

白炭黑在硅橡胶中的应用

王伟良 (成都有机硅研究中心)

本文主要讨论了燃烧法白炭黑、沉淀法白炭黑及疏水处理后的燃烧法白炭黑对热硫化硅橡胶和液体硅橡胶物理性能的影响,并用数字和曲线表示了白炭黑的比表面积、表面性能、凝聚状态,及白炭黑用量对硅橡胶硫化胶机械性能、电气性能,及混炼胶流变性能的影响。

一、前言

高分子量线性聚二甲基硅氧烷,在没有补强剂时,硫化胶的强度是十分低的。在补强剂中,最常用最有效的补强填料就是白炭黑。白炭黑对硅橡胶的补强系数要比炭黑对其它橡胶的补强系数大几倍。表1列出了几个对照例子^[1]。

表1 炭黑和白炭黑的补强效果

橡胶	强度 (PSI)		补强系数
	未补强	补强后	
聚丁二烯橡胶	210	2100 ^A	10
丁苯橡胶	290	2900 ^A	10
天然橡胶	210	2100 ^A	10
硅橡胶	50	1000~2000 ^B	20~40

注: A) 用炭黑补强, B) 用白炭黑补强。

1948年, Dow Corning公司的Warwick第一次制得了高强度硅橡胶^[2,3] (拉伸强度9.4MPa, 扯断伸长率700%)。补强填料就是35份白炭黑。随着研究工作的深入开展,许多品种的燃烧法白炭黑和沉淀法白炭黑被开发出来。这就给硅橡胶工作者带来一系列问题,选用怎样的白炭黑才能既满足技术要求,又使成本最低呢? 白炭黑的用量变化对性能又是怎样影响的呢? 这些就是本文想要讨论的问题。

本文收到日期: 1990年9月。

二、白炭黑对热硫化硅橡胶物理机械性能的影响

燃烧法白炭黑最重要的用途是作为液体系统的增稠添加剂和触变化添加剂。但是白炭黑用作硅橡胶的补强填料也是一个十分重要的用途。

1. 燃烧法白炭黑比表面积、用量对热硫化硅橡胶物理机械性能的影响

从图1可以看出^[4], 随着白炭黑比表面积的增加, 硬度略有增加, 而且部分曲线在 S_{BET} 为 $300\text{m}^2/\text{g}$ 处有一个小的转折。但是随着白炭黑用量的增加, 硬度却有显著的增加。

