

原材料·配方

硅橡胶/乙烯丙烯酸酯橡胶并用胶的性能研究

张淑珍^{1,2}, 纪金权², 宋艳平², 吴明生¹

(1. 青岛科技大学, 山东 青岛 266000; 2. 山东美晨工业集团有限公司, 山东 诸城 262200)

摘要: 研究硅橡胶 (VMQ)/乙烯丙烯酸酯橡胶 (AEM) 并用胶的性能和应用。结果表明: VMQ与AEM并用后, 并用胶的门尼粘度适中, 挤出工艺性能良好, 力学性能、耐高低温性能、抗裂纹扩展性能以及热空气老化后与氟橡胶胶料的粘合性能较好, 使用寿命较长, 工作温度范围较宽; VMQ/AEM并用胶作为新材料可以应用于汽车进气系统高温段管路。

关键词: 硅橡胶; 乙烯丙烯酸酯橡胶; 并用胶; 挤出工艺性能; 力学性能; 耐高低温性能; 粘合性能; 汽车胶管

中图分类号: TQ333.93/.97

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2022)07-0518-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.07.0518



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

橡胶制品被广泛应用于各种场合, 有时单一胶种已不能满足制品的需求, 为获得更好的性能, 一般采用多种橡胶并用或橡胶与塑料并用, 如轮胎、胶管、胶带、密封件等常采用多种橡胶并用制成。

硅橡胶 (VMQ) 具有优异的耐热性能、耐寒性能、耐电介性能、耐臭氧老化性能和耐大气老化性能^[1-4], 而其突出的性能是使用温域宽, 能在-60 (或更低的温度)~250℃ (或更高的温度) 下长期使用。但VMQ的拉伸强度和撕裂强度等较低, 在常温下其力学性能不及大多数合成橡胶, 在出现划痕、裂纹的情况下很容易被撕裂或扯断。此外, VMQ的门尼粘度较低, 常温下挺性较差, 不适合挤出工艺成型。

乙烯丙烯酸酯橡胶 (AEM) 同样具有优异的耐热性能、耐寒性能、耐臭氧老化性能和耐大气老化性能^[5-7], 可在-40~180℃下长期使用, 但耐热温域不如VMQ宽, 而强度较高, 在常温下的强度是VMQ的2~3倍。此外, AEM的门尼粘度较高, 适合挤出、注胶和压延等多种成型工艺, 且耐油性能和耐其他溶剂性能也较VMQ好。

可见, VMQ和AEM存在一定的性能互补, 通

过两者并用可获得耐热性能、耐低温性能和耐油性能较好的并用胶, 且并用胶更易挤出成型和提高生产效率, 这类并用胶具有广阔的市场前景^[8-15]。

本工作研究VMQ/AEM并用胶性能及应用。

1 实验

1.1 主要原材料

气相法VMQ, 牌号RBB-2003-70, 美国道康宁公司产品; AEM, 牌号VMX5020, 生胶含量为55%, 美国杜邦公司产品; 炭黑N770、防老剂4010NA (牌号SPAM 4ADA)、内脱模剂SPAM f/g、过氧化物DCP (牌号Dicup 40C) 和助交联剂TAIC-70, 市售品。

1.2 试验配方

试验配方见表1。

1.3 主要设备和仪器

XK-260型开炼机, 广东利拿实业有限公司产品; 2 L小型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; XL-QD型平板硫化机, 青岛环球机械股份有限公司产品; GT-M2000-A型橡胶硫化仪和TCS-2000型电子拉力试验机, 中国台湾高铁检

作者简介: 张淑珍 (1984—), 女, 山东潍坊人, 青岛科技大学在职硕士研究生, 主要从事汽车用流体管路材料的研究与开发。

E-mail: zhangshuzhen@meichen.cc

引用本文: 张淑珍, 纪金权, 宋艳平, 等. 硅橡胶/乙烯丙烯酸酯橡胶并用胶的性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(7): 518-522.

Citation: ZHANG Shuzhen, JI Jinquan, SONG Yanping, et al. Study on properties of VMQ/AEM blend[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(7): 518-522.

