

提高硅橡胶硫化胶耐热性能的研究

武卫莉, 刘 伟

(齐齐哈尔大学 材料系, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 探讨了硫化剂、补强剂和耐热添加剂对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)硫化胶耐热性能的影响。结果得出, 采用 4~5 份过氧化物 DCP 作主硫化剂、2 份过氧化物 DBPMH 作助硫化剂、40 份沉淀法白炭黑作补强剂、11~15 份氢氧化铁作耐热添加剂, 可使 MVQ 硫化胶的耐热温度达到 300 ℃。

关键词: 硅橡胶; 耐热性; 过氧化物; 沉淀法白炭黑; 耐热添加剂

中图分类号: T Q333. 93 **文献标识码:** B **文章编号:** 1000-890X(2001)08-0471-04

目前, 国产硅橡胶硫化胶的最高实用耐热温度可达 250 ℃^[1~3]。有的研究虽然能使硅橡胶硫化胶的耐热温度达到 300 ℃或更高, 但这只不过是硅橡胶硫化胶在此温度下维持几分钟, 不能正常使用^[4]。本课题针对这一情况, 采用常用的低成本配合剂来提高硅橡胶硫化胶的耐热老化性能, 使硅橡胶硫化胶真正能在 300 ℃下正常工作。

1 实验

1.1 原材料

甲基乙烯基硅橡胶(MVQ), 牌号 110-2, 吉林东亚高分子材料厂产品; 沉淀法白炭黑, 通用级, 吉林省通化第二化工厂产品; 过氧化物 DCP, 沈阳市新西试剂厂产品; 三氧化二铁和氢氧化铁, 分析纯, 北京南尚乐化工厂产品。

1.2 加工工艺

一段硫化条件: a 类试样: 150 ℃/ 4.0 MPa× 20 min; b 类试样: 150 ℃/ 4.0 MPa× 25 min。二段硫化条件: $0\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[4.0\text{ MPa}]{\text{升温 } 1\text{ h}} 150\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[4.0\text{ MPa}]{\text{升温 } 1\text{ h}} 200\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[4.0\text{ MPa}]{\text{升温 } 1\text{ h}} 250\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[4.0\text{ MPa}]{\text{升温 } 1\text{ h}} 300\text{ }^{\circ}\text{C} \xrightarrow[4.0\text{ MPa}]{\text{恒温 } 1\text{ h}}$ 结束。

胶料加工中要注意的问题是: ①必须保证加工设备和环境的清洁, 胶料中不能混入杂质。②混炼时加料应缓慢, 以防止配合剂和生

胶粒聚集在堆积胶顶部, 导致胶料分散性差; 粒状过氧化物 DCP 应加热熔融成液体后加入, 以免不易混匀。

2 结果与讨论

2.1 配合剂对 MVQ 硫化胶耐热老化性能的影响

2.1.1 硫化剂

用于耐热硅橡胶胶料的硫化剂主要是有机过氧化物^[5~7], 如过氧化物 DTBP, DBPMH 和 DCP 等。根据各种过氧化物的特性并综合价格等因素, 本试验采用过氧化物 DCP 为主硫化剂、过氧化物 DBPMH 为助硫化剂的硫化体系。

过氧化物 DCP 用量对 MVQ 硫化胶性能的影响见表 1。从表 1 可以看出, 与过氧化物 DCP 用量为 2 份的 1[#] 配方硫化胶相比, 过氧化物 DCP 用量为 4 份的 3[#] 配方硫化胶老化前拉伸强度较大, 老化后拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率较大, 说明 3[#] 配方硫化胶比 1[#] 配方硫化胶交联度高、耐热老化性能好; 与 3[#] 配方硫化胶相比, 过氧化物 DCP 用量为 7 份的 4[#] 配方硫化胶老化前物理性能相当, 老化后拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率相近, 仅邵尔 A 型硬度变化较小, 即过量的过氧化物对硫化胶性能影响不大。因此, 硫化体系确定为: 过氧化物 DCP 用量 4~5 份、过氧化物 DBPMH 用量 2 份。

2.1.2 沉淀法白炭黑^[8,9]

