

橡胶高压帽和橡胶楔子胶料的研究

吴石山 窦 强 刘 刚

(南京化工大学高分子系 210009)

马利明

(南京江浦陡岗塑料厂 211805)

摘要 研究采用硅橡胶制备彩色电视机用橡胶高压帽和橡胶楔子。探讨了阻燃剂体系和补强剂对胶料物理机械性能、阻燃性能和电性能的影响。结果表明,三氧化二锑、卅溴联苯醚(DBDPO)并用阻燃体系的阻燃效果较好,白炭黑用量以 3~4 份为宜。确定的橡胶高压帽和橡胶楔子胶料配方为:硅橡胶(混炼 151 型) 100; 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷 1;三氧化二锑 2; DBDPO 4;白炭黑:在橡胶高压帽和橡胶楔子胶料中分别为 4 和 3。胶料性能达到或超过行业标准。

关键词 橡胶高压帽,橡胶楔子,甲基乙烯基硅橡胶,阻燃剂

采用国产硅橡胶制备彩色电视机用橡胶高压帽和橡胶楔子时,阻燃体系和补强剂对胶料各项性能影响较大。本文主要探讨了阻燃体系和补强剂对胶料物理机械性能、阻燃性能和电性能等的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ),混炼 151 型,南京江浦陡岗塑料厂产品; 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(双 25),南京六合马集化工厂产品;白炭黑,Hi-Sil^(R) 928,美国 PPG 公司产品;三氧化二锑(Sb_2O_3)和卅溴联苯醚(DBDPO),中美(合资)南京立汉化学有限公司提供。

1.2 仪器和设备

H152.4mm 双辊炼胶机,XL-25 型平板硫化机,XQ-250 型橡胶拉力试验机,LX-A 型邵氏硬度计,2C-36 型超高电阻测试仪,水平(垂直)燃烧仪,HG101-1 型电热老化箱。

作者简介 吴石山,男,36 岁。讲师。1982 年毕业于青岛化工学院橡胶工艺专业,1990 年获成都科技大学高分子材料专业硕士学位。主要从事橡胶、塑料方面的教学和科研工作。已在《橡胶工业》上发表论文 2 篇。

1.3 试样制备

按常规开炼方法混炼胶料,试样硫化条件(压力为 8MPa): $165^{\circ}\text{C} \times 7\text{min}$

1.4 性能测试

拉伸强度、扯断伸长率、邵尔 A 型硬度、压缩永久变形、体积电阻率和击穿强度测试分别按相应的国家标准进行,阻燃性能测试按 HG 2296-92 标准附录 A 进行。

2 结果与讨论

2.1 三氧化二锑对胶料性能的影响

为了使橡胶高压帽、橡胶楔子的阻燃性能达到要求,先采用常用阻燃剂三氧化二锑进行试验。三氧化二锑用量对胶料物理机械性能、阻燃性能和电性能的影响如图 1 和表 1 所示。从图 1 看出,随着三氧化二锑用量的增大,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度下降,硬度提高。从表 1 看出,硫化胶的阻燃性能达不到指标要求,体积电阻率随三氧化二锑的用量增大而减小。由此说明单独使用三氧化二锑阻燃效果不好。

2.2 DBDPO 对胶料性能的影响

阻燃剂 DBDPO 用量对胶料物理机械性能、阻燃性能和电性能的影响如图 2 和表 2

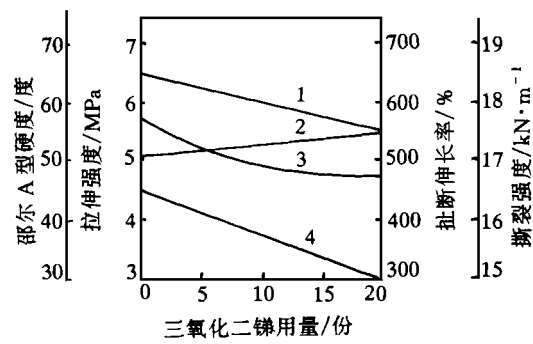


图 1 三氧化二锑用量对胶料物理机械性能的影响
1—拉伸强度；2—邵尔 A 型硬度；
3—扯断伸长率；4—撕裂强度

表 1 三氧化二锑用量对胶料阻燃性能和电性能的影响

三氧化二锑 用量 /份	阻燃指标 / (V-0级)	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$
5	达不到	5.7×10^{14}
10	达不到	2.6×10^{14}
15	达不到	8.9×10^{13}
20	达不到	3.6×10^{13}

基本配方: MVQ 100;双 25 1

所示。从图 2 看出,随着 DBDPO 用量的增大,硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率和撕裂强度下降,硬度提高。从表 2 看出,随着 DBDPO 用量增大,硫化胶的体积电阻率减小,阻燃性能提高,当 DBDPO 用量为 8 份时,阻燃性能

