

超声波在线表征 MVQ/EVA 复合材料的交联过程

井龙¹, 王克俭^{1*}, 黄艳华², 王鹏², 姬岩岩¹, 谢超杰¹, 贾志诚¹

1. 北京化工大学 机电工程学院, 北京 100029

2. 中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095

摘要: 通过安装超声探头的无转子硫化仪监测硅橡胶 (MVQ)/乙烯—醋酸—乙烯酯共聚物 (EVA) 复合材料的交联过程得到了声速和扭矩曲线, 对比其相似性提出了超声波表征 MVQ/EVA 复合材料硫化历程的方法, 指出超声波对微观结构和密实度变化更加灵敏。采用压力—体积—温度 (PVT)—超声波检测装置同步测试了 MVQ/EVA 复合材料的比容和声速, 通过直线拟合法得到了声速与比容之间的定量关系式, 以此为基础可以在线监测超声波信号而预估比容值和橡胶硫化进程。

关键词: 超声波表征; 硅橡胶 (MVQ); 硫化仪; 声速; 比容

中图分类号: TB332 文献标识码: A DOI: 10.19452/j.issn1007-5453.2018.08.075

橡胶材料经过密炼机和开炼机混炼以后必须经过高温硫化才能获得良好的物理机械性能, 灵敏地监测硫化过程对工艺优化以及材料改性至关重要^[1,2]。橡胶硫化过程的测试方法常见的有门尼黏度计法、平衡溶胀法、化学测定法、透射电子显微镜 (TEM) 法以及无转子硫化仪法等。超声波检测技术在线检测具有无损、穿透能力强、设备简单、探头安装方便以及信号反馈快速等特点, 在很多领域得到广泛应用。例如, 超声波在线表征橡胶硫化过程^[3,4]、聚合物熔融和结晶过程^[5,6], 以及聚合物相结构以及黏度和熔融指数等流变性能的变化^[7-9]。本文采用安装超声波传感系统的压力—体积—温度 (PVT) 检测装置和无转子硫化仪, 同步监测了硅橡胶 (MVQ)/乙烯—醋酸—乙烯酯共聚物 (EVA) 复合材料在硫化过程中 PVT、扭矩和超声波变化, 表征了硫化过程, 为其配方的研究提供科学的研究方法。

1 试验材料及方法

1.1 原料与仪器

甲基乙烯基硅橡胶 (110-2VT) 为晨光化工研究院产品; EVA (ES18002), 醋酸乙烯 (VA) 含量 18wt%, 为韩国 LG 集

团产品; 气相法白炭黑 (A-200) 为德国德固萨公司产品; 羟基硅油为中昊晨光化工研究院产品; Fe_2O_3 、2,5-二甲基-2,5-二(过氧化叔丁基)己烷 (DBPH) 等常用配合剂均为市售。

密炼机 (XSM-500) 为上海科创橡塑机械设备有限公司产品; 开炼机 (XK-160) 为广东省湛江机械厂产品; 硫化仪为北京化工大学附属工厂产品; 安装超声波检测系统的 PVT 装置和无转子硫化仪装置为自制^[10]。

1.2 制样

硅橡胶基本配方 (质量比): 生硅胶: 白炭黑: 羟基硅油: 过氧化物: Fe_2O_3 的质量比为 100:40:10:0.8:3。EVA 混合到 MVQ 生胶质量比为 0:100, 10:100, 20:100, 30:100 (其他组分相同)。

在密炼机中加入计算量的 MVQ 生胶, 在 100℃ 塑炼 1min。接着添加 EVA 混炼均匀。然后进行排胶, 在开炼机上添加羟基硅油、 Fe_2O_3 、白炭黑、DBPH, 打三角包, 薄通, 下片, 得到混炼胶。

1.3 测试与表征

1.3.1 超声法表征 MVQ/EVA 复合材料交联过程

采用实验室自制的超声—无转子硫化仪装置, 同步采

收稿日期: 2018-04-02; 退修日期: 2018-05-24; 录用日期: 2018-06-26

基金项目: 航空科学基金 (201535S9001)

* 通信作者: Tel.: 13911728601 E-mail: wangkj@mail.buct.edu.cn

引用格式: Jing Long, Wang Kejian, Huang Yanhua, et al. Ultrasonic on-line characterization of MVQ/EVA composite cross-linking[J]. Aeronautical Science & Technology, 2018, 29 (08): 75-78. 井龙, 王克俭, 黄艳华, 等. 超声波在线表征 MVQ/EVA 复合材料的交联过程[J]. 航空科学技术, 2018, 29 (08): 75-78.

