

在硫黄、过氧化物和金属氧化物硫化体系中 硅烷-橡胶的偶联作用

黄祖长 编译

在众多不同应用领域中所用的工业橡胶制品,炭黑通常是首选的填料。而白色或彩色胶料则常用陶土和白炭黑,对于要求高补强的应用,沉淀法白炭黑与硅烷偶联剂并用则很有效。本文着重介绍白炭黑-硅烷填充体系在三种不同弹性体中的补强作用。为了对比,也研究了对应的炭黑胶料。首先研究了胶辊用白炭黑填充 NBR 标准胶料中起硫黄作用的硅烷,着重研究了该胶料的静态和动态性能。其次,分别用乙烯硅烷和一种活性剂研究了用过氧化物硫化剂硫化的 EPDM 和 EPM 胶料的交联效率。最后,检验了金属氧化物硫化的含与不含硅烷偶联剂的氯丁橡胶胶料。

众所周知,硅烷能使白炭黑和橡胶间产生偶联,从而提高了白炭黑填充胶料的补强性。硅烷,比如最常见的三烷氧基甲硅烷基硅烷,一部分与白炭黑表面偶联,另一部分有机官能团则在硫化过程中与橡胶偶联。用 TESPT[双-(三乙氧基甲硅烷基丙基)多硫化物]作为硫黄硫化胶料的一种偶联剂已获得充分肯定,近来已通过了审查。TESPT 的主要用途是用于生产胎面胶,以提高轮胎的湿路面行驶性和降低燃油消耗。除了 TESPT 在轮胎工业中的这一主要用途外,该偶联剂适用于各种非普通二烯橡胶的聚合物。为了获得最佳的补强效果,应根据胶料中的橡胶类型和硫化体系,合理地选择硅烷的类型。

本研究的目的是认识在不同硫化体系的三种不同类型的弹性体(NBR, EPDM/ EPM 和 CR)中使用不同硅烷时对白炭黑-橡胶偶联作用的影响。每种硅烷提供白炭黑-橡胶偶联作用的有效性是用这些胶料的静态和动态性能、硫化特性及可加工性来证明。除了橡胶数据外,还评价了某些 NBR 胶料试样磨损表面的 SEM 形态,以便与耐磨性数据建立关系,从而证明胶料中硅烷对白炭黑-橡胶偶联作用的影响。

在本文的第一部分,研究了硫黄硫化的 NBR 中含多硫化物(-S_x-),巯基(-SH)和硫氰(-SCN)基团的双功能硫硅烷的偶联作用。由于 NBR 的低双键含量和比 BR 高得多的极性,预计橡胶与普通二烯橡胶有明显差别。

本文的第二部分,研究了过氧化物硫化的胶料中,乙烯基硅烷作为活性剂和偶联剂的用途。已有报告指出,像乙烯基三乙氧基硅烷(VP Si 225)之类的硅烷中含有的双键,最适合于提供白炭黑-橡胶的交联。在这一研究中,对含乙烯硅烷,过氧化物硫化,白炭黑填充的 EPDM 和 EPM 胶料与含在过氧化物硫化的胶料中常使用的活性剂 TAC 单体(三烯丙基氰酸盐)的胶料进行了对比。在两种不同的聚合物中研究了 TAC 和乙烯硅烷对交联效率的影响,这两种胶料是:含可提供双键的第三单体的 EPDM 和没有这种交联键作为侧链的 EPM。

在本文的第三部分,研究了在金属氧化物硫化的 CR 胶料中使用巯基硅烷的情况,并与最常用的氨基硅烷和氯丙基三乙氧基硅烷的结果进行了对比。在所有的三种聚合物体系中都含有单官能团的烷基硅烷,但这些硅烷只起加工助剂的作用,用来降低胶料的粘度,而不提供橡胶-白炭黑间的偶联。为了对比,每种胶料也都使用了炭黑填充胶。

1 试验部分

1.1 材料

本研究所用的各种类型的液体硅烷都是市售的工业产品。它们的化学名称及其特性列于表 1。沉淀法白炭黑的 BET(低温氮吸附法)比表面积为 175m²/g, CTAB(溴化十六烷基三甲基铵

附法) 比表面积为 $165\text{m}^2/\text{g}$ 。对照试验使用了 N330 和 N550 炭黑。研究的聚合物是 NBR、CR 和 EPDM/EPM。EPM 和 EPDM 的乙烯质量分

数分别为 64 % 和 71 %。EPDM 中的二烯 (ENB) 质量分数为 5 %。EPM 和 EPDM 在 125 下的门尼粘度分别为 63 和 65 门尼单位。

表 1 所用硅烷的类型和特性

化学名称	结构	商品名	相对分子质量	密度, g/cm^3
双-(三乙氧基甲硅烷基丙基) 多硫化物, < X > = 3. 8 (TESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_x$ $(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Si 69	532	1. 10
3-巯基丙基三乙氧基硅烷 (MTEO)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	VP Si 263	238	0. 93
3-巯基丙基三甲氧基硅烷 (MTMO)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	VP Si 163	196	1. 05
3-硫氰基丙基三乙氧基硅烷 (TCPTES)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SCN}$	Si 264	263	1. 03
乙烯三乙氧基硅烷 (VTEO)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$	VP Si 225	190	0. 90
3-氯丙基三乙氧基硅烷 (CIPTES)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	Si 230	241	1. 01
辛基三乙氧基硅烷 (OCTEO)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	VP Si 208	276	0. 88
丙基三乙氧基硅烷 (PTEO)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	VP Si 203	206	0. 89

表 2 NBR 胶料的配方

第 1 和第 2 阶段	1A Si 69	2A VP Si 263 _H	3A VP Si 263 _L	4A VP Si 163	5A Si 264	6A VP Si 208	7A N550
丁腈橡胶 NT3445C	100	100	100	100	100	100	100
白炭黑 7000 GR	45	45	45	45	45	45	-
炭黑 N550	-	-	-	-	-	-	45
Si 69	2. 50	-	-	-	-	-	-
VP Si 263	-	2. 24	1. 25	-	-	-	-
VP Si 163	-	-	-	1. 84	-	-	-
Si 264	-	-	-	-	2. 47	-	-
VP Si 208	-	-	-	-	-	2. 59	-
其他化学助剂: ZnO 3; 硬脂酸 1; Vulkanol 85 5; Vulkanox HS 1. 5 Vulkanox MB 1. 5							
MBTS	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8	1. 8
硫黄	2. 00	2. 27	2. 40	2. 27	2. 27	2. 27	2. 27