表1 试验配方							份 phr
Tab. 1 Test formulas							
组 分	配方编号						
	1	2	3	4	5	6	
VMQ	100	80	60	40	20	0	
AEM	0	36.4	72.7	109	145.5	182	
炭黑N770	0.4	0.9	1.4	2	2.5	3	
防老剂4010NA	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	
内脱模剂SPAM f/g	0	0.2	0.5	0.7	1	1.2	
过氧化物DCP	1	1.8	2.6	3.4	4.2	5	
助交联剂TAIC-70	0	0.6	1.1	1.7	2.2	2.8	

测仪器有限公司产品;HAT307P-Ⅱ型热空气老化箱,重庆哈丁科技有限公司产品;T-70/1000型脉冲试验机,德国GLFS公司产品。

1.4 试样制备

将AEM在开炼机上进行充分塑炼,软化后将其和VMQ投入密炼机中,依次加入防老剂、内脱模剂和补强剂,充分混匀后制得一段混炼胶,然后将一段混炼胶在开炼机上加入过氧化物硫化剂,充分混匀后即得终炼胶。

终炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为170℃×10 min。

1.5 性能测试

门尼粘度按照ISO 289-1:2015进行测试;邵尔A型硬度按照ISO 7619-1:2010进行测试;拉伸强度和拉伸伸长率按照ISO 37:2015进行测试;撕裂强度(裤形试样)按照ISO 34-1:2015方法A进行测试;压缩永久变形按照ISO 815-1:2014(B型试样)进行测试;耐热空气老化性能按照ISO 188:2011进行测试;耐油性按照ISO 1817:2015进行测试;脆性温度按照ISO 812:2017(B型试样)进行测试;抗裂纹扩展(De Mattia)性能按照ISO 132:2017进行测试。

2 结果与讨论

2.1 门尼粘度

门尼粘度可以反映橡胶相对分子质量大小及分布宽窄。相对分子质量越大及分布越宽的橡胶胶料的门尼粘度越大,反之越小。

VMQ/AEM并用胶的门尼粘度如图1所示。

从图1可见:VMQ胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]仅为26;随着AEM用量的增大,VMQ/AEM并用胶的门尼粘度增大;AEM胶料的门尼粘度[ML(1+4)100℃]为58。一般适合挤出的胶料

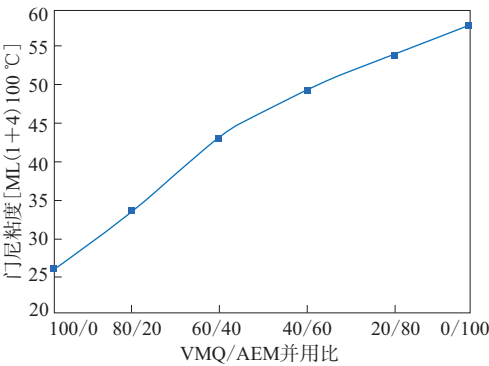


图1 VMQ/AEM并用胶的门尼粘度
Fig. 1 Mooney viscosities of VMQ/AEM blends
的门尼粘度[ML(1+4)100℃]为35~75,胶料的门尼粘度太高,挤出压力大且容易焦烧;胶料的门尼粘度太低,挤出半成品的挺性差,壁厚不均匀。由此可得,VMQ用量超过30份后,VMQ/AEM并用胶的挤出工艺性能较好。

2.2 硫化特性

VMQ/AEM并用胶的硫化曲线如图2所示。

从图2可以看出,各VMQ/AEM并用比的并用

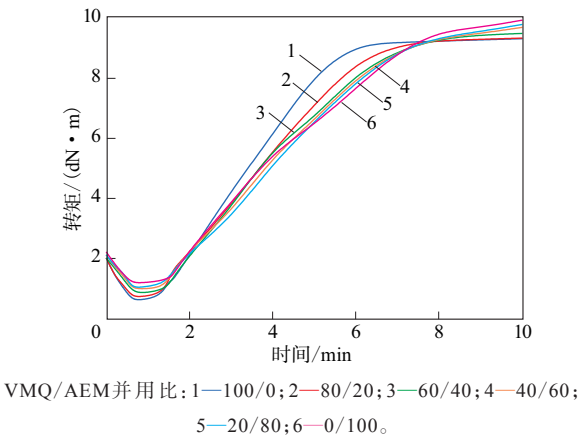


图2 VMQ/AEM并用胶的硫化曲线
Fig. 2 Vulcanization curves of VMQ/AEM blends
VMQ/AEM并用比: 1—100/0; 2—80/20; 3—60/40; 4—40/60; 5—20/80; 6—0/100。

