

白炭黑对硅橡胶耐热性能的影响

郑俊萍 苏正涛 潘大海 蔡宝连

(天津大学材料系 300072)

摘要 考察了白炭黑种类、用量以及表面处理对高温硫化硅橡胶耐热性能的影响。结果表明,气相法白炭黑会降低耐热性能,而经过表面处理后,可以在一定程度上改善耐热性能。白炭黑影响硅橡胶耐热性能的主要原因是表面存在活性硅羟基。

关键词 硅橡胶,白炭黑,耐热性能

硅橡胶是一种直链的高相对分子质量有机硅氧烷,分子链非常柔顺,链间相互作用力较弱,因此,未填充的硅橡胶硫化胶的强度极低,无使用价值,必须进行补强才能应用。微粒白炭黑是硅橡胶常用的补强剂,特别是其中的气相法白炭黑,可以使硫化胶强度大大提高。在硅橡胶高强度化方面人们做了很多研究工作^[1~4]。而补强剂的加入又会对硅橡胶的耐热性能造成不利影响。本文研究了白炭黑种类、用量以及表面处理对硅橡胶硫化胶耐热性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙基硅橡胶(110-2),晨光化工研究院产品;气相法白炭黑,沈阳化工厂产气相法⁴白炭黑;白炭黑气溶胶,天津化工研究院产品;结构控制剂和抗撕裂剂,济南石化四厂产品;硫化剂,上海化学试剂经销站销售产品;耐热添加剂,自制。

1.2 白炭黑的表面处理

将白炭黑置于自制的热密封旋转处理器中,加入一定比例的硅氮烷,于室温下旋转处理1~2 h,升温,继续处理数小时,冷却后取

出,干燥备用。

1.3 硫化胶片的制备

按照一般高温硫化硅橡胶胶片制备方法进行。胶料配方:硅橡胶(110-2) 100,结构控制剂 8,抗撕裂剂 2.5,硫化剂 0.8,耐热添加剂 5,气相法白炭黑 变量。硫化条件:一段 160℃×10 min;二段 200℃×4 h。

1.4 性能测试

按照 GB/T 528-92, GB/T 531-92测试物理性能;按照 GB 3512-89测试热老化性能。采用美国 PE公司的 TGS-2型热重分析仪进行热重分析,升温速率为 10℃·min⁻¹,气氛为空气。采用日本岛津 Shimadzu IR-435型红外光谱分析仪对样品进行红外光谱分析,用溴化钾压片。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑种类对耐热性能的影响

白炭黑的工业制法主要有燃烧法、沉淀法、酯水解法和网络中形成法。白炭黑类型不同,其颗粒大小、集结状态、表面性能以及与硅橡胶的相互作用也各异。这种差别不仅表现在硫化胶的物理性能上,而且对耐热性能也会造成一定的影响。表 1列出不同种类白炭黑的性质及其对硅橡胶硫化胶耐热性能的影响。

从表 1可以看出,不同种类的白炭黑性

作者简介 郑俊萍,女,28岁,讲师。从事高分子材料专业教学和研究工作。已在《合成橡胶工业》等刊物上发表论文 3篇。

表 1 不同种类白炭黑的性质^[5]及其对
硅橡胶硫化胶耐热性能的影响

项 目	白炭黑 气溶胶	气相法 白炭黑
白炭黑性质		
平均粒径 /nm	25~ 60	5~ 20
比表面积 /(m ² · g ⁻¹)	150~ 300	200~ 400
表面羟基 /(个· nm ⁻²)	8~ 9	2~ 3
硫化胶性能		
拉伸强度 /MPa	5. 2	7. 6
扯断伸长率 /%	394	616
撕裂强度 /(kN· m ⁻¹)	13. 5	21. 6
邵尔 A 型硬度 /度	42	49
300℃× 24 h 老化后		
拉伸强度 /MPa	3. 6	3. 9
扯断伸长率 /%	236	265
撕裂强度 /(kN· m ⁻¹)	10. 1	14. 7
邵尔 A 型硬度 /度	46	56

