

硅橡胶/EVM 共混物性能的研究

张祥福 张隐西 朱玉堂 马志亚

(上海交通大学高分子材料研究所 200240)

张庆虎

(拜耳中国有限公司上海联络处 200020)

摘要 考察了硅橡胶/橡胶型乙烯 醋酸乙烯酯共聚物(EVM)用量比、过氧化物品种及其用量、相容剂等因素对硅橡胶/EVM 共混物物理性能的影响。实验结果表明,硅橡胶/EVM 用量比大于 1 时,共混物强度性能主要受硅橡胶的影响;硫化剂选用 DCP 较为合适;共混物的性能低于两种单一胶种性能的加和值,两胶种相容性较差;以乙烯基三乙氧基硅烷接枝 EVM 作为相容剂,对该共混体系两相间的相容性有一定的改善。

关键词 硅橡胶, 橡胶型乙烯 醋酸乙烯酯共聚物, 共混, 相容剂, 过氧化物硫化体系

共混是用来改善聚合物性能的简单方便、行之有效的方法。国内外对硅橡胶与其它橡胶共混进行过大量的研究^[1],硅橡胶与 EPDM 的共混材料在国内外已有工业化生产和实际应用^[2]。乙烯 醋酸乙烯酯共聚物因醋酸乙烯酯(VA)质量分数不同可分为橡胶型(EVM, 不结晶)和塑料型(EVA, 有结晶)两种,它具有优异的耐热、耐臭氧和耐天候老化及一定的耐油性能。国外在 70 年代中期对 EVA 与硅橡胶的共混有过一些研究,其中 EVA 是作为第三组分出现的,这些共混物均采用过氧化物硫化体系,并对作为硅橡胶补强填料的白炭黑做了一定的化学处理^[3]。国内在 80 年代初也进行过这方面的探索性研究^[4],在 90 年代初进行了比较详细的研究^[5~8]。EVA 需高温混炼,加工比较困难。EVM 是德国拜耳公司近年来开发的新的橡胶品种,克服了 EVA 的上述缺点,它与硅橡胶的共混有较广阔的前景,有关研究在国内外尚未见报道。本试验采用 VA 质量分数为 60% 的 EVM 和常用的过氧化物 DCP

硫化体系,以沉淀法白炭黑作为共混胶料的补强填料,对过氧化物品种及其用量、硅橡胶/EVM 用量比和相容剂等因素对硅橡胶/EVM 共混物性能的影响进行了研究,并就如何改善 EVM 与硅橡胶相容性进行了初步探讨。

1 实验

1.1 主要原材料

硅橡胶, 110-2 型, 相对分子质量为 52 万, 上海树脂厂产品; EVM, HV600 型, VA 质量分数为 60%, 德国拜耳公司产品; 沉淀法白炭黑 225N, 中美合资南吉化学工业有限公司产品; 其余原材料均为市售工业品。

1.2 试样制备

1.2.1 共混胶料的制备

(1)硅橡胶母炼胶的制备。基本配方为: 110-2 型硅橡胶 100, 沉淀法白炭黑 225N 50, 羟基硅油(羟基质量分数为 8%) 6。在普通双辊开炼机上先将硅橡胶包辊, 然后依次加入白炭黑和羟基硅油, 混炼均匀后在 200 °C 条件下热处理 1 h, 返炼后加入 2 份过氧化物 DCP 下片备用。

(2)EVM 母炼胶的制备。基本配方为:

作者简介 张祥福, 男, 31 岁。副教授。高分子材料专业硕士毕业。主要从事高分子材料共混及加工和橡胶配方设计工作。已发表论文约 20 篇。

EVM 100, 沉淀法白炭黑 225N 50, 二甘醇 2.5, 硬脂酸 1.0, 过氧化物 DCP 2.0。EVM 母炼胶的制备按常规方法进行。

然后按实验所需几种比例将两种母炼胶混合得到共混胶料。

1.2.2 相容剂的制备

(1)相容剂 A 的制备。基本配方为: EVM 100, 乙烯基三乙氧基硅烷(A151) 2, 过氧化物 DCP 0.2。在硫化仪上, 依次加入 EVM, A151 和过氧化物 DCP, 10 min 后取出备用。接枝温度为 160℃, 转速为 64 r·min⁻¹。