胶的硫化曲线变化趋势相近,说明VMQ与AEM可以达到共硫化。由于不同配方并用胶的流动性和硬度存在差异,导致 F_L 和 F_{max} 不同,AEM胶料的 F_L 和 F_{max} 比VMQ胶料大,说明VMQ胶料的硫化速度大于AEM胶料。

2.3 物理性能

VMQ/AEM并用胶的物理性能如表2所示。

从表2可以看出,随着AEM用量的增大,VMQ/AEM并用胶的拉伸强度和撕裂强度增大,压缩永久变形变化不大,说明VMQ与AEM并用可以提高VMQ抵抗外力破坏的能力。在175℃热空气老化下,VMQ胶料的各项性能随着老化时间的延长(168~1 008 h)变化不大,而AEM胶料的各项性能呈下降趋势,但性能变化率仍保持在

表2 VMQ/AEM并用胶的物理性能
Tab. 2 Physical properties of VMQ/AEM blends

项 目	VMQ/AEM并用比					
	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
邵尔A型硬度/度	67	68	68	70	71	72
拉伸强度/MPa	10.9	11.4	13.7	14.9	16.3	17.3
拉断伸长率/%	461	427	351	289	226	171
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	22	25	30	31	33	35
压缩永久变形 ¹⁾ /%	25	27	27	29	28	29
175℃×168 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+2	+1	+2	+2	+3	+4
拉伸强度变化率/%	+16	+12	+5	-2	-8	-14
拉断伸长率变化率/%	+20	+16	+8	+3	-2	-9
175℃×504 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	0	-1	-3	-5
拉伸强度变化率/%	-2	-8	-15	-23	-26	-30
拉断伸长率变化率/%	-33	-32	-24	-19	-15	-11
175℃×1 008 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+3	+1	-1	-3	-5	-8
拉伸强度变化率/%	+3	-3	-12	-29	-37	-47
拉断伸长率变化率/%	-29	-26	-30	-33	-35	-42
200℃×72 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+2	+2	0	+1	0	+1
拉伸强度变化率/%	+5	-1	-9	-16	-21	-27
拉断伸长率变化率/%	-21	-18	-24	-23	-26	-24
200℃×168 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+3	+1	+2	0	+1	-1
拉伸强度变化率/%	+7	-2	-17	-34	-47	-62
拉断伸长率变化率/%	-30	-35	-41	-47	-50	-55
200℃×336 h热空气老化后						
邵尔A型硬度变化/度	+5	+4	+3	+1	-3	-5
拉伸强度变化率/%	-36	-35	-41	-57	-66	-83
拉断伸长率变化率/%	-28	-30	-33	-48	-54	-71
IRM903标准油浸泡(150℃×168 h)后						
邵尔A型硬度变化/度	-26	-23	-24	-22	-20	-18
拉伸强度变化率/%	-33	-33	-29	-25	-23	-23
拉断伸长率变化率/%	-35	-31	-32	-28	-25	-21
体积变化率/%	+42	+40	+42	+41	+41	+40
脆性(无裂纹)温度/℃	-68	-61	-50	-45	-38	-33
抗裂纹扩展性能(23℃)						
屈挠次数(4.5 mm)×10 ⁻³	2	3	4	4	5	5
屈挠次数(8.5 mm)×10 ⁻³	45	261	1 849	2 628	3 528	5 115
屈挠次数(12.5 mm)×10 ⁻³	6 750	8 678	12 752	15 684	19 934	24 100

注:1)试验条件为175℃×70 h,压缩率为25%。

50%以内。在200℃热空气老化下,VMQ胶料的拉伸强度随着老化时间的延长(72~336 h)降幅较大,而AEM胶料的拉伸强度和拉伸伸长率降幅均较大,变化率已超过50%。在热空气老化过程中VMQ胶料的硬度变化呈增大趋势,而AEM胶料的硬度变化呈减小趋势。VMQ与AEM并用后,并用胶可以兼得两者的优点,使硬度变化保持在较小范围内,保证了并用胶的柔软性。在耐油性能方面,AEM胶料的耐油性能比VMQ胶料好,标准油浸泡后并用胶的体积变化率相差不大。在耐低温性能方面,VMQ胶料和AEM胶料均有较低的脆性温度,并用胶的脆性温度也较低。在裂纹扩展方面,VMQ胶料自身较柔顺,拉伸强度和撕裂强度较低,即抵抗外界破坏的能力较低,抗裂纹扩展性能远差于AEM胶料,通过两者的并用可以有效提高VMQ的抗裂纹扩展性能,延长VMQ的使用寿命。

