

乙烯丙烯酸酯橡胶共混改性硅橡胶的性能研究

谢尊虎, 李甜甜, 李建芳, 邢祥菊, 肖建斌*

(青岛科技大学 橡塑材料与工程教育部重点实验室, 山东 青岛 266042)

摘要:将乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)按照不同比例与硅橡胶(MVQ)进行共混,研究并用比对 MVQ/AEM 并用胶的硫化特性、物理性能、耐油性能和动态力学性能的影响。结果表明:随着 AEM 用量的增大,MVQ/AEM 并用胶的硫化时间延长, M_H 减小,物理性能明显改善;经过热空气老化后,并用胶的拉伸强度保持率和拉伸伸长率保持率均随着 AEM 用量的增大而减小,耐老化性能降低;并用胶在 ASTM 1# 油和 ASTM 3# 油中浸泡后体积变化率和质量变化率减小,耐油性能改善。动态力学分析结果表明,AEM 和 MVQ 具有良好的相容性,二者并用后低温性能下降,损耗因子逐渐增大。

关键词:乙烯丙烯酸酯橡胶;硅橡胶;并用胶;物理性能;耐油性能

中图分类号:TQ333.97;TQ330.93 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2013)09-0547-04

乙烯丙烯酸酯橡胶(AEM)是由乙烯、甲基丙烯酸酯和第三单体共聚而成的三元共聚物,其第三单体羧酸与特定的胺类物质反应形成交联点^[1]。AEM 分子中乙烯链段赋予其良好的耐低温性能,甲基丙烯酸酯链段则赋予其良好的耐油性能,其主链是完全饱和的,因此具有极佳的高低温稳定性、耐油性能和低温弹性^[2]。硅橡胶(MVQ)是一种分子主链为无机结构、侧链为有机基团的一类弹性体,它的分子主链由硅原子和氧原子交替组成,分子侧链是与硅原子相连接的碳氢或取代的碳氢有机基团^[3]。与一般橡胶相比,MVQ 具有优异的耐热、耐寒、耐天候和电气性能及生理惰性,但物理性能和耐油性能不佳。

本工作将 AEM 按照不同比例与改性 MVQ 进行共混,研究并用比对 MVQ/AEM 并用胶的硫化特性、物理性能、耐油性能和动态力学性能的影响,以拓宽其应用范围。

1 实验

1.1 主要原材料

MVQ,牌号 2880,美国道康宁公司产品;AEM,美国杜邦公司产品;炭黑 N550,德国德国

赛公司产品;白炭黑,牌号 175,青岛罗地亚白炭黑有限公司产品;助交联剂 TAIC,德国莱茵化学有限公司产品;过氧化二异丙苯(DCP),广州金昌盛科技有限公司产品。

1.2 基本配方

AEM 母炼胶:AEM 100,炭黑 N550 55,硬脂酸 1,防老剂 445 1,微晶蜡 1,硫化剂 DCP 5,助交联剂 TAIC 2。

MVQ 母炼胶: MVQ 100,白炭黑 40,硫化剂 DCP 1,助交联剂 TAIC 1。

1.3 设备和仪器

S(X)R-160A 型开炼机,上海轻工机械技术研究产品;HS-100T-RTMO-905 型平板硫化机,佳鑫电子设备科技(深圳)有限公司产品;LX-A 型橡胶硬度计,上海六中量仪厂产品;GT-AI-7000M 型电子拉力机、T-7017 型老化试验箱和 GT-M2000-A 型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;209F1 型动态力学分析仪(DMA),德国耐驰公司产品。

1.4 试样制备

AEM 母炼胶:AEM 在开炼机上进行混炼,加入炭黑、小料、硫化剂等,打三角包薄通 6 次,混炼均匀后下片,停放待用。

MVQ 母炼胶: MVQ 在开炼机上进行混炼,加入白炭黑、硫化剂等,打三角包薄通 6 次,混炼均匀后下片,停放待用。

作者简介:谢尊虎(1986—),男,山东聊城人,青岛科技大学在读硕士研究生,主要从事高分子材料的研究与改性。

* 通信联系人

MVQ/AEM 并用胶: 将 AEM 母炼胶和 MVQ 母炼胶在开炼机上按不同比例进行混炼, 打三角包薄通 8 次, 混炼均匀后下片, 停放待用。

混炼胶的硫化特性在硫化仪上进行测试, 测试温度为 170 °C。混炼胶在平板硫化机上进行硫化, 硫化条件为 170 °C × 15 min。

1.5 测试分析

1.5.1 物理性能

邵尔 A 型硬度按照 GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第 1 部分: 邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试; 拉伸性能按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试; 撕裂强度按照 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测试, 采用直角形试样; 压缩永久变形按照 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试, 测试条件为 180 °C × 72 h。

