

团状模塑料/丁苯橡胶/甲基乙烯基硅橡胶 绝缘复合材料的性能研究

武卫莉, 张 雨

(齐齐哈尔大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要:制备玻璃纤维团状模塑料(DMC)/丁苯橡胶(SBR)/甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)绝缘复合材料,并对其性能进行研究。结果表明:与采用顺丁橡胶、丁腈橡胶、丙烯酸酯橡胶和三元乙丙橡胶作相容剂相比,采用 SBR 作相容剂可以改善 DMC 和 MVQ 间的相容性,提高 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的性能,DMC/SBR/MVQ 的最佳配比为 60/25/75;DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料最佳混炼工艺为分步法加入白炭黑、分批法加入 DMC,分别将 MVQ 和 SBR 进行混炼,再将两种混炼胶共混均匀;最佳硫化条件为 180 °C/1.2 MPa×15 min。在此条件下制备的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的电绝缘性能良好,阻燃性能达到电缆绝缘材料的要求。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶;丁苯橡胶;团状模塑料;复合材料;电绝缘性能;氧指数

中图分类号:TQ333.93;336.4⁺2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)11-0658-05

硅橡胶的耐热性能优异^[1],同时具有突出的耐高低温性能、耐气候性能、耐老化性能、电绝缘性能以及特殊的表面性能和生理惰性,这些性能是其他材料所无法替代的^[2-4]。然而,硅橡胶也存在致命的缺点,即物理性能较差,虽然可以用白炭黑进行补强,但效果并不理想。近几年来,由于纤维材料综合性能优异,国内外学者将目光聚焦在纤维补强橡胶复合材料的研发上^[5]。

本工作采用玻璃纤维团状模塑料(dough moulding compound,DMC)补强甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)制备高性能 DMC/丁苯橡胶(SBR)/MVQ 绝缘复合材料,并对其性能进行研究。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,东爵有机硅集团有限公司产品;SBR(牌号 1500)和三元乙丙橡胶(EPDM,牌号 Z3080P),吉林化学工业股份有限公司产品;丁腈橡胶(NBR),牌号 230,中国石油兰州石化公司产品;顺丁橡胶(BR),牌号 9000,上海裕达石油化工有限公司产品;丙烯酸酯橡胶(ACM),牌号

AR-200,四川遂宁青龙丙烯酸酯橡胶厂产品;白炭黑,青岛威特白炭黑有限公司产品;DMC[短切玻璃纤维和以不饱和聚酯为主的填料的共混物(共混比为 90/10)],哈尔滨绝缘材料厂提供。

1.2 设备和仪器

SK-160 型开炼机,天津市电工机械厂产品;XLB-D 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;DW-DS02-1AC 型高压直流电源,天津市高压电器厂产品;HC-2 型氧指数测定仪,江宁县分析仪器厂产品;CSS-2200 型电子万能试验机,中吉应用技术研究所产品;401B 型热老化箱,江都市新真威试验机械有限责任公司产品;EST-22 型电绝缘测试电极箱,上海第六电表厂产品;S-4300 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品。

1.3 试样制备

先将 MVQ(或 SBR)在辊温为 45 °C、辊距为 0.5 mm 的开炼机上塑炼约 5 min,然后将辊温升至 55 °C,辊距调至 1~2 mm,加入配合剂混炼,混炼约 20 min 后,再加入 DMC 混炼约 5 min 制得混炼胶,混炼胶在平板硫化机上进行硫化制得产品,硫化条件为 175 °C/1.2 MPa×10 min。

1.4 测试分析

拉伸强度按 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能测定》进行测定。

作者简介:武卫莉(1961—),女,安徽六安人,齐齐哈尔大学教授,博士,主要从事高分子材料加工改性以及复合材料方面的研究。

耐热老化性能按 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试,热空气老化条件为 200 ℃×120 h。氧指数按 GB/T 2406—2008《塑料燃烧性能的测试 水平法和垂直法》进行测试。体积电阻率按 GB/T 2439—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 导电性能耗散性能电阻率的测定》进行测试。采用 SEM 对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的拉伸断面进行分析。

