# 超声波在线表征 MVQ/EVA 复合材料的 交联过程

井龙<sup>1</sup>,王克俭<sup>1,\*</sup>,黄艳华<sup>2</sup>,王鹏<sup>2</sup>,姬岩岩<sup>1</sup>,谢超杰<sup>1</sup>,贾志诚<sup>1</sup>

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练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<sup>[1,2]</sup>。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<sup>[3,4]</sup>、聚合物熔融和结 晶过程<sup>[5,6]</sup>,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<sup>[7-9]</sup>。本文采用安装超声波传感系统的压力一体 积一温度 (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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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 (义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<sup>[10]</sup>。

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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、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 Keijan, Huang Yanhua, et al. Ultrasonic on-line characterization of MVO/EVA composite crosslinking[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 MVO/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°C 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: E-VA=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。





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

$$V_f = A_L + B_L \cdot c \tag{1}$$

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一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*<sub>L</sub>、*B*<sub>L</sub> 值可以通过不同温度下拟合的 *A*<sub>L</sub> 与 *B*<sub>L</sub> 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<sub>L</sub> 和 B<sub>L</sub> 的值 Table 1 Fitting parameters A<sub>1</sub> and B<sub>1</sub> 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。

## 参考文献

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 styrenebutadiene rubber blends[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71 (8) : 2023-2037.

- 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-iso-thermal 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 La1-xNaxMnO<sub>3</sub>: 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, wangki@mail buct edu cn

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

Jing Long<sup>1</sup>, Wang Kejian<sup>1,\*</sup>, Huang Yanhua<sup>2</sup>, Wang Peng<sup>2</sup>, Ji Yanyan<sup>1</sup>, Xie Chaojie<sup>1</sup>, Jia Zhicheng<sup>1</sup> *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