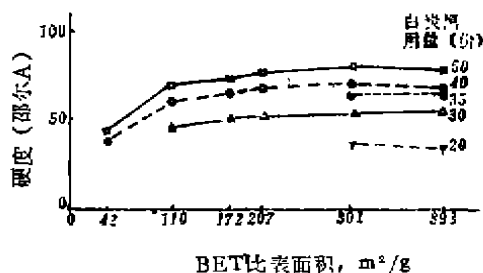


图1 燃烧法白炭黑比表面积、用量对硬度的影响

图2表明^[4], 对于不同 S_{BET} 的白炭黑来说, 它们的最大拉伸强度所用的白炭黑的量是不一样的。对于某一个用量, 白炭黑的

比表面积也有一个最好值,即曲线有一个最高点。对常用白炭黑,当用量在 35 份以上时,随着 S_{BET} 的增加,拉伸强度反而减小。

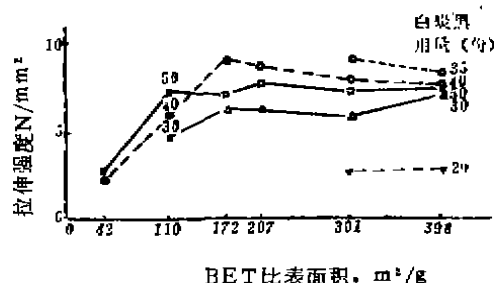


图2 燃烧法白炭黑比表面积、用量对拉伸强度的影响

图 3 指出^[4], 白炭黑的 S_{BET} 对扯断伸长率也有影响, 虽然不很大。此外还可以看出, 随着白炭黑用量的增加, 伸长率有一个极大值。

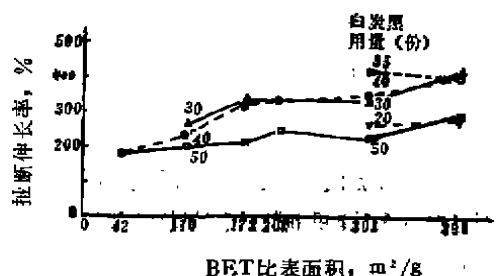


图3 燃烧法白炭黑比表面积、用量对扯断伸长率的影响

图 4、5^[4]分别表示了撕裂强度和永久压缩变形的变化。从图中可以看出, 只要白炭黑用量合适, 撕裂强度会一直随着白炭黑比表面积的增加而增大。但压缩永久变形却也随着比表面积以及白炭黑用量一起增大。图 5 的两组曲线分别用两种方法测定。A 组是先在 175℃、22 小时压缩, 然后在冷水中冷却 5 分钟, 再打开夹子马上测量变形; B 组是 175℃ 22 小时压缩后, 打开夹子, 在 175℃ 放置 1 小时, 然后才测量变形。后一种方法, 显然变形量要小得多。

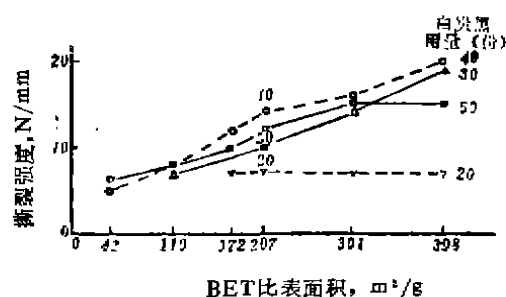


图4 燃烧法白炭黑比表面积、用量对撕裂强度的影响

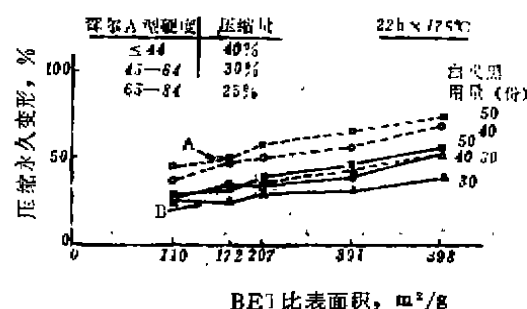


图5 燃烧法白炭黑比表面积、用量对永久压缩变形的影响

为了比较白炭黑的补强效果, 图 6~9 画出了都含二氧化硅的几种填料的补强曲线作为对照^[4]。

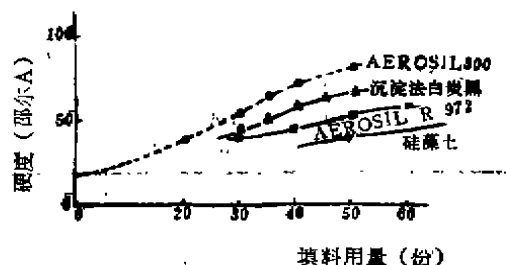


图6 不同的二氧化硅填料对硬度的影响

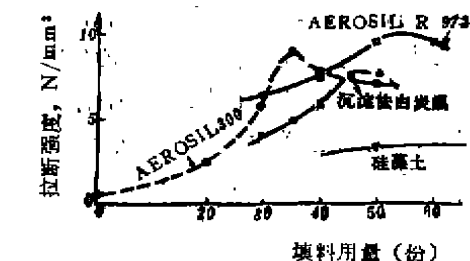


图7 不同的二氧化硅填料对拉伸强度的影响

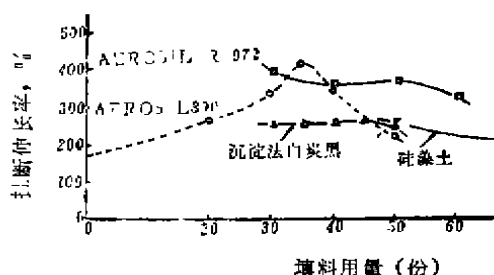


图8 不同的二氧化硅填料对扯断伸长率的影响

2. 白炭黑的吸水性对热硫化硅橡胶机械性能及电性能的影响

由于白炭黑粒子表面带有羟基, 所以白炭黑有相当大的吸水性。图9表示了亲水的以及疏水的燃烧法白炭黑的吸水量与环境相对湿度的关系^[6]。R805上面带有辛基, 而R202上面带有聚二甲基硅氧烷链, 也就是说有机基团的链更长, 所以有更小的亲水性。

