

集中交联剂对硅橡胶硫化特性的影响

李艳¹, 芦艾^{1,2*}, 陈美华¹, 孙素明²

(1. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院 化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:采用动态力学分析仪分析含有集中交联剂(多乙烯基硅油)的甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)的硫化特性。结果表明:采用多乙烯基硅油作为集中交联剂、过氧化二异丙苯作为硫化剂, MVQ 胶料的硫化过程为 2 个阶段的一级动力学反应, 具有 2 个反应速率常数; 加入多乙烯基硅油后, MVQ 胶料的硫化反应活化能明显提高, 硫化反应更难进行, 需适当提高硫化温度。

关键词:甲基乙烯基硅橡胶; 多乙烯基硅油; 集中交联剂; 硫化特性

中图分类号: TQ333.93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)05-0282-05

硅橡胶具有耐高低温、耐候、耐臭氧老化、耐辐射等特性, 且在很宽的温度范围内都能保持良好的抗压缩永久变形性能。基于这些特性, 硅橡胶常用于制造航空航天领域橡胶密封制品。但是未补强的硅橡胶强度极低, 没有实用价值。通过大量研究, 已探索出了几种方法来提高硅橡胶的强度, 如利用高补强或高疏水的白炭黑或其他纳米材料作为补强填料^[1-2]以及使用特殊合成的交联剂^[3]等。目前, 国内常采用白炭黑作为硅橡胶补强填料, 同时添加高乙烯基硅油以产生集中交联的技术来制备高性能硅橡胶^[4]。

目前关于硅橡胶硫化机理的研究并不深入, 硫化动力学模型仍未完全建立^[5], 特别是对于产生集中交联效应的硅橡胶体系研究更少。对集中交联硅橡胶体系硫化特性的研究不仅有助于了解集中交联剂的交联机理, 而且对改进硅橡胶的硫化工艺等方面也有重要意义。

橡胶在硫化过程中最明显的变化就是硬度和弹性增大, 流变特性发生质变。鉴于此, 人们尝试从模量的角度来研究橡胶的硫化过程^[6], 利用动态力学分析仪(DMA)来研究硫化动力学就是一

种具有实用性和前瞻性的技术手段^[7]。

本研究选用多乙烯基硅油作为集中交联剂、过氧化二异丙苯(DCP)作为硫化剂硫化甲基乙烯基硅橡胶(MVQ), 并采用 DMA 分析含有集中交联剂的 MVQ 胶料的硫化特性。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ, 牌号 110-2, 乙烯基质量分数为 0.000 62, 东爵有机硅集团有限公司产品; 白炭黑, 牌号 Aerosil R812S, 德国德国萨公司产品; 多乙烯基硅油, 牌号 VM-26, 乙烯基质量分数为 0.043, 浙江建橙有机硅有限公司产品; 羟基硅油, 牌号 GY-209-3, 中昊晨光化工研究院产品; 硫化剂 DCP, 化学纯, 沈阳市新西试剂厂产品。

1.2 试样制备

通过两步混炼法在 RC400P 型转矩流变仪(德国 Haake 公司产品)的小型混合器中制备混炼胶, 具体步骤如下: 按表 1 配方将 MVQ、多乙烯基硅油、白炭黑和羟基硅油在混合器中混炼均匀, 将所得胶料在真空烘箱中热处理(150 °C × 2 h); 在室温下返炼, 加入一定量的硫化剂 DCP, 所得混炼胶放置备用。

1.3 性能测试

采用 RSA3 型 DMA(美国 TA 公司产品)测试胶料的硫化特性, 试样直径为 8 mm, 试样高度

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金重点项目(2008A0302011)

作者简介:李艳(1985—), 女, 重庆人, 西南科技大学在读硕士研究生, 主要从事高性能硅橡胶的研究。

* 通信联系人

表 1 试验配方 份

组 分	配方编号				
	1#	2#	3#	4#	5#
MVQ	100	97	94	91	88
多乙烯基硅油	0	3	6	9	12

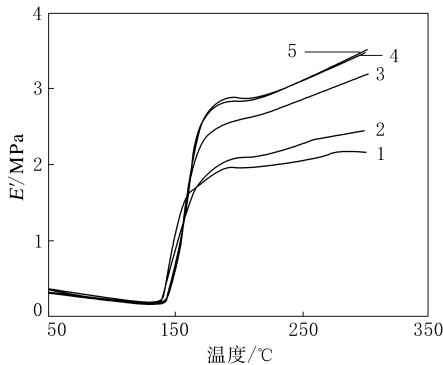
注:配方其余组分和用量为白炭黑 40,羟基硅油 4。

为 5 mm,采用压缩变形模式,测试频率为 1 Hz,应变振幅为 1%。温度扫描曲线的测试条件为:温度 50~300 ℃,升温速率 5 ℃·min⁻¹。时间扫描曲线的测试温度分别为 125,135,150,160 和 170 ℃。