1.5.2 耐油性

耐油性能按照 GB/T 1690—2010《硫化橡胶或热塑性橡胶 耐液体试验方法》进行测试, 测试条件为 150 °C × 24 h。

1.5.3 耐老化性能

耐老化性能按照 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试, 老化条件为 180 °C × 24 h。

1.5.4 DMA 分析

采用 DMA 在双悬臂梁模式下进行温度扫描, 试样尺寸为 10 mm × 4 mm × 2 mm, 试验条件: 频率 10 Hz, 温度范围 -100 ~ +100 °C, 升温速率 3 °C · min⁻¹, 最大动态负荷 2 N, 最大振幅 120 μm。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

并用比对 MVQ/AEM 并用胶硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 随着 AEM 用量的增大, MVQ/AEM 并用胶的 t_{10} 和 t_{90} 延长, M_H 呈现减小趋势。这是因为 AEM 主链是全饱和的亚甲

表 1 并用比对 MVQ/AEM 并用胶硫化特性的影响

项 目	MVQ/AEM 并用比				
	100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
$M_L/(dN \cdot m)$	0.45	0.56	0.59	0.48	0.34
$M_H/(dN \cdot m)$	12.47	11.55	11.53	10.53	9.54
t_{10}/min	0.52	0.55	0.75	0.97	1.05
t_{90}/min	4.8	7.4	9.9	11.7	12.1

基, 硫化反应活性较低、交联速度低、硫化效率低。MVQ/AEM 并用胶可以通过二段硫化提高物理性能和生产效率。

2.2 物理性能

并用比对 MVQ/AEM 并用胶物理性能的影响如图 1 和 2 所示。

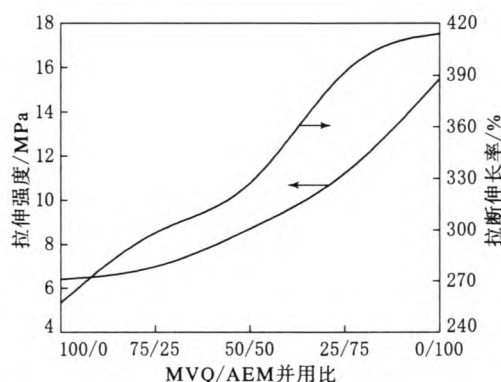


图 1 并用比对拉伸强度和拉伸伸长率的影响

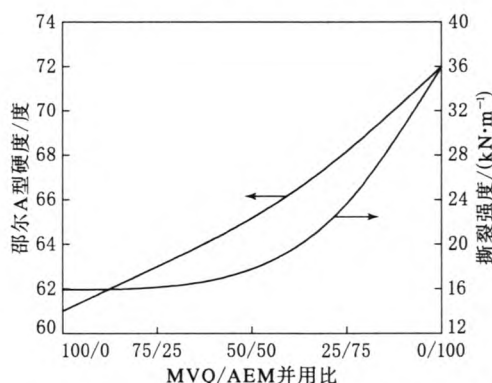


图 2 并用比对邵尔 A 型硬度和撕裂强度的影响

从图 1 和 2 可以看出, 随着 AEM 用量的增大, MVQ/AEM 并用胶的拉伸强度和拉伸伸长率逐渐增大, 撕裂强度和邵尔 A 型硬度呈现逐渐增大的趋势。这是因为 AEM 的力学强度高于 MVQ, 二者共混后胶料的力学强度增大。当并用比超过 50/50 后, MVQ/AEM 并用胶的拉伸强度、拉伸伸长率和撕裂强度明显增大。这是因为胶料中 AEM 占主体的缘故。

