

降低 MVQ 硫化胶模量的研究

宋义虎 魏伯荣 李明琦

(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘要 探讨了用增塑剂二甲基硅油、丙三醇和 1,2-丙二醇降低甲基乙烯基橡胶(MVQ)硫化胶模量的途径。结果表明,二甲基硅油可降低 MVQ 硫化胶的模量,但硫化胶扯断永久变形和压缩永久变形较大;丙三醇对 MVQ 硫化胶性能的影响与其结构控制剂有关,用二苯基硅二醇作结构控制剂时,可采用丙三醇降低硫化胶模量,用羟基硅油作结构控制剂时,不宜采用丙三醇调节硫化胶的模量;1,2-丙二醇可显著降低 MVQ 硫化胶模量,而且硫化胶的力学性能和耐热老化性能十分优异。

关键词 MVQ,模量,二甲基硅油,1,2-丙二醇,丙三醇

硅橡胶分子链柔顺、玻璃化温度低,是耐低温性能十分优异的橡胶。但随着温度的降低,硅橡胶硫化胶的模量、拉伸强度、硬度、压缩永久变形明显增大(在结晶温度下,这些变化更为显著)。本文探讨了用增塑剂二甲基硅油、1,2-丙二醇和丙三醇降低甲基乙烯基橡胶(MVQ)硫化胶模量(100%定伸应力表征)的途径,以期进一步提高 MVQ 硫化胶的低温性能。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ110-2,晨光化工厂产品; ZnO 气相法白炭黑,沈阳化工厂产品;2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷(DBPMH),美国产品;二苯基硅二醇(DS),工业级;1,2-丙二醇和丙三醇,分析纯。

1.2 仪器及设备

JTC-752型 152.4mm 开炼机,SL-45型 模压硫化机,ZMGI 250型电子拉力试验机,XHS型邵氏硬度计(A型)。

1.3 混炼和硫化工艺

胶料在开炼机上混炼,加料顺序为:

MVQ → 白炭黑 → 结构控制剂 → 热处理 ($200^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$) → 其它配合剂 → 硫化剂(用羟基硅油作结构控制剂时不进行热处理)。混炼胶在室温环境下放置 12h 以上再返炼,出片、硫化。一段硫化(压力为 9.8MPa)条件为: (165 ± 5) $^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$;二段硫化条件为: $150^{\circ}\text{C} \times 1\text{h} \xrightarrow{\text{升温 } 1\text{h}} 250^{\circ}\text{C} \times 4\text{h}$

1.4 性能测试

硫化胶各项物理性能按相应国家标准测试。压缩永久变形试验条件为: $100^{\circ}\text{C} \times 24\text{h}$ (除特别说明外);试样尺寸为:直径 10mm,高 10mm;压缩率为 30%。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂对 MVQ 硫化胶性能的影响

研究增塑剂二甲基硅油对 MVQ 硫化胶低温性能的影响发现,5份二甲基硅油能使 MVQ 硫化胶的玻璃化温度下降 2°C ,结晶温度下降 4°C (动态粘弹法)。这说明二甲基硅油改善了 MVQ 硫化胶的低温性能。进一步研究二甲基硅油对 MVQ 硫化胶力学性能的影响,结果见表 1。从表 1 看出,随着二甲基硅油用量的增大,MVQ 硫化胶的扯断伸长率提高,扯断永久变形和压缩永久变形增大,而 100% 定伸应力和硬度有所降低。

作者简介 宋义虎,男,1971年出生。西北工业大学化学工程系高分子材料 94级研究生。现在浙江大学高分子系攻读博士学位。

表 1 二甲基硅油和 1,2-丙二醇对 MVQ硫化胶性能的影响

性 能	二甲基硅油 /1,2-丙二醇			
	0/0	2/0	4/0	2/2
100% 定伸应力 /MPa	1.4	1.3	1.2	0.8
拉伸强度 /MPa	5.2	5.4	5.7	6.6
扯断伸长率 %	310	330	360	530
扯断永久变形 %	3	5	8	6
压缩永久变形 (30°C×24h) %	2	2	5	3
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	16	16	16	17
邵尔 A型硬度 /度	47	46	44	38