2.4 与氟橡胶(FKM)胶料的粘合强度

各汽车厂对汽车进气系统流体管路中胶管胶层的粘合性能要求不一,绝大部分要求胶管胶层的粘合强度为 $1.2 \sim 3.0 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$,甚至部分汽车厂对胶管胶层老化后的粘合强度也有一定要求。

热空气老化前后VMQ/AEM并用胶与FKM胶料的粘合强度如图3所示(FKM胶料配方为:FKM 100,炭黑N990 20,氧化锰-150 6,过氧化物DCP 4,助交联剂TAIC-70 3;试样硫化条件为:180℃×15 min)。

从图3可以看出:热空气老化前VMQ胶料与

FKM胶料的粘合强度较大,AEM胶料与FKM胶料的粘合强度较小,但均在 $3.0 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 以上;随着AEM用量的增大,VMQ/AEM并用胶与FKM胶料的粘合强度呈减小趋势。热空气老化后VMQ胶料与FKM胶料的粘合强度急剧减小至 $0.5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 以下,而AEM胶料与FKM胶料的粘合强度虽有减小,但仍保持在 $2.5 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-1}$ 以上;随着AEM用量的增大,VMQ/AEM并用胶与FKM胶料的粘合强度呈增大趋势。由此可见,VMQ与AEM并用可以提高热空气老化后VMQ胶料与FKM胶料的粘合强度。

2.5 在汽车进气系统中的应用

汽车进气系统流体管路布局如图4所示。

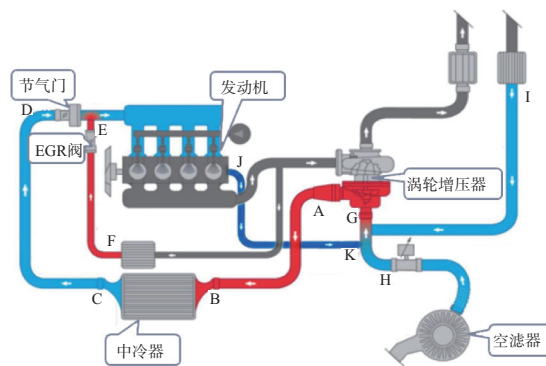


图4 汽车进气系统流体管路布局示意

Fig. 4 Schematic diagram of fluid pipeline layout of automobile air intake system

由图4可见,在汽车进气系统流体管路中,温度较高的区域主要有中冷进气管(A-B段)、中冷出气管(C-D段)、高压EGR管(E-F段)、曲轴箱通风管(J-K段)和涡轮增压进气管(G-K段)。

在上述管路中,当工作温度在165℃以下时,可以采用AEM胶管;在极寒的条件下可以采用VMQ/AEM并用胶管;当工作温度在200℃以下时,可以采用VMQ胶管或VMQ/AEM并用胶管;当工作温度在200℃以上时,需要采用VMQ胶管。

综上所述,VMQ/AEM并用不仅拓宽了AEM的工作温度范围,还延长了VMQ的使用寿命,改善了VMQ的挤出成型工艺性能。

3 结论

(1) VMQ与AEM可以实现共硫化,并用胶的门尼粘度适中,挤出工艺性能良好。

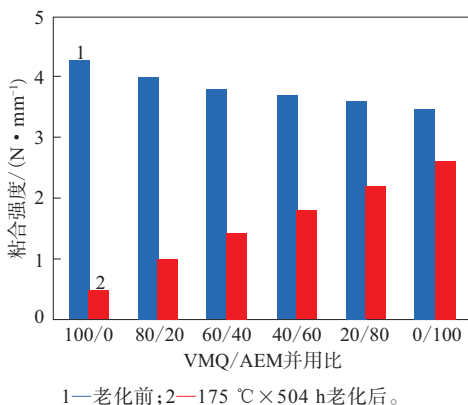


图3 热空气老化前后VMQ/AEM并用胶与FKM胶料的粘合强度

Fig. 3 Adhesion strengths between VMQ/AEM blends and FKM compound before and after heat air aging

(2) VMQ与AEM并用后,并用胶的力学性能、耐高低温性能、抗裂纹扩展性能以及热空气老化后与FKM胶料的粘合性能较好,使用寿命较长,工作温度范围较宽。

(3) VMQ/AEM并用胶作为新材料可以应用于汽车进气系统流体管路。

参考文献:

- [1] 祝海波, 商珂, 林贵德, 等. 白炭黑对硅橡胶性能的影响[J]. 消防科学与技术, 2020, 39(12): 1630-1634.
- ZHU H B, SHANG K, LIN G D, et al. Effect of silica on main properties of silicone rubber[J]. Fire Science and Technology, 2020, 39(12): 1630-1634.
- [2] BURKUS II F S, AMARASEKERA J. New trends in silicone elastomer technology[J]. Rubber World, 2000, 222(6): 26-35.
- [3] DAMS M J, GLAMORGAN B S. Recent development and improvement in silicone and fluorosilicone high temperature vulcanising (HTV) rubber[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1985, 38(12): 1109-1113.
- [4] 王超, 陈忠宇, 韩毅. PMMA/硅橡胶/钨粉复合材料的辐射防护性能及力学性能[J]. 塑料科技, 2022, 50(4): 32-35.
- WANG C, CHEN Z Y, HAN Y. Radiation protection and mechanical properties of PMMA/silicone rubber/tungsten powder composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(4): 32-35.
- [5] 赵震. 国外丙烯酸酯橡胶发展概况[J]. 合成橡胶工业, 1989, 12(2): 136-141.
- ZHAO Z. Development of the acrylate rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1989, 12(2): 136-141.
- [6] 刘玉强. 丙烯酸酯橡胶的共混改性[J]. 橡胶工业, 2001, 48(3): 177-180.
- LIU Y Q. Blending modification of acrylate rubber[J]. China Rubber Industry, 2001, 48(3): 177-180.
- [7] 张卫英, 李晓, 李键钊, 等. 废次硅橡胶与EPDM并用研究[C]. 2001年全国高分子学术论文报告会论文集. 郑州: 中国化学会, 2001: 898-899.
- [8] 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.
- LING W F, WANG C J, LUO Q K. Effects of blend ratio on properties of AEM/MVQ blend[J]. Special Purpose Rubber Products, 2011, 32(2): 21-24.
- [9] UMEDA I, TAKEMARA Y, WATANABE J, et al. Properties of new silicone/acrylic[J]. Rubber World, 1989, 201(3): 20.
- [10] SIDKEY M A, YEHIA A A, MALAK N A A E, et al. Compatibility studies on some rubber blend systems by ultrasonic techniques[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(1): 23-32.
- [11] 黄世强, 孙争光, 朱杰, 等. 有机硅改性SBS树脂的研究[C]. 第十一届中国有机硅学术交流会论文集. 杭州: 中国氟硅有机材料工业协会, 2002: 149-152.
- [12] 傅家森, 胡涛, 阎浩, 等. 丙烯酸酯橡胶/液体氟橡胶并用胶性能的研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(2): 114-118.
- FU J S, HU T, YAN H, et al. Study on properties of ACM/liquid fluororubber blends[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(2): 114-118.
- [13] HUANG G S, JIANG L X, LI Q. Molecular design of damping rubber based on polyacrylate-containing silicone[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(4): 746-751.
- [14] SANTRA R N, ROY S, BHOWMICK A K, et al. Studies on miscibility of blends of ethylene methylacrylate and polydimethylsiloxane rubber[J]. Polymer Engineering Science, 1993, 33(20): 1352.
- [15] BHATTACHARYA A K, SANTRA R N, TIKKU V K, et al. Studies on miscibility of blends of poly(ethylene-co-methylacrylate) and poly(dimethylsiloxane) rubber by melt rheology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(13): 1747-1755.

收稿日期: 2022-02-16

Study on Properties of VMQ/AEM Blend

ZHANG Shuzhen^{1,2}, JI Jinquan², SONG Yanping², WU Mingsheng¹

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266000, China; 2. Shandong Meichen Industrial Group Co., Ltd, Zhucheng 262200, China)

Abstract: The properties and applications of silicone rubber (VMQ)/ethylene acrylate rubber (AEM) blend were studied. The results showed that, after VMQ was blended with AEM, the Mooney viscosity of the blend was appropriate, the extrusion process performance was excellent, the mechanical properties, high and low temperature resistance, crack growth resistance and adhesive properties to fluororubber compounds after hot air aging were good, the service life was extended, and the operating temperature range was wider. VMQ/AEM blend could be used as a new material for the rubber hose in the high temperature section of the automobile air intake system.

Key words: VMQ; AEM; blend; extrusion process performance; mechanical performance; high and low temperature resistance; adhesive property; automotive hose