配合剂对 MVQ 硫化胶性能的影响

宋义虎
(浙江大学高分子科学与工程系,杭州 310027)
魏伯荣
(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘要 研究了多元醇(1,2-丙二醇、一缩二乙二醇、丙三醇)和硅烷偶联剂A151等配合剂对甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)硫化胶性能的影响。试验结果表明,1,2-丙二醇在胶料中起结构控制剂的作用;在胶料中同时加入少量1,2-丙二醇和偶联剂A151,可以获得低模量、高扯断伸长率的硅橡胶材料;结构控制剂DS用量以4#气相法白炭黑用量的20%为宜;丙三醇可改善MVQ硫化胶的补强效果。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶,多元醇,硅烷偶联剂,模量,结构控制剂

在所有橡胶中,硅橡胶具有最宽的使用温度范围。但硅橡胶在低温下易结晶,硫化胶的模量和硬度增大,弹性下降(甚至完全丧失),从而限制了硅橡胶产品在低温下的长期使用。通过研究发现,1,2-丙二醇可显著降低甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)硫化胶的模量[1],并可降低结晶温度。为此,提出了研制低模量硅橡胶以改善其低温性能的设想。本试验进一步探讨了多元醇和硅烷偶联剂等配合剂对MVQ硫化胶性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ1102,晨光化工研究院产品;4#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、丙三醇和乙烯基三乙氧基硅烷(A151)均为分析纯。

1.2 仪器与设备

JTC-752型 Φ152.4 mm开炼机,SL-45型模压硫化机,ZMGI250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DS ⟶热处理(200 ℃× 1 h)⟶其它配合剂⟶硫化剂。混炼胶在室温环境下放置12 h以上,再返炼、出片、硫化。一段硫化(压力为9.8 MPa)条件为:(165±5) ℃× 10 min;二段硫化条件为:150 ℃× 1 h $\xrightarrow{\text{升温 1 h}}$ 250 ℃ × 4 h。

1.4 性能测试

硫化胶的各项物理性能均按相应国家标准测试。压缩永久变形试验条件为:100 ℃ × 24 h;试样尺寸为直径10 mm,高10 mm;压缩率为30%。

2 结果与讨论

2.1 多元醇对MVQ硫化胶性能的影响

研究发现,采用DS作结构控制剂时,在胶料中添加1,2-丙二醇、丙三醇[1]及一缩二乙二醇可提高MVQ硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率,改变模量(100%定伸应力表征),结果见表1。

由表1可见,加入多元醇可使MVQ硫

作者简介 宋义虎,男,1971年出生。1997年3月西北工业大学硕士研究生毕业。现为浙江大学高分子材料专业博士研究生。已发表论文3篇。

表 1　多元醇对 MVQ 硫化胶性能的影响

性　能	空白样	1, 2-丙二醇	一缩二乙二醇	丙三醇
拉伸强度/MPa	2.5	5.9	4.8	5.0
扯断伸长率/%	290	570	400	420
100%定伸应力/MPa	0.6	0.3	0.3	0.8
扯断永久变形/%	3	4	5	4
撕裂强度/(kN·m^{-1})	6.2	7.1	7.5	6.2
邵尔 A 型硬度/度	32	26	25	34
回弹值/%	29	30	21	26

注: 基本配方为: MVQ1102　100; 4#气相法白炭黑 30; DS　6; 多元醇　2; DBPMH　0.8。

化胶的拉伸强度提高 1 倍以上, 扯断伸长率明显增大。其中加入 1, 2-丙二醇对 MVQ 硫化胶的回弹值无明显影响。

2.2　低模量硅橡胶

2.2.1　1, 2-丙二醇作用机理

在前文[1] 中, 我们研究了加工工艺对 MVQ 硫化胶力学性能的影响, 并初步探讨了 1, 2-丙二醇在降低硫化胶模量方面的作用机理。

1, 2-丙二醇在胶料中的存在形式可用混炼胶的差热分析(DTA)曲线进行定性说明。胶料受热时, 1, 2-丙二醇的逸出温度在 180～260 ℃之间, 说明 1, 2-丙二醇主要不是以游离态, 而是以结合态的形式存在于胶料中。

由于 1, 2-丙二醇与白炭黑表面硅醇基是以氢键等方式相互作用, 使白炭黑表面部分被 1, 2-丙二醇短碳链所覆盖, 从而削弱了白炭黑表面活性硅醇基与硅橡胶分子末端羟基的相互作用, 即 1, 2-丙二醇起结构控制剂的作用。

2.2.2　1, 2-丙二醇和 A151 共同作用对 MVQ 硫化胶性能的影响

硅烷偶联剂能在硅橡胶和白炭黑之间形成化学键, 从而提高硅橡胶的补强效果[2]。本试验以 50 份 4# 气相法白炭黑补强硅橡胶为基础, 研究硅烷偶联剂 A151 对 MVQ 硫化胶性能的影响, 结果见图 1。由图 1 可见, 随着 A151 用量的增大, MVQ 硫化胶的拉伸强度和100%定伸应力提高, 扯断伸长率有所

