

炭黑补强氟硅橡胶油密封胶料的配方研究

郑 华, 李培祥, 赵树高, 曲秀芬
(青岛化工学院 橡胶制品厂, 山东 青岛 266042)

摘要: 介绍了炭黑补强的氟硅橡胶汽车发动机前后曲轴油密封胶料的配方研究。确定的油密封胶料配方为: 甲基乙烯基氟硅橡胶(SE3813) 100, 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化己烷 1. 2, 硫化剂 DCP 0. 5, 炭黑 5, 硬脂酸 0. 5。该配方胶料不仅简化了工艺(省去后处理工序)和降低了成本, 而且硫化胶的各项性能完全达到指标要求。其成品油封可在转速高于 6 000 r·min⁻¹、油温高于 160 ℃的环境中长期使用。

关键词: 氟硅橡胶; 油封; 炭黑补强

中图分类号: T Q333. 93; T Q336. 4⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)07-0407-03

氟硅橡胶因具有优异的耐热性、耐寒性、耐油性、耐溶剂性和电性能, 被逐渐用于密封橡胶制品中。

目前, 氟硅橡胶胶料一般用白炭黑补强, 其产品必须经过后处理(如二段硫化), 否则在存放和使用过程中会产生“结构化”效应(塑性值减小, 失去加工能力)。为简化氟硅橡胶汽车发动机前后曲轴油封的生产工艺和降低生产成本, 本课题对炭黑补强的氟硅橡胶油密封胶料配方进行了研究。

1 实验

1. 1 原材料

甲基乙烯基氟硅橡胶, 二甲基硅氧烷和三氟甲基硅氧烷共聚物, 牌号 SE3813(高强度型), 日本信越公司产品; 2, 5-二甲基-2, 5-二叔丁基过氧化己烷(硫化剂双 25)和硫化剂 DCP, 江苏太仓化工厂产品; 其它为橡胶工业常用原材料。

1. 2 仪器和设备

Φ150 mm 开炼机, 青岛机床厂产品; 25 t 电热平板硫化机, 山东高密橡胶机械厂产品; GK-II型橡胶硫化仪, 北京环峰化工机械厂产

品; XLD 型电子橡胶拉力试验机, 美国孟山都公司产品; TG-328A 型分析天平, 上海分析仪器厂产品。

1. 3 性能指标及测试方法

硫化胶性能指标按 JIS B 2402 标准确定: 拉伸强度 $\geq 6. 4$ MPa; 扯断伸长率 $\geq 250\%$; 邵尔 A 型硬度 (80 ± 5) 度; 压缩永久变形(B 型, 150 ℃× 70 h, 压缩率 25%) $\leq 40\%$; 230 ℃× 70 h 热空气老化后: 拉伸强度变化率 $-25\% \sim +25\%$, 扯断伸长率变化率 $-40\% \sim +40\%$, 邵尔 A 型硬度变化 $-15 \sim +15$ 度; 1[#]标准油浸泡后(150 ℃× 70 h): 拉伸强度变化率 $-20\% \sim +20\%$, 扯断伸长率变化率 $-20\% \sim +20\%$, 邵尔 A 型硬度变化 $-15 \sim +15$ 度, 体积变化率 $0 \sim +20\%$ 。

胶料性能按相应国家标准测试。

2 结果与讨论

2. 1 配方设计

(1)主体材料的选择

由于汽车发动机前后曲轴油封在转速高于 6 000 r·min⁻¹、油温高于 160 ℃的环境中长期工作, 因此应选用耐高温性极好的氟硅橡胶作主体材料。经试验, 确定选用 SE3813。

(2)硫化剂的选择

常用于硅橡胶胶料的几种硫化剂的特性见表 1。从表 1 可以看出, 硫化剂 BPO 分解温

作者简介: 郑华(1965-), 女, 上海崇明县人, 青岛化工学院工程师, 现为青岛海洋大学在职研究生, 从事橡胶配方研究工作。

表 1 几种硫化剂的特性

项 目	硫化剂 BPO	硫化剂 DTBP	硫化剂 双 25	硫化剂 DCP
过氧化物质量分数	0.50 或 0.95	0.40 或 0.95	0.40 或 0.95	0.40 或 0.95
相对分子质量	242	146	290	270
有效官能团数	1	1	1	1
半衰期 1 min 的 温度/℃	130	186	179	171
半衰期 10 min 的 温度/℃	—	124	118	117
硫化温度(10 min)/℃	130	186	179	171
炼胶机最高温度/℃	74	124	118	117
挥发性	小	大	极小	—
硫化胶气味	—	较大	几乎没有	大
与炭黑配合使用	不适当	适合	适合	适合