注: VP Si 263_H 和 VP Si 263_L 分别表示等 mol 数的 VP Si 263 和降低用量的 VP Si 263。

1. 2 胶料配方

NBR, EPDM/EPM 及 CR 胶料的配方分别示于表 2 至表 4。

在 NBR 胶料中, 是按等 mol 数添加硅烷 Si 69, VP Si 263, VP Si 163, Si 264 和 VP Si 208; 硫黄含量按化合物中所具有的可比的“游离”硫含量进行调节。此外, 在 NBR 胶料中还包括了一种低用量的高活性 VP Si 263 的胶料。这些胶料都

是采用三段混炼法在密炼机中制成的, 第一和第二段混炼的总时间为 8. 7min, 排胶温度为 150 ~ 155 。

EPDM 和 EPM 配方中含有白炭黑加 VP Si 225, VP Si 208 和 TAC。为了对比, 在 N550 填充的 EPDM/EPM 胶料中也添加了 TAC 和 VP Si 225。VP Si 208 只能使白炭黑表面具有疏水性和降低因吸附和/或引发剂的去活作用引起的对白炭黑表面极性的影响。这种烷基硅烷不能提

供白炭黑-橡胶间的化学交联。胶料是采用二段混炼法在密炼机中制成的,第一段混炼的总时间为6min。排胶温度为160℃。

表3 EPM和EPDM胶料的配方

第1阶段	1B/7B	2B/8B	3B/9B	4B/10B	5B/11B	6B/12B
	U7K/VP Si 208	U7K/VP Si 225	U7K/TAC	N550	N550/TAC	N550/VP Si 225
EPM或EPDM	100	100	100	100	100	100
白炭黑 7000 GR	50	50	50	-	-	-
炭黑 N550	-	-	-	50	50	50
VP Si 225	-	1.5	-	-	-	1.5
VP Si 208	1.5	-	-	-	-	-
其他化学助剂:硬脂酸锌 0.5;Carbowax 3350 2;Sunpar 2280 40						
第2阶段						
过氧化物(40%)	7	7	7	7	7	7
TAC	-	-	0.75	-	0.75	-

表4 CR胶料的配方

第1阶段	1C	2C	3C	4C	5C	6C
	VP Si 203	Si 230	VP Si 263L	VP Si 263H	VP Si 163	N330
氯丁橡胶 210	100	100	100	100	100	100
白炭黑 7000 GR	45	45	45	45	45	-
N330	-	-	-	-	-	50
VP Si 203	1.7	-	-	-	-	-
Si 230	-	2	-	-	-	-
VP Si 263	-	- 1.0	1.5	-	-	-
VP Si 163	-	-	-	-	0.82	-
其他化学助剂:硬脂酸 0.5;MgO 4;Santicizer 148 15;Sundex 790 5;4010NA/LG 1;石油胶体 2						
第2阶段						
ZnO	5	5	5	5	5	5
PB(ETU)-75	1	1	1	1	1	1

注:VP Si 263H和VP Si 263L分别表示等 mol 数和低用量的VP Si 263。

在CR配方中,也是按等 mol 数添加VP Si 203, Si 230, VP Si 263和VP Si 163,在使用VP Si 263时,同样也制备了低剂量硅烷的胶料。表中的“H”和“L”标志,分别表示等 mol 数硅烷添加量和低添加量。CR胶料采用二段混炼法混炼,第一段混炼的总时间为4.4min。第一阶段混炼在密炼机中进行,而第二阶段混炼则是在开炼机上完成。CR胶料在第一阶段混炼的温度低于120℃,这是因为这些胶料高温下易焦烧。由于混炼温度较低,可以认为某些硅烷反应是在混炼过程中发生的,有些是在硫化过程中发生的。

2 试验方法

按照ASTM 5289方法,用MDR(可变口型流变仪)在160℃(对NBR),180℃(对EPDM/EPM)及170℃(对CR)下测量胶料的硫化性能。按ASTM D1646方法在100℃下测量门尼粘度(ML 1+4)。按ASTM 2663中的方法C,用一台分散分析仪测量分散指数(DI)。除此之外还测量了下列性能:应力-应变性能(ASRM D 412),抗撕裂(C型试样)性能(ASTM 624)和硬度(邵尔A)。在测量老化性能时,先将拉伸试片在一台

空气循环烘箱 (ASTM D 573) 和在 3 # 油 (ASTM D 471) 中老化。老化后,在室温下测量试片的拉伸性能。

采用固特异 (Goodyear) 角磨耗试验机测定耐磨耗性,按 ASTM 395 方法 B 测定压缩永久变形。用扫描电子显微镜 (SEM) 研究了橡胶试样的磨损表面。从 Goodyear 角轮磨耗后的试样面上切取尺寸为 0.5mm × 0.5mm 的试片,在用 SEM 观察之前,于高真空下在试片上涂覆炭。由此获得了所有照片的反向散射的电子映象。

用 Zwick 回弹试验方法测量了回弹性,用 Goodrich 屈挠试验机测量了生成热。用 MTS 831 弹性体试验机,在 0 和 60, 2 % 和 8 % 双应变振幅 (DSA) 和 12 Hz 频率下测量了 $\tan \delta$ 和 E 。

3 结果与讨论

3.1 用硫黄硫化的 NBR 胶料

在这种标准的 NBR 胶辊用胶料的配方中,硫官能团硅烷 Si 69, VP Si 263, VP Si 163 和 Si 264 以及单官能团烷基硅烷 VP Si 208 都是以等 mol 数的方式配料,但 3A 号胶料例外,它的 VP Si 263 用量减半。Si 69 主要是多硫化物硅烷, VP Si 263、VP Si 163 与 Si 264 是单硫化物硅烷。在硫化阶段,硅烷中的这些硫官能团能同 NBR 反应。就反应能力而言,巯基硅烷 (VP Si 163 和 VP Si 263) 的反应性最强。而硫氰基硅烷 (Si 264 的嵌段巯基硅烷) 以及多硫化物 ($S_2 \sim S_5$) 硅烷 (Si 69),在偶联反应之前都必须先活化。由于反应机理不同,这些硅烷间的偶联效率以及结构差别是可想而知的。对于采用传统硫化体系的 Si 69,主

