

改性硅油用作硅橡胶变黄抑制剂

陈朝晖 王迪珍 邓传禹 罗东山

(华南理工大学材料学院, 广州 510641)

摘要 研究了羟基硅油、八甲基环四硅氧烷和改性硅油 3 种硅油对甲基乙烯基硅橡胶性能和外观质量的影响。试验结果表明, 使用改性硅油不仅可以抑制硅橡胶二段硫化后变黄, 还能提高硅橡胶的硫化速度和交联密度。当改性硅油/羟基硅油并用比为 1/2/1.8 时, 既可获得良好的物理性能, 又能较好地抑制硅橡胶变黄。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶, 改性硅油, 二段硫化, 变黄, 抑制剂

对于高温硫化硅橡胶而言, 通常需要进行二段硫化, 以除去过氧化物分解残余物, 同时使硅橡胶进一步交联, 以获得最佳的物理性能。但是, 硅橡胶二段硫化后经常出现变黄的现象, 影响了制品的外观。本课题主要解决硅橡胶变黄的问题, 即采用改性硅油来抑制硅橡胶发黄, 并考察了改性硅油对硅橡胶物理性能及加工性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶, 牌号为 MVQ1102, 深圳天玉高分子材料有限公司产品; 沉淀法白炭黑, 江西南昌南吉化学工业有限公司产品; 羟基硅油, 日本信越公司产品; 八甲基环四硅氧烷和 2,5-二(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷(硫化剂双 2,5), 江西星火化工厂产品; 改性硅油, 自制。

1.2 测试仪器及方法

采用国产 LH-II 型硫化仪测定体系硫化曲线, 以 t_{90} 作为正硫化时间, 在 25 t 电热平板硫化机上制备试样(一段硫化), 硫化温度为 170℃。一段硫化后的试样在 FN101-2 型鼓风干燥箱中进行二段硫化, 硫化温度为 200℃, 硫化时间为 4 h。

硫化胶的力学性能及压缩永久变形按相应国家标准进行测试; 用平衡溶胀法(溶剂为甲苯)测定硫化胶的最大溶胀度 Q_m , 并以此表征

硫化胶的交联密度。

2 结果与讨论

2.1 硅橡胶变黄原因

Okel T A 等^[1]发现, 硅橡胶变黄与白炭黑的 pH 值和氧化镁的含量有关, 而其中三氧化二铁的影响不很明显。在一定条件下, 白炭黑的 pH 值与硅橡胶发黄程度呈反比关系, 当 pH 值小于 5.5 时, 这种关系表现得十分明显。Wolff W^[2]提出硅橡胶变黄与有机过氧化物的分解产物有关。Takahashi M 等^[3]指出, 白炭黑的酸性可导致硅橡胶显著变黄, 因为二烷基过氧化物因酸催化裂解而生成的含酮化合物会进一步脱水缩合成一种共轭化合物, 该化合物可吸收蓝光波段的谱带, 从而导致硅橡胶变黄。Hiroshi S^[4]发现, 当含水硅酸粒子表面吸附的含铁化合物(以铁元素计)质量分数降低至 20×10^{-6} 以下时, 可防止硅橡胶变黄。

为了明确导致硅橡胶变黄的配方因素, 做了一组对比试验: (1)不加任何添加剂的纯硅橡胶; (2)只加入白炭黑的混炼胶; (3)只加入硫化剂双 2,5 的混炼胶。将上述 3 种试样在 200℃ 下恒温 4 h, 结果表明: 除纯硅橡胶试样没有变黄外, 加白炭黑或硫化剂双 2,5 的试样都有不同程度的变黄现象, 其中含硫化剂双 2,5 的试样变黄最为严重。由此可见, 硅橡胶二段硫化后变黄可能与硫化剂双 2,5 和白炭黑等有关。

2.2 改性硅油的抑制作用

为了解决硅橡胶变黄的问题, 并考虑到体系的相容性, 在配方中加入一种低相对分子质量的改性硅油, 该改性硅油分子中含有还原性基团。将改性硅油与常用作结构化防止剂的羟