度低,操作安全性差,不适合与炭黑配合使用;硫化剂 DTBP 挥发性较大,库存和混炼困难;硫化剂 DCP 硫化胶异味大,硫化剂 DCP 不能大量使用;硫化剂双 25 分解温度适中,适合与炭黑配合使用。因此,选择硫化剂 DCP 和硫化剂双 25 作硫化剂进一步试验。

硫化剂双 25 和硫化剂 DCP 及其用量对硫化胶性能的影响见图 1 和 2(基本配方:SE3813 100,炭黑 5,硬脂酸 0.5;硫化条件 170℃×3 min)。从图 1 和 2 可以看出,硫化剂双 25 用量从 0 增大到 1.2 份时,硫化胶的拉伸强度明显下降,压缩永久变形则先减小后增大;硫化剂双 25 用量大于 1.2 份后,硫化胶各项性能趋于稳定。硫化剂 DCP 用量从 0 增大到 0.5 份时,硫化胶的拉伸强度显著下降,压缩永久变形大幅度减小;硫化剂 DCP 用量大于 0.5 份后,硫化胶各项性能趋于稳定。综合分析确定,用硫化剂双 25/硫化剂 DCP 并用体系作硫化

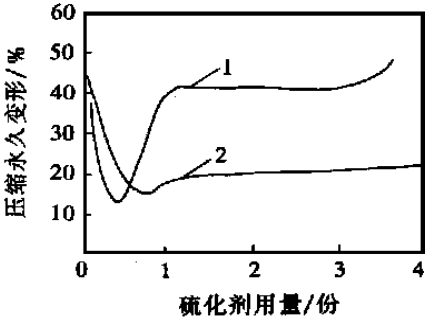


图 1 硫化剂用量对硫化胶拉伸强度的影响
1—硫化剂双 25; 2—硫化剂 DCP

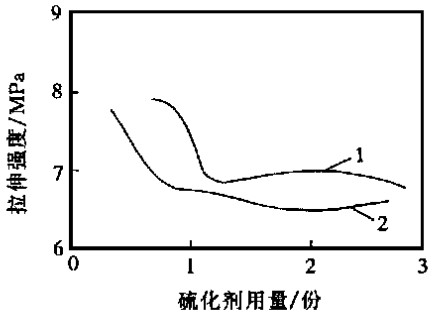


图 2 硫化剂用量对硫化胶压缩永久变形的影响
1 和 2 注同图 1。压缩永久变形测试条件:
B 型, 150℃×70 h, 压缩量 25%

剂较好。

硫化剂双 25/硫化剂 DCP 并用比对胶料性能的影响见表 2。从表 2 可以看出,硫化剂双 25/硫化剂 DCP 并用比为 1.2/0.5 的硫化胶老化性能和耐油性能较好,压缩永久变形小,各项性能完全达到指标要求。

表 2 硫化剂双 25/硫化剂 DCP 并用比
对胶料性能的影响

项 目	硫化剂双 25/硫化剂 DCP 并用比		
	1.5/1	1.5/0.75	1.2/0.5
硫化仪数据(170℃)			
t_{s2}/min	1.7	1.9	1.5
t_{90}/min	4.0	4.3	4.5
硫化时间(170℃)/min	5.5	6.0	5.5
拉伸强度/MPa	9.0	9.2	9.5
扯断伸长率/%	248	290	272
邵尔 A 型硬度/度	72	75	76
压缩永久变形(B 型, 150℃×70 h, 压缩率 25%)/%			
70 h 压缩率 25%/%	38	40	30
230℃×70 h 热空气老化后			
拉伸强度变化率/%	+5.2	+6.2	+7.8
扯断伸长率变化率/%	-10.0	-10.8	-7.5
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	0	+2
1#标准油浸泡后(150℃×70 h)			
拉伸强度变化率/%	-10.0	-8.0	-10.0
扯断伸长率变化率/%	-9.4	-6.4	-7.8
邵尔 A 型硬度变化/度	-9	-8	-6
体积变化率/%	+6.8	+5.4	+4.2

注:基本配方:SE3813 100,炭黑 5,硬脂酸 0.5。

(3)补强剂的选择

为克服用白炭黑补强的氟硅橡胶胶料需要后处理的问题,选用炭黑作补强剂,试验结果见表 3。从表 3 可以看出,炭黑硫化胶的各项性能达到指标要求,综合性能与二段硫化的白炭