沉淀法白炭黑用量对 MVQ 硫化胶性能的影响见表 2。从表 2 可以看出, 随着白炭黑用

表 1 过氧化物 DCP 用量对 MVQ 硫化胶性能的影响

项 目	1 [#]		3 [#]		4 [#]	
	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类
过氧化物 DCP 用量/份	2		4		7	
拉伸强度/MPa	2.55	2.22	3.50	3.70	3.80	3.90
扯断伸长率/%	210	135	160	165	167	168
扯断永久变形/%	5	5	5	5	2	4
邵尔 A 型硬度/度	48	49	60	46	60	60
300℃×24 h 热空气老化后						
拉伸强度保持率/%	78.43	79.28	85.71	81.08	86.84	82.05
扯断伸长率保持率/%	62.86	87.41	87.50	66.67	86.83	66.67
邵尔 A 型硬度变化/度	20	19	10	24	12	13
扯断永久变形/%	2	2	2	2	2	2

注:基本配方: MVQ 100; 沉淀法白炭黑 40; 三氧化二铁 15; 过氧化物 DBPMH 2。

量增大,硫化胶的耐热老化性能降低,且用量越大下降幅度越大;沉法法白炭黑用量为 45 和 50 份的 5[#]和 6[#](b 类)配方硫化胶老化后根本无法使用。综合各项因素,确定沉淀法白炭黑的用量为 40 份较合适。

2.1.3 耐热添加剂

三氧化二铁是硅橡胶胶料常用的耐热添加剂,而氢氧化铁的耐热性能较三氧化二铁好,为此进行了氢氧化铁和三氧化二铁硫化胶的性能对比试验,试验结果见表 3 和 4。从表 3 和 4

表 2 沉淀法白炭黑用量对 MVQ 硫化胶性能的影响

项 目	20 [#]		3 [#]		6 [#]		5 [#]	
	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类
沉淀法白炭黑用量/份	30		40		45		50	
拉伸强度/MPa	3.00	2.90	3.50	3.70	4.40	4.50	4.40	4.55
扯断伸长率/%	200	210	160	165	100	115	125	90
扯断永久变形/%	5	5	5	5	2	2	5	2
邵尔 A 型硬度/度	51	55	60	46	70	70	74	73
300℃×24 h 热空气老化后								
拉伸强度保持率/%	76.67	72.41	85.71	81.08	68.18	60.00	59.09	81.32
扯断伸长率保持率/%	85.00	78.57	87.50	66.67	25.00	—	16.00	11.11
邵尔 A 型硬度变化/度	10	10	10	24	14	18	16	17
扯断永久变形/%	2	4	2	2	4	2	2	2

注:基本配方: MVQ 100; 三氧化二铁 15; 过氧化物 DCP 4; 过氧化物 DBPMH 2。

表 3 三氧化二铁用量对 MVQ 硫化胶性能的影响

项 目	19 [#]		3 [#]		7 [#]		8 [#]	
	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类
三氧化二铁用量/份	11		15		17		19	
拉伸强度/MPa	4.00	3.90	3.50	3.70	3.25	2.90	3.40	3.00
扯断伸长率/%	190	185	160	165	130	135	110	70
扯断永久变形/%	5	5	5	5	4	5	2	4
邵尔 A 型硬度/度	58	54	60	46	63	64	65	64
300℃×24 h 热空气老化后								
拉伸强度保持率/%	70.00	64.10	85.71	81.08	73.85	89.66	67.65	96.67
扯断伸长率保持率/%	84.21	75.68	87.50	66.67	15.38	—	—	—
邵尔 A 型硬度变化/度	2	6	10	24	15	12	21	20
扯断永久变形/%	2	2	2	2	2	5	2	2