要是形成多硫化物结构。在 Si 264 和 VP Si 163 的情况下,其硅烷-橡胶键的结构,至今未见有报道。烷基硅烷 VP Si 208 只含有一个辛基链,是用来降低填料-填料间的相互作用而不能与橡胶产生偶联。

由于 VP Si 163 含有三甲基甲硅烷基基团,使这种硅烷比含三乙氧基甲硅烷基的 VP Si 263 更容易同白炭黑反应,但是,它在硅烷化过程中释放出的甲醇可能引起麻烦。在使用 Si 264 时也必须考虑到硫氰基可能释放出 HCN 的问题,如果混炼和硫化物场所安装上有效的通风系统,就不会造成毒害。

3.2 NBR——硫化特性与加工性

正如表 5 所示,使用巯基硅烷 VP Si 163 和低剂量与高剂量的 VP Si 263 (即 VP Si 263L 和 VP Si 263H),会导致比其他硅烷和炭黑对照胶料更高的胶料粘度和更短的焦烧时间。VP Si 163 胶料显示出最短的焦烧时间和最高的门尼粘度,与 VP Si 163 和高剂量的 VP Si 263 相比,低剂量的 VP Si 263 也改善了胶料的粘度和焦烧时间。这些数据说明,含巯基硅烷的胶料在混炼过程中就已经发生了一定程度的预交联,但使用低剂量的这些硅烷仍可以加工。

以低应变 (0.5 弧度) 下测得的扭矩差 ($M_H - M_L$) 代表了胶料的模量,它是由母体交联键 (硫交联键)、填料-填料网络及白炭黑-橡胶偶联引起的。应注意, Si 264 显示出最高的扭矩差,而 VP Si 163 的扭矩差最小,这可能是因 VP Si 163 极低的填料网络造成的。在含 VP Si 163 和 N550 的胶料中观测到最快的硫化速率 (100/ $t_{90} - t_{S1}$),而 Si 69 呈现出最低的硫化速率。

表 5 NBR 胶料的粘度和硫化特性

性能	胶 料						
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
	Si 69	VP Si 263H	VP Si 263L	VP Si 163	Si 264	VP Si 208	N550
ML 1+4, 100, (MU)	64		72	78	64	62	58
$M_H - M_L$, (dNm), 160	27.7	77	28.9	22.5	29.8	25.5	22.4
t_{S1} , min	1.1	27.1	0.8	0.5	1.2	1.2	1.0
t_{20} %, min	2.5	0.6	1.6	0.9	2.2	2.3	1.3
t_{90} %, min	17.7	1.2	14.5	11.3	15.0	13.5	11.9
硫化速率指数, min^{-1}	6.0	15.9	7.3	9.3	7.3	8.1	9.2
门尼焦烧, min	7.5	6.5	5.2	3.0	7.5	8.0	5.0

表6 NBR胶料的静态硫化性能

性能/度	胶料						
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
	Si 69	VP Si 263 _H	VP Si 263 _L	VP Si 163	Si 264	VP Si 208	N550
硬度	70		70	70	72	69	69
100%定伸应力,MPa	2.3	71	2.2	2.6	2.6	1.6	3.9
300%定伸应力,MPa	8.3	2.2	8.0	11.9	11.0	3.7	14.3
M300% M100%	3.6	8.4	3.6	4.7	4.2	2.3	3.7
拉伸强度,MPa	18.1	3.8	19.6	18.9	16.0	18.3	16.1
拉断伸长率,%	490	18.3	510	390	380	620	330
角磨损损失,g/h	20.2	490	21.9	11.0	19.4	31.3	15.5
压缩永久变形(100×70h),%	75.0	20.2	77.6	71.7	70.5	66.1	51.2
分散指数	96		96	94	93	74	99

3.3 NBR——静态硫化胶性能

表6给出了应力-应变数据,应力-应变曲线示于图1。所有胶料的硬度都相似,但模量却有明显差别。高模量比(300%模量/100%模量)表示强填料-填料相互作用引起的高补强性。与其他硅烷和炭黑参照胶料相比,VP Si 163和Si 264显示出较高的300%/100%模量比,VP Si 208因其没有偶联能力而导致最差的补强性。从VP Si 163的高撕裂强度、极好的耐磨性(图2)以及低压缩永久变形可以看出它的高补强性。Si 264胶料也具有低压缩永久变形和良好的耐磨性。在用硫氰基硅烷Si 264时观测到的高补强性则归因于其对白炭黑-橡胶的强偶联作用。由于有报告称Si 264和Si 69在BR和SBR中的补强性相同, Si 264在NBR中的补强性比Si 69高的原因可能是因为它在这种极性橡胶中的高偶联能力造成的。尽管如此,使用Si 69或VP Si 263时除了不能达到炭黑填充胶料良好的压缩永久变形外,仍能提供与炭黑胶料可比的极好的补强性(模量,耐磨性)。

3.4 NBR——磨损表面的SEM分析

耐磨耗是橡胶最重要的补强性之一,它常用于预测胎面、鞋底和胶辊等橡胶产品的使用寿命。磨损损失是当试样被旋转砂轮打磨时造成的撕裂、掉块而导致的试样表面的材料损失。强聚合物-填料相互作用将提高耐磨性,从拍摄的磨损图片结构我们可以洞察到聚合物-填料的相互作用情况(白炭黑-橡胶偶联)。

