

甲基乙烯基硅橡胶的应用试验

陈红兵 杜卫东 罗启泉

(重庆大学特种橡胶制品研究所 630044)

摘要 考察了补强剂、硫化剂、结构控制剂及热处理条件对甲基乙烯基硅橡胶胶料性能的影响。试验结果表明,国产透明硅橡胶制品补强剂选用沉淀法透明白炭黑,硫化剂宜选用过氧化二异丙苯,结构控制剂可选用羟基硅油。沉淀法白炭黑填充的羟基硅油硅橡胶胶料仍需进行热处理以改善硫化工艺性能,延长胶料贮存期,保证制品外观尺寸。

关键词 硅橡胶,白炭黑,羟基硅油

硅橡胶具有耐高、低温,耐老化,耐化学腐蚀,阻燃,电性能优异,以及无毒,无味,生理惰性等特点,由过去主要用于航天、国防等军工行业,发展到电气、建筑、汽车工业、食品及医用等领域。一般硅橡胶制品要求无色(或浅色)透明,且对硬度和外观尺寸要求也较严格。本文就如何改善硅橡胶透明度及防止外观变形作了试验,现介绍如下。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶,110-2型,晨光化工研究院二分厂产品,其性能见表 1;过氧化二异丙苯(DCP),上海高桥化工厂产品;过氧化苯甲酰(BP),北京化工厂产品;羟基硅油,GY209-3型,羟基含量 $\geq 8\%$,晨光化工研究院二分厂产品;2号气相法白炭黑,沈阳化工厂产品;硅氮烷处理 2号气相法白炭黑,晨光化工研究院二分厂产品;沉淀法白炭黑,透明及普通型,四川自贡化工研究院及其它各厂产品;二苯基硅二醇,晨光化工研究院二分厂产品。

1.2 膏状原料制备

将直接从原料厂购得的 BP按 BP: 201

表 1 甲基乙烯基硅橡胶性能

项 目	测试结果
相对分子质量	640 000
挥发分 (150℃× 3h) %	1.1
乙烯基含量 (以摩尔数计)	0.14
甲苯中溶解性	全溶

甲基硅油 = 1: 1将其充分混合均匀并碾磨成膏状。

上海高桥化工厂生产的 DCP在胶料中易分散,不需制成膏状。其它化工厂生产的 DCP常出现结团,不易分散,需按上述方法制成膏状;二苯基硅二醇为结晶状固体,在胶料中难分散,亦需按同样方法制成膏状。

1.3 性能测试

拉伸性能在 XL-500B拉力试验机上进行测试,硬度采用 XHS-A型硬度计测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化剂的选择

有机过氧化物基本上是热硫化型硅橡胶唯一的硫化剂。本试验采用价廉且来源较方便的 BP及 DCP作为试验材料。试验结果见表 2。

2.2 结构控制剂的选择

白炭黑表面含有活性羟基,在常温条件下既可与硅橡胶分子链的硅醇端基发生缩合反应,又可与硅橡胶分子主链中的氧原子形成氢键,使白炭黑与硅橡胶之间产生结构化,

表 2 硫化剂的试验结果

项 目	BP				DCP		
	0.5	1.0	1.2	0.5	1.0	1.5	1.8
硫化剂用量 /份	0.5	1.0	1.2	0.5	1.0	1.5	1.8
一段硫化时间 /min	30~ 40	10~ 12	8~ 10	40~ 50	20~ 25	10~ 12	8~ 10
硫化胶透明度	半透明				透明度好		

注: 配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100; 羟基硅油 4; 透明沉淀法白炭黑 40; 硫化剂 0.5~ 1.8 硫化温度: BP为 125~ 130°C; DCP为 145~ 150°C。

从而使生胶产生凝胶。实践证明, 当凝胶含量超过 80%, 胶料便失去加工性能。加入结构控制剂后, 结构控制的活性基团可与白炭黑表面的活性羟基发生缩合反应, 使白炭黑表面钝化, 防止了白炭黑与生胶发生作用, 从而改善了工艺性能及胶料贮存稳定性。鉴于四

甲基乙二醇二甲基硅醚(2号结构控制剂)价格高, 而硅氮烷价高且有刺激味, 因此选用羟基硅油及二苯基硅二醇作变量试验(见表 3)。结果表明结构控制剂的用量以白炭黑用量的 10% 为宜。

表 3 结构控制剂变量试验

项 目	羟基硅油			二苯基硅二醇			未加结构控制剂
	5	10	15	5	10	15	
结构控制剂占白炭黑用量的比例 /%	5	10	15	5	10	15	
硫化胶外观变形情况(试样 H40mm×6mm)	轻微变形	不变形正圆	不变形正圆	轻微变形	不变形正圆	不变形正圆	变形椭圆或不圆
硫化工艺性能	流动性适中, 基本无流动痕迹	流动性好, 无流动痕迹	流动性好, 无流动痕迹	流动性适中, 基本无流动痕迹	流动性好, 无流动痕迹	流动性好, 无流动痕迹	流动性差, 有流动痕迹
硫化胶透明度	透明			不透明			透明