(2)相容剂 B 的制备。基本配方为: 相容剂 A 50, 110-2 型硅橡胶 50, 有机锡母粒 2.5。在硫化仪上进行混合, 取出后在 100℃沸水中煮 1 h, 凉干后备用。

1.2.3 硫化

硫化条件(压力 10MPa)为 170℃×10 min。

1.3 性能测试

共混物硫化胶的硬度、拉伸性能和撕裂强度等均按有关国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 过氧化物品种及用量对共混物性能的影响

硅橡胶既可采用过氧化物 DCP 进行模压硫化, 也可用 2, 4-二氯过氧化苯甲酰(DCBP)进行热空气硫化(模压硫化亦可), 过氧化物品种和硫化条件对硅橡胶/EVM 共混物硫化胶性能的影响见表 1。

由表 1 可知, 与过氧化物 DCP 相比, 过氧化物 DCBP 虽也可硫化该共混胶料, 但其硫化胶拉伸强度较低, 扯断伸长率较大, 说明硫化不足。提高硫化温度, 共混物的性能变化也不明显, 这可能是由于过氧化物 DCBP 无法正常硫化 EVM 的缘故, 因此本试验采用过氧化物 DCP 作为该共混胶料的硫化剂。

过氧化物 DCP 用量对硅橡胶、EVM 及其

表 1 过氧化物品种及硫化条件与方法对硅橡胶/EVM(共混比为 50/50)共混物性能的影响

项 目	过氧化物品种				
	DCP		DCBP		
	模压	模压	模压	热空气	
硫化温度(10 min)/℃	170	130	150	200	220
拉伸强度/MPa	9.65	4.29	7.11	5.77	6.25
扯断伸长率/%	620	830	750	820	890
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42.0	41.9	27.5	36.6	37.2
邵尔 A 型硬度/度	52	63	63	62	62

50/50 共混物硫化胶物理性能的影响见图 1。

由图 1 可知, 随着过氧化物 DCP 用量的增大, 硅橡胶的拉伸强度、撕裂强度和扯断永久变形略有降低, 扯断伸长率明显降低; EVM 的撕裂强度、扯断永久变形和扯断伸长率均呈明显降低趋势, 其拉伸强度在过氧化物 DCP 用量为 1 份时出现极大值; 50/50 共混物的拉伸强度和撕裂强度与硅橡胶接近, 说明其强度性能主要受共混物中硅橡胶的影响, 这可能是硅橡胶的粘度较 EVM 低而更易形成连续相的缘故, 而扯断伸长率和扯断永久变形的变化趋势与 EVM 相似, 呈现出比较明显的下降趋势, 这可能是由于硅橡胶的硫化速率比 EVM 大, 过氧化物 DCP 用量小时 EVM 硫化不足, 过氧化物 DCP 用量大时 EVM 硫化完全的缘故; DCP 用量在 1~2 份时, 硅橡胶/EVM 共混物可得到比较好的综合性能。

2.2 硅橡胶/EVM 共混比对共混物性能的影响

硅橡胶/EVM 共混比对硅橡胶/EVM 共混物硫化胶物理性能的影响见图 2。

由图 2 可知, EVM 用量较小时, 对共混物的拉伸强度和撕裂强度影响不大, 而当 EVM 质量分数为 50%以上时, 拉伸强度和撕裂强度明显提高。这可能是由于随着 EVM 用量的增大, EVM 逐渐成为连续相, 对共混物强度性能的影响逐渐变大的缘故。一般而言, 在两相用量相当时, 粘度较低的硅橡胶易形成连续相, 因此共混物的强度性能主要受硅橡胶的影响。