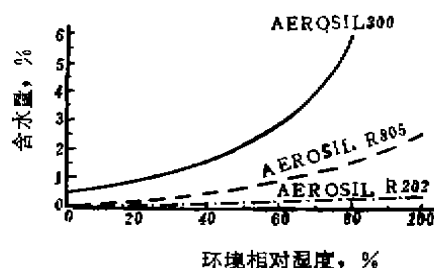


图9 燃烧法白炭黑的吸水性

由图10和表2可以看出, 吸水性与沉淀法白炭黑初级粒子的直径有关, 而与凝聚后粒子的大小无关^[6]。

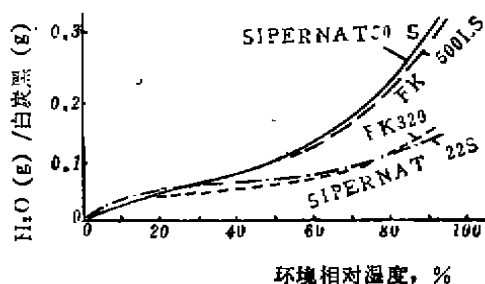
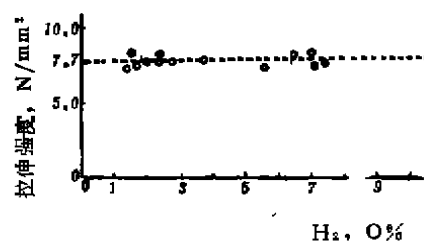
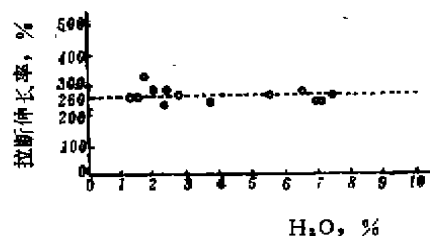


图10 沉淀法白炭黑的吸水性

表2 沉淀法白炭黑凝聚粒子粒径

初级粒子的 数均粒径, nm	SIPERNAT 50S	FK 500LS	SIPERNAT 225	FK 320
	7	7	18	18
SBET, m ² /g	450	450	180	180
凝聚粒子直径, μm	4.3	1.3	6.8	11.3

为了考察白炭黑的吸湿量与橡胶物理性能的关系, 先将白炭黑暴露在潮湿环境中吸收水份, 然后才混入硅橡胶中。图11~13就分别表示了燃烧法白炭黑含水量与拉伸强度、扯断伸长率和硬度的关系^[4]。由图可

图11 白炭黑含水量与拉伸强度的关系
+—白炭黑先用P₂O₅干燥图12 白炭黑含水量与扯断伸长率的影响
+—白炭黑先用P₂O₅干燥图13 白炭黑含水量与硬度的关系
+—白炭黑先用P₂O₅干燥
○—一张5mm试片
□—三张2mm试片

以看出, 这些机械性能的变化是在实验误差范围之内, 硅橡胶的物理机械性能与白炭黑的含水量无关。试片配方全为40份AERO-SIL200。

白炭黑在混入硅橡胶中以后, 仍有呼吸作用, 仍可以与环境交换水分。而硫化胶中的含水量对硫化胶的电性能有明显影响。图14就表示了硫化胶的介质损耗角正切值与硫化胶在相对湿度60%的环境中停留时间的关系^[1]。图中①为燃烧法白炭黑(AEROSIL200), ②为沉淀法白炭黑(ULTRASILVN 3DS)。可以看出②的吸水量更大, 吸水也更快。一般说来, 用沉淀法白炭黑填充的硅橡胶, 比起燃烧法白炭黑填充的硅橡胶来, 介电常数和介质损耗角正切值更大, 电阻率更低。而且这些值随温度的变化也变化得更多。因为吸入的水, 在温度升高时也会大量释放出来。

