

甲基乙烯基硅橡胶/氯化丁基橡胶共混比 对共混物性能的影响

王玉廷, 李小银*, 栗 丽, 李和国, 黄 强, 皇甫喜乐

(防化研究院, 北京 100191)

摘要:研究甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)/氯化丁基橡胶(CIIR)共混比对共混物性能的影响。结果表明:与 CIIR 相比, MVQ/CIIR 共混物的 t_{10} (MVQ 用量为 5 份除外) 和 t_{90} 缩短, 硫化速率增大; 邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度降低, 耐热老化性能提高; MVQ 用量为 0~20 份时 MVQ/CIIR 共混物对芥子气“液-气”的防护时间达到 360 min(不透); MVQ 用量为 25 份时 MVQ/CIIR 共混物的耐低温性能大幅提高。MVQ/CIIR 共混比为 15/100 左右时 MVQ/CIIR 共混物的综合性能最佳。

关键词:氯化丁基橡胶; 甲基乙烯基硅橡胶; 共混物; 耐低温性能; 防毒性能

中图分类号: TQ333. 6; TQ333. 93 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2014)05-0266-06

现代防毒面具罩体材料多采用以卤化丁基橡胶(HIIR)为基础的共混物。虽然 HIIR 具有优异的防护和耐老化性能, 但其分子链柔顺性差, 与硅橡胶和天然橡胶罩体材料相比, 显得过于“僵硬”, 会降低罩体的佩戴舒适度^[1-3]。美国 JSGPM 系列防毒面具采用独特的氯化丁基橡胶(CIIR)/硅橡胶共混物作为罩体材料, 此材料具有良好的佩戴舒适度, 且减小了橡胶对皮肤的刺激性^[4-5]。由于硅橡胶分子链具有优异的柔顺性, 因此可以通过将 CIIR 与硅橡胶共混的方法来降低 CIIR 的分子链滞后热损失, 增加分子链柔顺性^[6]。但硅橡胶和 CIIR 粘度相差较大, 且为热力学不相容体系^[7], 存在共混困难和共硫化性能差等问题。

本工作采用 CIIR 与甲基乙烯基硅橡胶(MVQ)共混, 研究 MVQ/CIIR 共混比对共混物硫化特性、物理性能、防毒性能和耐低温性能的影响, 以为 MVQ/CIIR 共混物罩体材料配方设计提供依据。

1 实验

1.1 主要原材料

CIIR, 牌号 1068, 日本埃克森公司产品;

作者简介:王玉廷(1988—), 男, 黑龙江牡丹江人, 现任职于海军陆战学院, 硕士, 主要从事个体防护材料的研究。

* 通信联系人

MVQ, 牌号 GX131, 中蓝晨光化工设计院有限公司产品。

1.2 试验配方

CIIR 100, 炭黑 N220 30, 炭黑 N330 5, 氧化锌 10, 增塑剂 DOS 3, 精炼石蜡 2, 硫化剂 DCP 1, 其他 7, MVQ 变量。

1.3 主要设备和仪器

XK-160 mm 开炼机, 上海橡胶机械制造厂产品; XLB-D400×400 侧板式平板硫化机, 西安裕华橡胶机械厂产品; MDR2000 型无转子硫化仪和 DXLL-50000 型拉力试验机, 上海德杰仪器设备有限公司产品; 401A 型老化试验箱, 上海实验仪器总厂产品; JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子(JEOL)公司产品。

1.4 试样制备

CIIR 母炼胶: 在开炼机上加入 CIIR、炭黑、硫化剂 DCP 和氧化锌等, 打三角包 5 次, 混炼均匀后, 下片, 停放待用。

MVQ 母炼胶: 在开炼机上加入 MVQ、填料、硫化剂 DCP 等, 薄通 5 次, 混炼均匀后, 下片, 停放待用。

MVQ/CIIR 共混物: 在开炼机上按比例加入 CIIR 和 MVQ 母炼胶, 混炼均匀后, 打三角包、打卷各 5 次, 停放 8 h 后返炼, 出片, 待用。按压延