注:基本配方为: MVQ 100; # 气相法白炭黑 50; DS 10; DBPMH 0.8; 喷雾炭黑 5

表 2 丙三醇和 1,2-丙二醇对 MVQ硫化胶性能的影响

性 能	丙三醇				1,2-丙二醇			空白样			
	10份 DS		8份 HSO		10份 DS		4份 HSO	10份 DS		4份 HSO	
	a	b	a	b	a	b	c	a	b	a	b
100% 定伸应力 /MPa	1.3	1.4	3.2	—	0.8	0.9	1.1	2.0	2.0	2.3	2.4
拉伸强度 /MPa	7.0	7.5	3.2	3.5	6.5	6.3	4.8	5.7	5.4	5.2	5.0
扯断伸长率 %	410	400	100	480	> 750	450	370	290	260	240	210
扯断永久变形 %	5	3	4	8	5	2	6	5	2	8	4
压缩永久变形 %	12	4	—	—	12	7	15	8	6	—	—
撕裂强度 /kN·m ⁻¹	15	14	15	14	17	14	16	15	15	14	14
邵尔 A型硬度 /度	44	46	80	40	41	44	42	52	54	68	72

注:基本配方为: MVQ 100; # 气相法白炭黑 50; 丙三醇或 1,2-丙二醇 2; DBPMH 0.8 a和 b分别为胶料老化前和 200°C×72h 老化后的性能, c为不经热硫化的混炼胶在室温下放置 2个月的性能

2.3 1,2-丙二醇对 MVQ硫化胶性能的影响

不管是用 DS还是用 HSO作结构控制剂,含 1,2-丙二醇的 MVQ硫化胶力学性能都有较大改善(见表 2),特别是 100% 定伸应力显著下降,扯断伸长率显著提高,并且 1,2-丙二醇不影响结构控制剂的结构控制效果。与加增塑剂二甲基硅油的 MVQ硫化胶相比,加 1,2-丙二醇的 MVQ硫化胶 100% 定伸应力降低,扯断伸长率有较大提高(见表 1)。1,2-丙二醇在降低 MVQ硫化胶模量,提高强度方面明显优于二甲基硅油。

2.3.1 工艺因素的影响

1,2-丙二醇能有效地降低 MVQ硫化胶的模量,提高拉伸性能,但试验发现,按 MVQ→白炭黑→DS→热处理(200°C×1h)

2.2 丙三醇对 MVQ硫化胶性能的影响

丙三醇对 MVQ硫化胶性能的影响与结构控制剂的种类有关,见表 2 从表 2 看出,选用 DS作结构控制剂时,硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率显著提高,100% 定伸应力和硬度下降。用羟基硅油(HSO)作结构控制剂时,含 4份 HSO的胶料在混炼完毕几分钟内即可完全结构化,即使 HSO的用量加倍,胶料结构化现象仍较严重,且其硫化胶 100% 定伸应力高,拉伸强度和扯断伸长率低。可见,HSO作结构控制剂时,不宜采用丙三醇调节 MVQ硫化胶的模量。

→ 1,2-丙二醇→DBPMH→下料→返炼→硫化这样的工艺来加工,开模时硫化胶内部有多而细密的气泡,冷却后,气泡慢慢消失(MVQ透气性强)。其原因可能是因为 1,2-丙二醇沸点低(180~190°C),在模压硫化过程中挥发所致。为此,调整了混炼工艺,将 1,2-丙二醇在 DS之前加入,并在 150°C下处理 1h,硫化后气泡明显减少,其性能见表 3 从表 3 看出,1,2-丙二醇在热处理前加入,硫化胶的性能与表 2 中丙三醇在热处理后加入(结构控制剂 DS)的情况相近。说明在热处理过程中大部分 1,2-丙二醇与白炭黑粒子和硅橡胶分子链以化学键结合,交联密度增大,100% 定伸应力提高。进一步分析得出,1,2-丙二醇在胶料热处理后加入,主要与填料表面硅醇基形成氢键,较短的碳链能有效降低

