

GH 型白炭黑在硅橡胶中的应用

董鸿第

(化工部沈阳橡胶工业制品研究所 110021)

摘要 GH 型白炭黑对甲基乙烯基硅橡胶具有较高的补强作用。混炼时易分散,不脱辊或粘辊。选用 1.35 份 2,4-二氯过氧化苯甲酰作硫化剂的硫化胶综合性能较好。配方设计得当,可使其硫化胶具有较好的强伸性能和耐热老化、抗撕裂、耐电等性能及较低的压缩永久变形。这些性能均可达到与使用气相法 2 号白炭黑填充的硅橡胶相同的标准的要求。本材料可用于制造硅橡胶胶管、密封圈等制品。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶,白炭黑,压缩永久变形,2,4-二氯过氧化苯甲酰

GH 型白炭黑系由沉淀法白炭黑经硅烷偶联剂改性而制得的一种新型橡胶补强填充剂。将它用于硅橡胶中,可提高硫化胶的耐热老化、抗撕裂、耐电和物理机械性能。本材料可用于制造胶辊、胶管、胶板、密封圈等制品,所得制品性能均可达到使用要求,且生产成本有较大幅度的下降。

1 实验部分

1.1 原材料

110-2 甲基乙烯基硅橡胶(以下简称硅橡胶):分子量 45 万—70 万;挥发分(150℃×3h) <3.0%;乙烯基 0.12mol%。二苯基硅二醇:熔点 115℃;羟基含量 12.5%;加热减量 <2%。2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷:纯度 >80%;分解温度 149—170℃;折射率(n_D^{25}) 1.4180—1.4190;密度(25℃) 0.863—0.866Mg·m⁻³。GH 型白炭黑:相对密度 0.2—0.3;pH 值 7—8;二氧化硅 >90%。过氧化二异丙苯(DCP):熔点 39℃;密度 1.082Mg·m⁻³;折射率 1.5360。过氧化苯甲酰:熔点 103.5℃;纯度 >98%;2,4-二氯过氧化苯甲酰:白色膏状物含量 48%—52%。

1.2 试样制备

将甲基乙烯基硅橡胶与 GH 型白炭黑同配方中规定的助剂一起在 Φ152mm 开炼机

上进行混炼。混炼胶再经热处理,加硫化剂进行硫化而制得硫化胶试样。

2 结果与讨论

2.1 GH 型白炭黑性能特征

GH 型白炭黑表面的羟基已被具有双官能基团的有机硅烷偶联剂所取代,其表面活性及表面能大大降低,因而具有特殊的界面功能和憎水性能,使之易于在硅橡胶中分散,两者具有很强的结合能力,因此能提高硅橡胶的物理机械性能,降低压缩永久变形。

GH 型白炭黑能改善硅橡胶的混炼工艺,混炼时不脱辊、不粘辊,因而缩短了混炼操作时间。

2.2 GH 型白炭黑对硅橡胶的补强效果

GH 型白炭黑与沉淀法白炭黑相比,具有很高的补强性能,详见表 1。

表 1 GH 型白炭黑补强效果比较

性 能	GH 型 白炭黑	沉淀法 白炭黑	气相法 白炭黑
100%定伸应力,MPa	1.9	1.5	—
拉伸强度,MPa	5.7	4.0	5.9
扯断伸长率,%	255	208	250
扯断永久变形,%	3	3	3
邵尔 A 型硬度,度	56	65	42

配方:甲基乙烯基硅橡胶 100;二苯基硅二醇 3;白炭黑 50;2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷 1。

2.3 胶料硫化剂的选择

本试验选用的过氧化物硫化剂有 2,4-二氯过氧化苯甲酰(1 号配方)、过氧化二苯甲酰(2 号配方)、过氧化二异丙苯(3 号配方)和 2,5-二甲基-2,5 二(叔丁基过氧基)己烷(4 号配方),它们对硅橡胶硫化胶物理机械

性能的影响见表 2。从表 2 数据中可看出,4 号配方的硫化剂用量为 1.5 份、2 号配方的硫化剂用量为 2 份、4 号配方的硫化剂用量为 1 份和 1 号配方的硫化剂用量为 1.3 份时其硫化胶的物理机械性能都处在较好的数值范围之内。

表 2 不同过氧化物硫化剂对 GH 型白炭黑硅橡胶胶料补强性能的影响

性 能	硫 化 剂 用 量, 份								
	1 号配方		2 号配方		3 号配方		4 号配方		
	1.3	1.5	1.5	2.5	1.5	2.5	1.0	1.5	2.0
100%定伸应力,MPa	1.9	2.0	1.4	1.5	1.0	2.0	1.2	1.6	0.6
拉伸强度,MPa	6.4	5.7	5.2	5.9	5.9	5.4	5.9	5.3	5.6
扯断伸长率,%	420	225	250	425	350	305	450	350	370
扯断永久变形,%	8	3	3	20	3	7	13	8	18
邵尔 A 型硬度,度	54	61	56	58	54	56	55	54	43