注: 白炭黑填充量均为 40份。

质不同,对硫化胶耐热性能的影响也不同。气相法白炭黑比表面积大,表面羟基多为孤立状态^[6],对橡胶的补强效果非常显著,但是对硫化胶的耐热老化性能却不利。经过 300℃× 24 h 热空气老化后,以气相法白炭黑为补强剂的硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、撕裂强度下降较为明显,硬度有明显提高。白炭黑气溶胶补强效果较差,硫化胶常温物理性能不佳,而耐热性能较好。

我们对上述两种硫化胶分别进行了热重分析,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,填

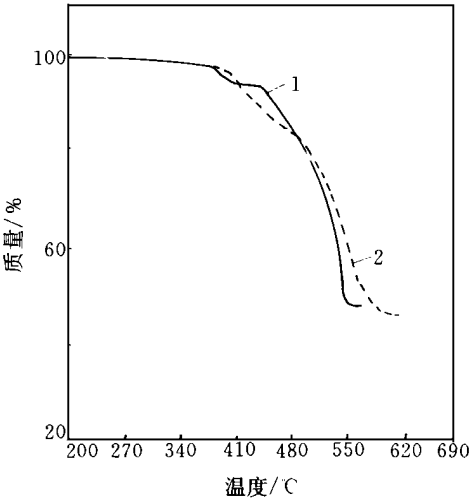
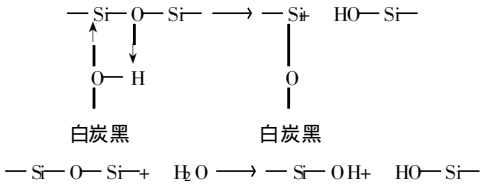


图 1 硫化胶的热重曲线

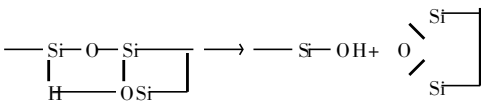
1— 气相法白炭黑; 2— 白炭黑气溶胶

充白炭黑气溶胶的硫化胶的热分解温度范围为 373~ 617℃,而填充同样份数气相法白炭黑的硫化胶的热分解温度为 344~ 569℃。这表明,白炭黑比表面积愈大,表面羟基活性愈高,则对硫化胶的耐热性能愈不利。

关于白炭黑影响硅橡胶耐热性能的机理,有多种解释^[7],但比较成熟的看法是,白炭黑表面带有一定数量的活性很高的羟基,在高温下可以使硅氧键断裂而引起降解,同时,表面残留的吸附水及由羟基缩合产生的水,在高温下也可以使主链硅氧键断裂,示意如下:



可见,脱除的羟基封端的大分子链相互结合会导致交联密度的增大。另外,分子链端或其中的硅醇基与分子链中硅氧烷键反应而生成挥发性的环硅氧烷:



从试验结果看,硫化胶老化后拉伸强度下降,扯断伸长率显著降低,硬度提高,说明这是交联过程所致。交联过程使硫化胶空间网络密度增大,而引起交联的重要因素是硅羟基的存在。较明显的失重是由于环硅氧烷的挥发所致。

2.2 白炭黑用量对耐热性能的影响

我们考察了气相法白炭黑用量对耐热性能的影响,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,白炭黑填充量愈大,硫化胶老化后的各项物理性能下降幅度愈大,其中以扯断伸长率最为明显。这表明白炭黑用量愈大,对耐热性能愈为不利。从上述机理分析中得知,白炭黑用量愈大,带入橡胶中的活性羟基愈多,对耐热性能的影响愈大。