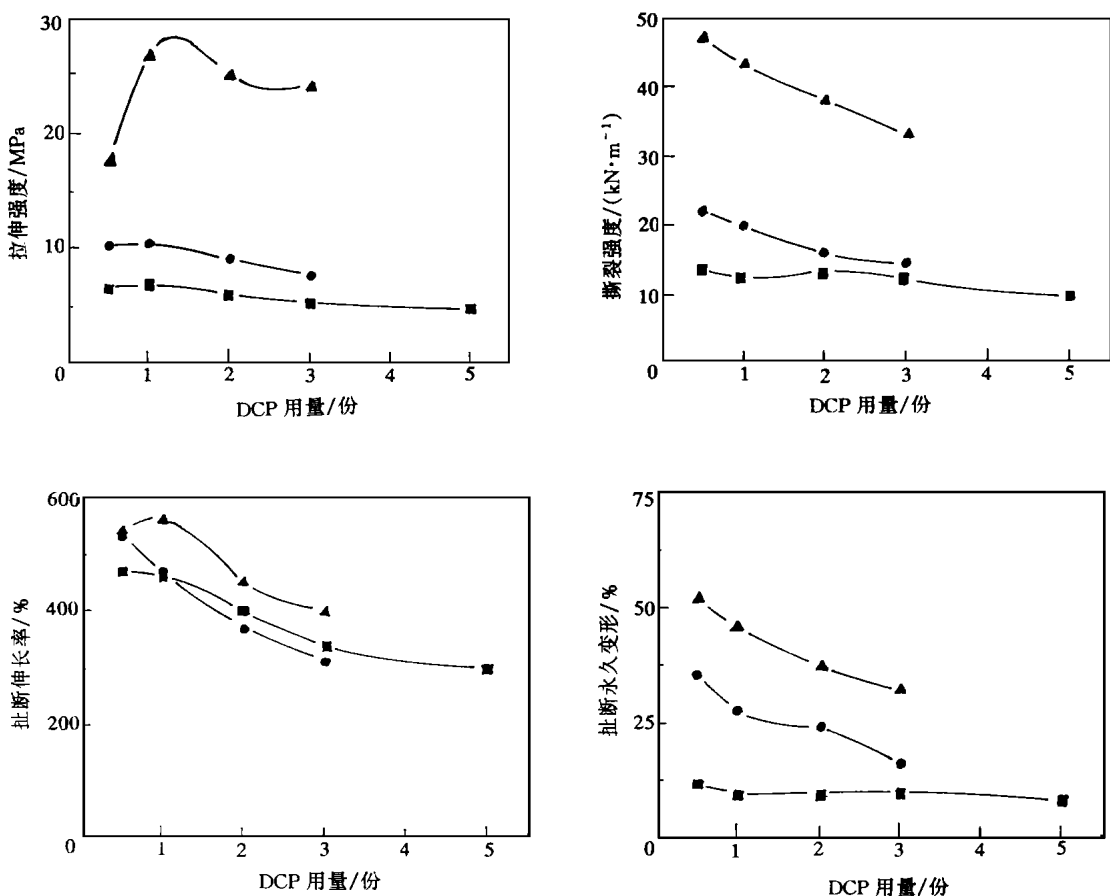


图 1 过氧化物 DCP 用量对硅橡胶、EVM 及硅橡胶/ EVM(50/ 50)共混胶料物理性能的影响

■—硅橡胶; ▲—EVM; ●—硅橡胶/ EVM 共混物

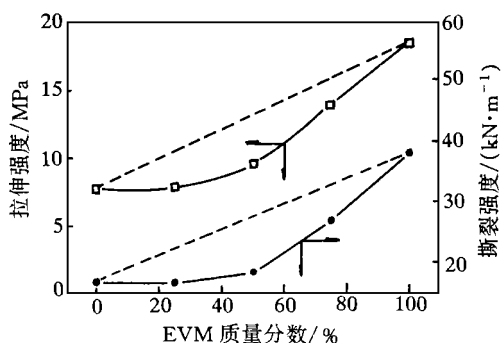


图 2 硅橡胶/ EVM 共混比对共混物硫化胶强度性能的影响

2.3 相容剂

由图 2 亦可知, 共混体系的强度明显低于两种单一胶种强度的加和值, 说明硅橡胶

和 EVM 相容性较差。从溶解度参数看, 硅橡胶为 7.3, 聚醋酸乙烯酯为 9.43, EVM 溶解度参数随 VA 质量分数不同在 7.9 ~ 9.43 间变化, VA 质量分数为 60% 的 EVM 溶解度参数可估算为 8.82, 从热力学上看, 两者是不相容的。通常橡胶在共混时采用强剪切作用的混合设备, 能达到工艺相容性, 即微观分相宏观均匀, 因此与其它类型共混物相比, 橡胶/ 橡胶共混物具有较高的性能, 但若能提高不同胶种间的相容性, 可使共混物的性能得到进一步提高。以下初步研究了添加相容剂对硅橡胶/ EVM 共混物性能的影响。