填料与橡胶分子间的相互作用,阻止交联密度的迅速增大,但并不妨碍橡胶分子链在填料表面的缠结及物理交联点的形成,从而有效降低模量,提高拉伸强度。

2.3.2 1,2-丙二醇用量的影响

1,2-丙二醇用量对 MVQ 硫化胶性能的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着 1,2-

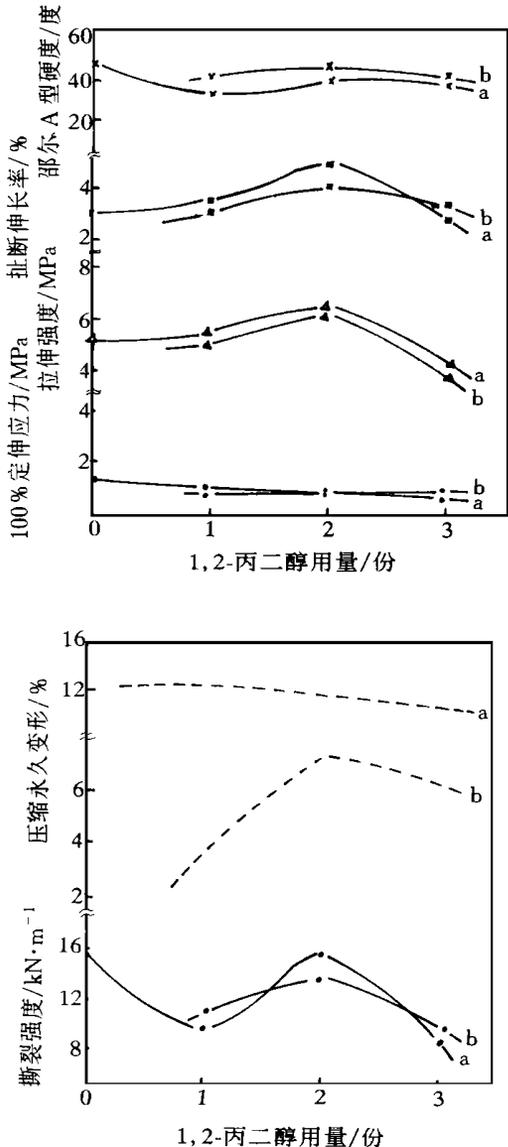


图 1 1,2-丙二醇用量对 MVQ 硫化胶老化前后性能的影响

注:基本配方为: MVQ 100; # 气相法白炭黑 50; DS 10; DBPMH 0.8 a和 b同表 2

表 3 工艺因素对 MVQ 硫化胶性能的影响

性 能	1,2-丙二醇热处理 (200℃× 1h)		1,2-丙二醇热处理 (150℃× 1h)	
	后加入		前加入	
	a	b	a	b
100% 定伸应力 / M Pa	0.7	0.9	1.3	1.4
拉伸强度 / M Pa	6.3	6.0	7.0	6.6
扯断伸长率 %	520	470	380	340
扯断永久变形 %	6	4	2	2
撕裂强度 / kN·m ⁻¹	16	14	12	13
压缩永久变形 %	13	8	7	5
邵尔 A 型硬度 / 度	40	45	43	52

注:基本配方为: MVQ 100; # 气相法白炭黑 40; DS 8; 1,2-丙二醇 2 a和 b同表 2

丙二醇用量的增大,硫化胶 100% 定伸应力下降,当 1,2-丙二醇的用量为 2 份时,拉伸强度、扯断伸长率达到最大值;热老化后拉伸强度和扯断伸长率保持率较高,100% 定伸应力无明显升高,而压缩永久变形明显下降。

1,2-丙二醇用量对 MVQ 硫化胶回弹性的影响如图 2 所示。从图 2 可以看出,随着 1,2-丙二醇用量的增大,硫化胶的压缩永久变形增大。当 1,2-丙二醇的用量为 0~ 4 份时,压缩永久变形较低,且在 40min 内回弹