集 MVQ/EVA 硫化过程的扭矩和超声波声速。硫化条件：恒温 160℃，恒压 3MPa，硫化 20min。

1.3.2 PVT—超声波同步测试

将样品放入实验室自制的 PVT—超声波在线监测装置料腔中，通过改变柱塞的位移来控制料腔的压力，试验分别在 4 个压力 (5MPa、10MPa、15MPa、20MPa) 和 4 个温度 (150℃、155℃、160℃、165℃) 下进行，采集硫化过程中 PVT 和超声波数据。

2 结果与讨论

2.1 超声—无转子硫化仪表征 MVQ/EVA 硫化过程

图 1 (a) 为橡胶硫化过程的扭矩曲线。可知，焦烧阶段扭矩值不断下降，与之对应的图 1 (b) 中声速值下降速率最快阶段；交联反应阶段扭矩值逐渐升高，与扭矩相对应的声速值下降速率变的缓慢，此时阻尼网络结构开始形成；硫化结束后阻尼网络结构基本形成，此时对应的扭矩值和声速值趋于恒定。并且从图 1 (b) 中还可以看出硫化结束时的声速值随 MVQ/EVA 复合材料中 EVA 含量升高而减小。

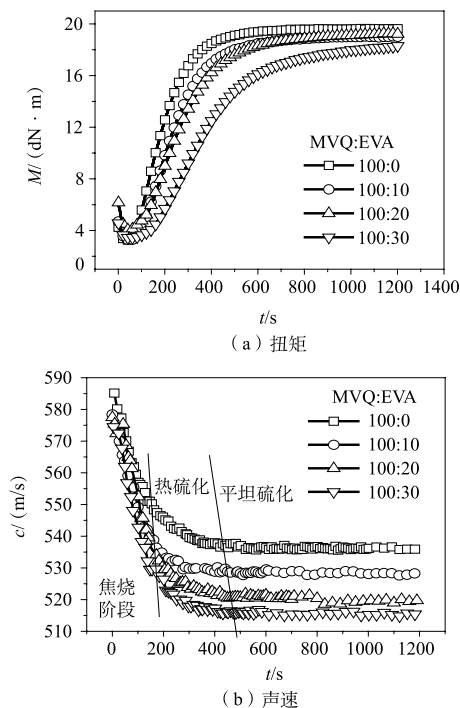


图 1 160℃、3MPa 条件下 MVQ/EVA 硫化过程中扭矩和声速变化曲线

Fig.1 Curves of torque and ultrasonic velocity of MVQ/EVA during vulcanization at 160℃ and 3MPa

2.2 硫化压力、硫化温度对 MVQ/EVA 声速的影响

图 2 为纯硅橡胶和 MVQ : EVA=100 : 30 复合材料硫

化结束时声速与温度和压力的变化关系，同一温度下，纯硅橡胶和 MVQ : EVA=100 : 30 交联反映结束时的声速值与压力成正比；这主要是由于压力制品被压得越密实越有利于超声波传播，进而使声速增加。

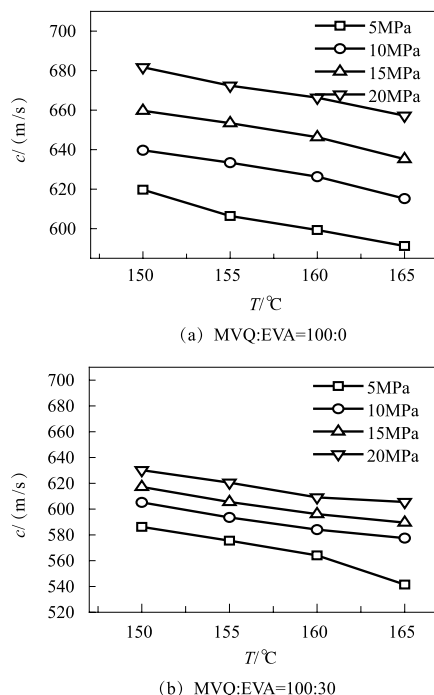


图 2 MVQ 和 MVQ/EVA 复合材料声速随温度和压力的变化
Fig.2 Curves of ultrasonic velocity versus temperature and pressure for MVQ and MVQ / EVA

2.3 超声法对 MVQ/EVA 复合材料的比容分析

图 3 为不同温度及不同压力下纯硅橡胶和 MVQ : EVA=100 : 30 复合材料硫化结束时的比容与温度变化关系。同一压力及 EVA 含量时，温度越高，比容越大，这主要由于升高温度，促使了 MVQ 及 MVQ/EVA 复合材料膨胀，比容减小；同一温度下，压力越大比容越小，这主要是因为压力越大，MVQ 及 MVQ/EVA 复合材料越密实，物料体积比容减小。