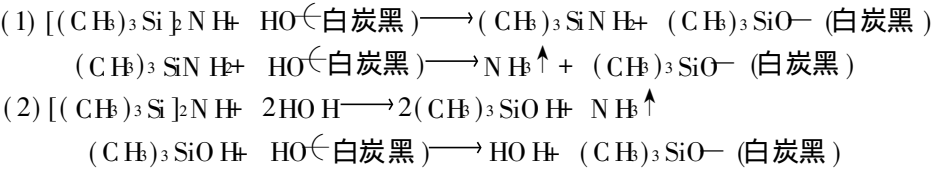
表 2 气相法白炭黑用量对耐热性能的影响

项 目	气相法白炭黑用量 份			
	30	40	50	60
拉伸强度 /MPa	6.5	7.6	9.0	8.9
扯断伸长率 %	494	616	565	503
撕裂强度 /(kN° m ⁻¹)	14.1	21.6	23.9	22.1
邵尔 A 型硬度 /度	42	49	52	57
300℃× 24 h 老化后				
拉伸强度 /MPa	3.5	3.9	4.1	3.7
扯断伸长率 %	223	265	181	136
撕裂强度 /(kN° m ⁻¹)	8.9	14.7	13.4	14.0
邵尔 A 型硬度 /度	44	56	60	67

2.3 表面处理气相法白炭黑对耐热老化性能的影响

我们采用表面处理气相法白炭黑进行了进一步的研究,结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出,填充表面处理气相法



两种反应历程都可使白炭黑表面上的大部分羟基转变为三甲硅氧烷基

为了考察处理效果,我们对表面处理前后的样品进行了红外光谱分析,结果如图 2 所示。

对比两个谱图可以看出,经表面处理的

表 3 表面处理气相法白炭黑对耐热性能的影响

项 目	气相法白炭黑用量 份			
	30	40	50	60
拉伸强度 /MPa	5.2	6.3	7.5	8.1
扯断伸长率 %	582	821	746	655
撕裂强度 /(kN° m ⁻¹)	12.3	16.3	19.8	18.4
邵尔 A 型硬度 /度	32	38	45	47
300℃× 24 h 老化后				
拉伸强度 /MPa	3.0	3.3	4.2	4.3
扯断伸长率 %	252	374	291	242
撕裂强度 /(kN° m ⁻¹)	9.7	10.8	11.9	10.2
邵尔 A 型硬度 /度	35	42	51	55

白炭黑对硫化胶的耐热性能有所改进,尤其在高填充量时更为明显。有关文献^[8]表明:六甲基二硅氮烷是气相法白炭黑的一种有效的表面处理剂,它与白炭黑表面上的硅羟基可以按下列任何一种方式进行反应:

白炭黑在波数 3 400 cm⁻¹附近的 Si—OH 吸收峰明显减弱,并且在 840 cm⁻¹处出现了一 Si(CH₃)₃ 较强的吸收峰,说明表面处理效果较好。另外,在热老化时,填料和橡胶之间有数量可观的化学键生成^[9],使硫化胶的交联密度增大,对力学性能不利,而表面处理则