方向裁片,在平板硫化机上硫化,一段硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$,二段硫化条件为 $170\text{ }^{\circ}\text{C}\times 1.5\text{ h}$ 。

1.5 测试分析

1.5.1 硫化特性

硫化特性按 GB/T 16584—1996《橡胶 用无转子硫化仪测定硫化特性》进行测试,试验温度 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$,振荡频率 1.7 Hz ,振幅 $\pm 0.5^{\circ}$ 。

1.5.2 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 压入硬度测试方法 第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试;拉伸强度按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测试》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)》测试,直角形试样;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》测试,老化条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 。

1.5.3 SEM 分析

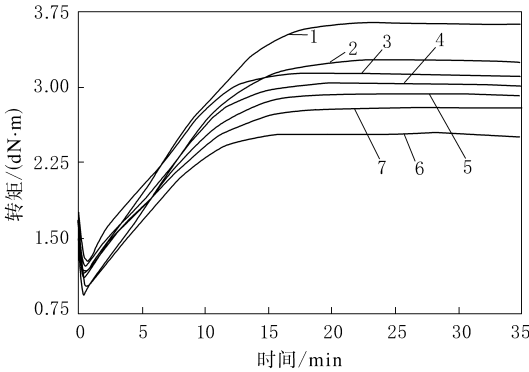
将试样用液氮冷冻后掰断,对断面进行喷金处理,再用 SEM 观察,加速电压为 15 kV 。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

图 1 和表 1 分别示出了 MVQ 用量对共混物硫化曲线和硫化特性的影响。

从图 1 和表 1 可以看出:随着 MVQ 用量的



MVQ 用量/份:1—0;2—5;3—10;
4—15;5—20;6—25;7—30。

图 1 MVQ 用量对共混物硫化曲线的影响

表 1 MVQ 用量对共混物硫化特性的影响

项 目	MVQ 用量/份						
	0	5	10	15	20	25	30
t_{10}/min	1.68	1.90	1.38	1.50	1.38	1.01	1.13
t_{90}/min	15.03	13.78	11.75	12.62	13.27	11.42	13.67
$M_L/$ ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	0.127	0.101	0.115	0.122	0.116	0.091	0.110
$M_H/$ ($\text{dN}\cdot\text{m}$)	0.368	0.330	0.317	0.307	0.297	0.259	0.284
$V_c^{(1)}/\text{min}^{-1}$	11.93	13.13	17.65	18.18	17.00	20.13	15.54

注:1)硫化速率。

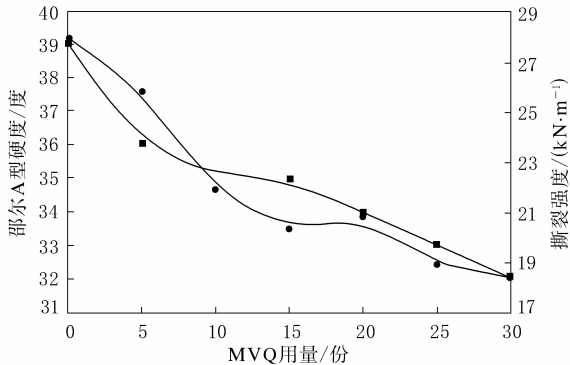
增大,MVQ/CIIR 共混物的 t_{10} 逐渐缩短(MVQ 用量为 5 份除外),表明胶料的操作安全性下降;加入 MVQ 后,MVQ/CIIR 共混物的 t_{90} 缩短, V_c 增大,表明硫化速度提高。

从图 1 和表 1 还可以看出,加入 MVQ 后,MVQ/CIIR 共混物的 M_H 降低。分析认为,CIIR 与 MVQ 的硫化体系差别大,难以在两种橡胶分子链之间产生交联,共硫化性能较差,致使 MVQ/CIIR 共混物的交联密度较低, M_H 下降。

