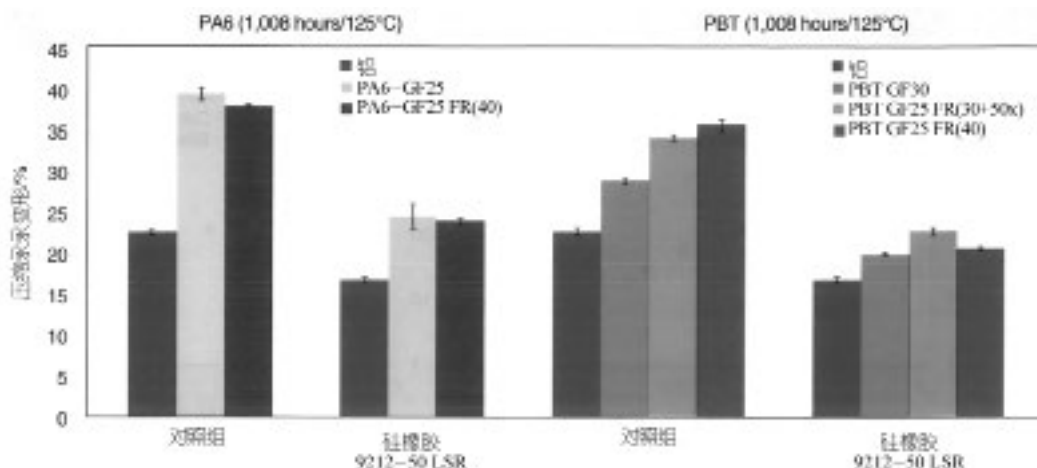


图6 对照组和 Silastic 9212-50 LSR 配方与 (a) PA6 和 (b) PBT 基材在 125°C 条件下接触 1 008 h 后的压缩情况；标准值，不可视为规格；用户应自行测试确认结果

表1 对照组和 Silastic 9212-50 LSR 的物理特性

方法	预期值	Silastic 9212-50LSR
流变特性		
10 s-1 时的粘度, A 部分 (Pa.s)	100~400	187
10 s-1 时的粘度, B 部分 (Pa.s)	100~400	155
硫化特性 ¹		
S'max((lb.-in.))	-	16.8
T2(S)	-	26.6
T20(s)	-	34.1
T90(s)	-	62.6
物理和机械性能 ²		
硬度 (A)	50	53
拉伸 (兆帕)	7.0	8.6
伸长率(%)	450	516
100% 模量 (MPa)	-	2.2
撕裂模 B (kN/m)	35~40	43
比重	1.13	1.13
压缩永久变形(22 h/177°C) (%) ³	20	20.9
热老化, 70 h/200°C ²		
硬度变化, 邵A硬度(点)	-	4
拉伸变化(%)	-	-2.3
伸长率变化((%)	-	-15
流体浸泡, IRM 903, 70 h/150°C ²		
硬度变化, 邵A硬度(点)	-	-10
拉伸变化(%)	-	-37
伸长率变化(%)	-	-46
体积膨胀率 (%)	-	41

1. MDR 条件: 120°C, 6 min.

2. 硫化条件: 10 min, 120°C, 无后硫化。

3. ASTM D395, 类型 1, 171°C 下硫化 15 min.

2.6 流变学和注塑成型

除了物理特性之外, 滴入式材料解决方案的最后一个实际考量因素是新配方的加工性能。图7展示了可能影响注塑成型过程的材料特性各个方面的细节。图7c呈现了Silastic 9212-50 LSR与对照LSR的硫化曲线。两条曲线均展示了平衡铂硫化系统特有的急剧硫化起

始点, 以及由于自润滑配方的滑动特性, 在达到最大扭矩后出现的轻微下降。最终, 通过一次小型注塑试验, 展示了两种配方在模具流动行为上的可比性。两种配方的注塑拉伸棒的机械性能相当 (见图7d)。