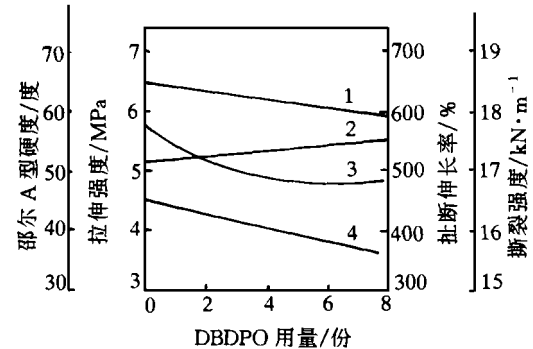


图 2 DBDPO 用量对胶料物理机械性能的影响
注同图 1

表 2 DBDPO 用量对胶料阻燃性能和电性能的影响

DBDPO 用量 /份	阻燃指标 / (V-0级)	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$
2	达不到	1.2×10^{15}
4	达不到	7.8×10^{14}
6	达不到	4.6×10^{14}
8	达到	2.5×10^{14}

基本配方: 同表 1

已达 V-0 级。这说明卤化物 DBDPO 的阻燃效果比三氧化二锑好。原因是 DBDPO 受热分解产生溴离子,活泼的溴离子与高聚物反应生成溴化氢 (HBr),溴化氢与羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 反应消耗掉氢原子后,使燃烧的连锁反应受到抑制,燃烧速度减慢,致使火焰熄灭^[1]。

2.3 三氧化二锑 /DBDPO 并用体系对胶料阻燃性能的影响

三氧化二锑 /DBDPO 并用体系对胶料阻燃性能的影响见表 3。从表 3 看出,当三氧化二锑和 DBDPO 总用量为 6 份时,胶料阻燃性能就达到了指标要求。这说明二者并用可产生协同效应,提高阻燃效果,从而减小阻燃剂用量。因此本研究的阻燃剂选择三氧化二锑 /DBDPO 并用体系。

三氧化二锑 /DBDPO 并用的阻燃机理如下:

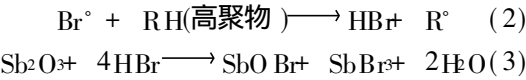
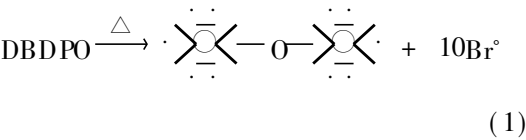
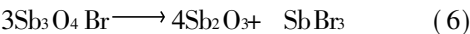
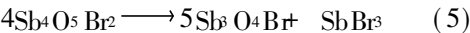


表 3 三氧化二锑 /DBDPO 用量对胶料阻燃性能的影响

三氧化二锑 /DBDPO 用量 /份	阻燃指标 / (V-0级)
1/2	达不到
1.5/3	达不到
2/4	达到

基本配方: 同表 1



从式 (4)、(5)和 (6)可以看出, Sb和 Br原子的摩尔比为 1/3时阻燃效果最好^[2]。但综合实际情况,确定三氧化二锑的用量为 2份, DBDPO用量为 4份。

2.4 白炭黑对胶料性能的影响

白炭黑是硅橡胶最理想的补强剂,不但能改善胶料的物理机械性能,而且能防止胶料粘辊、降低胶料成本。白炭黑用量对胶料物理机械性能、电性能的影响如图 3和表 4所示。从图 3看出,随着白炭黑用量的增大,硫化胶的拉伸强度、撕裂强度和硬度提高,扯断伸长率下降。这主要是由于白炭黑粒子表面上的羟基(—OH)能与橡胶分子产生化学结合,生成凝胶,从而起到补强作用所致^[3]。

从表 4看出,随着白炭黑用量的增大,胶料的体积电阻率、击穿强度均呈下降趋势。这

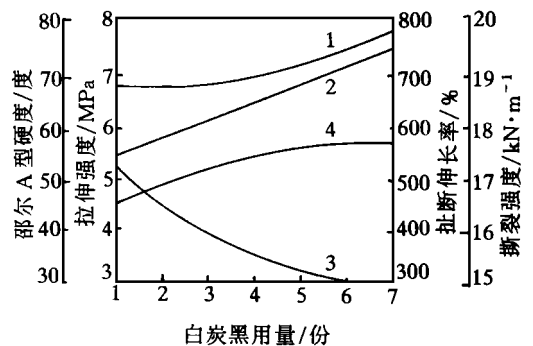


图 3 白炭黑用量对胶料物理机械性能的影响
注同图 1

表 4 白炭黑用量对胶料电性能的影响

白炭黑用量 / 份	体积电阻率 / $\Omega \cdot \text{cm}$	击穿强度 / $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$
2	3.8×10^{14}	23
4	2.5×10^{14}	22
6	8.7×10^{13}	21
8	3.1×10^{13}	21