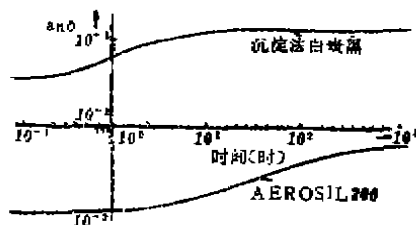


图14 硅橡胶介质损耗角正切值与在30%RH环境中停留时间的关系

三、白炭黑对液体硅橡胶物理性能的影响

液体硅橡胶采用白炭黑主要是为了改变流变性能和增强。液体硅橡胶中最重要的、产量最大的品种是单组份有机硅建筑密封剂。下面主要讨论白炭黑在单组份胶中的作用。

1. 白炭黑对胶料流变性能的影响

在多数情况下, 建筑密封剂被要求具有

触变性。也就是说, 在静止状态下, 胶料具有很高的粘度(结构粘度), 因而在重力下不会流动, 也不改变外形。但当受到剪切力时, 粘度又可以大幅度下降。这个特性对于建筑密封剂的施工来说十分重要, 胶料容易从包装容器中挤出, 挤出后又可以在密封处, 不会流失。

图15表明了脱醋酸型单组份胶的挤出性与燃烧法白炭黑用量、比表面积和表面化学状况的关系^[7]。挤出性可根据ASTMD2452—69T测定。即在0.2N/mm²压力下, 把胶料从一标准的孔中挤出, 测定在单位时间里挤出的胶料的重量。

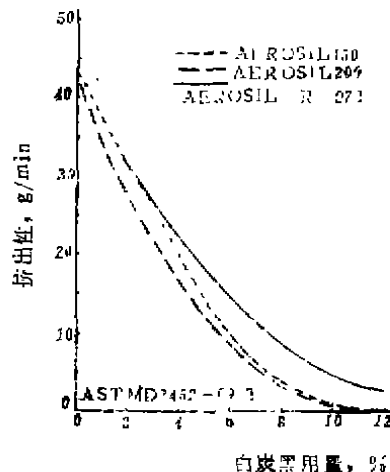


图15 脱醋酸型RTV-1胶料挤出性与燃烧法白炭黑的关系

图16表明了脱醋酸型单组份胶料的粘度与燃烧法白炭黑用量、比表面积和表面化学状况的关系^[7]。粘度是用旋转粘度计在1rpm的转速下测定的。为了指出这些胶料的触变特性, 曲线上还逐段标上了触变性指数。这个指数It定义为 $It = \eta_1 / \eta_2$ 。 η_1 和 η_2 是用旋转粘度计测定的粘度, 转速分别为r和10倍r。

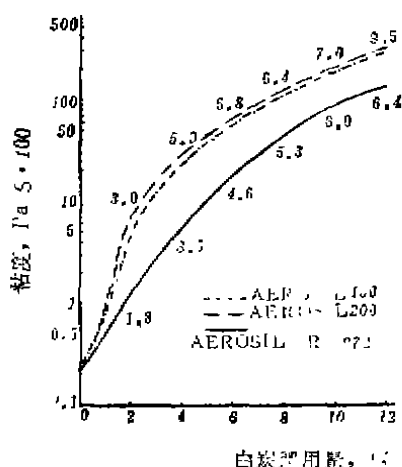


图1 脱醋型RTV-1胶料的粘度与燃烧法白炭黑的关系

胶料的触变性还与加料次序非常有关。如果在聚硅氧烷中首先加入亲水性的燃烧法白炭黑,然后再加入交联剂乙酰氧基硅烷,那末在搅拌下触变性就会很快下降。在极端情况下,剪切力足够大,搅拌时间足够长时,胶料可以完全失去结构粘度。因而用这种方法可以制得挤出性很好的胶料。当然,采用合适的搅拌方法、搅拌时间以及合适的白炭黑用量,胶料也可以有较好的挤出性而同时又保留一定的触变性。

如果把加料次序换过来,在聚硅氧烷中先加入乙酰氧基硅烷,然后才加亲水性燃烧法白炭黑,那末所得的胶料就有非常好的触变性。并且在长时间搅拌下触变性也不会下降。这种流变状态的不规则性只有在使用亲水性燃烧法白炭黑时,比如AEROSIL 150,才能看到;当使用疏水白炭黑时,比如R 972,就不会发生。