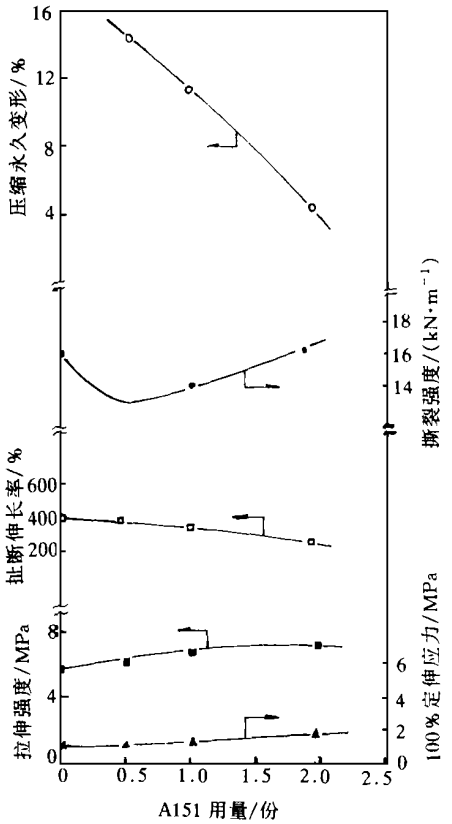

图 1　A151 用量对 MVQ 硫化胶性能的影响

基本配方为: MVQ1102　100; 4#气相法白炭黑　50; DS　10; DBPMH　0.8

下降, 压缩永久变形显著降低。同时将少量 1, 2-丙二醇和 A151 配入胶料, 则可获得低模量、高扯断伸长率, 且其它性能均较好的 MVQ 硫化胶(见表 2)。

表 2　1, 2-丙二醇和 A151 用量比对 MVQ 硫化胶性能的影响

性　能	1, 2-丙二醇/A151 用量比				
	0/0.5	0/1	2/0	2/0.5	2/1
拉伸强度/MPa	6.0	6.8	6.5	7.4	6.4
扯断伸长率/%	380	340	＞490	430	400
100%定伸应力/MPa	1.2	1.4	0.9	0.8	1.0
扯断永久变形/%	3	5	5	5	4
撕裂强度/(kN·m^{-1})	13	15	17	12	12
压缩永久变形/%	14	11	12	15	14
邵尔 A 型硬度/度	48	49	41	45	47

注: 同图 1。

2.2.3 DS用量对MVQ硫化胶性能的影响

DS用量对MVQ硫化胶性能的影响见表3。由表3可见，随着DS用量的增大，MVQ硫化胶的拉伸强度和扯断伸长率提高，硬度下降。

表3 DS用量对MVQ硫化胶性能的影响

性能	DS用量/份		
	6	8	10
拉伸强度/MPa	6.0	6.4	6.8
扯断伸长率/%	380	450	480
100%定伸应力/MPa	0.8	0.7	0.7
扯断永久变形/%	2	2	3
撕裂强度/(kN·m^{-1})	11	16	14
压缩永久变形/%	9	8	12
邵尔A型硬度/度	32	29	29
老化后性能(200 ℃×72 h)			
拉伸强度/MPa	5.6	6.5	6.8
扯断伸长率/%	390	380	430
100%定伸应力/MPa	0.9	1.0	1.0
扯断永久变形/%	4	2	5
撕裂强度/(kN·m^{-1})	12	11	11
压缩永久变形/%	4	6	5
邵尔A型硬度/度	37	41	38

注：基本配方为：MVQ1102 100；4#气相法白炭黑40；1，2-丙二醇 2；A151 1；DBPMH 0.8。

适当增大DS用量，可以使气相法白炭黑在胶料中分散均匀，提高补强效果。但DS用量不宜过大，一般为气相法白炭黑用量的20%左右，否则MVQ硫化胶的压缩永久变形和扯断永久变形会增大。研究结果表明，当DS用量增大到气相法白炭黑(50份)的40%时，MVQ硫化胶的压缩永久变形为10%～15%，扯断永久变形则达到14%～34%。

2.3 丙三醇对MVQ硫化胶性能的影响

2.3.1 丙三醇对MVQ硫化胶补强效果的影响

图2所示为含2份丙三醇的MVQ硫化胶物理性能与4#气相法白炭黑用量之间的关系。由图2可见，随着白炭黑用量的增大，MVQ硫化胶的拉伸强度、定伸应力和硬度增大，扯断伸长率下降；当白炭黑用量超过