2.3.1 相容剂品种

相容剂品种对硅橡胶/ EVM (共混比为 50/ 50) 共混物硫化胶力学性能的影响见表 2。

表 2 相容剂品种对硅橡胶/ EVM(共混比为 50/ 50)共混物硫化胶力学性能的影响

项 目	相 容 剂					
	空白		A		B	
DCP 用量/ 份	1. 0	2. 0	1. 0	2. 0	1. 0	2. 0
邵尔 A 型硬度/ 度	52	55	61	60	65	63
拉伸强度/MPa	9. 65	9. 31	11. 37	10. 87	10. 80	10. 39
扯断伸长率/%	620	470	580	470	570	460
扯断永久变形/%	36	28	34	24	37	28
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42. 0	17. 1	43. 3	20. 1	39. 3	20. 4

注: 相容剂 A 和 B 中 A151 接枝 EVM 的质量占 EVM 总质量的 15%。

由表 2 可知, 添加相容剂后, 共混物硬度明显提高; 扯断伸长率、扯断永久变形和撕裂强度变化不大; 拉伸强度在加入相容剂 A 后可提高 17%, 加入相容剂 B 后可提高 12%, 说明两种相容剂对改善硅橡胶/EVM 共混体系的相容性均有一定的效果。其原因主要在于 EVM 接枝 A151 以后可加强其与白炭黑的相互作用, 从而通过白炭黑增强了与硅橡胶的相互作用, 改善了两相间的相容性。

实验中还发现, 未加相容剂的共混物在返炼、薄通时有呈鱼网状的现象, 硫化后也有分层现象; 但加入相容剂后, 薄通时形成均匀的薄膜, 硫化后无分层现象, 这也反映了相容剂对共混物两相间的相容性有明显的改善作用。

2. 3. 2 相容剂的接枝温度及其用量

相容剂接枝温度对共混物硫化胶物理性能的影响见表 3。

由表3可知, 接枝温度在实验选定的范

表 3 接枝温度对硅橡胶/ EVM(共混比为 50/ 50)共混物硫化胶力学性能的影响

项 目	相 容 剂					
	A		B			
接枝温度/℃	160	180	200	160	180	200
邵尔 A 型硬度/ 度	61	62	64	65	65	65
拉伸强度/MPa	11. 37	10. 96	10. 53	10. 80	10. 46	10. 87
扯断伸长率/%	580	550	510	570	560	560
100%定伸应力/MPa	1. 33	1. 47	1. 55	1. 44	1. 53	1. 51
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	43. 3	42. 2	45. 7	39. 3	40. 1	41. 1

注: 同表 2。

围内对共混物硫化胶物理性能的影响不大, 以 160℃略佳。我们考察了相容剂 A 用量对共混物物理性能的影响, 结果见表 4。

大, 少量(质量分数低于 15%)相容剂可使共混物的拉伸强度和硬度提高, 撕裂强度变化不大, 用量过多拉伸强度反而下降, 撕裂强度降低 50%以上, 这可能是 EVM 在接枝过程中产生了凝胶, 在共混时难以分散的缘故, 具体原因尚需进一步研究。

表 4 相容剂用量对硅橡胶/ EVM(共混比为 50/ 50)共混物硫化胶力学性能的影响

性 能	相容剂 A/ EVM 用量比				
	0/ 100	5/ 95	15/ 85	50/ 50	100/ 0
邵尔 A 型硬度/ 度	52	52	61	60	59
拉伸强度/MPa	9. 65	10. 68	11. 37	9. 92	9. 26
扯断伸长率/%	620	570	580	500	370
100%定伸应力/MPa	0. 89	0. 96	1. 33	1. 43	1. 61
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	42. 0	43. 4	43. 3	19. 8	15. 7