表 3 炭黑与白炭黑硫化胶性能比较

项 目	炭黑硫化胶	白炭黑硫化胶
邵尔 A 型硬度/度	76	80
拉伸强度/MPa	9.0	12.0
扯断伸长率/%	300	289
压缩永久变形(B 型, 150 ℃×70 h, 压缩率 25%)/%	28	35
230 ℃×70 h 热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	+7.0	+10.2
扯断伸长率变化率/%	-6.4	-12.8
邵尔 A 型硬度变化/度	+3	+8
1 [#] 标准油浸泡后(150 ℃×70 h)		
拉伸强度变化率/%	-11.0	-9.0
扯断伸长率变化率/%	-8.0	-8.0
邵尔 A 型硬度变化/度	-5	-6

注: 炭黑胶料配方: SE3813 100, 硫化剂双 25 1.2, 硫化剂 DCP 0.5, 炭黑 5, 硬脂酸 0.5; 硫化条件: 170 ℃×3 min。白炭黑胶料配方: SE3813 100, 硫化剂双 25 1.2, 硫化剂 DCP 0.5, 2[#]气相法白炭黑 4.5, 炭黑 5, 硬脂酸 0.5, 羟甲基硅油 2.5; 硫化条件: 一段 170 ℃×3 min, 二段 203 ℃×4 h。

黑硫化胶相当。

(4)脱模剂的选择

由于前后曲轴油封的使用环境温度高, 因此尽管 SE3813 粘度大、工艺性能差, 胶料也应

尽量少用脱模剂。为避免脱模剂致使胶料出现硫化延迟现象, 确定采用极少量的硬脂酸作脱模剂, 其使用效果较好。

最后, 确定炭黑补强的氟硅橡胶前后曲轴油密封胶料配方为: SE3813 100, 硫化剂双 25 1.2, 硫化剂 DCP 0.5, 炭黑 5, 硬脂酸 0.5。其硫化胶性能见表 3。

2.2 混炼工艺

由于粘度高, SE3813 胶料混炼十分困难。为此, 本研究采用二步混炼法并在辊筒前加一刮刀进行胶料混炼, 效果良好。

3 结语

用炭黑补强的氟硅橡胶胶料替代白炭黑补强的氟硅橡胶胶料制备汽车发动机油封, 不仅简化了生产工艺(省去后处理工序)和降低了生产成本, 而且硫化胶的各项性能完全达到指标要求。实际使用证明, 炭黑补强的氟硅橡胶油封可在转速高于 6 000 r·min⁻¹、油温高于 160 ℃的环境条件下长期使用。

收稿日期: 2001-01-07

国内外简讯 6 则

△由青岛绿叶橡胶有限公司制造的 LY 型液氮冷冻法微细胶粉生产线通过专家鉴定。该系统可加工出 80 目以上的微细胶粉, 产品直接掺入到轮胎的外胎胶料中, 能改善轮胎的物理性能, 延长轮胎的使用寿命。专家认为, 该系统解决了生产微细胶粉能耗过高的难题。

△设在兰州石化公司化工研究院的兰州中油合成橡胶检验实验室, 经中国实验室国家认可委员会技术专家评定工作组评定, 符合 CNACL 201—99《实验室认可准则》的要求, 通过技术能力资格认可。

△2000 年上海名牌产品推荐活动正式揭晓。上海橡胶行业 7 家企业 8 个名牌产品榜上有名。它们是: 双钱牌汽车轮胎、回力牌汽车轮胎、倍福来牌运动鞋、回力牌胶鞋、骆驼牌胶带、金香牌医用橡胶手套、PENGPU 牌工程橡胶制品、兰华牌球类产品。

(以上摘自《中国化工报》)

△拜耳与 Lyondell 化工公司以 50 :50 股份建立了一生产 PU 原料的合资厂。该厂位于荷兰鹿特丹附近, 总投资 4.6 亿美元, 预计于 2003 年投产。

RPN, 2001-01-08, P6

△杜邦-陶氏弹性体公司推出两种新型低温氟烃弹性体 Viton VTX9136 和 Viton VTX9148。这两种弹性体可用双酚硫化, 易加工, 焦烧时间长, 不结模垢, 性能类似于 Viton GLT 和 Viton GFLT。

RPN, 2001-01-08, P16

△日本三井和住友化工公司将于 2003 年完成合并, 合并后的公司将是亚洲最大和世界第五大化工公司。预计到 2006 年该公司销售额将达到 28 亿美元。两家公司现均生产 EPDM, 而且已成立一家生产 SBR 胶乳的合资厂, 住友公司还生产 SBR 干胶和热塑性弹性体。

RPN, 2001-01-15, P3