2 结果与讨论

2.1 硫化温度

DMA 测试硫化特性的原理为橡胶的模量与交联密度成正比,DMA 能够记录橡胶中弹性成分随温度或时间的变化曲线,即储能模量(E')-温度(或时间)曲线。温度是橡胶发生硫化反应的基本条件,直接影响硫化速度及硫化胶性能。多乙烯基硅油用量对 MVQ 胶料 E' -温度曲线的影响如图 1 所示。



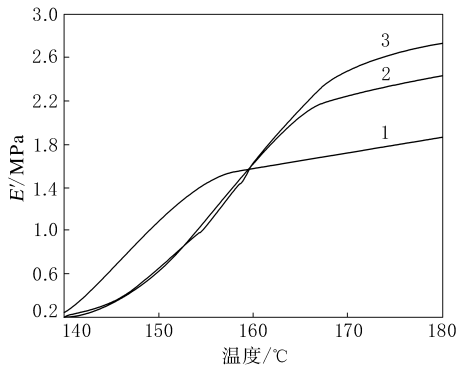
配方编号:1—1#;2—2#;3—3#;4—4#;5—5#。

图 1 多乙烯基硅油用量对 MVQ 胶料 E' -温度曲线的影响

从图 1 可以看出,加入多乙烯基硅油后,MVQ 胶料高温区域的 E' 明显提高,说明添加多乙烯基硅油使 MVQ 产生了集中交联效应。在达到 MVQ 起始硫化温度(135~140 ℃)以前,随着温度升高,胶料变软, E' 下降;达到起始硫化温度后,继续升高温度,MVQ 发生交联反应,交联密度增大, E' 急剧上升,胶料在此温度区域(150~180 ℃)硫化速度最快;随着温度继续升高,胶料 E' 增大速度放缓。未加多乙烯基硅油的 MVQ 胶

料 E' 在 280 ℃ 后趋于平缓,在 290 ℃ 以后甚至出现下降,这是由于在高温下硅橡胶分子链侧有机基团氧化或主链热降解产生分子重排,导致硅橡胶逐渐变脆,弹性下降;而加入多乙烯基硅油的胶料 E' 在温度到达 300 ℃ 后仍有上升趋势,且随着多乙烯基硅油用量的增大,此现象更加明显,这也说明集中交联所得的 MVQ 硫化胶热稳定性和耐老化性能得到提高^[8]。

采用 DCP 作为硫化剂时,MVQ 的硫化温度通常为 150~170 ℃,将图 1 中 1#,3# 和 5# 配方胶料 140~180 ℃ 范围的曲线单独表示出来,如图 2 所示。



配方编号:1—1#;2—3#;3—5#。

图 2 快速硫化阶段 MVQ 胶料 E' -温度曲线

从图 2 可以看出:未加多乙烯基硅油的胶料在 140~155 ℃ 区域交联反应速度最快;加入多乙烯基硅油的胶料则是在 155~165 ℃ 区域交联反应速度最快。因此,为使胶料的硫化效率提高并保证硫化胶的性能,选择多乙烯基硅油作为集中交联剂时,应适当提高硫化温度。

2.2 硫化反应动力学

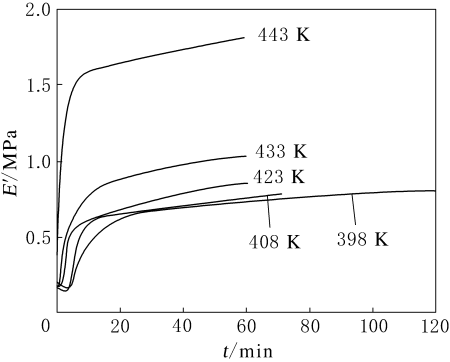
2.2.1 反应级数

为研究集中交联剂对硅橡胶硫化反应动力学的影响,测试 1# 和 5# 配方胶料等温条件下 E' -时间(t)曲线(见图 3)。

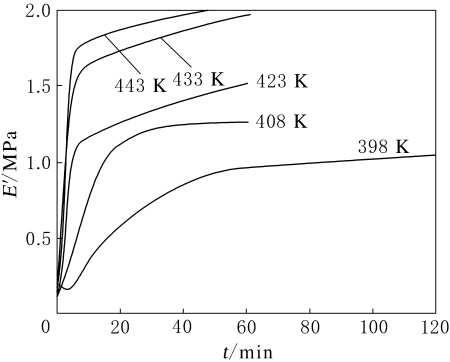
从图 3 可以看出,在不同硫化温度下曲线均显示出上升形式。由于试样的体积较小,在加热升温到测试温度过程中试样的温度上升速度较快,仪器无法测得硫化诱导期数据,因此曲线上硫化诱导期并不明显。