图3(略)是含烷基硅烷VP Si 208, Si 264的白炭黑填充的NBR胶料和N550填充的NBR胶料磨损表面的SEM照片。在所有的胶料照片

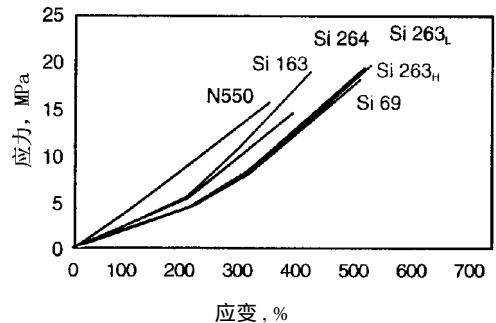


图1 NBR胶料的应力-应变曲线

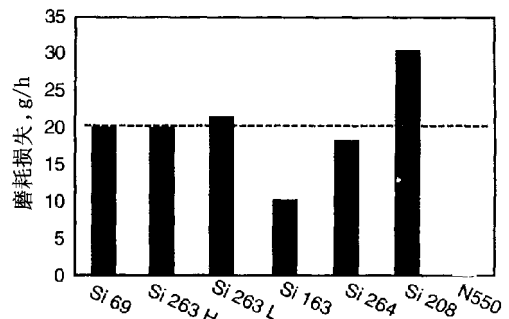


图2 NBR胶料的耐磨性

上,都可以看到条纹状结构,但含VP Si 208胶料的磨损表面是最粗糙的(粗条纹结构)。从高倍放大的照片可以看出,条纹间的深沟槽部分和胶料中的大块被磨掉了。烷基硅烷胶料中材料的大量损失表示材料的耐磨性很差,这是由VP Si 208缺乏白炭黑-橡胶偶联引起的结果。Si 264胶料的损失较小,这可以从照片上较平滑的表面和较浅的沟槽看出。由此可以认为Si 264比VP Si 208对胶料具有较强的白炭黑-橡胶偶联能力和对磨损破坏有较高的抗耐性。三种胶料中,炭黑胶料的磨损表面是最平滑的,条纹间的沟槽也非常浅,这表示炭黑胶料很少有严重磨损。这与该胶料的角磨损损失最小有关,并表明胶料中的炭黑-橡胶相互作用非常强。用SEM获得的所有形

态结构信息与图 2 中的 Goodyear 角磨损试验数据是一致的。

3.5 NBR——老化效应

从表 7 可以看出老化结果。所有 NBR 胶料

经热空气老化后硬度都增加了。而在油中老化后硬度几乎没有变化。从 Si 264 胶料最低的拉伸性能变化可看出该胶料最耐老化,但所有试验胶料老化后的拉断伸长率都大幅下降。

表 7 NBR 胶料的老化性能

性能	胶 料						
	1A Si 69	2A VP Si 263 _H	3A VP Si 263 _L	4A VP Si 163	5A Si 264	6A VP Si 208	7A N550
空气烘箱,125 °C ×72h							
硬度变化	14	11	13	7	11	14	9
拉伸强度变化, %	13	-7	19	-9	-3	-23	6
拉断伸长率变化, %	-43	-47	-51	-41	-42	-44	-39
ASTM 3 # 油,100 °C ×70h							
硬度变化	0	0	0	-3	-1	-6	0
拉伸强度变化, %	-25		-34	-31	3	-32	-6
拉断伸长率变化, %	-14	-14	-14	-36	-26	-23	-24

表 8 NBR 胶料的动态力学性能

性能	胶 料						
	1A Si 69	2A VP Si 263 _H	3A VP Si 263 _L	4A VP Si 163	5A Si 264	6A VP Si 208	7A N550
Zwick 回弹,60 °C, %	58.4	58.8	59.0	61.4	60.2	56.5	64.8
生热, 60 °C	16.1	10.6	5.6	8.9	10.6	15.6	5.0
MTS(压缩),0 °C							
E 2 % DSA, MPa	20.83	22.24	23.65	22.90	25.05	22.45	22.46
E (20 % DSA)- E (8 % DSA), MPa	6.00	7.09	7.90	7.04	8.60	8.28	5.82
Tan δ , 2 % DSA	0.421	0.463	0.512	0.599	0.533	0.570	0.671
MTS(压缩),60 °C							
E 2 % DSA, MPa	11.7	11.01	11.14	9.61	11.40	9.56	9.33
E (2 % DSA)- E (8 % DSA), MPa	2.06	1.89	1.91	1.00	2.05	1.91	0.72
Tan δ , 2 % DSA	0.149		0.137	0.133	0.135	0.145	0.125

3.6 NBR——动态力学性能

关于动态性能,我们进行了 MTS Zwick 回弹性和生热测量试验。为了研究填料-填料网络,根据 60 °C 下的 MTS 测量数据计算了 E 变化 [E (2 % DSA)- E (8 % DSA)] (必须考虑 2 % DSA 下的 E ,因此时已有部分网络破裂)。 E 差值越大,填料网络在指定形变下的破裂程度越高。正如表 8 所示,VP Si 163 的 E 差最小,这说明 VP Si 163 比其他硅烷来说填料-填料相互作用较低。这与前面提到的低扭矩差有关,这可以用 VP Si 163 中的三甲氧基甲硅烷基比其他硅烷中的三乙氧基

甲烷基具有更强的反应性,在给定混炼条件下具有更好的硅烷化来解释。VP Si 163 在 60 °C 下的 tan δ (滞后性)也是最低的,其次是 Si 264 和 VP Si 263_L;而 Si 69 胶料的 tan δ 值最高(见图 4 和表 8)。含硅烷偶联剂胶料的这些数据,与生热测量值和 60 °C 下回弹性的结果是一致的。在低温(0 °C)下的 MTS 测量值则有所不同, Si 69 显示出最低的 E 和 tan δ 值,其次是其他偶联剂。在低温下 Si 264 显示出最高的韧性。炭黑胶料,因其表面积小进而填料网络程度低,因而 60 °C 下的滞后性最小。含 VP Si 208 的胶料,因缺乏白炭黑-橡胶偶联作用也显示出不同的动态性能。