注:基本配方: MVQ 100; 沉淀法白炭黑 40; 过氧化物 DCP 4; 过氧化物 DBPMH 2。

表 4 氢氧化铁用量对 MVQ 硫化胶性能的影响

项 目	18 [#]		9 [#]		10 [#]		11 [#]	
	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类	a 类	b 类
氢氧化铁用量/份	11		15		17		19	
拉伸强度/MPa	4.00	4.20	3.90	4.00	4.20	4.30	4.50	4.70
扯断伸长率/%	190	188	170	165	161	165	155	150
扯断永久变形/%	5	5	5	5	5	5	5	5
邵尔 A 型硬度/度	60	60	62	63	65	67	68	70
300℃×24 h 热空气老化后								
拉伸强度保持率/%	87.50	83.33	89.74	85.00	88.10	81.39	77.78	65.96
扯断伸长率保持率/%	86.84	85.11	91.18	90.91	88.20	87.88	87.10	—
邵尔 A 型硬度变化/度	5	7	3	3	5	5	12	10
扯断永久变形/%	5	5	2	2	2	2	2	2

注：同表 3。

可以看出，氢氧化铁硫化胶老化后的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率较三氧化二铁硫化胶大，邵尔 A 型硬度变化小，扯断永久变形相当，说明氢氧化铁作耐热添加剂较好。

从表 4 可以看出，各配方硫化胶老化前后的扯断永久变形都不大，而 18[#]和 9[#]配方硫化胶老化前的扯断伸长率较高、邵尔 A 型硬度较低，老化后的拉伸强度保持率和扯断伸长率保持率较大、邵尔 A 型硬度变化较小，因此氢氧化铁的用量为 11～15 份较好。

2.2 耐热性能最佳的 MVQ 胶料配方

综合分析得出的耐热性能较好的 MVQ 胶料配方见表 5，物理性能见表 6。由于氢氧化铁的分子体积比三氧化二铁大，因此 15[#]和 17[#]配方胶料的过氧化物 DCP 用量比 14[#]和 16[#]配方胶料大。从表 6 可以看出，老化前 4 个配方硫化胶的物理性能均达到指标要求，老化后只有 15[#]和 17[#]配方硫化胶拉伸强度和扯断伸长率达到指标要求，因此确定 15[#]和 17[#]配方为最佳配方。

表 5 耐热性能较好的 MVQ 胶料配方 份

组 分	14 [#] (a 类)	15 [#] (a 类)	16 [#] (b 类)	17 [#] (b 类)
MVQ	100	100	100	100
沉淀法白炭黑	40	40	40	40
三氧化二铁	15	0	11	0
氢氧化铁	0	11	0	15
过氧化物 DCP	4	5	4	5
过氧化物 DBPMH	2	2	2	2

表 6 较好配方硫化胶的性能

项 目	14 [#] (a 类)	15 [#] (a 类)	16 [#] (b 类)	17 [#] (b 类)	指标
拉伸强度/MPa	3.80	4.20	3.50	4.00	≥3.00
扯断伸长率/%	180	190	185	188	≥150
扯断永久变形/%	5	5	5	5	≤15
邵尔 A 型硬度/度	56	51	52	55	40~70
300℃×24 h 热空气老化后					
拉伸强度/MPa	3.30	3.80	3.10	3.60	≥3.00
扯断伸长率/%	164	175	153	178	≥150
邵尔 A 型硬度/度	62	60	61	63	40~70
扯断永久变形/%	2	5	2	2	≤18

3 结论

采用 4~5 份过氧化物 DCP 作主硫化剂、2 份过氧化物 DBPMH 作助硫化剂、40 份沉淀法白炭黑作补强剂、11~15 份氢氧化铁作耐热添加剂，可使 MVQ 胶料的耐热温度达到 300℃。

参考文献:

[1] 苏正涛. 耐热添加剂对硅橡胶硫化胶耐热老化性能的影响[J]. 橡胶工业, 1999, 46(1): 15-17.
[2] 郑明华. 硅橡胶用改性剂[J]. 天津橡胶, 1997(2): 5-7.
[3] 贺火明, 王耀林. 耐热硅橡胶的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 1998(5): 3-5.
[4] 邓本诚, 纪奎江. 橡胶工艺原理[M]. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 1994. 12-87.
[5] 郑俊萍, 苏正涛. 耐高温硅橡胶用金属氧化物及复合物的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(3): 24-26.
[6] 李星兰. 硅橡胶耐热性的探讨[J]. 特种橡胶制品, 1997, 18(2): 20-21.
[7] 王伟良. 热硫化硅橡胶进展[J]. 有机硅材料及应用, 1997