可见，同一物料在同一温度下，随着压力增加，物料比容减小，声速增加。

2.4 MVQ/EVA 的声速—比容的模型分析

为进一步获得声速与比容的关系，下面以 MVQ : EVA=100 : 20 复合材料为例采用线性方程拟合法研究了 MVQ/EVA 复合材料制品比容与声速的关系。

恒定温度下，MVQ/EVA=100 : 20 复合材料硫化结束时的比容与声速呈线性变化，用直线方程 (1) 进行拟合，结果如图 4 所示。

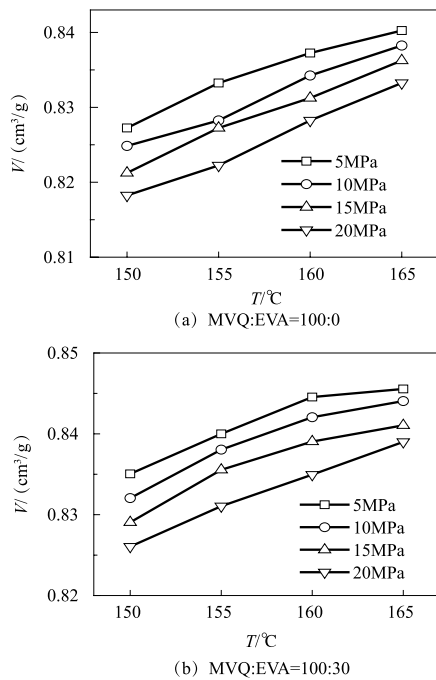


图3 MVQ和MVQ/EVA复合材料比容随压力和温度的变化
Fig.3 Curves of specific volume versus temperature and pressure for MVQ and MVQ/EVA

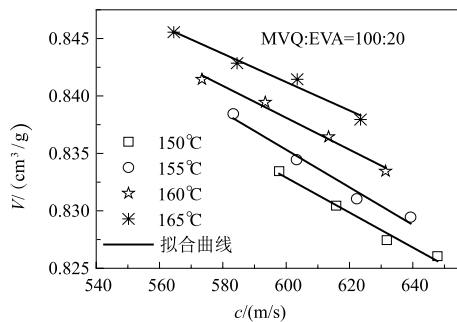


图4 恒温下比容与声速的试验值及线性拟合曲线
Fig.4 Experimental values and linear fitting curves of specific volume and sound velocity at constant temperature

$$V_f = A_L + B_L \cdot c \quad (1)$$

式中： c 为硫化结束时的声速， V_f 为硫化结束时的比容， A_L 、 B_L 是与温度有关的参数。

对于配比为100：20的MVQ/EVA复合材料，参数 A_L 与 B_L 与温度的关系如图5所示。 A_L 与 B_L 随温度和压力变化不大。不同EVA含量的MVQ/EVA复合材料的 A_L 与 B_L 值见表1。

通过对MVQ/EVA复合材料硫化结束时声速—比热容的模型分析可知，不同EVA含量的MVQ/EVA复合材料参数 A_L 、 B_L 值可以通过不同温度下拟合的 A_L 与 B_L 平均值得到，所以MVQ/EVA复合材料的交联过程中材料比容变化可以通过式(1)计算得到。

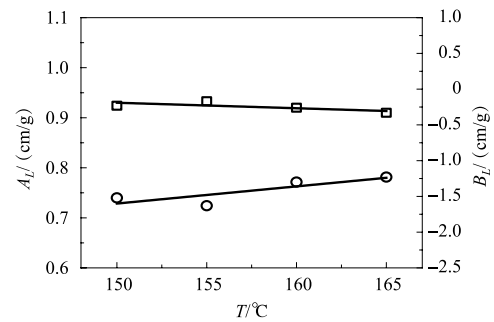


图5 参数 A_L 、 B_L 与温度的线性拟合曲线
Fig.5 Linear fitting curve of parameters A_L 、 B_L and temperature

表1 拟合参数 A_L 和 B_L 的值
Table 1 Fitting parameters A_L and B_L values

MVQ, EVA	A_L	B_L	R^2
100 : 0	0.912	-1.335	0.991
100 : 10	0.919	-1.405	0.993
100 : 20	0.922	-1.421	0.995
100 : 30	0.944	-1.780	0.992

3 结论

采用超声—无转子硫化仪装置和超声—PVT装置在线监测了MVQ/EVA的交联过程：

(1) 对比硫化过程中无转子硫化仪的扭矩和超声波声速的变化规律，验证了超声波表征橡胶硫化过程的方法。

(2) 同一压力及温度下，MVQ/EVA硫化结束时的声速随着EVA含量的增加而减小；同一压力及EVA含量下，温度越高，MVQ/EVA复合材料的硫化结束时的比容越大，声速越低；同一温度及EVA含量下，压力越大比容越小，声速越高。