作者简介 陈朝晖, 男, 26 岁。助教。1997 年毕业于华南理工大学材料学院高分子材料专业, 获硕士学位。已发表论文 2 篇。

基硅油及八甲基环四硅氧烷分别加入硅橡胶-白炭黑体系中进行对比。

对比结果表明,采用羟基硅油或八甲基环四硅氧烷的体系,硫化胶经二段硫化后出现了变黄现象;而采用改性硅油的体系,二段硫化胶变黄程度明显降低。当改性硅油用量为 1 份左右时,即可有效地抑制硅橡胶变黄。这可能是因为改性硅油分子中的还原性基团可抑制过氧化物在酸性条件下生成含酮化合物,从而起到抑制变化的作用。另外,含氮类硅油虽可起到结构化防止剂作用,但白炭黑所吸附的含氮化合物很难在加工过程中完全清除,其残余部分有可能在二段硫化过程中形成含硝基的化合物,也会导致硅橡胶变色。

2.3 改性硅油对硅橡胶性能的影响

为了评估改性硅油对硅橡胶硫化特性和物理性能的影响,将分别采用羟基硅油、八甲基环四硅氧烷和改性硅油 3 种硅油的体系进行对比试验,结果见表 1。

表 1 3 种硅油对硅橡胶硫化特性和物理性能的影响

项 目	改性硅油	八甲基环四硅氧烷	羟基硅油
硫化仪数据(160 ℃)			
$M_L/(dN\cdot m)$	4.0	5.0	3.5
$M_H/(dN\cdot m)$	23.0	26.0	22.5
t_{s2}/min	1.5	1.7	1.8
t_{90}/min	2.7	3.8	5.3
物理性能			
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	1.8
拉伸强度/MPa	4.8	4.6	5.3
撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$)	11.4	11.6	12.6
扯断伸长率/%	277	276	324
邵尔 A 型硬度/度	55	53	50
压缩永久变形(150 ℃×24 h)/%	24.5	21.5	15.0
Q_{m1}	1.40	1.48	1.53
Q_{m2}	1.32	1.35	1.37

注: 1) Q_{m1} 为一段硫化最大溶胀度, Q_{m2} 为二段硫化最大溶胀度; 2) 试验配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100, 沉淀法白炭黑 40, 硫化剂双 2.5 0.8, 硅油(变品种) 3 0。

由表 1 可见,采用改性硅油的体系,硫化胶的正硫化时间和焦烧时间最短,说明改性硅油具有明显的促进交联的作用;硫化胶的定伸应力和硬度最大, Q_m 最小,说明该体系的交联密

度最大。但与羟基硅油体系相比,含改性硅油体系的拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率略有下降,而压缩永久变形有所增大。此外,含改性硅油的混炼胶经热处理后,在停放过程中逐渐增硬,说明仅使用改性硅油还不能较好地起到防止结构化的作用。因此,为了既抑制硅橡胶变黄,又不降低硅橡胶的物理性能,有必要将改性硅油与其它硅油并用,使硅橡胶在获得良好物理性能和加工性能的同时改善外观质量。

2.4 改性硅油与羟基硅油并用对硅橡胶物理性能的影响

改性硅油与羟基硅油并用对硅橡胶物理性能的影响见表 2。

表 2 改性硅油与羟基硅油并用对硅橡胶物理性能的影响

项 目	改性硅油/ 羟基硅油并用比			
	2 4/0 6	1 8/1 2	1 2/1 8	0 6/2 4
100%定伸应力/MPa	2.0	1.9	1.9	1.8
拉伸强度/MPa	4.7	5.0	5.2	5.5
撕裂强度/($kN\cdot m^{-1}$)	11.7	11.9	12.3	12.7
扯断伸长率/%	262	284	301	316
邵尔 A 型硬度/度	54	52	51	50
压缩永久变形(150 ℃×24 h)/%	22.0	20.7	18.3	17.1

注: 基本配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100; 沉淀法白炭黑 40; 硫化剂双 2.5 0.75。

由表 2 可见,随着改性硅油与羟基硅油并用比的减小,硫化胶的 100%定伸应力、硬度和压缩永久变形有所下降;而拉伸强度、撕裂强度和扯断伸长率有所提高。另外,当改性硅油/羟基硅油并用比大于 1.2/1.8 时,抑制硅橡胶变黄的效果较好。因此,综合各项物理性能和外观要求,改性硅油/羟基硅油并用比为 1.2/1.8 时,硫化胶的物理性能和外观质量均较好,且混炼胶停放过程中也无明显的增硬现象。