- (4); 16-21.
- [8] 郑俊萍, 苏正涛, 潘大海, 等. 白炭黑对硅橡胶耐热性能的影响[J]. 橡胶工业, 1997, 44(8): 17-19.
- [9] 李光亮. SiO₂ 填料对硅橡胶性能的影响[J]. 合成橡胶工业, 1998, 21(6): 5-8.
- 收稿日期: 2001-02-21

Improving heat resistance of MVQ vulcanizate

WU Wei-li, LIU Wei

(Qiqihaer University, Qiqihaer 161006, China)

Abstract: The influence of curatives, reinforcing fillers and anti-heat agent on the heat resistance of MVQ vulcanizate was investigated. The results showed that MVQ vulcanizate could be used at the elevated temperature up to 300 ℃ by using 4~5 phr of DCP as main curing agent, 2 phr of DBPMH as secondary curing agent, 40 phr of silica as filler, and 11~15 phr of iron hydroxide as anti-heat agent.

Keywords: MVQ; heat resistance; peroxide; precipitated silica; anti-heat agent

我国公路应推广使用废胶粉改性沥青

中图分类号: X783. 3; TQ522. 65 文献标识码: C

有关资料显示, 2000 年我国共消耗生胶 200 万 t, 占世界第 2 位, 产生的废胶复合材料近 500 万 t, 若不及早处理, 必将污染环境。

把废胶复合材料加工成胶粉用于改性沥青来修筑道路, 即可消除环境污染, 节约原材料, 又能提高沥青性能。废胶粉能有效吸附沥青中的油蜡, 从而减小游离蜡的含量, 使沥青的感温性下降, 粘接性和韧性提高。废胶粉改性沥青的生产方法分为湿法和干法两类。一般来说, 湿法橡胶粉改性沥青常用于填缝料、封层(应力吸收膜)或热拌沥青混合料; 干法沥青仅用于热拌沥青混合料。

美国、日本、俄罗斯、加拿大、瑞典和芬兰等已成功地将废胶粉改性沥青用于修建高等级或高速公路。国外实践证明, 用废胶粉改性沥青铺路, 仅铺 33 mm, 寿命可达 10 年, 相当于普通沥青路面的 2 倍, 并可降低噪声、防湿滑与碎冰雪。美国为促进废胶粉在沥青中的应用, 1991 年国会通过了陆上综合运输经济法案(ISTEA, 又称冰茶法), 其中 1038 条款要求从 1994 年起凡使用联邦经费的热拌沥青混合料都必须以 5% 的经费用于废橡胶沥青混合料, 以后每年再增加 5%, 直至 1997 年达 20%。至今, 美国已有 100 多家收集并利用废橡胶的加工厂, 废轮

胎利用率达 80% 以上, 废胶粉总量的 25% 以上被 6 家生产废胶粉改性沥青的主要公司消耗掉, 其国内铺设的废胶粉改性沥青公路达 1. 1 万 km。其它工业发达国家也有许多类似的法律来确保废胶粉沥青的稳定发展。

目前, 我国的常温胶粉工业化生产技术已处于国际领先地位, 并且对废胶粉改性沥青从特性机理到开发应用均做了大量工作, 高等级公路沥青的开发生产已获得重大突破。此外, 我国已制成适于废胶粉改性沥青的喷洒机(防堵塞), 为废胶粉改性沥青的应用提供了施工配套硬件。30~40 目的废胶粉在 160 ℃ 搅拌温度下制得的改性沥青在京石高速公路上进行了试验; 60~80 目的废胶粉的价格远低于 SBS, 且其改性沥青性能优于 SBS 改性沥青。

废胶粉用于沥青的改性, 从理论到实验, 从技术到实践都已成熟。为了可持续发展, 充分利用资源和保护环境, 必须进行废橡胶的回收和利用。而近年来, 我国每年用于修路的沥青(不包括公路的维护、保养用量)多达 200 万~300 万 t, 若用 15% 的废胶粉对其进行改性, 则年需废胶粉 30 万~40 万 t。因此, 我国应采取相应措施, 在公路建设中推广使用废胶粉改性沥青。

[中国石油吉林石化公司研究院
《弹性体》编辑部 韩秀山供稿]