配方: MVQ 100;双 25 1;三氧化二锑 2; DBDPO

可能是由于白炭黑表面经过活化处理,有极性低分子物质所导致

从综合性能考虑,白炭黑用量以 3~ 4份为宜

2.5 胶料配方及性能对比

通过试验确定,橡胶高压帽和橡胶楔子胶料的配方为: MVQ 100;双 25 1;三氧化二锑 2; DBDPO 4;白炭黑: 在橡胶高压帽和橡胶楔子胶料中分别为 4和 3。胶料性能见表 5和 6。从表 5和 6看出,所研制的橡胶高压帽和橡胶楔子胶料的性能均达到行业标准,其中拉伸强度、扯断伸长率和老化性能远远超过行业标准。

表 5 橡胶高压帽胶料性能

性 能	实测值	HG2294- 91
邵尔 A型硬度 /度	65	60± 10
拉伸强度 /MPa	6.9	≥ 5.0
扯断伸长率 /%	340	≥ 200
体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	2.5×10^{14}	≥ 10^{14}
击穿强度 / $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	22	≥ 20
阻燃性能 /级	V-0	V-0

表 6 橡胶楔子胶料性能

性 能	实测值	HG2296- 91
邵尔 A型硬度 /度	62	56~ 66
拉伸强度 /MPa	6.6	≥ 4.0
扯断伸长率 /%	380	≥ 180
压缩永久变形 (A型 100℃× 22h) /%	25	≤ 25
体积电阻率 $\Omega \cdot \text{cm}$	2.9×10^{14}	≥ 10^{14}
击穿强度 / $\text{MV} \cdot \text{m}^{-1}$	23	≥ 20
阻燃性能 /级	V-0	V-0
热空气老化后 (150℃× 5d)		
硬度变化 /度	+ 7	± 10
拉伸强度 /MPa	6.0	≥ 3.2
扯断伸长率 /%	225	≥ 130

3 结论

(1)三氧化二锑 /DBDPO并用能产生阻燃协同效应,减小阻燃剂用量

(2)三氧化二锑、DBDPO和白炭黑对胶料的电性能有影响,它们的加入有利于降低

胶料体积电阻率和击穿强度。

(3)所研制的两种胶料性能优良,均达到或超过行业标准

参考文献

1 蔡文源,刘静娴.高分子材料阻燃技术手册.北京:化

学工业出版社,1993 45

2 赵书兰等.改性 PP三元共混体阻燃性能的研究.塑料工业,1995; (6): 13

3 朱敏庄.橡胶工艺学.广州:华南理工大学出版社,1993 75

收稿日期 1996-09-23

Study on Rubbr Compounds of High Voltage Cap and Wedge for TV Set

Wu Shishan, Dou Qiang and Liu Gang

(Nanjing University of Chemical Technology 210009)

Ma Liming

(Nanjing Jiangpu Dougang Plastics Factory 211805)

Abstract Silicone rubber compounds of high voltage cap and wedge for color TV set have been developed. The effect of flame retardant and filler on the physical properties, flame retardance and electrical properties is investigated. The results show that a good flame retardance is obtained with Sb_2O_3 /DBDPO blend flame retardant system; 3~ 4 phr of silica is adequate. The resultant formula is as follows: silicone rubber (151 mix type) 100; 2, 5-dimethyl-2, 5-bis(tert-peroxy) hexane 1; Sb_2O_3 2; DBDPO 4; silica 4 and 3 respectively for high voltage cap compound and wedge compound.

Keywords high voltage rubber cap, rubber wedge, methyl vinyl silicone rubber, flame retardant

迪高莎在日本建硅烷中心

英国《欧洲橡胶杂志》1996年 178卷 8期 26页报道:

由于亚洲轮胎工业用沉淀法白炭黑需求量不断增长,迪高莎日本公司开始在其 Tsukuba研究中心工厂投资 200万美元建立一个硅烷偶联剂的供应中心。

日本在 1991年禁用镶钉轮胎以来,非镶钉冬用轮胎用量不断增多,耐湿滑的高性能轮胎日益普及,从而使白炭黑在日本轮胎中作为补强剂的用量显著增长。

1995年日本各轮胎公司共生产 2500万条冬用轮胎,比 1994年增长 32. 8%,占日本替换胎销售量的 32%。

强烈依赖硅烷偶联白炭黑的低滚动阻力绿色轮胎已对日本轮胎市场产生了冲击。

供应中心包括若干存贮仓和一套年生产能力为 2000t的精制装置。该中心于 9月投入运转,它将使该公司能满足亚洲用户的特殊要求,并有助于保证产品严格的质量控制。以前迪高莎是将产品直接运给用户,现在它要把半成品从比利时安特韦普运到 Tsukuba,精制包装后再发货。发展利润丰厚的包装业是该中心从事的优先项目。

除轮胎外,以多硫化物为基础的硅烷偶联剂还用于汽车传动带、运动鞋和其它工业制品中。

(萧 仪摘译)