橡胶硫化速率(V)可用下式表示:

$$V = -d(E_H - E_t)/dt = k(E_H - E_t)^n \quad (1)$$



(a) 1# 配方胶料



(b) 5# 配方胶料

图3 1#和5#配方胶料 E'-t 曲线

式中, E_H 为测试结束时储能模量, E_t 为 t 时刻储能模量, k 为反应速率常数, n 为反应级数。对于一级反应, 式(1)可以变换为下式:

$$\ln(E_H - E_t) = B - kt \tag{2}$$

式中, B 为常数。

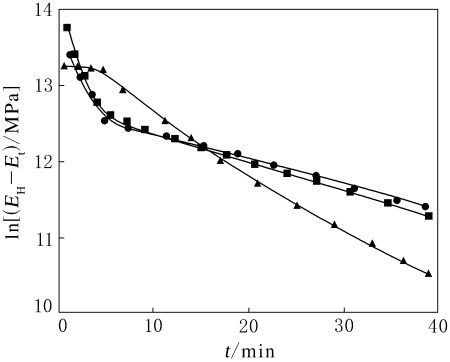
1# 和 5# 配方胶料 $\ln(E_H - E_t)$ - t 曲线如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 两种胶料 $\ln(E_H - E_t)$ - t 曲线在 5~7.5 min 阶段都有明显的转折点, 因此不管是否加入多乙烯基硅油, 硅橡胶的硫化过程均为 2 个阶段的一级动力学反应, 具有 2 个不同的反应速率常数^[9-10], 这可能是硫化过程中某些硫化中间产物变化的结果。

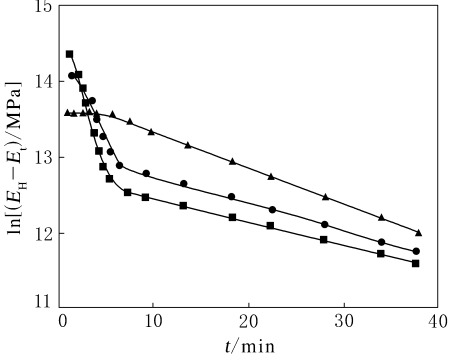
2.2.2 反应速率

根据 $\ln(E_H - E_t)$ - t 曲线计算得到的胶料反应速率常数(k_a 和 k_b)如表 2 所示。

从表 2 可以看出, 除温度为 398 K 时之外, 胶料的 k_a 值均大于 k_b 值。这是由于 398 K 未达到胶料的起始硫化温度(408 K 左右, 见图1), 处于



(a) 1# 配方胶料



(b) 5# 配方胶料

热力学温度(T)/K: ▲—398; ●—423; ■—433。

图4 1#和5#配方胶料 ln(E_H - E_t)-t 曲线

表2 1#和5#配方胶料反应速率常数

项 目	T/K				
	398	408	423	433	443
1# 配方胶料					
k_a	—	0.183 5	0.293 0	0.343 3	0.535 5
k_b	0.026 3	0.019 3	0.040 7	0.041 0	0.045 7
5# 配方胶料					
k_a	—	0.106 9	0.187 3	0.400 9	0.586 1
k_b	0.044 9	0.055 0	0.010 4	0.029 5	0.025 7

硫化诱导期, 硫化剂 DCP 分解自由基很慢, 交联反应也十分缓慢, k_a 值极小; 随着时间的延长, 自由基逐渐增多, 交联反应速度会有所提高。MVQ 在较高温度下硫化, 在反应速率常数为 k_a 阶段, MVQ 分子链间结合, 形成支化结构的长链分子, 这样的结合不断增多就形成三维网络结构, 到硫化后期, 分子链的流动性降低, 因此硫化变缓, 表现为 k_b 值小于 k_a 值。