2.2 物理性能

作为防毒面具罩体材料,防毒性能最为关键,但同时应具有良好的物理性能。图 2 和 3 示出了 MVQ 用量对共混物物理性能的影响。

从图 2 和 3 可以看出,随着 MVQ 用量的增大,MVQ/CIIR 共混物的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度基本呈降低趋势。分析认为,MVQ 的物理性能低于 CIIR,且 MVQ/CIIR 共混物属于热力学不相容体系,虽然在宏观上是均匀的,但是在微观上是多相体系,存在连续



■—邵尔 A 型硬度;●—撕裂强度。

图 2 MVQ 用量对共混物邵尔 A 型硬度和撕裂强度的影响

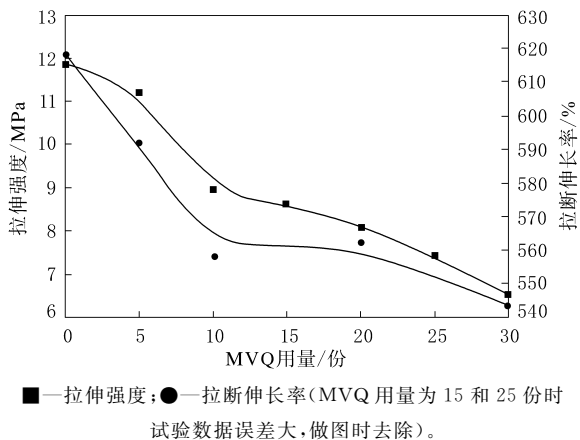


图3 MVQ用量对共混物拉伸强度和拉断伸长率的影响

相和分散相结构^[7],在拉伸变形时,两相边界上应力过于集中,受力方向为粒子尖端处,使两组分分离而出现空隙,导致共混体系在较小的拉断伸长率下受到破坏,拉伸强度下降。从图2和3还可以看出,MVQ用量为15份左右时,MVQ/CIIR共混物的邵尔A型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均出现变化稳定区,性能变化较小。

图4示出了MVQ用量对共混物耐老化性能的影响。

从图4可以看出:经过 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\times 24\text{ h}$ 老化后,与CIIR相比,MVQ/CIIR共混物的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率均较高;MVQ用量为15份时,MVQ/CIIR共混物的拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率达到最大值;随着MVQ用量

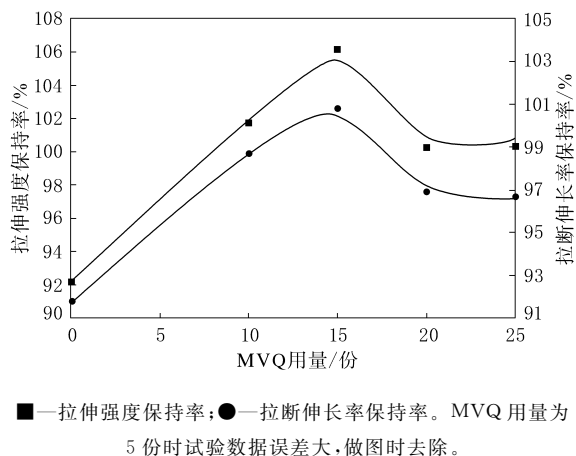


图4 MVQ用量对共混物耐老化性能的影响

的继续增大,MVQ/CIIR共混物的拉断伸长率和拉伸强度保持率均出现不同程度地下降,耐老化性能下降。分析认为,CIIR为饱和橡胶,耐热老化性能较好,而MVQ主链是由 $\text{Si}-\text{O}$ 键组成,其键能($450\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)远大于 $\text{C}-\text{C}$ 键能($345\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),MVQ分子链的高温稳定性更好^[8]。