2 结果与讨论

2.1 相容剂品种

由于 DMC 中的不饱和聚酯与 MVQ 的相容性较差,且 DMC 中的玻璃纤维与 MVQ 只是物理缠结,因此,为了改善 DMC 和 MVQ 的相容性,依据相似相容原理,分别选用物理性能较好的 SBR,BR,NBR,ACM 和 EPDM 作为 DMC 和 MVQ 的相容剂,通过将 these 橡胶与 MVQ 制得并用胶形成复合材料的基相,以提高复合材料的物理性能。表 1 示出了相容剂品种对 DMC/相容剂/MVQ 复合材料性能的影响。

从表 1 可以看出,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的各项性能最优,其次是 DMC/EPDM/

表 1 相容剂品种对 DMC/相容剂/MVQ 复合材料性能的影响

项 目	相容剂品种				
	SBR	BR	NBR	ACM	EPDM
拉伸强度/MPa	6.87	3.86		3.55	4.67
拉断伸长率/%	121	81		87	92
氧指数	32.3	31.0	29.6	30.0	31.5
热空气老化后					
拉伸强度/MPa	5.93	1.64		1.34	2.95
拉断伸长率/%	101	45		46	54

注:基本配方为 DMC/相容剂/MVQ 60/20/80,白炭黑 45,氧化铁 2,氧化锌 2,防老剂 D 1,硫化剂 DCP 4,促进剂 M 1.5。

MVQ 复合材料。由于 NBR 与 MVQ 的相容性不好,制得的复合材料分层,无法制成试样,因此没有试验测试数据;DMC/BR/MVQ 和 DMC/ACM/MVQ 复合材料的各项性能比较接近,均较差。分析认为,可能是 MVQ 与 SBR 都为非极性橡胶,根据相似相容原理,两者可以很好地结合吸附在一起;其次 MVQ 的相对分子质量小,SBR 相对分子质量比较大,而且支链多,分子间空隙大,可以很好地与 SBR 相容。综合考虑,相容剂选择 SBR。

2.2 SBR 用量

表 2 示出了 SBR 用量对 DMC/SBR/MVQ

表 2 SBR 用量对 DMC/SBR/MVQ 复合材料性能的影响

项 目	SBR/MVQ 并用比						
	0/100	20/80	25/75	30/70	40/60	50/50	60/40
拉伸强度/MPa	5.65	6.27	6.73	6.70	6.35	5.75	5.53
拉断伸长率/%	117	121	127	118	100	90	85
氧指数	32.0	32.3	34.2	33.6	31.3	30.5	28.5
热空气老化后							
拉伸强度/MPa	4.83	5.93	6.34	5.86	5.74	4.21	30.5
拉断伸长率/%	98	101	106	95	83	71	60

注:配方其余组分和用量为 DMC 60,白炭黑 45,氧化铁 2,氧化锌 2,防老剂 D 1,硫化剂 DCP 4,促进剂 M 1.5。

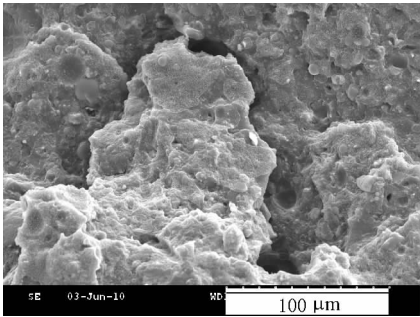
绝缘复合材料性能的影响。

从表 2 可以看出:随着 SBR 用量的增大,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和氧指数均表现出先增大后减小的趋势;当 SBR 用量为 25 份时,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的各项性能均达到最佳值。分析原因可能是 SBR 用量太小时起不到相容剂的作用,用量太大时则复合材料呈链刚性。综合考虑,SBR