2.3 耐油性

并用比对 MVQ/AEM 并用胶耐油性能的影响如图 3 所示。

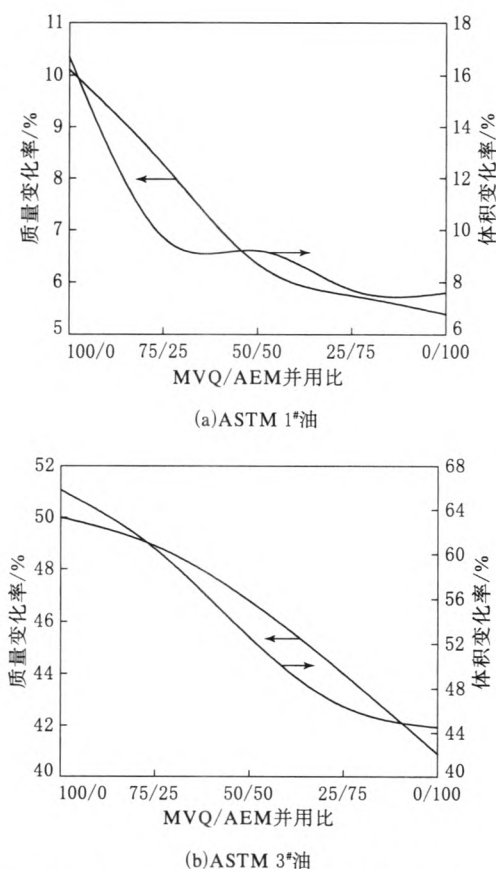


图 3 并用比对 MVQ/AEM 并用胶耐油性能的影响

从图 3 可以看出, MVQ 在 ASTM 1# 油和 ASTM 3# 油中的体积膨胀率为 16.7% 和 65.8%, AEM 在 ASTM 1# 油和 ASTM 3# 油中的体积膨胀率为 7.6% 和 44.5%。随着 AEM 用量的增大, MVQ/AEM 并用胶在 ASTM 1# 油和 ASTM 3# 油中浸泡后的体积变化率和质量变化率逐渐减小, 耐油性能得到改善。这是因为 AEM 所具有的极性甲基丙烯酸酯链段可以赋予其良好的耐油性能, 并用后改善了 MVQ 的耐油性能。

2.4 耐老化性能

并用比对 MVQ/AEM 并用胶耐老化性能的影响如图 4 所示。

从图 4 可以看出, 经过热空气老化后, MVQ/AEM 并用胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均随着 AEM 用量的增大而减小, AEM 纯胶

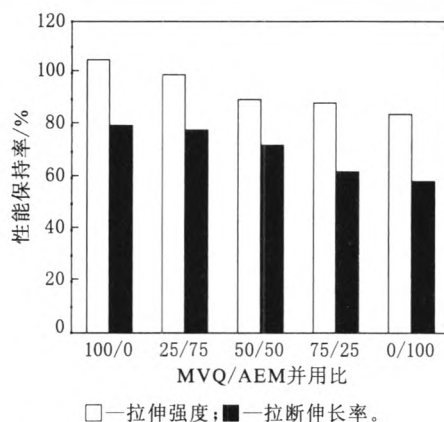


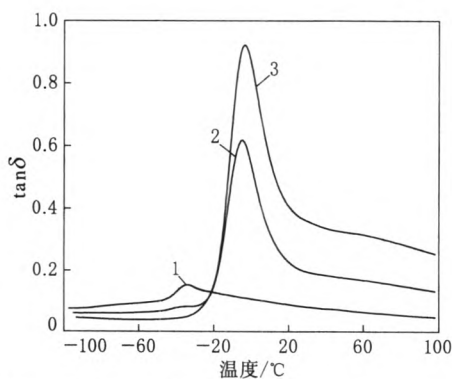
图 4 并用比对 MVQ/AEM 并用胶耐老化性能的影响

的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率最低, MVQ 纯胶的拉伸强度和拉断伸长率保持率分别为 105.2% 和 80.1%。AEM 完全饱和的亚甲基主链使其高温性能优异, 但是 MVQ 主链 Si—O 键能远高于 C—C 键能和 C—O 键能, 因此其 MVQ 分子链的耐热性比 AEM 分子链好, MVQ 与 AEM 并用后耐老化性能下降。