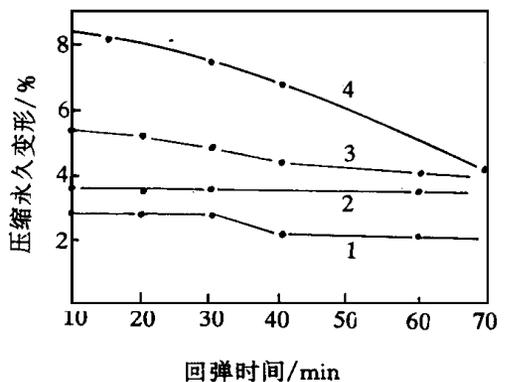


图 2 1,2-丙二醇用量对 MVQ 硫化胶回弹性能的影响 (试验温度 30℃)

注:基本配方为: MVQ 100; # 气相法白炭黑 50; 喷雾炭黑 5; DS 10; DBPMH 0.8 1,2-丙二醇用量(份): 1-0; 2-2; 3-4; 4-6

至稳定状态;当 1,2-丙二醇用量为 6份时,恢复形变滞后现象较严重,但最终也能达到较低的压缩永久变形值。

3 结论

(1)增塑剂二甲基硅油可降低 MVQ 硫化胶的模量,硫化胶的扯断永久变形和压缩永久变形较大。

(2)丙三醇对 MVQ 硫化胶性能的影响与结构控制剂有关,用 DS 作结构控制剂时,

丙三醇可有效降低硫化胶的模量;用 HSO 作结构控制剂时,不宜采用丙三醇调节硫化胶模量。

(3) 1,2-丙二醇可显著降低 MVQ 硫化胶模量(10%定伸应力由 1.5~3.0MPa 降至 0.6~1.0MPa),且不影响白炭黑的补强效果,硫化胶抗热氧化性能优异。其用量为 2份时,力学性能最佳

收修改稿日期 1996-10-14

Study on Silicone Rubbers with Low Elastic Modulus

Song Yihu, Wei Borong and Li Mingqi

(Northwest Polytechnic University, Xian 710072)

Abstract A study was made on the application of dimethyl silicone oil, propanetriol and 1,2-propanediol to decrease the modulus of MVQ vulcanizate. The results showed that the modulus of MVQ vulcanizate decreased with dimethyl silicone oil while the tensile set and compression set increased; the influence of propanetriol on the properties of MVQ was related to the structure control agent, for example, diphenyl silandiol rather than hydroxyl silicone oil was a suitable structure control agent for propanetriol to decrease the modulus of MVQ vulcanizate; the modulus of MVQ vulcanizate could be significantly decreased by 1,2-propanediol and the excellent physical properties and heat aging resistance of vulcanizate could be obtained.

Keywords MVQ, modulus, dimethyl silicone oil, 1,2-propanediol, propanetriol

杜邦 道弹性体公司扩大产品品种

美国《橡胶和塑料新闻》1996年 11月 4日 6页报道:

杜邦 道弹性体公司为了满足化工和汽车行业不断提高的要求,扩大了其 Viton牌氟弹性体的品种,其中包括 3个用过氧化物硫化的新品种,两个耐汽车燃油的品种,这些新型材料及其特性如下:

° Viton GF-205 NP——不需要后硫化工艺,劳动力和设备成本低,通过减少加工步骤提高了生产能力,减少了气体排放,提高了工人操作时的安全性;

° Viton GBL-205 LF——具有耐蒸汽、耐酸的优点,而且无需使用氧化铅,提高了工人操作时的安全性,无需处理有危害的化合物;

° Viton GF-300——改善了加工性能,耐多种流体;

° Viton GBLT-210和 GBLT-601——具有耐重调配燃油的特点,可替代目前在 -40°C 下静态密封用的现有材料,但成本可以降低。

(涂学忠摘译)