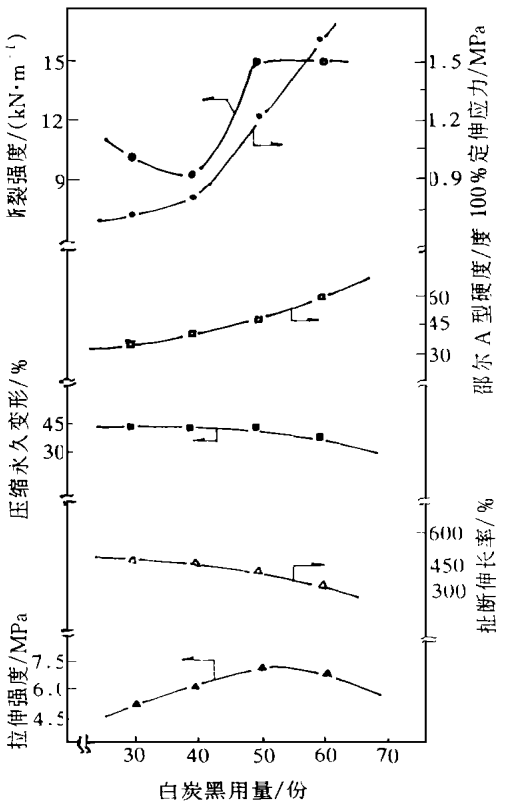

图2 含丙三醇的MVQ硫化胶性能与气相法白炭黑用量的关系

基本配方为：MVQ1102 100，丙三醇 2，DBPMH 0.8，DS用量为白炭黑用量的20%；压缩永久变形试验条件为200 ℃×24 h

50份后，MVQ硫化胶的拉伸强度反而下降。这种变化趋势与不含丙三醇的MVQ硫化胶[3]一致，但含丙三醇的胶料补强效果得到明显改善。以30份4#气相法白炭黑补强胶料为例，丙三醇用量对MVQ硫化胶补强效果的影响列于表4。

表4 丙三醇用量对MVQ硫化胶性能的影响

性能	丙三醇用量/份		性能变化率/%
	0	2	
拉伸强度/MPa	3.6	5.1	+42
扯断伸长率/%	290	460	+59
100%定伸应力/MPa	0.5	0.7	+40
撕裂强度/(kN·m^{-1})	6	10	+67
邵尔A型硬度/度	32	32	0

2.3.2 胶料热处理温度对 MVQ 硫化胶性能的影响

通过试验发现, 在混炼加工过程中, 在不同温度下对胶料进行热处理, 也会影响 MVQ 硫化胶的物理性能, 特别是压缩永久变形, 试验结果见表 5。

表 5　混炼胶料热处理温度对 MVQ 硫化胶性能的影响

性　能	胶料热处理温度/ ℃	
	200	150
拉伸强度/ MPa	6.0	5.3
扯断伸长率/ %	450	430
100%定伸应力/ MPa	0.8	0.8
扯断永久变形/ %	3	3
撕裂强度/ (kN·m^{-1})	9	10
压缩永久变形(200 ℃×24 h)/ %	42	31
邵尔 A 型硬度/ 度	28	32

注: 基本配方为: MVQ1102　100; 4#气相法白炭黑 40; DS　8; 丙三醇　2; DBPMH　0.8。

3 结论

(1)加入少量 1, 2-丙二醇可显著降低 MVQ 硫化胶的模量, 并保持较高的拉伸强度和回弹值; 1, 2-丙二醇在胶料中起结构控制剂的作用。

(2)在胶料中同时加入少量 1, 2-丙二醇和 A151, 可以制得低模量、高扯断伸长率的硅橡胶材料。

(3)丙三醇可改善 MVQ 硫化胶的补强效果。

参考文献

1　宋义虎, 魏伯荣, 李明琦. 降低 MVQ 硫化胶模量的研究. 橡胶工业, 1997, 44(6): 333~336

2　何道纲, 杜承泽. 高阻尼硅橡胶的研究. 特种橡胶制品, 1985, 6(6): 25~29

3　宋义虎, 魏伯荣, 狄西岩. 配合剂对硅橡胶性能的影响. 特种橡胶制品, 1996, 17(6): 8~12

收稿日期　1997-08-29

Effect of Ingredients on Properties of MVQ Vulcanizate

Song Yihu
(Zhejiang University　310027)
Wei Borong
(West China University of Technology　710072)

Abstract　The effect of the ingredients, such as polyols (1, 2-propyleneglycol, diglycol and propylenetriol) and silane coupling agent A151 on the properties of MVQ vulcanizate was investigated. The test results showed that 1, 2-propyleneglycol acted as a structure controlling agent; the addition of small amount of 1, 2-propyleneglycol and coupling agent A151 to the compound resulted in a silicone rubber with low modulus and high elongation at break; the suitable level of structure controlling agent DS was equal to 20% loading level of 4# gas silica; the propylenetriol could improve reinforcement of MVQ vulcanizate.

Keywords　MVQ, polyol, silane coupling agent, modulus, structure controlling agent

上海胶带股份有限公司研制成功横向抗撕裂钢丝芯输送带

上海胶带股份有限公司研制成功高新技术产品横向抗撕裂钢丝芯输送带, 经外方商检人员和中国进出口商检公司上海分公司的商检人员合检, 认为该产品各项物理性能均达到国际标准。

(本刊讯)