

甲基乙烯基硅橡胶膜板—50℃变硬的原因分析

郑 华 陈国生 毛鲲鹏

(铁道部科学研究院金属及化学研究所, 北京 100081)

许焯琨

(铁道部质量监督检验中心低温检验站, 齐齐哈尔 161000)

摘要 分析了铁路制动机用甲基乙烯基硅橡胶膜板在低温(—50℃)试验中变硬的原因。认为, 甲基乙烯基硅橡胶膜板在—50℃下失去弹性而变硬的现象不是由甲基乙烯基硅橡胶发生玻璃化转变引起的, 而主要是因为甲基乙烯基硅橡胶发生了结晶。

关键词 甲基乙烯基硅橡胶, 橡胶膜板, 低温变硬, 结晶

由于硅橡胶的分子主链是由硅原子和氧原子交替组成的长链(—Si—O—Si—), 侧链为有机基团, 因此硅橡胶是兼具有机和无机特性的高分子弹性体, 具有优异的理化性能, 尤其是极好的耐低温性能。一般来说, 硅橡胶制品可以在—50℃环境条件下长期使用而保持良好的弹性。但我们在进行铁路制动机用甲基乙烯基硅橡胶膜板的研制时, 却发现了该膜板在低温(—50℃)试验中变硬的异常现象。现将这种现象出现的原因分析如下。

1 实验

1.1 主要原材料

甲基乙烯基硅橡胶混炼胶, 牌号 KE850-U, KE555-U; 氟硅橡胶混炼胶, 牌号 FE251-U; 硫化剂 C-8[2, 5-二甲基-2, 5-双(叔丁基过氧基)己烷], 日本信越公司提供; 甲基乙烯基硅橡胶混炼胶, 牌号 HR-531, 德国拜耳公司提供。

1.2 试验仪器

电子拉力试验机, 橡胶压缩耐寒试验机, 邵尔 A 型硬度计, 401 型老化试验箱。

1.3 成品低温试验条件

根据产品的使用要求, 规定: 在—50~+110℃环境条件下, 橡胶膜板应保证制动机良好的密封性和动作灵敏性; 在—50℃环境条

件下, 应保证制动机控制阀在 48 h 以内正常的制动、保压和缓解作用, 因此我们将制动机膜板的低温试验环境, 即本研究的低温试验条件确定为—50℃×48 h。试验在齐齐哈尔低温检验站进行, 冷冻库容积为 30 m³, 冷冻介质为空气。

2 结果与讨论

2.1 胶料的物理性能

在考察成品的低温弹性以前, 先对胶料的物理性能进行测试, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 1[#], 3[#] 和 4[#] 胶料的强力性能较差, 2[#] 胶料的压缩永久变形太大, 均不能满足橡胶膜板的使用性能要求, 因此我们仅选取 5[#]~7[#] 胶料做成成品(对应的试样编号为 5[#]~7[#])进行低温弹性试验。

2.2 膜板—50℃变硬的原因分析

低温弹性对橡胶膜板来说至关重要, 它直接关系到控制阀动作的灵敏性, 因此考察低温下膜板的弹性十分必要。

试样的低温弹性试验结果见表 2。从表 2 可以看出, —50℃×24 h 冷冻后, 5[#]~7[#] 试样的弹性均很好; —50℃×48 h 冷冻后, 7[#] 试样, 即甲基乙烯基硅橡胶/氟硅橡胶并用胶试样的弹性如初, 而 5[#] 和 6[#] 试样, 即甲基乙烯基硅橡胶试样完全失去弹性而变硬。

要分析耐低温性极好的甲基乙烯基硅橡胶胶料在—50℃下失去弹性而变硬的原因, 应先分析低温下一般高聚物失去弹性而变硬的原因。通常来说, 高聚物在低温下失去弹性的原

作者简介 郑华, 女, 36 岁。工程师。1983 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)。1983~1990 年在北京市橡胶制品设计研究院从事工业橡胶制品的研制, 1991 年后从事铁路机车车辆耐油耐寒特种橡胶配件的研制。