配方:甲基乙烯基硅橡胶 100;二苯基硅二醇 3;GH 型白炭黑 50;硫化剂 变品种和用量。3 号配方用 DCP 膏(DCP 含量为 50%)。

2.4 GH 型白炭黑用量对硅橡胶物理机械性能的影响

GH 型白炭黑在硅橡胶中通常用量是 50—60 份,高填充量时可达 70—75 份,都具有良好的工艺性能和物理机械性能(见表 3)。

表 3 GH 型白炭黑用量对硅橡胶物理机械性能的影响

性 能	GH 型白炭黑用量,份				
	50	55	60	70	75
100%定伸应力					
MPa	1.2	2.1	—	2.0	3.3
拉伸强度,MPa	6.9	6.8	6.8	6.4	5.7
扯断伸长率,%	525	305	350	260	230
扯断永久变形,%	5	5	3	5	8
邵尔 A 型硬度,度	48	60	64	67	80

注:配方见表 1。

2.5 胶料耐热性能的改善

GH 型白炭黑与硅橡胶混炼时,加入适量的二苯基硅二醇,于 140—180℃ 温度下热处理 1h,能避免混炼胶产生结构化现象,可改善硅橡胶的耐热性能(见表 4)。

2.6 胶料压缩永久变形的改善

GH 型白炭黑硅橡胶压缩永久变形随着

表 4 二苯基硅二醇对 GH 型白炭黑硅橡胶胶料耐热性的影响

性 能	GH 型白炭黑用量,份				
	70	70	70	70	50
	二苯基硅二醇用量,份				
	1.0	1.5	3.5	4.5	3.0
100%定伸应力,MPa	1.8	2.8	2.8	1.8	1.8
拉伸强度,MPa	5.2	6.1	6.3	6.0	6.1
扯断伸长率,%	300	275	375	380	275
扯断永久变形,%	10	8	10	15	3
邵尔 A 型硬度,度	65	72	66	66	58
热空气老化条件	225℃×22h				250℃×72h
拉伸强度,MPa	2.5	3.9	4.5	5.9	4.0
扯断伸长率,%	70	120	240	320	210
扯断永久变形,%	3	5	5	5	3
邵尔 A 型硬度,度	76	76	68	67	53

该种白炭黑的填充量的增加而增大,但也与使用的硫化剂有很大的关系,如用 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷或 DCP 膏比用过氧化二苯甲酰作硫化剂的压缩永久变形低(见表 5)。同时,在混炼时加入适量的二苯基硅二醇,在 140—180℃ 温度下热处理 1h 后,再加入硫化剂,可制得压缩永久变形大幅

表5 GH型白炭黑硅橡胶胶料压缩永久变形与硫化剂的关系

硫化剂品种 ¹⁾	GH型白炭黑用量,份					
	70			50		
	BP膏	DCP膏	双2,5	BP膏	DCP膏	双2,5
热处理条件,℃×1h	140	140	140	150	150	150
压缩永久变形 ²⁾ ,%	103.9	59.2	89.2	90.7	42.5	46.9

注:1)BP膏为过氧化二苯甲酰膏,双2,5为2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷;

2)试验条件为压缩率30%,200℃×48h。

度降低的硅橡胶胶料。

2.7 GH型白炭黑硅橡胶胶料的其它性能

GH型白炭黑硅橡胶硫化胶的体积电阻率 $>1 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$,抗电强度 $>20\text{kV} \cdot \text{mm}^{-1}$,撕裂强度 $>20\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$,以上电性能均达到标准要求;耐1号石油基润滑油性能也达到使用要求;低温压缩耐寒系数(-45°C 、压缩率20%) >0.45 ;脆性温度 $-65 \sim -70^\circ\text{C}$ 。

3 结论

GH型白炭黑对甲基乙烯基硅橡胶具有较好的补强作用。其硫化胶具有较高的强伸性能及耐热老化、抗撕裂性能和较低的压缩永久变形。这些性能均可达到与使用气相法2号白炭黑填充的硅橡胶胶料相同的标准要求,且其工艺性能也良好。GH型白炭黑价格较低,有利于降低硅橡胶制品成本。

收稿日期 1994-01-29

1995年《橡胶工业》征订通知

《橡胶工业》是化工部北京橡胶工业研究设计院主办的我国橡胶行业唯一国内外公开发行的综合性专业刊物,1992年荣获全国优秀科技期刊一等奖。创刊41年来,本刊为推动我国橡胶行业的科技进步和生产发展,促进全行业数十万读者技术水平的提高作出了重大贡献。本刊一直深受行业及相关行业广大科技人员、工人以及师生、管理干部的欢迎和喜爱。

欲知国内外橡胶工业技术进展和动向、重大科研成果、市场行情及预测,请订《橡胶工业》!

欲知新产品开发、双改双革成果和经验,请订《橡胶工业》!

欲知新型原材料和装备最新信息以及对引进技术消化吸收的经验,请订《橡胶工业》!

《橡胶工业》为月刊,每本订价4.00元,全年订价共48.00元。欲订阅者,可在当地邮局订阅或来函索取订单。

地址 北京西郊半壁店

邮编 100039

联系人 张川

《橡胶工业》编辑部