2.5 DMA 分析

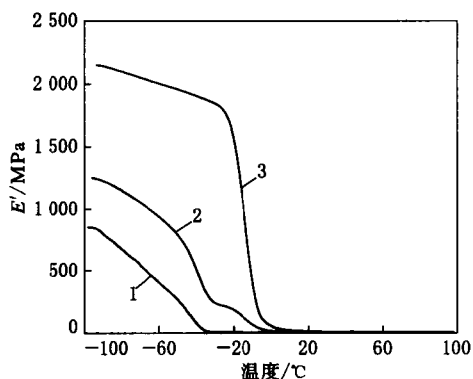
MVQ/AEM 并用胶的动态力学性能分析曲线如图 5 和 6 所示。

从图 5 和 6 可以看出, MVQ 纯胶的玻璃化温度为 -34.4°C , 损耗因子 ($\tan\delta$) 为 0.153, AEM 纯胶的玻璃化温度为 -4.4°C , $\tan\delta$ 为 0.976, 且 AEM 纯胶在 0°C 以下的储能模量 (E') 明显高于 MVQ 纯胶。这是由于硅橡胶中 Si—O 键呈螺旋结构, 分子链柔顺性好, 在低温条件下具有较好的柔顺性, 低温性能好; 而 AEM 分子链刚性大, 在低温下变硬, 因此 $\tan\delta$ 峰值和 E' 大。从图中还可



1—MVQ 纯胶; 2—MVQ/AEM 并用胶 (并用比为 50/50);
3—AEM 纯胶。

图 5 MVQ/AEM 并用胶的 $\tan\delta$ -温度曲线



注同图5。

图6 MVQ/AEM并用胶的 E' -温度曲线

以看出,MVQ/AEM并用胶只有1个 $\tan\delta$ 峰,且介于两组分的 $\tan\delta$ 峰值之间,这说明AEM和MVQ具有良好的相容性^[4]。MVQ/AEM并用胶的玻璃化温度、 $\tan\delta$ 峰值和 E' 均高于MVQ纯胶,这表明MVQ并用AEM后玻璃化温度向高温方向偏移,低温性能下降, $\tan\delta$ 增大。

3 结论

(1)随着AEM用量的增大,MVQ/AEM并用胶的硫化时间延长, M_H 减小,物理性能明显改善。

(2)随着AEM用量的增大,MVQ/AEM并

用胶在ASTM 1#油和ASTM 3#油中浸泡后的体积变化率和质量变化率减小,耐油性能提高。

(3)热空气老化后,MVQ/AEM并用胶的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均随着AEM用量的增大而减小,耐老化性能下降。

(4)AEM和MVQ具有良好的相容性,且MVQ的低温性能优于AEM,两者并用后玻璃化温度向高温方向偏移,低温性能下降, $\tan\delta$ 增大。

(5)AEM与MVQ共混,改善了MVQ的物理性能和耐油性能,能够制备出综合性能较好的并用胶。

参考文献:

- [1] 凌维丰,王彩杰,罗权焜.共混比对AEM/MVQ共混胶性能的影响[J].特种橡胶制品,2011,32(2):21-24.
- [2] 肖风亮.Vamac聚合物及其性能概述[J].世界橡胶工业,2009,36(1):1-3.
- [3] 谢遂志,刘登祥,周鸣奎.橡胶工业手册(第1分册)[M].北京:化学工业出版社,1998:538-539.
- [4] Sidkey M A, Yehia A A, Abd El Malak N A, et al. Compatibility Studies on Some Rubber Blend Systems by Ultrasonic Techniques[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(1):23-32.

收稿日期:2013-03-22

Study on Properties of MVQ/AEM Blend

XIE Zun-hu, LI Tian-tian, LI Jian-fang, XING Xiang-ju, XIAO Jian-bin

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: The effect of blending ratio of ethylene-acrylic elastome(AEM) and methyl vinyl silicone rubber(MVQ) on the curing characteristic, physical properties, oil resistance and dynamical mechanical properties of MVQ/AEM blend was investigated. The results showed that, as the content of AEM increased, the optimum curing time of MVQ/AEM blend prolonged, maximum torque decreased and the physical properties of vulcanizates were improved. After hot air aging, as the content of AEM increased, the retention of tensile strength and elongation at break of the MVQ/AEM blend decreased, indicating decreased aging resistance. The oil resistance was improved with the increase of AEM content, indicated by the reduced volume change and mass change of vulcanizates dipped in ASTM 1# and ASTM 3# oil. The DMA test results showed that, AEM and MVQ had good compatibility, but the low temperature performance of MVQ decreased by blending with AEM and the loss factor increased gradually with the increase of AEM content.

Key words: AEM; MVQ; blend; physical property; oil resistance