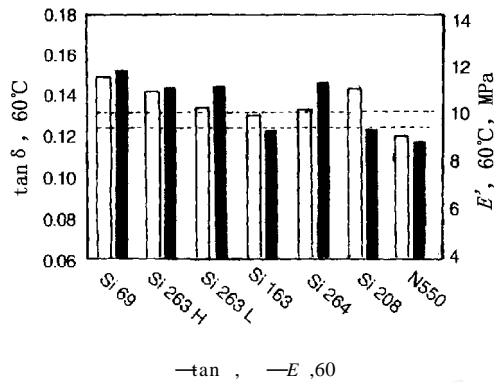


图4 在60°C, 2% DSA和12 Hz条件下用MTS测量的各种硅烷和炭黑的tan δ与动态韧性的对比

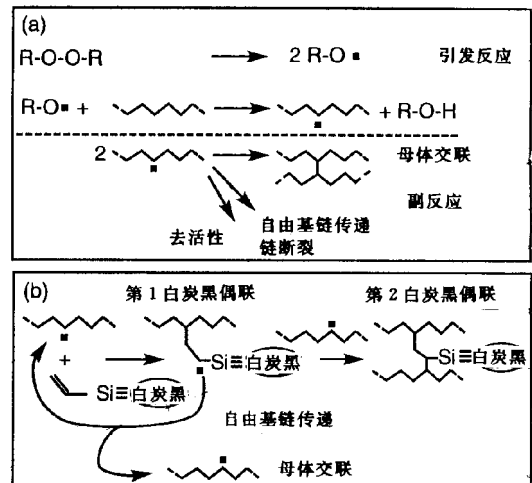
3.7 NBR——总结

除了单功能团的VP Si 208外,所有的硅烷偶联剂都会在白炭黑-NBR橡胶间产生化学交联键,从而比没有这些交联键具有更高的补强性。耐磨性差和SEM上观察到的深沟槽就证明了VP Si 208胶料缺乏白炭黑-橡胶偶联。至于静态硫化胶性能,包括压缩永久变形和老化性能,则是硫氰基硅烷Si 264表现最好,其次是巯基硅烷。Si 69也显示出很高的补强性,但补强程度低于Si 264。在加工性方面, Si 264和Si 69都很好,而VP Si 163和VP Si 263略有焦烧性,应以低剂量方式使用。Si 264和Si 163的高温动态性能较好,但Si 69在低温下的韧性和滞后损失最低。这说明硅烷间具有不同的填料网络或交联键结构和交联键密度。因此,要根据胶料的性能要求来选择各种作用最佳的硅烷。

4 用过氧化物硫化的EPDM/EPM胶料

在过氧化物硫化的EPDM和EPM标准胶料中,研究了乙烯基硅烷VP Si 225作为偶联剂和活性剂的效果与传统活性剂TAC(三烯丙基氰酸盐)的对比情况。根据过氧化物的硫化机理,大家都知道,在一种像EPDM一样的全饱和聚合物中的交联键主要是由聚合物的两个自由基结合形成的(图5a)。事实上,由于这些活性基团会经历各种副反应而导致失去活性,使交联密度低于添加的引发剂量,而交联键的数目又与引发剂量有直接关系。然而,随着引入双键,或是像EPDM那样使用部分不饱和聚合物,或是加入像TAC之类的活性剂,都会显著提高交联密度。这是由于

引入双键后在不终止自由基的情况下也能发生交联。对乙烯硅烷亦是如此,因为它能额外提供白炭黑-橡胶偶联(图5b)。为了更好地了解在过氧化物硫化中双键对交联密度和补强性的影响,在EPDM和EPM两种聚合物中研究了含与不含乙烯硅烷和含TAC的白炭黑与炭黑填充的胶料。含VP Si 208的白炭黑填充胶料用于参照,VP Si 208能提供硅烷化的白炭黑,但不能与橡胶发生偶联。此外,为了对比,还研究了含活性剂和乙烯硅烷的炭黑填充胶料。



(a) EPM/无VP Si 225; (b) EPDM + VP Si 225

图5 简化的过氧化物硫化机理

4.1 EPDM/EPM——硫化特性和加工性

由于在这种非极性橡胶中具有很强的白炭黑-白炭黑网络,所有白炭黑填充胶料的门尼粘度都高于炭黑填充胶料(图6)。尽管如此,在白炭黑填充的胶料中(1B, 2B, 7B和8B)使用烷基硅烷VP Si 208和双功能的乙烯硅烷VP Si 225时,可减弱白炭黑-白炭黑网络,因而使门尼粘度低于仅含TAC的胶料。

EPDM和EPM胶料的硫化特性分别示于图7和图8。如前所述,扭矩差($M_H - M_L$)是交联密度的指示器。从图7和图8的对比中可以看出,白炭黑和炭黑填充的EPDM胶料具有比EPM胶料更高的交联密度(即更高的 $M_H - M_L$)。这可能是因为EPDM胶料中,在聚合物链上的自由基能与第三单体双键偶联而不使自由基去活性。此外,EPDM比EPM较高的乙烯含量也可能是导致高扭矩差的原因。