(3) 拟合得到了声速与比容之间的近似线性定量关系，以此为基础可以在线监测超声波信号而预估硫化进程和其中比容变化。

AST

参考文献

- [1] 李鑫. 硫化工艺对NR硫化胶微观结构及性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
Li Xin. Effect of vulcanization process on microstructure and properties of NR vulcanizate[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [2] 徐桂勇. 硫化工艺对高填充NR物理化学网络及性能的影响[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2014.
Xu Guiyong. Effect of vulcanization process on highly filled NR physical chemistry network and performance[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [3] Liu X, Ying G, Bian L, et al. Preparation and characterization

- of natural rubber/ultrafine full-vulcanized powdered styrene-butadiene rubber blends[J]. *Polymer Bulletin*, 2014, 71 (8): 2023–2037.
- [4] Jaunich M, Stark W. Monitoring the vulcanization of rubber with ultrasound: Influence of material thickness and temperature[J]. *Polymer Testing*, 2009, 28 (8): 901–906.
- [5] Reignier J, Tatibouët J, Gendron R. Effect of dissolved carbon dioxide on the glass transition and crystallization of poly (lactic acid) as probed by ultrasonic measurements[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 112 (3): 1345–1355.
- [6] 王兴旺, 王克俭, 姜卓钰, 等. 超声波表征聚丙烯 / 碳酸钙复合材料非等温结晶过程 [J]. *塑料*, 2016 (5): 53–56.
- Wang Xingwang, Wang Kejian, Jiang Zhuojun, et al. Non-isothermal crystallization of polypropylene/calcium carbonate composites by ultrasonic wave characterization[J]. *Plastics*, 2016 (5): 53–56. (in Chinese)
- [7] Wang S, Lin C, Sun H, et al. Ultrasonic characterization of phase morphology of high density polyethylene/polyamide 6 blend melts[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2012, 52 (2): 338–345.
- [8] Kumar S P, Sakthipandi K, Gayathiri R, et al. Online ultrasonic characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Na}_x\text{MnO}_3$: Bulk and nanostructured perovskites[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2016, 47 (2): 278–287.
- [9] Colin H, Michael T, Takeaki N, et al. Monitoring of bearing failure in composite bolted connections using ultrasonic guided waves: a parametric study[J]. *Structural Health Monitoring*, 2014, 13 (1): 94–105.
- [10] 程丽华. 超声波在线检测聚合物热动力学转变过程的研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2014.
- Cheng Lihua. Research on ultrasonic thermodynamics of polymer thermodynamic transition process[D]. Beijing: Beijing University of Chemical and Technology, 2014. (in Chinese)

作者简介

井龙 (1989–) 男, 硕士。主要研究方向: 聚合物加工性能在线表征。

Tel: 13552920686 E-mail: 137162527@qq.com

王克俭 (1971–) 男, 博士生导师。主要研究方向: 材料加工及机械。

Tel: 13911728601 E-mail: wangkj@mail.buct.edu.cn

Ultrasonic On-line Characterization of MVQ/EVA Composite Cross-linking

Jing Long¹, Wang Kejian^{1,*}, Huang Yanhua², Wang Peng², Ji Yanyan¹, Xie Chaojie¹, Jia Zhicheng¹

1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical and Technology, Beijing 100029, China

2. AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

Abstract: The cross-linking process of silicone rubber (MVQ) /ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) composites was monitored by a rotorless curing rheometer equipped with an ultrasonic probes to obtain the torque and the sound velocity curves. The method of ultrasonic characterization of MVQ/EVA vulcanization was proposed in comparison with the one by torque curve. It was pointed out that ultrasonic wave was sensitive to the changes in compactness and microstructure. The specific volume and sound velocity of the MVQ/EVA composites were measured simultaneously using a Pressure-Volume-Temperature (PVT) –ultrasonic testing device. The quantitative relationship between sound velocity and specific volume was obtained when fitting them by linear equation. Further, monitoring the ultrasonic transmission signal in rubber can estimate the specific volume and vulcanization process.

Key Words: ultrasonic characterization; silicone rubber (MVQ); vulcanizer; sound velocity; specific volume

Received: 2018-04-02; Revised: 2018-05-24; Accepted: 2018-06-26

Foundation item: Aeronautical Science Foundation of China (20153559001)

*Corresponding author. Tel.: 13911728601 E-mail: wangkj@mail.buct.edu.cn