在脱酮型单组份体系中,这种不规则现象更加明显。脱胺型体系也表现出类似的不规则性,甚至当使用R 972时也会出现触变指数随搅拌时间而下降的现象。

为了得到一定的触变性能,控制搅拌时间是十分必要的。图17就是一个示意例子

。这是在脱胺型单组份硅橡胶体系中加入5份AEROSIL 150,在行星式搅拌反应器中搅拌时间与流动状态的关系。为了使流动状态的变化更明显,白炭黑是故意少加为5份的。

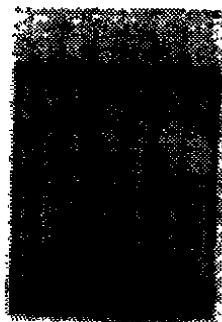


图17 搅拌时间对流动性的影响

2. 白炭黑对硅橡胶机械性能的影响

白炭黑除了能改进流变性能以外,主要地还能改善硫化胶的机械性能。图18和19分别表示了白炭黑的用量、比表面积和表面化学状况对100%定伸弹性模量和撕裂强度以及硬度和拉伸强度的影响^[7]。所用的胶是脱醋酸型单组份室温硫化硅橡胶。配方表见表3。

表3 试验配方

组 份	重量
端羟基聚硅氧烷	61.5
二甲基硅油, 1000cs	24.0
AEROSIL 150 (或R 972)	8.3
乙基三乙酰氧基硅烷	5.2
二巯酸二丁基锡	1滴

液体硅橡胶对白炭黑补强性能的要求类似于热硫化硅橡胶。此外还要求白炭黑有较低的含水量、易于分散以及好的触变性能。对于亲水性燃烧法白炭黑,随着比表面积增加,吸水性变大,更难分散。因此为了提高物理机械性能而选用最大比表面积的黑,往往适得其反。破坏白炭黑的凝聚,需要剪切力。由于液体硅橡胶分子量小,在搅

拌下不能产生很大的剪切力。因而比表面积在 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的亲水性白炭黑在液体硅橡胶中就不容易分散。造成硫化胶表面不光滑,没有光泽,物理机械性能差的后果。

种防潮气包装,使它在运输贮存以后的含水量仍小于 0.5% ;可以直接用于单组份室温胶。

四、白炭黑的选用

白炭黑经过几十年的发展,已有几十个品种,各有自己的适用范围。由于各大厂家采用几乎相同的工艺,不同牌号白炭黑的性能是很接近的。以西德 Degussa 公司为例,适合于热硫化硅橡胶增强用的品种有 AEROSIL 200, 300*, 380, AEROSIL R 972, R 974, R 812 等。适合室温胶增强用的有 AEROSIL 90, 130, 150*, 200, R 972, R 974, R 812 等,改进室温胶触变性用的有 200*, 300, R 972, R 202 等。

沉淀法白炭黑,由于它的凝聚结构不容易打碎,聚硅氧烷分子不能充分渗入白炭黑结构中,而补强性能较差。胶料也不透明(尽管初级粒子的直径只有 $10\sim 20\text{nm}$,而可见光的波长为 $400\sim 700\text{nm}$)。近年来由于白炭黑生产工艺的改进,已经可以生产凝聚结构十分接近燃烧法白炭黑的沉淀法白炭黑,FK160即为它们的代表。它们补强性能较好,价格低廉,但目前还不可能取代燃烧法白炭黑,只能是白炭黑家族中新的一员。

白炭黑在其它方面也有许多用途,比如 1% 的 AEROSIL R 202 对环氧树脂中的石英粉填料有显著的阻降作用。疏水白炭黑混入干粉灭火剂中,既能提供憎水性,又极大地改善了粉末的流动性。