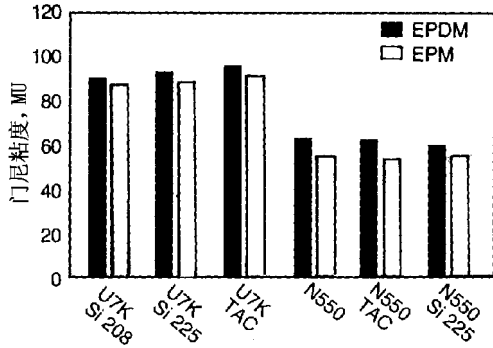


图 6 EPDM 和 EPM 胶料门尼粘度的比较

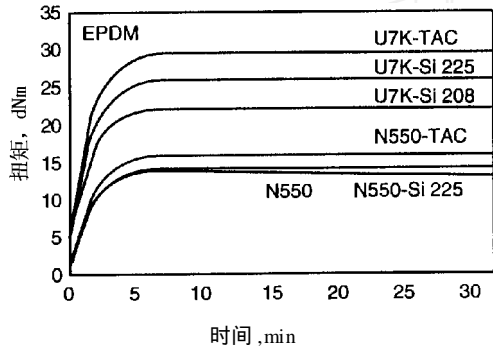


图 7 EPDM 胶料的硫化特性

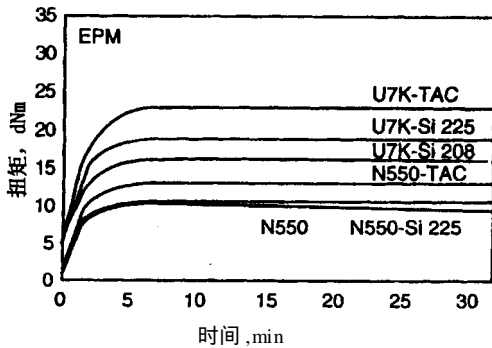


图 8 EPM 胶料的硫化特性

与 EPM 胶料相比,含白炭黑和炭黑的 EPDM 胶料都具有较短的焦烧时间。这可能是由于 EPDM 所含的双键能很快生成扭矩提高时所需数量的交联键。添加乙烯硅烷和 TAC 会进一步缩短焦烧时间,而乙烯硅烷更有效。

除了这种“聚合物效应”外,还观察到白炭黑胶料的扭矩差要高于炭黑胶料。这肯定是较强的白炭黑网络化作用引起的,因为氢键的结合力比炭黑中的范德华力更强。

在白炭黑填充的 EPDM 和 EPM 胶料中, TAC 提供了比乙烯硅烷和烷基更高的扭矩值。在硅烷的情况下,由于表面的疏水性而降低了白炭黑-白炭黑的网络化作用,但 TAC 则不存在这种现象。所以, TAC 胶料的一部分高的最大扭矩

可能也是其较高的白炭黑-白炭黑网络化引起的。与 VP Si 208 相比, VP Si 225 具有较大的扭矩差,这是因为它能与聚合物发生化学偶联(图 9a),而 VP Si 208 胶料则不存在这种偶联。

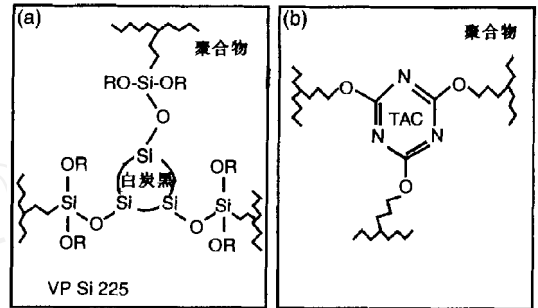


图 9 网络结构示意图[(a) VP Si 225, (b) TAC]

对于炭黑填充胶料,由于 VP Si 225 在不终止自由基的情况下只能与聚合物偶联,不能提供多功能交联键,所以,在添加乙烯基硅烷时未观察到扭矩差有明显增加;当添加 TAC 时则提高了交联密度(图 9b)。TAC 的影响在没有双键的 EPM 中则更明显,所以说,这种附加的乙烯基团能有效提高总交联密度。

4.2 EPDM/EPM——硫化胶静态性能

EPDM 和 EPM 胶料的静态橡胶性能数据示于表 9。从图 10 可以看出补强指数(模量 300%/100%)的差别。EPDM 胶料数据证明了含乙烯基硅烷的白炭黑胶料的应力-应变性能和补强与含与不含 TAC 的炭黑填充胶料的相似。在白炭黑填充的胶料中,由于 TAC 不能提供填料-橡胶偶联,只影响母体交联密度,所以导致模量比 ($M_{300\%}/M_{100\%}$) 低于 VP Si 225。在炭黑的情况下,添加的乙烯基硅烷在提高交联密度方面不如 TAC 有效,这是因为乙烯基硅烷不能起多功能交联作用。

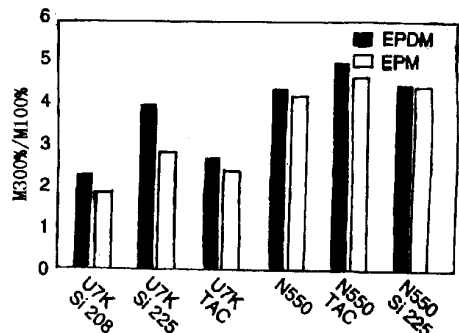


图 10 EPDM 和 EPM 胶料的 M300%/M100% 的对比

表9 (a) EPDM和(b) EPM胶料的硫化胶静态性能

(a) EPDM 性能	1B	2B	3B	4B	5B	6B
	U7K/VP Si 208	U7K/VP Si 225	U7K/ TAC	N550	N550/ TAC	N550/ VP Si 225
硬度	65	70	70	60	60	60
100 %定伸应力,MPa	1.4	2.4	2.1	2.4	2.5	2.2
200 %定伸应力,MPa	2.3	4.9	3.9	5.8	6.5	5.5
300 %定伸应力,MPa	3.4	9.4	6.3	9.9	11.8	9.5
M300 % M100 %	2.4	3.9	2.9	4.1	4.8	4.3
拉伸强度,MPa	22.9	19.5	21.2	19.6	17.5	18.1
拉断伸长率, %	650	430	570	470	410	460
撕裂强度,kN/m	31.5	38.5	40.3	43.8	40.3	43.8
角磨损损失,g/h	30.4	14.5	25.4	18.5	16.5	17.6
压缩永久变形(150 ×70h), %	36.6	24.1	33.2	17.8	13.2	30.7
分散指数	98	92	93	99	99	99
(b) EPM 性能	7B	8B	9B	10B	11B	12B
	U7K/VP Si 208	U7K/VP Si 225	U7K/ TAC	N550	N550/ TAC	N550/ VP Si 225
硬度	55	60	61	50	52	49
100 %定伸应力,MPa	1.0	1.7	1.5	1.3	1.7	1.3
200 %定伸应力,MPa	1.4	3.0	2.6	2.9	4.3	3.2
300 %定伸应力,MPa	2.1	5.2	4.1	5.2	7.4	5.7
M300 % M100 %	2.1	3.1	2.7	4.0	4.5	4.3
拉伸强度,MPa	> 16.0 ^a	16.8	19.1	16.4	13.6	15.3
拉断伸长率, %	> 830 ^a	600	730	750	490	660
撕裂强度,kN/m	31.5	35.0	35.0	38.5	35.5	36.8
角磨损损失,g/h	32.7	19.4	25.1	22.3	21.5	22.9
压缩永久变形(150 ×70h), %	50.3	41.4	56.4	31.8	21.6	44.5
分散指数	80	77	87	98	99	97