3 结论

(1)改性硅油具有双重效果:一方面可抑制硅橡胶二段硫化后变黄;另一方面可提高硅橡胶的硫化速度和交联密度,缩短正硫化时间,起到交联活性助剂的作用。

(2)当改性硅油/羟基硅油并用比为 1.2/1.8 时,既可起到防止混炼胶结构化的作用,获

得良好的物理性能,又可有效地抑制硅橡胶二段硫化后变黄。

参考文献

1 Okei T A, Walter H W. Effect of precipitated silica physical properties on silicone rubber performances. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(1): 72
2 Wolff W. VP460——A precipitated silica for reinforcement of sili-

cone rubber Rubber Chemistry and Technology, 1998, 66(1): 162
3 Takahashi M, Nakamura T, Omura N. Silicone rubber compositions and their manufacture and cured products. JPN, JP 04 161 458 1992
4 Hiroshi S. Water-containing silicic acid for silicone rubber fillers with good yellowing resistance. JPN, JP 08 311 314. 1995

收稿日期 1999-04-05

齐鲁橡胶厂产销两旺

在市场竞争日趋激烈的新形势下,齐鲁石化公司橡胶厂按市场需求开发新产品,调整产品结构,出现了产销两旺的好局面。

齐鲁橡胶厂是我国较大的 SR 生产基地之一。近年来,国内外 SR 行业的竞争日益加剧,该厂原有的两个品种 4 个牌号的 SR 已不能满足市场的需要。该厂及时了解和掌握国内外 SR 的发展趋势,对充油 BR 组织攻关,并通过成功改造原有装置,于 1997 年 4 月生产出了合格的充油 BR,产品各项技术指标达到了日本同类产品水平。该充油 BR 成本低,抗湿滑能力强,加工性能好,是轮胎的优选材料。目前,该产品已得到了国内近 50 家用户的肯定。

为减少产品库存积压,该厂及时调整产品结构,生产适销品牌的 SR。今年 5 月份,该厂根据市场需求进行了 3 次工艺切换,用户需要什么牌号的橡胶,就生产什么牌号的橡胶。如 4 月下旬,上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司和韩泰轮胎有限公司向该厂订购 2 900 t 充油 SBR,并对门尼粘度和挥发分含量两项技术指标提出了较高的要求。该厂组织科研小组,积极探索工艺条件,于 5 月份生产出用户所需产品,受到用户好评。

该厂产品不但得到国内用户的青睐,而且畅销韩国、泰国、印尼、中国香港等国家和地区。今年 1~5 月份, SBR 的产销率为 92%, BR 的产销率为 95.28%,分别比去年同期增长 3.68% 和 1.14%。

(摘自《中国化工报》,1999-07-13)

齐鲁 SBR 改扩建装置开车成功

6 月 23 日,与齐鲁石化公司年产 45 万 t 乙

烯改扩建工程相配套的最后一个扩建项目——齐鲁石化公司橡胶厂年产 5 万 t SBR 改扩建装置一次开车成功,并生产出合格产品。这标志着历时 1 年的 SBR 改扩建工程全线告捷,从而使齐鲁橡胶厂 SR 年生产能力由 13 万 t 增至 18 万 t,继续保持了全国大型 SR 生产基地之一的地位。

总投资为 1.8 亿元的 SBR 改扩建工程于 1998 年 4 月破土动工,整个工程由 7 个生产单元和配套公用系统组成,全部都是依靠我国自己的力量,自行设计、自行施工、自行安装建设起来的,并创造了设计、施工、建设、投产 1 年完成的 4 项新纪录。该装置的建成投产成为齐鲁石化公司又一个新的经济增长点。

(摘自《中国化工报》,1999-07-05)

生产白炭黑无污染技术问世

第三军医大学的专家日前研究成功用硅藻土生产白炭黑的无污染先进技术。这项成果的投资小、见效快、生态效益好,达到了世界领先水平。该项成果已经被美国《化学文摘》全文收录。

这个项目是以天然非金属矿物硅藻土为原料,通过特殊方法完全除去矿物成分中的金属氧化物,直接得到具有一定活性和高纯度的二氧化硅,即白炭黑。白炭黑主要用于生产轮胎、橡胶和塑料制品等。但目前我国主要采用气相法、沉淀法生产,工艺技术落后,产品规格单一,生产能力与市场需求量相差 8 万 t。与传统生产方法相比,用硅藻土生产白炭黑,具有原料价格低廉、工艺流程短、质量稳定、投资少、效益高等显著特点。

(摘自《中国化工报》,1999-07-08)