2.7 与同类材料进行比较

Silastic 9212-50 LSR 和对照材料的压缩永久变形

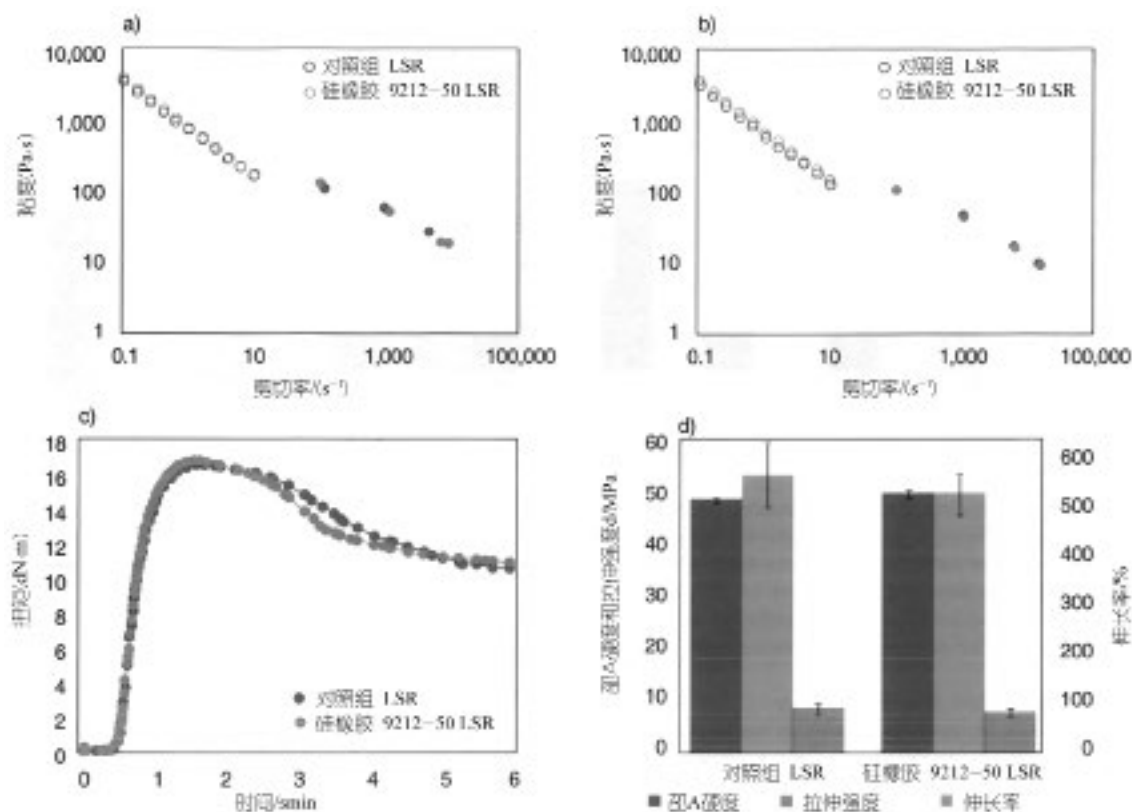


图7 对照组 LSR 和 Silastic 9212-50 LSR 的 (a) A 部分和 (b) B 部分的流变性 (未填充标记用平行板流变仪测量, 填充标记用毛细管流变仪测量); (c) MDR 硫化曲线和 (d) 对照组 LSR 和 Silastic 9212-50 LSR 的机械性能; 标准值, 不能视为规格; 用户应通过自己的测试确认结果

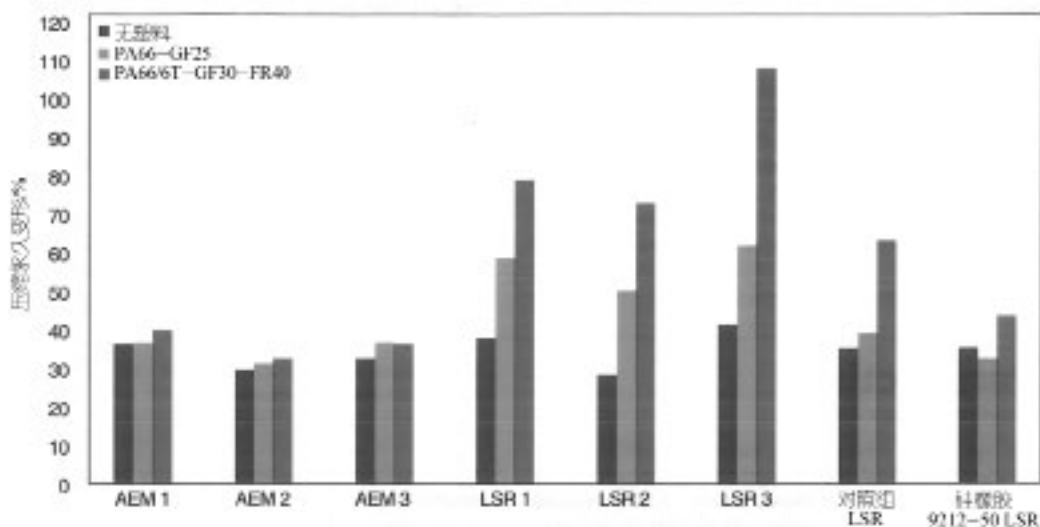


图8 Silastic 9212-50 LSR 与标准 LSR 和 AEM 材料在 175 °C 条件下与 PA66 基材接触 168 h 的压缩率比较; 标准值, 不作为规格; 用户应通过自己的测试确认结果

值与先前文献中报告的 AEM 同类材料和标准级 LSR 材料的结果 (见图8) 相吻合。Silastic 9212-50 LSR 在 FR40 填充 PA66 上的压缩永久变形稳定性可与 AEM

材料媲美。此外, 表2 汇总了为 FR 连接器外壳选择密封材料时, 各类材料的关键属性。Silastic 9212-50

(下转第 54 页)