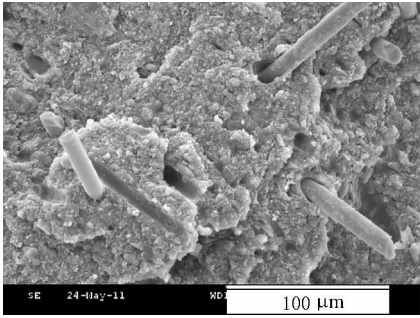
用量以 25 份为宜。

图 1 示出了 MVQ 单用以及 DMC/MVQ(并用比为 60/100)和 DMC/SBR/MVQ(并用比为 60/25/75)复合材料的 SEM 照片。

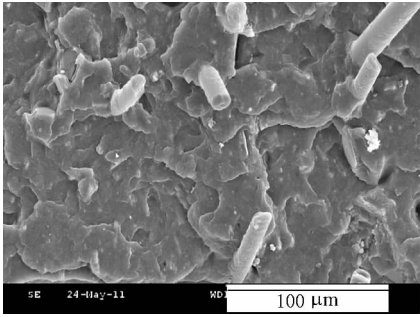
从图 1(a)可以看出,没有加入 DMC 的 MVQ 断面均匀光滑;从图 1(b)可以看出,DMC 和 MVQ 产生明显的分离现象,断面粗糙,说明 DMC 和 MVQ 不能很好地相容;从图 1(c)可以



(a)MVQ 单用



(b)DMC/MVQ 复合材料



(c)DMC/SBR/MVQ 复合材料

放大 500 倍。

图 1 MVQ 单用以及 DMC/MVQ 和 DMC/SBR/MVQ 复合材料的 SEM 照片

看出,DMC 在 MVQ 中分散比较均匀,断面平整光滑,MVQ 和 DMC 紧密地结合在一起,说明通过 SBR 改性 MVQ,DMC 能够与 MVQ 很好地相容,使复合材料的物理性能和耐热性能得到很大提高。

2.3 配合剂加入方式

白炭黑和 DMC 可以用来补强 MVQ,但两者的加入方式会对材料性能产生一定的影响。表 3 示出了白炭黑和 DMC 加入方式对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料性能的影响。

从表3可以看出:白炭黑采用分步法的加入

表 3 白炭黑和 DMC 加入方式对 DMC/SBR/MVQ 复合材料性能的影响

项 目	配合剂加入方式			
	A	B	C	D
拉伸强度/MPa	0.73	1.90	4.65	5.65
拉伸伸长率/%	43	61	99	117
氧指数	28.0	31.8	30.7	32.4
体积电阻率 $\times 10^{-12}$ / ($\Omega \cdot m$)	0.21	1.57	4.34	5.54
热空气老化后				
拉伸强度/MPa	0.20	1.25	3.34	4.83
拉伸伸长率/%	20	50	83	98

注:基本配方为 DMC/SBR/MVQ 60/25/75,白炭黑 45,氧化铁 2,氧化锌 2,防老剂 D 1,硫化剂 DCP 4,促进剂 M 1.5。A 为一步法,即将白炭黑一次性全部加入到塑炼胶中进行混炼;B 为分步法,即将白炭黑分多次加入到塑炼胶中进行混炼;C 为一次法,即将 DMC 一次性全部加入到混炼胶中;D 为分批法,即将 DMC 分多次加入到混炼胶中。

方式制得的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的综合性能比一步法好;老化前后的拉伸强度和拉伸伸长率变化明显减小;氧指数和体积电阻率增大。研究中还发现,采用分步法加入白炭黑时,橡胶的加工性能得到明显改善,橡胶刚开始塑炼时出现的粘辊和包辊现象逐渐得到缓解,直至完全消失。同时,随着白炭黑的逐步加入,橡胶由刚开始的分散状逐渐形成片状,硬度逐渐提高,胶片表面平整、光滑、致密,具有一定的光泽度。反之,采用一步法加入白炭黑时,橡胶的加工性能明显不如分步法。由于白炭黑质轻容易漂浮,在采用一步法加入时白炭黑的损失很大,且粘辊和包辊现象非常严重,混炼时间明显延长,胶片表面温度快速升高,混炼胶容易产生焦烧,影响复合材料的综合性能。采用一步法加入白炭黑,白炭黑在橡胶中不能充分分散均匀,胶片表面有白色小点,没有光泽。同理,采用分批法加入 DMC 制得的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的综合性能比一步法好。综合考虑,后续试验采用分步法加入白炭黑、分批法加入 DMC。

2.4 并用胶混炼方式

表 4 示出了 SBR/MVQ 并用胶混炼方式对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料性能的影响。