从表 2 还可以看出, 随着温度的升高, 胶料的 k_a 值增大。分析认为, 在反应速率常数为 k_a 阶

段,胶料中发生的反应主要是硫化剂 DCP 受热裂解成自由基,自由基引发 MVQ(和多乙烯基硅油)分子中的有机基团(主要为乙烯基)形成高分子自由基,发生交联反应。硫化剂 DCP 受热裂解成自由基的过程属于一级反应,反应取决于温度和时间^[11],在较高温度下,硫化剂 DCP 受热裂解速度快,交联反应速度相应提高,表现为 k_a 值增大。 $5^\#$ 配方胶料 k_a 值不随温度升高而变大,此阶段的反应机理还有待深入研究。

此外,当温度低于 423 K 时, $1^\#$ 配方胶料的 k_a 值大于 $5^\#$ 配方胶料;而温度高于 423 K 时, $1^\#$ 配方胶料的 k_a 值小于 $5^\#$ 配方胶料。这与多乙烯基硅油对胶料硫化温度的影响一致,即加入多乙烯基硅油的胶料在高于 423 K 时交联反应速度才会变快。

2.2.3 反应活化能

通过 Arrhenius 方程 $\ln k_a = \ln A - E_a/RT$ (A 为指前因子, E_a 为活化能, R 为气体常数),利用不同温度下 $\ln k_a$ 对 $-1/RT$ 作图即可求出 E_a 。计算得到 $1^\#$ 配方胶料硫化反应 E_a 为 43.73 kJ·mol⁻¹, $5^\#$ 配方胶料硫化反应 E_a 为 75.53 kJ·mol⁻¹,这表明加入多乙烯基硅油后胶料硫化反应更难进行,硫化温度更高。

硅橡胶分子链上的乙烯基在化学交联中起加速作用,乙烯基含量增大,交联效率提高,硫化剂用量也可以减小^[12]。但是,对于集中交联体系,胶料中乙烯基含量增大,硫化温度提高,而硫化效率下降。

分析认为,多乙烯基硅油分子结构与 MVQ 相似,但多乙烯基硅油是低摩尔质量的聚硅氧烷,分子链中乙烯基相对含量远高于 MVQ,胶料硫化产生集中交联时,硫化剂 DCP 分解出的自由基不仅引发 MVQ 中的乙烯基产生交联,还引发多乙烯基硅油中大量的乙烯基产生交联,产生的自由基不能及时供给 MVQ 和多乙烯基硅油同时交联,导致硫化效率降低。此外,集中交联效应能够形成高密度的交联点,集中交联硅橡胶的交联密度大于普通硅橡胶,因此胶料流动性较差,这也导

致胶料硫化效率降低。

3 结论

(1)采用多乙烯基硅油作为集中交联剂、DCP 作为硫化剂,MVQ 胶料硫化过程为 2 个阶段的一级动力学反应,具有 2 个不同的反应速率常数。

(2)加入多乙烯基硅油后,MVQ 胶料硫化反应活化能明显提高,硫化反应更难进行,需适当提高硫化温度。

参考文献:

- [1] Wang M J, Morris M D, Kutsovsky Y. Effect of Fumed Silica Surface Area on Silicone Rubber Reinforcement[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2008, 61(3): 107-117.
- [2] Kaneko M L Q A, Yoshida I V P. Effect of Natural and Organically Modified Montmorillonite Clays on the Properties of Polydimethylsiloxane Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4): 2587-2596.
- [3] Dai L N, Zhang Z J, Zhao Y F, et al. Effects of Polymeric Curing Agent Modified with Silazanes on the Mechanical Properties of Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(2): 1057-1062.
- [4] 刘爱堂. 高性能热硫化硅橡胶的开发[J]. 有机硅材料, 2003, 17(3): 20-22.
- [5] Lopez L M, Cosgrove A B, Hernandez-Ortiz J P, et al. Modeling the Vulcanization Reaction of Silicone Rubber[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(5): 675-683.
- [6] Vergnaud J M, Rosca I D. Rubber Curing and Properties[M]. London: CRC, 2009.
- [7] Persson S, Goude M, Olsson T. Studying the Cure Kinetics of Rubber-to-Metal Bonding Agents Using DMTA[J]. Polymer Testing, 2003, 22(6): 671-676.
- [8] 赵士贵, 冯圣玉. 含乙烯基硅树脂交联剂对硅橡胶热性能的影响[J]. 化工科技, 2003, 11(1): 18-21.
- [9] 钱红莲, 王平粤. 硫化仪曲线测算硫化反应动力学参数的方法比较[J]. 热带农业工程, 2000, 24(3): 13-16.
- [10] Wang P Y, Qin H L, Yu H P. Kinetics of Natural Rubber Vulcanization in the End Stage of Curing Period[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1): 580-583.
- [11] 赵旭涛, 刘大华. 合成橡胶工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 144.
- [12] 幸松民, 王一璐. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 561-562.