^a拉伸试片未破裂

这也说明白炭黑-橡胶偶联对补强性的贡献要大于 TAC 交联。正如所料,由于 VP Si 208 缺乏白炭黑-橡胶偶联,因而补强性最差。

EPM 胶料与 EPDM 的应力-应变性能相同,但 EPDM 胶料的模量较高,这与其高扭矩差是一致的。白炭黑胶料的硬度值高于炭黑填充的胶料,这与其较高的门尼粘度和较高的动态韧性(填料网络)相符合。

除了高模量外,在所有的 EPDM 和 EPM 胶料中,VP Si 225 的耐磨性也是最高的,压缩永久变形在白炭黑填充胶料中也是最低的。这说明白炭黑-橡胶偶联在硫化胶的补强性方面起着重要的作用。

4.3 EPDM/ EPM ——动态力学性能

从表 10 所示的 E' ($E' 2\%$ DSA- $E' 8\%$

DSA)可以看出 EPDM 胶料中白炭黑-橡胶网络化程度。与炭黑胶料相比,白炭黑填充的 EPDM 胶料显示出较高的 0 和 60 下的 E' 。这可能是由于强白炭黑-白炭黑网络化作用和炭黑比表面积低的缘故。由于添加乙烯硅烷引起的白炭黑的疏水性,使 E' 值略低于非表面活性的 TAC。至于炭黑填充的胶料,由于 VP Si 225 的无效性,加与不加 VP Si 225 对 E' 的影响都不大。从 0 和 60 下的 $\tan \delta$ 值可以看出,VP Si 225 和 TAC 在白炭黑填充胶料中的滞后损失都比所有炭黑填充胶料中的低。这是由乙烯硅烷的强白炭黑-橡胶偶联和 TAC 的强母体交联引起的。在 EPDM 胶料中也可观察到相同的趋势。

表 10 EPDM 胶料的动态力学性能

EPDM 性能	1B	2B	3B	4B	5B	6B
	U7K/VP Si 208	U7K/VP Si 225	U7K/TAC	N550	N550/TAC	N550/VP Si 225
Zwick 回弹性, %	66.8	69.0	67.6	71.4	71.6	72.0
MTS(压缩), 0						
$E_{2\% DSA}$, MPa	13.09	12.62	14.12	9.83	10.95	11.62
$E(2\% DSA) - E(8\% DSA)$, MPa	2.72	2.37	2.88	1.16	1.42	1.54
Tan L, 2% DSA	0.117	0.104	0.110	0.110	0.113	0.110
MTS(压缩), 60						
$E_{2\% DSA}$, MPa	7.02	8.72	8.23	4.62	4.73	4.90
$E(2\% DSA) - E(8\% DSA)$, MPa	1.05	1.06	1.19	0.36	0.35	0.37
Tan L, 2% DSA	0.097	0.089	0.084	0.104	0.094	0.102

表 11 CR 胶料的粘度和硫化特性

性能	胶料					
	1C	2C	3C	4C	5C	6C
	VP Si 203	Si 230	VP Si 263L	VP Si 263L	VP Si 163	N330
ML(1+4), 100, (MU)	54	53	68	69	72	43
流变仪数据, 170						
$M_H - M_L$, dNm	22.9	24.6	26.3	25.6	23.6	18.5
t_{90} , min	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.7
t_{90} , min	12.2	14.4	14.7	14.8	14.7	8.8
硫化速率指数, min^{-1}	8.4	7.1	6.9	6.9	7.0	12.3
门尼焦烧, 135, min	5.5	5.6	3.2	3.1	2.3	3.0

4.4 EPDM/ EPM——总结

本研究清楚地表明,过氧化物硫化的白炭黑填充胶料的补强作用只有用适量的乙烯硅烷(如 VP Si 225)才能获得。而且,也已证明,在白炭黑填充的胶料中,乙烯基硅烷不仅起偶联剂的作用,而且还起着类似于 TAC 的活性剂作用从而提高交联密度。在炭黑填充的胶料中,由于乙烯硅烷不具有像 TAC 那样的多功能交联键,所以观察不到这种明显的活性剂作用。

5 金属氧化物硫化的 CR 胶料

正如 wolff 所述的那样,氯丁橡胶中的白炭黑-橡胶偶联通常是用氯丙基三乙氧基硅烷 Si 230 获得。在使用含 ZnO 的金属氧化物时,会在氯丁二烯 3,4 位上发生偶联并释放出 HCl。本研究还包括了巯基硅烷 VP Si 163 和 VP Si 263,以便研究它们的偶联效率与 Si 230 的对比情况。大家都知道巯基硅烷在硫黄硫化的胶料中有很高的反应能力,但已有报告指出,亲核巯基也能以形成单硫交联键的形式与氯丁橡胶有效地交联。还使用了不能产生白炭黑-橡胶偶联的烷基硅烷 VP Si 203 及炭黑填充的胶料作为对比的参照物。

5.1 CR——硫化特性与加工性

表 11 列出了所有 CR 胶料的硫化性能数据和胶料的粘度。与含烷基和氨基的硅烷相比,含甲氧基和乙氧基的巯基硅烷(分别为 VP Si 163 和 VP Si 263)的白炭黑填充胶料的门尼粘度稍高。这可能是因为这些胶料在混炼过程有一定的早期焦烧。这些胶料的门尼焦烧时间也较短。

图 11 给出了这些 CR 胶料的扭矩差($M_H - M_L$)和硫化时间 t_{90} 。与 N330 填充的胶料相比,

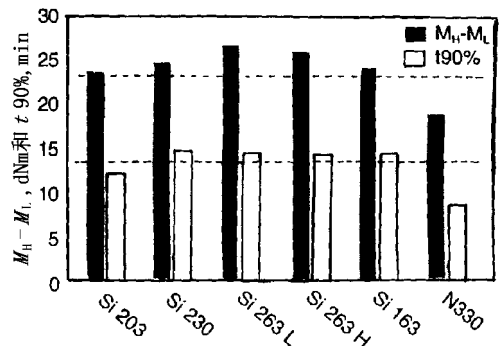


图 11 CR 胶料的扭矩差和 t_{90}

白炭黑填充的 CR 胶料的硫化速率较低而扭矩差较大。在白炭黑填充的胶料中,VP Si 203 和 VP Si 163 的扭矩差最低;而含 VP Si 263 的胶料扭矩值最大。