从表 4 可以看出,采用第 2 种混炼方式制得的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的综合性能明显优于第1种混炼方式。同时在混炼过程中发

表 4 SBR/MVQ 并用胶混炼方式对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料性能的影响

项 目	混炼方式	
	第 1 种	第 2 种
拉伸强度/MPa	6.03	6.51
拉断伸长率/%	111	126
氧指数	32.7	34.1
体积电阻率 $\times 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{m})$	5.45	6.13
热空气老化后		
拉伸强度/MPa	4.81	5.57
拉断伸长率/%	96	103

注:基本配方同表 3。第 1 种混炼方式是先将 MVQ 和 SBR 共混制成并用胶,然后加入各种配合剂进行混炼;第 2 种混炼方式是分别将 MVQ 和 SBR 进行混炼,再将两种混炼胶共混均匀。现,第 2 种混炼方式比第 1 种混炼方式容易混炼,混炼时胶料不易粘辊,配合剂在橡胶中分散效果比较好,混炼胶片表面光滑平整。分析认为,MVQ 和 SBR 结构不同,两者的性能存在差异,因此对各种配合剂的溶解度有所不同,在混炼过程中配合剂会从一种橡胶向另一种橡胶迁移,造成配合剂分散程度不同,导致性能差异。综上所述,后续试验采用第 2 种混炼方式,即分别将 MVQ 和 SBR 进行混炼,再将两种混炼胶共混均匀。

2.5 硫化条件

表 5 示出了硫化条件对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料性能的影响。

从表 5 可以看出:随着硫化温度的升高,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和氧指数呈先增大后减小的趋势,均在 180 ℃ 时出现最大值;热老化后拉伸强度和拉断伸长率也是在 180 ℃ 时达到最大值,因此确定最佳硫化温度为 180 ℃。随着硫化时间的延长,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的拉伸强度、拉断伸长率和氧指数呈先增大后减小的趋势,均在 15 min 时出现最大值。分析认为,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料成型在管道中进行,靠蒸汽控制硫化压力,硫化压力通常较低,需要适当提高硫化温度,硫化温度低,则硫化剂不能充分分解,产生的活性中心少,导致橡胶欠硫化,橡胶不能充分硫化,复合材料性能较差;硫化温度过高,则橡胶会过硫化,橡胶内部分子链形成的三维网状结构被破坏,硫化活性剂、促进剂和部分有机填料都被高温炭化(试验中硫化温度为 185 ℃ 时复合材料表面颜色发黑)。同理,硫化时间过短,橡胶没

表 5 硫化条件对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料性能的影响

硫化条件	拉伸强度/MPa	拉断伸长率/%	氧指数
温度 ¹⁾ /℃			
165	5.37	90	31.3
170	5.98	101	31.7
175	6.35	114	32.2
180	7.26	120	34.4
185	6.07	107	33.3
时间 ²⁾ /min			
10	5.03	91	31.3
12	6.12	110	32.2
15	7.41	122	34.6
16	5.35	107	34.3
17	4.28	96	33.8
热空气老化后			
温度 ¹⁾ /℃			
165	4.18	80	
170	4.57	92	
175	5.81	95	
180	5.88	98	
185	5.23	94	
时间 ²⁾ /min			
10	4.45	84	
12	5.36	89	
15	6.08	99	
16	4.52	89	
17	3.46	80	

注:1)1.2 MPa $\times$ 10 min;2)1.2 MPa/180 ℃。基本配方同表 3。

有完全固化;硫化时间过长,高温下长时间硫化会导致橡胶分子链氧化断裂。综合考虑,最佳硫化条件为 180 ℃/1.2 MPa $\times$ 15 min,此条件下制备的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的氧指数为 34.6,阻燃性能达到电缆绝缘材料的要求。

2.6 DMC 用量

绝缘复合材料必须具有优异的电绝缘性能,以防止使用过程中发生漏电或击穿现象。本研究用体积电阻率来表征复合材料的电绝缘性能,体积电阻率越大,电绝缘性能越好。表 6 示出了 DMC 用量对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料体积电阻率的影响。

从表 6 可以看出:随着电压的增大,不同 DMC 用量的 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料体积电阻率均表现出先增大后减小的趋势;不同条件下,DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的体积电