2.3 防毒性能

图5示出了MVQ用量对共混物的芥子气“液-气”防护时间的影响。

从图5可以看出,MVQ用量为0~20份时,MVQ/CIIR共混物的芥子气“液-气”防护时间均可达到360 min(不透);但MVQ用量进一步增大,MVQ/CIIR共混物的芥子气“液-气”防护时间迅速缩短。原因在于MVQ的分子链柔顺性好,链段易于活动,毒剂液滴容易渗透,防毒性能差,从而降低了MVQ/CIIR共混物的防毒性能。MVQ用量为15份左右时,MVQ/CIIR共混物的防毒性能与CIIR相当,可满足作为单体材料的防护芥子气液滴时间指标要求(不短于360 min)。

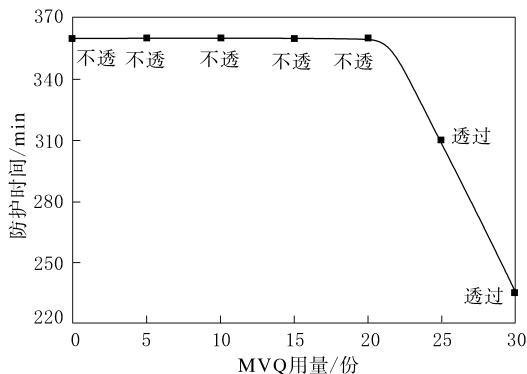


图5 MVQ用量对共混物防护时间的影响

2.4 耐低温性能

由于低温会致使橡胶制品性能下降,因此作为单体材料的橡胶必须具有较好的耐低温性能。硫化橡胶耐低温性能的优劣可以用脆性温度和耐寒因数来评价。图6示出了MVQ用量对共混物耐寒因数的影响。

从图6可以看出:随着MVQ用量的增大,MVQ/CIIR共混物的耐寒因数呈先减小后增大

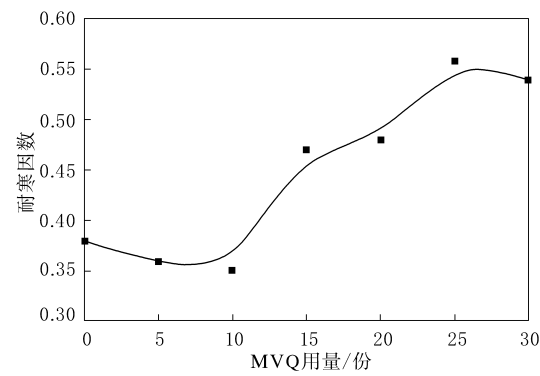


图 6 MVQ 用量对共混物耐寒因数的影响

再减小的趋势;MVQ 用量为 25 份时,MVQ/CI-IR 共混物的耐寒因数达到最大,低温性能得到较大改善;在 MVQ 用量为 30 份时,MVQ/CIIR 共混物的耐寒因数略有降低,但仍高于 CIIR。由此可见,适量的硅橡胶可使 MVQ/CIIR 共混物的耐寒性能得到明显改善,原因在于硅橡胶分子链具有良好的低温柔顺性,随着 MVQ 用量的增大,MVQ/CIIR 共混物中柔性分子链增加,玻璃化温度降低,低温性能得到改善^[9];但硅橡胶用量过大反而会导致 MVQ/CIIR 共混物的耐寒性能变差,表明 MVQ 用量有最佳范围,此时硅橡胶与 CIIR 共硫化性能较好。

此外,CIIR 和不同 MVQ/CIIR 共混比的共混物在 -50 ℃ 下均没有脆断,表明 MVQ/CIIR 共混物的低温脆性满足单体材料指标要求(耐寒级别不低于 2 级)。

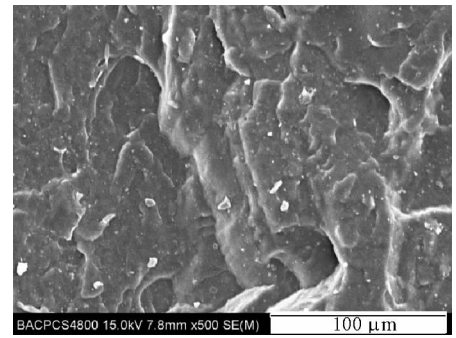
综上所述,MVQ 用量为 15~25 份时可以有效改善 MVQ/CIIR 共混物的低温性能。