由表 4 可知, 随着相容剂用量增大, 共混物 100%定伸应力提高, 扯断伸长率变化不

3 结 论

(1)硅橡胶/ EVM 共混物中硅橡胶的质量分数大于或等于 50%时, 共混物的强度性能主要受硅橡胶的影响, 这主要与硅橡胶粘度低于 EVM, 易于形成连续相有关。

(2)采用过氧化物 DCP 硫化的硅橡胶/

EVM 共混物硫化胶的性能优于过氧化物 DCP 硫化的共混物。随着 DCP 用量的增大, 共混物硫化胶的拉伸强度和撕裂强度略有减小, 扯断伸长率和扯断永久变形呈明显的下降趋势。

(3) 硅橡胶/EVM 共混物的强度低于硅橡胶和 EVM 单一胶种强度的加和值, 说明共混物两相相容性较差。

(4) 作为相容剂的 A151 接枝 EVM 的用量为 5%~15% (与共混物中 EVM 总量的质量比) 时, 共混物的拉伸强度提高 10% 以上, 说明它的加入对硅橡胶/EVM 共混物的两相间的相容性有一定的改善作用。但其用量过多时, 共混物强度性能反而下降。

(5) 制备相容剂时的接枝温度对硅橡胶/EVM 共混物的性能影响不大。

参考文献

- 1 Perrin E, Deisler R, Carew R *et al.* Biomedical TPEs are high in clarity and resilience Modern Plastics 1986, 63 (10): 123
- 2 Kunio I, Oshima T. Vulcanization of rubber-siloxane blends. Ger Offen, DE2837117. 1973
- 3 Bartos DM. Ethylene/vinyl acetate copolymer and polydiorganosiloxane rubber mixture. Fr, Demande, 2447950. 1975
- 4 曹玉如. 硅橡胶与烯烃并用的探讨. 广东橡胶, 1983 (1): 27
- 5 张祥福, 张隐西. 不同 VA 含量 EVA/硅橡胶共混物的性能. 弹性体, 1991, 1(2): 28
- 6 张祥福, 张隐西. 硅橡胶与 EVA 共混物性能的研究. 特种橡胶制品, 1991, 12(5): 1
- 7 张祥福, 张隐西. 硅橡胶与 EVA 共混物热氧化性能的研究 II 防老剂的作用. 弹性体, 1993, 3(2): 8
- 8 张祥福, 张隐西. 硅橡胶与 EVA 共混物热氧化性能的研究 I 金属氧化物的作用. 特种橡胶制品, 1993, 14 (6): 1

收稿日期 1997-05-17

Study on Properties of Silicone Rubber/EVM Blend

Zhang Xiangfu, Zhang Yinxi, Zhu Yutang and Ma Zhiya

(Shanghai Jiaotong University 200240)

Zhang Qinghu

(Bayer China Company Ltd, Shanghai 200020)

Abstract The effect of the ratio of silicone rubber(Q) and EVM, the type and level of curative and compatibilizer on the properties of silicone/EVM blend was studied. The results showed that the tensile strength of the blend was mainly influenced by silicone rubber when the ratio of silicone rubber/EVM was greater than 1; DCP was the suitable curative; the properties of the blend was lower than either single rubber because of the poor compatibility of two rubbers; the compatibility of the blend improved when the EVM grafted with vinyltriethoxysilane was used as the compatibilizer.

Keywords silicone rubber, EVM, blend, compatibilizer, DCP

桂林乳胶厂产品外销势头好

桂林乳胶厂坚持产品开发与质量管理相结合的办厂方针, 保证了新产品开发工作做到技术先进性与市场适用性相统一, 技术开发与市场开发并举, 推出了包括女用避孕胶膜等在内的新产品, 扩大了产品市场。今年

该厂围绕市场做好技改工作, 保持了生产强劲发展和新产品产销率不断提高的好势头。1~7 月份, 该厂完成新产品产值 1 290.9 万元, 其中出口交货值为 740 万元, 分别比上年同期增长了 69.7% 和 75%。

(摘自《中国化工报》, 1997-08-27)