表 1 胶料的配方及物理性能

项 目	胶料编号							设计指标
	1 #	2 #	3 #	4 #	5 #	6 #	7 #	
胶料组分用量/份								
KE850-U 牌号混炼胶	100	0	0	0	0	0	0	—
KE555-U 牌号混炼胶	0	100	0	0	0	50	75	—
FE251-U 牌号混炼胶	0	0	100	0	0	0	25	—
HR-531 牌号混炼胶	0	0	0	100	100	50	0	—
硫化剂 C-8	2	2	2	2	3.5	2.5	3.0	—
胶料性能 *								
邵尔 A 型硬度/度	55	50	53	47	51	53	56	52±5
拉伸强度/MPa	5.5	11.0	7.2	7.7	8.2	9.9	9.6	≥8
扯断伸长率/%	300	600	380	435	350	466	450	≥350
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	11.9	—	12.5	—	—	—	—	—
压缩耐寒系数(—50℃)**	0.80	0.66	0.35	0.79	0.80	0.75	0.57	≥0.6
压缩永久变形(压缩率 25%, 100℃×24 h)/%	3.2	48	4.7	—	—	—	—	≤35

注 * 胶料硫化条件为：一段硫化(9.8 MPa) 170 ℃×15 min, 二段硫化 200 ℃×4 h; ** 压缩耐寒系数按 GB 6034—85 标准测试。

表 2 试样的低温弹性

试验条件	5 #和 6 #试样	7 #试样
—50 ℃×24 h	弹性非常好， 与常温相近	弹性非常好
—50 ℃×48 h	完全失去弹性 *	弹性如初

注：* 试样变硬的时间在试验的第 32～36 h 之间。

因有两个，一个是发生玻璃化转变，另一个是发生结晶。众所周知，聚合物发生玻璃化转变是由于温度降低，分子活动减弱，分子链或链段被冻结造成的。由于硅橡胶的分子主链结构为硅原子和氧原子的饱和单键结构(—Si—O—)，链段可以绕单键内旋转；同时侧基的存在使分子间的距离加大，分子链间的作用力减小，内旋转位垒降低，因此硅橡胶的弹性和耐低温性极好。据资料介绍，二甲基硅橡胶的玻璃化转变温度 T_g 为—123 ℃，其橡胶制品可在—50～250 ℃温度范围内长期使用；甲基乙烯基硅橡胶制品可在—60～+250 ℃温度范围内长期使用且物性变化很小；甲基-苯基-乙烯基硅橡胶由于引入了大体积的侧链苯基，破坏了聚硅氧烷分子结构的规整性，降低了聚合物的 T_g 和结晶度，因此进一步改善了耐寒性，在—100 ℃下仍能保持较好的弹性；氟硅橡胶是在甲基乙烯基硅橡胶侧链上引入氟烷基或氟芳基合成的聚合物，其橡胶制品的工作温度为—50～+250 ℃。从上面分析可以看出，—50 ℃的环境不足以使硅橡胶发生玻璃化转变；当然，我们不排除填料和配合剂的加入会提高硅橡胶的 T_g ，但由于玻璃化转变过程不可能长达 24 h 以上，因此本研

究试样失去弹性而变硬的现象不是由甲基乙烯基硅橡胶发生玻璃化转变引起的。

结晶是高分子链或链段的规整排列，与玻璃化转变不同，它会随着时间的延长而发展。由于存在结晶现象，橡胶制品往往在远远高于胶料的 T_g 下就不能使用。本研究试样在—50 ℃×48 h 冷冻后失去弹性而变硬的主要原因是甲基乙烯基硅橡胶发生了结晶。这是因为，一方面，甲基乙烯基硅橡胶的分子结构具有较好的规整性，有利于分子链或链段规整排列，易于结晶；另一方面在低温条件下，甲基乙烯基硅橡胶分子链及链段的运动速度较慢，且硫化交联键限制了分子链及链段的活动性，结晶速度较慢，因此在—50 ℃下冷冻 24 h 以后试样的结晶现象才表现出来。

7 # 试样，即甲基乙烯基硅橡胶/氟硅橡胶并用胶试样，在试验中始终没发生失去弹性现象的原因最有可能是两种橡胶的共混打乱了甲基乙烯基硅橡胶分子链排列的有序性，使结晶不能发生。

3 结论

甲基乙烯基硅橡胶膜板在—50 ℃下失去弹性而变硬的主要原因是硅橡胶发生了结晶；同时，不耐低温添加剂在非结晶区也有变硬作用。