注: 配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100; 沉淀法透明白炭黑 40; DCP 1.5; 结构控制剂 变量。一段硫化条件为 145°C×10min。胶料经 180°C×60min 热处理。硫化胶外观变形用卡尺及目测观察。

2.3 补强剂的选择

采用气相法白炭黑和不同产地的沉淀法白炭黑作对比试验(见表 4)。试验结果表明自贡生产的沉淀法透明白炭黑能达到标准, 且价格便宜(沉淀法白炭黑价格为 7元·kg⁻¹, 气相法白炭黑为 80~ 120元·kg⁻¹), 因而本试验采用沉淀法白炭黑。结果表明, 采用沉淀法透明白炭黑的硅橡胶胶料符合 HG 6-677-74 标准中 6142 胶料的要求(见表 5)。

2.4 胶料热处理对性能的影响

一般资料介绍用沉淀法白炭黑或羟基硅油的胶料可以不经热处理, 但生产实践中发现未经热处理的胶料硫化工艺性能差, 常出现流动痕迹甚至裂纹, 其圆形断面也会产生不同程度的变形, 呈椭圆或方圆形。因此我们进行了热处理与不热处理对比试验。采用

160°C×(60~ 90)min, 180°C×(40~ 60)min 和 200°C×(40~ 60)min 几种热处理条件试验。胶料厚度为 8~ 25mm。试验结果表明, 不

表 4 不同白炭黑的试验结果

性 能	气相法		沉淀法	
	2号	处理 2号	自贡粉状	自贡+偶联剂
拉伸强度 /MPa	7.2	8.1	4.8	6.1
扯断伸长率 /%	300	390	270	240
邵尔 A 型硬度 /度	48	48	50	50
脆性温度 /°C	- 65	- 65	- 65	- 65
	未裂	未裂	未裂	未裂
透明度	最透明	最透明	最透明	最透明

注: 配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100; DCP 1.5; 白炭黑 45; 羟基硅油: 气相法 6, 沉淀法 4。处理 2号指八甲基环四硅氮烷处理的白炭黑。偶联剂 Si-69 用量为 5% (以白炭黑为 100 计)。一段硫化条件为 145°C×10min。透明度采用目测对比。

表 5 HG 6-677-74规定的国防工业用硅橡胶胶料性能指标

性 能	6141	6142	6143	6144	6145	6146
拉伸强度 /MPa	2.5	3.0	3.0	4.0	6.0	5.0
扯断伸长率 /%	160	170	200	200	200	200
邵尔 A 型硬度 /度	45~ 65	40~ 60	40~ 60	40~ 60	45~ 65	40~ 60
脆性温度 /°C	≤ - 65	≤ - 65	≤ - 65	≤ - 65	≤ - 65	≤ - 65

同温度、时间处理的胶料硬度有波动,随着热处理温度增高,时间延长,硬度逐渐下降。本试验确定采用的热处理条件为 180°C×60min

胶料经热处理后硫化胶硬度有波动是热处理温度和时间以及胶片厚度、摆放方法等因素的影响结果。一般热处理过度则硬度显著下降,可加入少量白炭黑调节。白炭黑用量在 5份以下时硫化胶无变形,白炭黑用量在 10份以上时硫化胶有不同程度的变形。

表 6列出了热处理胶料配方及性能。热处理胶料具有以下特性:

- (1)硫化工艺性能改善,流动性好,多块填模仍无流动或接缝痕迹。
- (2)胶料贮存安全,无需经常返炼。
- (3)硫化胶外观尺寸稳定性好。
- (4)硫化胶硬度明显下降,可以加入更多的沉淀法白炭黑,降低成本。
- (5)不影响透明度和色泽。

表 6 热处理胶料配方和性能

性 能	配方编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
甲基乙烯基硅橡胶 份	100	100	100	100	100	100	100	100
沉淀法透明白炭黑 份	50	50	50	50	50	50	50	50
DCP 份	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0	0
膏状 BP 份	0	0	0	0	2	2	2	2
羟基硅油 份	5	5	0	0	5	5	0	0
二苯基硅二醇 份	0	0	5	5	0	0	5	5
胶料是否热处理	是	否	是	否	是	否	是	否
一段流动性	好	差	好	差	好	差	好	差
一段硫化硬度 /度	52	56	52	57	52	55	50	54
二段硫化硬度 /度	54	62	55	63	54	62	52	60
硫化胶外观								
(试样 H40mm×6mm)	不变形	变形	不变形	变形	不变形	变形	不变形	变形
	正圆	不圆	正圆	不圆	正圆	不圆	正圆	不圆
透明度	透明	透明	不透明	不透明	半透明	半透明	不透明	不透明

3 结论

(1)生产透明硅橡胶制品除选用透明白炭黑外,交联剂宜选用 DCP,结构控制剂用羟基硅油。

(2)沉淀法白炭黑填充的羟基硅油胶料

仍需进行热处理以改善硫化工艺性能,延长胶料贮存期,保证产品外观形状。

(3)采用透明沉淀法白炭黑补强硅橡胶,能达到物理性能标准,工艺性能较好,可大幅度降低胶料成本,具有良好的经济效益。

收稿日期 1997-03-08