2.5 微观结构

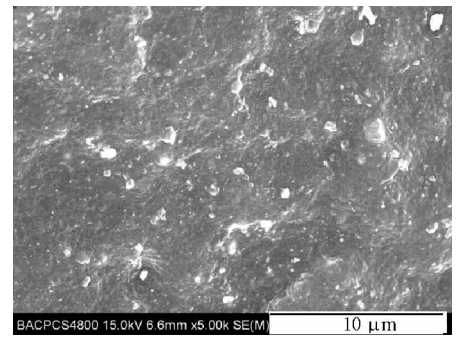
CIIR 和不同 MVQ/CIIR 共混比的共混物 SEM 照片如图 7~9 所示。

从图 7 可以看出,CIIR 的断裂面比较平整,断裂面上有少量凹痕和凸起;MVQ/CIIR 共混比为 15/100 的共混物断裂面比较粗糙,断裂面处的凹痕和孔洞增加。分析认为,MVQ 具有良好的耐低温性能,不易发生脆断,界面处 MVQ 从基体中拔出,导致断裂面不平整。

从图 7~9 还可以看出: MVQ/CIIR 共混比为 15/100 的共混物为“海-岛”结构两相体系,

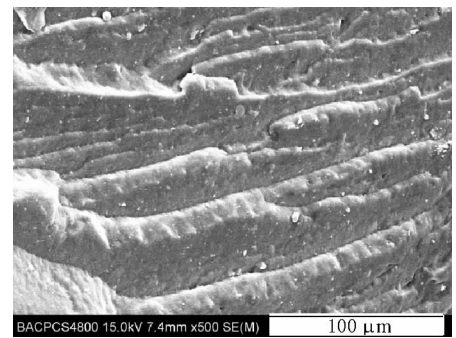


(a)放大 500 倍

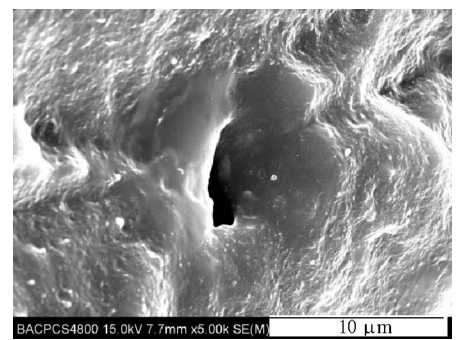


(b)放大 5 000 倍

图 7 CIIR 的 SEM 照片

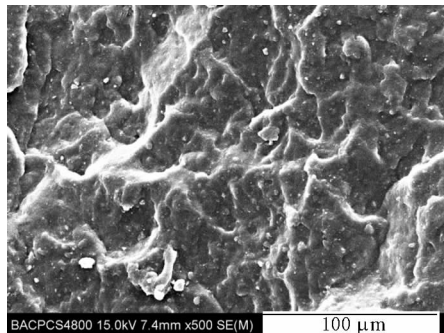


(a)放大 500 倍

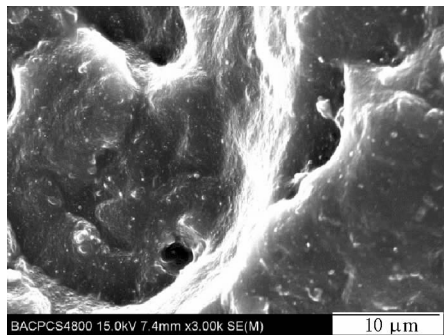


(b)放大 5 000 倍

图 8 MVQ/CIIR 共混比为 15/100 的共混物 SEM 照片



(a)放大 500 倍



(b)放大 3 000 倍

图9 MVQ/CIIR 共混比为 30/100 的共混物 SEM 照片

MVQ 在 CIIR 基体中呈分散相,原因在于 MVQ 用量小,被 CIIR 基体所包裹,很难形成连续相; MVQ/CIIR 共混比为 30/100 的共混物局部 MVQ 形成连续相,形成局部“海-海”结构,原因在于 MVQ 粘度比 CIIR 低,在共混组分中粘度低的一相倾向于生成连续相,粘度高一相则倾向于生成分散相^[10-11],随着 MVQ 用量的增大, MVQ 逐渐由分散相过渡到连续相,这也可以用来解释 MVQ/CIIR 共混比为 30/100 的共混物防毒性能显著降低现象。此外, MVQ 在 CIIR 基体中的分散相粒子较为粗大,而且可观测到较为清晰的两相界面,说明硅橡胶与 CIIR 相容性较差,宏观上共混物为均相体系,微观上共混物为多相体系。

综上所述, MVQ/CIIR 共混比为 15/100 左右时, MVQ/CIIR 共混物的硫化速度较快,邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度较为稳定,耐热老化性能和耐低温性能良好,对芥子气“液-气”的防护时间达到 360 min(不透),综合性能最佳。

3 结论

(1)与 CIIR 相比, MVQ/CIIR 共混物的 t_{10} (MVQ 用量为 5 份除外)和 t_{90} 缩短, V_c 增大,表明胶料的操作安全性降低,硫化速度提高。