表 6 DMC 用量对 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料
体积电阻率的影响 $\times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$

电压/V	DMC 用量/份				
	40	60	80	100	120
200	5.45	5.87	5.62	5.56	5.41
500	5.89	7.72	7.46	6.53	6.31
1 000	5.74	7.43	6.42	6.32	5.89
2 000	5.00	7.34	6.30	6.10	5.46
3 000	4.90	6.46	5.87	5.25	5.15

注:配方其余组分和用量为 SBR/MVQ 25/75,白炭黑 45,氧化铁 2,氧化锌 2,防老剂 D 1,硫化剂 DCP 4,促进剂 M 1.5。硫化条件为 180 ℃/1.2 MPa×15 min。

阻率均大于 $4.90 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{m}$,绝缘性能均良好,其中 DMC/SBR/MVQ 并用比为 60/25/75 时 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料体积电阻率最大。分析认为,DMC 具有良好的电绝缘性能,可以增强 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的电绝缘性能。DMC 用量过小,不能很好地增强绝缘效果;DMC 用量过大,则不能在复合材料中均匀分散而产生堆积,造成复合材料的电绝缘性能下降。

3 结论

(1)与采用 BR,NBR,ACM 和 EPDM 作相容剂相比,采用 SBR 作相容剂,可以改善 DMC 和 MVQ 间的相容性,提高 DMC/SBR/MVQ 绝缘复合材料的物理性能和氧指数;SBR用量以25

份为宜。
(2)DMC/SBR/MVQ 的最佳配比为 60/25/75;最佳混炼工艺为分步法加入白炭黑、分批法加入 DMC,分别将 MVQ 和 SBR 进行混炼,再将两种混炼胶共混均匀;最佳硫化条件为 180 ℃/1.2 MPa×15 min。在此条件下制备的 DMC/MVQ 绝缘复合材料的电绝缘性能良好,阻燃性能达到电缆绝缘材料的要求。

参考文献:

[1] Kemaloglu S, Ozkoc G. Properties of Thermally Conductive Micro and Nano Size Boron Nitride Reinforced Silicon Rubber Composites[J]. Thermochimica Acta,2010,499(2):40-47.
[2] Huang Y H, Sun Q J, Su Z T, et al. Effect of Organic Side Group on Low Temperature-Resistance of Silicon Rubber [J]. Special Purpose Rubber Products,2010,31(4):17-19.
[3] Joneidi I A, Jadidian J, Karimpour R. Effects of Ultraviolet Radiation and Artificial Pollution on the Leakage Current of Silicon Rubber Insulators[J]. Electrical Insulation Conference,2011(8):304-8308.
[4] Kinoshita H, Simanaka Y, Matsuura Y, et al. Influence of Silicon Contamination on Tribology in Low Earth Orbit[J]. Acta Astronautica,2010,66(9):1320-1324.
[5] Yin S, Ma L, Wu L Z. Carbon Fiber Composite Lattice Structure Filled with Silicon Rubber [J]. Procedia Engineering, 2011(10):3191-3194.

收稿日期:2013-05-14

Properties of Dough Moulding Compound/SBR/MVQ Electrically Insulating Composite

WU Wei-li, ZHANG Yu
(Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract: The dough moulding compound (DMC)/SBR/MVQ electrically insulating composites were prepared, and their properties were investigated. The results showed that, compared with BR, NBR, ACM and EPDM, when SBR was used as compatibilizer, the compatibility between DMC and MVQ was improved, the physical properties and oxygen index of DMC/SBR/MVQ insulating composite were increased, and the optimum mass ratio of DMC/SBR/MVQ was 60/25/75. The optimum mixing process was as follows: MVQ and SBR were mixed separately, silica was added in several mixing steps, DMC was added by batch method, and then the MVQ and SBR compounds were blended. The optimum mixing mode was that silica added by subsection method, DMC added by batch method, MVQ and SBR mixed respectively, and then blended. The optimum cure condition was 180 ℃/1.2 MPa×15 min. Under this process, DMC/SBR/MVQ composite possessed good electrically insulating property, and its flame retardancy reached the requirement of cable insulation material.

Key words: MVQ; SBR; dough moulding compound; composite; electrically insulating property; oxygen index