详尽的工业卫生实验已经证明白炭黑对人体无毒,可以安全地用作体内用的医用材料。吸入人体的白炭黑可以为人体消化、代谢而排出体外。当然,接触白炭黑时仍然需

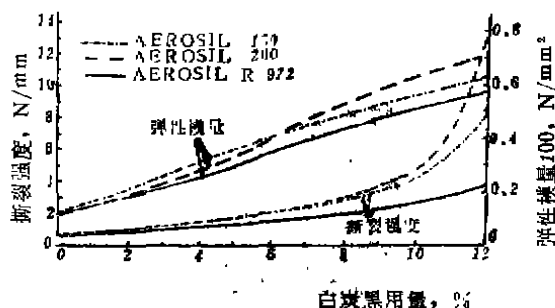


图13 白炭黑对脱醋型RTV-1弹性模量和撕裂强度的影响

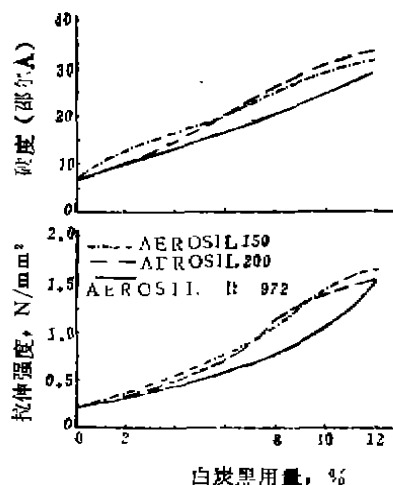


图19 白炭黑对脱醋型RTV-1硬度和拉伸强度的影响

疏水白炭黑填充的胶料,表面比较光滑。这是因为疏水白炭黑易于分散的缘故。

为了要多加些白炭黑又要保持合适的挤出性,可以先加白炭黑,然后控制搅拌时间;或者把白炭黑分成二部份,分别在加交联剂之前和之后加入。

疏水白炭黑有二个特点,一是易于分散,二是吸水性小。为了使亲水性白炭黑能更方便地用于单组份胶, AEROSIL 150 专有一

*表示最常用的白炭黑品种。

丁腈再生胶在耐油橡胶制品中的应用

沈冠华 (启东橡胶厂)

一、前 言

丁腈再生胶是废丁腈橡胶经脱硫处理而获得的新胶体,它具有丁腈生胶同等的特性。经试验在一般的耐油橡胶制品中,掺入一定比例的丁腈再生胶,不但能改善耐油橡胶制品的物理机械性能,而且能有效地降低耐油橡胶制品的成本,提高企业的经济效益。

二、实验部分

1. 材料

丁腈再生胶系江苏无锡县东埭塑料橡胶

厂生产的产品。

丁腈再生胶系废丁腈胶经精细加工后,采用先进的脱硫设备和脱硫工艺处理而获得的丁腈新胶体。

丁腈再生胶的物性指标如下:

水份% ≤ 1.00 ; 150℃加热减量% ≤ 4.00 ;

灰份% ≤ 8.00 ; 丙酮抽提物% ≤ 40.00 ;

纤维含量% ≤ 0.60 ; 拉伸强度 $\geq 6.9\sim$

7.8 MPa;

扯断伸长率% $\geq 370\sim 380$; 可塑度(威氏) 0.2—0.5。

2. 配方设计

配方不变部分(重量份): 丁腈生胶

100; 硫化剂 1.6; 促进剂 1.5; 氧化锌

本文收到日期: 1990年8月。

要遵循一般的工业卫生规定。比如工作环境中,白炭黑的最高允许浓度规定为 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 。

采用沉淀法白炭黑的生产工艺,还可以生产硅酸铝、硅酸钙等。采用燃烧法白炭黑的生产工艺也可以生产二氧化钛。它们都有很大的比表面积,这使它们获得了一些很特殊

的性能。比如 S_{BET} 为 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的 TiO_2 就是一种极好的耐热添加剂。在硅橡胶中加入0.6份,5天的热失重为2%,25天的热失重为5%;而用普通 TiO_2 的对照组,5天的热失重即为8%。

引 用 文 献

- [1] Lewis Rubber Chem. & Tech. 35, 1222 (1962).
- [2] L. Tyler, 硅橡胶的发展, 成都有机硅研究中心内部报告 (1988).
- [3] U.S. Pat. 2, 541, 137 (1951).
- [4] R. Bode, H. Ferch, H. Fratzscher, KAUTSCHUK+GUMMI KUNSTSTOFFE 20, 690 (1967).
- [5] Degussa AG. AEROSIL for Solvent-Free Epoxy Resins restricted publication.
- [6] H. Ferch, K. Seibold, Significance and Existence of Primary Particles in Highly Dispersed Materials Supplemented reprint from Farbe+Lack 90, 88 (1984).
- [7] R. Bode, H. Bühler, H. Ferch, B. Staff Pitture e Vernici 8, 324 (1973).