(2)随着 MVQ 用量的增大, MVQ/CIIR 共混物的邵尔 A 型硬度、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均呈下降趋势, MVQ 用量为 15 份左右时出现性能稳定区。与 CIIR 相比, MVQ/CIIR 共混物的耐热老化性能提高, MVQ 用量为 15 份时,拉伸强度保持率和拉断伸长率保持率最大。

(3)在 MVQ 用量大于 20 份时,随着 MVQ 用量的增大, MVQ/CIIR 共混物对芥子气“液-气”防护时间逐渐缩短; MVQ 用量为 0~20 份时, MVQ/CIIR 共混物对芥子气“液-气”的防护时间达到 360 min(不透)。

(4)MVQ 用量为 15~25 份时, MVQ/CIIR 共混物的耐低温性能优异。

(5)MVQ/CIIR 共混比为 15/100 左右时, MVQ/CIIR 共混物的综合性能最佳。

参考文献:

- [1] 李小银. 防毒面具的现状和发展趋势[J]. 防化研究, 2007 (2): 53-60.
- [2] Zukas W X, Byrne C A. Facemask Material Survey[R]. 2006 (AD-A227015).
- [3] 王玉廷, 李小银, 栗丽, 等. 防毒面具罩体材料研究进展[J]. 中国个体防护装备, 2012(4): 10-15.
- [4] 李凯. 美军地面部队最新面部和呼吸道防护装备[A]. 中国化学会第八届防化学术讨论会论文集(上)[C]. 2010: 38-39.
- [5] 50-Series Protective Mask[EB/OL]. (2012-03-02). <http://www.avon-protection.com>.
- [6] 王雁冰, 黄志雄, 张联盟. 甲基乙烯基硅橡胶/丁基橡胶硫化性能和耐热性能研究[J]. 粘接, 2007, 28(2): 18-20.
- [7] 程清民, 罗世凯, 丁国芳. 硅橡胶/丁基橡胶共混体系的相容性研究[J]. 化工新型材料, 2010, 38(7): 109-111.
- [8] 张玉龙, 王化银. 热固性塑料改性技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2006: 254-255.
- [9] 金日光, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 107-108.
- [10] 邓本诚. 橡胶并用与橡塑共混技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 3-4.
- [11] 王国全. 聚合物共混改性原理与应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 86-87.