收稿日期: 2011-11-06

Effect of Concentrative Crosslinker on Curing Behavior of Silicone Rubber

LI Yan¹, LU Ai^{1,2}, CHEN Mei-hua¹, SUN Su-ming²

(1. Southwest of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: The curing behavior of MVQ with concentrative crosslinker (polyvinylsilicone oil) was analyzed by dynamic mechanical analyzer. The results showed that, using polyvinylsilicone oil as concentrative crosslinker and DCP as curing agent, the curing period of MVQ compound could be treated as two stages expressed in two first-order kinetics equations with different curing rate constants; by using polyvinylsilicone oil in MVQ compound, the activation energy of curing reaction increased significantly, the curing reaction was difficult to proceed, and then the curing temperature should be elevated.

Key words: MVQ; polyvinylsilicone oil; concentrative crosslinker; curing behavior

青岛科技大学着力打造中国橡胶业的“黄埔军校”

中图分类号: TQ33; G646 文献标志码: D

青岛科技大学近来喜事连连: 与济南友邦恒誉科技开发有限公司合作完成的废橡胶废塑料资源化利用成套技术获得 2011 年度国家科技进步二等奖; 牵头与软控股份有限公司和赛轮股份有限公司联合申报的轮胎先进装备与关键材料国家工程实验室揭牌成立; 与软控股份有限公司联合组建了国家工程技术中心。作为国家最高层面的两个以“政产学研结合”为目标的科研平台都落户在青岛科技大学, 为该校以政产学研深度融合打造中国橡胶业的“黄埔军校”奠定了基础。

该校一直鼓励将科研成果加以转化, 以公司发展带动学科发展。由该校获得国家科技进步二等奖的密炼机上辅机项目培育孵化的软控股份有限公司, 目前总资产已达 14 亿元; 由国家技术发明二等奖成果——高反式聚异戊二烯项目孵化的青岛第派新材料有限公司, 现已建成世界最大反式异戊橡胶中试装置; 由该校另一个国家大奖项目孵化组建的青岛伊科思新材料股份有限公司目前正在建设世界最大的合成橡胶生产和研发基地。

2011 年, 该校拆除了其与软控股份有限公司研发中心之间的围墙, 让大学、企业和社区之间变得畅通无阻。

该校类似的政产学研深度融合还有: 先后与青岛城阳区合作建设了国家火炬计划青岛新材料产业化基地; 与黄岛区合作建设了工业信息化生产示范基地; 与崂山区合作建设了生物试剂诊断

研究中心与产业化基地; 与四方区合作建设了大学都市科技园。2011 年上半年, 该校与中国橡胶工业协会等联手打造的“中国橡胶谷”一期交易中心正式营业, 中国橡胶工业协会、中化国际(控股)股份有限公司、双星集团等国内一大批行业巨头已纷纷抢先进驻橡胶谷。

在一轮轮的政产学研无缝对接过程中, 众多大学生跟随导师从实验室走向车间, 走向生产线, 实现了理论与实践的结合。师生合作把论文写在产品上、研究做在工程中、成果转化在企业里。不同学科背景的师生围绕具体项目既分工又合作, 从而推进了学科的交叉融合, 为应用型高级专门人才的培养提供了平台和载体。

该校强调组织学生参与政产学研合作, 鼓励教师运用自己的科研成果开发综合性、设计性实验项目和学生科研创新项目。近 3 年, 该校本科生参与或完成大学生科技创新、实验室开放项目立项 822 项。此外, 该校还借助科研合作单位的支持建立校内外实习基地 158 个、大学生社会实践基地 46 个, 结合校企合作的实践教学模式, 让学生在生产、毕业实习过程中, 能直接参与企业生产、管理的各个环节, 使工程实践教学真正收到实效。

政产学研深度融合模式有力推动了该校的人才培养。近 3 年, 该校学生平均就业率为 93%, 名列山东省高校前茅, 许多与学校有科研合作项目的单位更是大批量地录用毕业生。既有扎实理论功底又有解决实际问题能力的毕业生受到用人单位的普遍欢迎。

(摘自《中国化工报》, 2012-03-06)