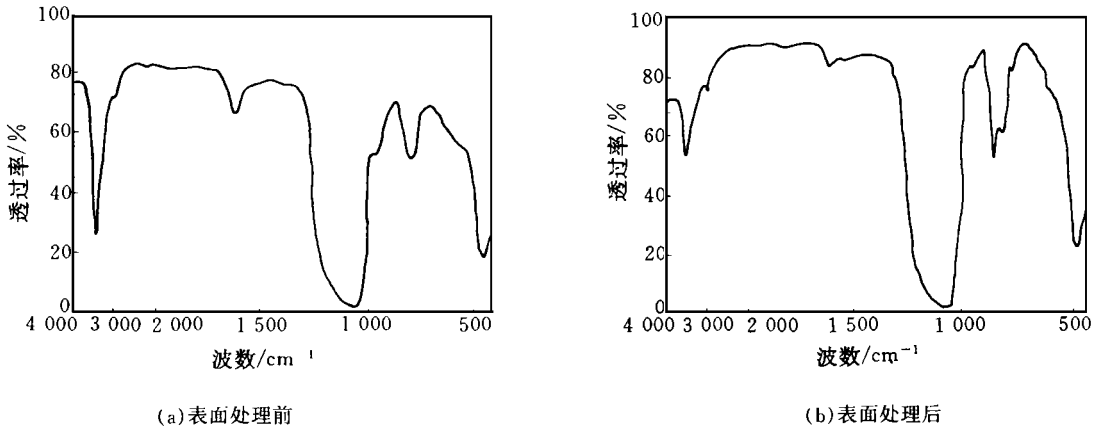


图 2 白炭黑的红外光谱图

可以抑制这种反应。总之,白炭黑经表面处理以后,可降低表面硅羟基质量分数以及对水的吸附作用,减小对硅橡胶热老化性能的影响,这种作用在填充量较大时更为显著。

3 结论

(1)不同种类白炭黑对硅橡胶耐热性能会产生不同的影响,气相法白炭黑对耐热性能的不利影响更为显著。

(2)白炭黑用量愈大,硫化胶的耐热性能愈差。

(3)白炭黑影响硅橡胶耐热性能的主要原因是表面存在活性硅羟基。

(4)经过表面处理的白炭黑可以在一定程度上改善硫化胶的耐热性能。

参考文献

1 Smith T L. Strength of elastomers A: Perspective. Rubber

Chem. Technol., 1978, 51(2): 225~ 252

2 Harry L C, Lutz M A. Polymanteer K E. Novel wet-process silica prepared from alkyl silicates II: Performance in reinforcing silicone elastomers. Rubber Chem. Technol., 1985, 58(5): 953~ 964

3 Kmatel G. Organopolysiloxane elastomers. USA, USP 3 929 718. 1977

4 Smith A H. Reinforcing silica filler. USA, USP 3 635 743. 1972

5 李光亮. SiO₂ 填料对硅橡胶性能的影响. 合成橡胶工业, 1991, 14(6): 433~ 436

6 Wagner M P. Reinforcing silicas and silicates. Rubber Chem. Technol., 1976, 49(3): 703~ 774

7 加尔莫诺夫 И В. 合成橡胶. 秦怀德译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 445~ 448

8 Maxson M T, Lee C L. Effect of fumed silica treated with functional disilazanes on silicone elastomers properties. Rubber Chem. Technol., 1982, 55(1): 233~ 244

9 李玉福. 二氧化硅填料与硅橡胶在热老化时的作用. 高分子通讯, 1982, (3): 183~ 188

收稿日期 1997-02-10

国外简讯 7则

△未来几年美国用废轮胎制造燃料(TDF)的工厂将稳定发展,特别是包括发电厂和水泥厂在内的约 100 家企业已采用 TDF 作为煤和其它燃油的补充代用燃料。1995 年 TDF 消耗废轮胎 1.2 亿条,1997 年还将显著增长。

TB, 1997-02-17, p12

△固特异将投资 1 400 万美元将其 IR 的年生产能力从 1 万 t 提高到 6.1 万 t 扩建部分将于 1998 年投产。

RW, 215[6], 6(1997)

△1996 年北美合成橡胶消耗量增长 2.2%, 达到 302.7 万 t 预计到 2001 年合成橡胶消耗量将达到 318.4 万 t, 平均年增长率为 1%。

RW, 215[6], 14(1997)

△1996 年拉美合成橡胶消耗量增长 9%, 达到 62.3 万 t 预计到 2001 年将达到

71.9 万 t, 平均年增长率为 3%。

RW, 215[6], 14(1997)

△因国内生胶价格疲软,印度橡胶种植园主强烈要求政府提高生胶进口税。今年印度生胶价格从 1.76 美元·kg⁻¹ 降到了 1.12 美元·kg⁻¹, 而园主们希望提价 30%, 以增长其收入。1996 年 7 月印度政府曾将进口税下调 5%~ 20%。

ERJ, 179[4], 13(1997)

△泰国南方省份的胶农威胁说,如果政府不采取措施支撑生胶价格,他们将走上街头。他们的要求是:维持 1.15 元·kg⁻¹ 的基本价格;减税;在所有产胶地建立橡胶加工厂。

ERJ, 179[4], 13(1997)

△泰国在东南亚自由贸易区建立以前将削减一系列产品的关税,其中合成橡胶的关税到 1997 年将下调 15%~ 10%。

ERJ, 179[4], 13(1997)