Effect of Blending Ratio on Properties of MVQ/CIIR Blend

WANG Yu-ting, LI Xiao-yin, LI Li, LI He-guo, HUANG Qiang, HUANGFU Xi-le

(Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China)

Abstract: The effect of blending ratio on the properties of MVQ/CIIR blend was investigated. The results showed that, compared with CIIR, t_{10} (except for the blend with 5 phr of MVQ) and t_{90} of the MVQ/CIIR blend were shortened, the curing rate increased, the Shore A hardness, tensile strength, elongation at break and tear strength decreased, and the thermal aging property was improved. When the addition level of MVQ was 0~20 phr, the protection time of MVQ/CIIR blend against mustard vapor reached 360 min (no permeation detected). When the addition level of MVQ was 25 phr, the low temperature resistance of the blend was improved remarkably. When the MVQ/CIIR blending ratio was about 15/100, the blend possessed optimum comprehensive properties.

Key words: CIIR; MVQ; blend; low temperature resistance; antitoxic property

橡机行业实现成功逆袭

中图分类号: TQ330.4; F27 文献标志码: D

中国化工装备协会橡胶机械专业委员会(简称橡机专委会)近日公布的数据显示,我国橡机行业在经历 2012 年负增长后成功逆袭,2013 年销售收入、出口创汇、利润等主要经济指标大幅增长,创历史新高。进入 2014 年,我国橡机企业大多订单饱满,预测 2014 年又是一个丰收年。但是随着山东对轮胎投资项目实施总量控制,橡机行业的潜在风险也逐渐加大。

(1) 产品供不应求。橡机专委会统计的数据显示,全国 30 家主要橡胶机械厂家 2013 年销售收入 99.42 亿元,比上年增长 21.5%,以此推算 2013 年我国橡胶机械总销售收入约 130 亿元,同比增长 22.6%。

受我国轮胎投资“小井喷”影响,轮胎机械的需求在 2013 年 3 月后剧增,橡机行业由早年的产销基本平衡转为供不应求。

(2) 出口创汇猛增。据统计,30 家企业 2013 年出口交货值 16.65 亿元,比上年大增 58.3%,以此推算我国橡机行业 2013 年总出口创汇 3 亿美元。

(3) 盈利风险凸显。2013 年下半年以后,橡机行业迎来较好盈利期。一是订单增加,买方市场转为卖方市场,橡机企业选择余地增大,订单价格相对较好;二是主要原材料价格走低;三是规模适当扩大有助于盈利水平提高。

面对这波轮胎投资热,橡机主流企业基本保持了相对理智,橡机专委会倡导企业主要围绕提高研发能力、加工精度、自动化程度及降低成本等进行技改升级,行业产能因此未现大幅提高。但是其他行业涌入橡机行业及小型橡机企业迅速成长,导致橡机行业产能仍有 10%~20% 的提升。

但是 2014 年以来,我国轮胎销售并不理想,行业开机率较低。尤其是 1 月山东宣布叫停轮胎新增产能项目,将对橡机设备需求产生较大影响,因此尽管订单较多,但企业应对这些订单能否顺利执行保持警惕。在产能达到一定规模后,订单的锐减可能对橡机行业造成巨大打击,这也应引起行业高度重视。

(摘自《中国化工报》,2014-03-13)

一种橡胶软管

中图分类号: TQ336.3 文献标志码: D

由南通市黄海电机有限公司申请的专利(公开号 CN 102863704A,公开日期 2013-01-09)“一种橡胶软管”,涉及的橡胶软管配方为:氯化聚乙烯 20~30,天然橡胶(NR) 20~30,再生胶 10~15,碳酸钙 1~3,炭黑 2~5,石蜡 3~5,磷酸脂肪醇酯、己二酸酯或环氧大豆油 2~3,助剂 2~3。该橡胶软管拉伸强度大,无裂纹,具有良好的耐寒性能和耐老化性能,且耐寒性能随着 NR 用量的增大而提高。

(本刊编辑部 赵敏)