5.2 CR——硫化胶静态性能

CR 胶料的硫化胶静态性能示于表 12。所有 CR 胶料的应力-应变曲线示于图 12。可以看出,使用巯基硅烷相应地比氯硅烷 Si 230 和烷基硅烷 VP Si 203 给出更高的模量比($M_{300\%}/M_{100\%}$)。VP Si 203 的低模量是预料之中的,但 VP Si 263 比 Si 230 具有明显较高的模量,肯定

是由于它的极高的偶联效率而致。与含巯基硅烷的胶料相比,低剂量的 VP Si 263 (VP Si 263_L) 会产生均衡的橡胶性能,而高剂量的 VP Si 263 (VP Si 263_H) 只是稍微提高了补强性,这可能是由于适合于偶联反应的氯丁二烯 3,4 位数量不足引起的结果。除了不能提供白炭黑-橡胶偶联的 VP Si 203 外,所有硅烷胶料的撕裂强度都高于 N330 填充的胶料。含巯基硅烷的胶料,耐磨性和压缩永久变形也有改善。Si 230 也显示出比烷基硅烷高得多的补强性。由于 N330 具有较高的比表面积,这种炭黑参比胶料呈现出很小的伸长率和相当高的模量与硬度。这种胶料选用 N550 可能较好。

表 12 CR 胶料的硫化胶静态性能

性能	胶料					
	1C	2C	3C	4C	5C	6C
	VP Si 203	Si 203	VP Si 263 _L	VP Si 263 _H	VP Si 163	N330
硬度	59	60	65	65	64	68
100%定伸应力,MPa	1.2	1.5	2.3	2.6	2.3	4.8
200%定伸应力,MPa	2.1	3.3	6.0	7.0	5.6	13.0
300%定伸应力,MPa	3.4	5.9	10.6	12.3	10.0	-
拉伸强度,MPa	19.4	19.9	22.3	22.6	23.8	20.4
拉断伸长率,%	850	760	580	510	610	270
撕裂强度,kN/m	43.8	56.0	56.0	56.0	56.0	45.5
角磨损损失,g/h	46.0	33.0	26.6	23.8	25.1	14.6
压缩永久变形(100×70h),%	40.3	43.6	34.6	32.4	31.3	22.7
Zwick 回弹性,23%,	47.4	46.9	54.0	55.8	54.0	43.8
分散指数	82	78	70	86	81	87

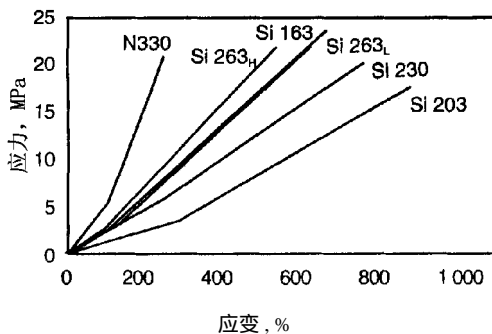


图 12 CR 胶料的应力-应变曲线

5.3 CR——小结

本研究证明了巯基硅烷,尤其是 VP Si 263,是氯丁橡胶最适用的补强剂。使用这些高活性硅烷的唯一缺点是它们在混炼过程中有预交联的倾向,这会给胶料的进一步加工带来麻烦。用 Si 230 时,

虽然偶联效率不如巯基硅烷,但很容易加工,对于大多数应用而言,它的补强性也已足够高。值得注意的是巯基硅烷显然能直接与氯丁二烯 3,4 位反应同时释出 HCl 并形成单硫键;这使它能够产生白炭黑-橡胶偶联,即使没有活性剂,不存在母体交联时也能产生偶联。这种独特的网络结构是硫磺或过氧化物硫化所不具有的。

6 结论

在硫磺硫化的白炭黑填充的 NBR 胶料中,硫氰基硅烷 Si 264 提供了高补强性、滞后损失和加工性能间的最佳平衡。巯基硅烷 VP Si 263 和多巯基硅烷虽然也能提供良好的补强性,但在动态力学性能方面却有差别。巯基硅烷 VP Si 163 虽能获得最高的补强性和最弱的白炭黑网络,但因加工问题会释放出甲醇限制了其应用。尽管如此,每种应用中最佳硅烷的选择则取决于加工性、补强性和动态性能的特定要求。

在用过氧化物硫化的白炭黑填充的 EPDM/EPM 胶料中,乙烯基硅烷 VP Si 225 同时起着白炭黑-橡胶偶联剂和提高交联密度活性剂的作用。因而比 TAC 之类活性剂具有更好的补强作用,TAC 只是通过提供一种多官能交联来提高交联密度。只有使用某种硅烷偶联剂才能使白炭黑填充的胶料达到类似于炭黑的补强效果。

在用金属氧化物硫化的白炭黑填充的氯丁橡胶中,白炭黑-橡胶的偶联是用氨基硅烷 Si 230 来实现的。尽管如此,使用像 VP Si 263 之类更具活性的巯基硅烷也会获得很高的补强性,但加工较困难。这可能限制这种硅烷在实际中的使用。

表 13 归纳了每种硅烷在 NBR 和 CR 胶料中的特性。

表 13 每种硅烷在 NBR 和 CR 中的特性(1-优,2-良,3-差)

硅烷	NBR			CR			
	加工性	补强性	动态性能	硅烷	加工性	补强性	动态性能
Si 69	1	2	2	Si 230	1	2	2
VP Si 263 _H	3	3	2	VP Si 263 _L	3	1	1
VP Si 263 _L	3	2	1	VP Si 263 _H	3	1	1
VP Si 163	3	1	1	VP Si 163	3	1	1
Si 264	1	1	1	VP Si 203	1	3	2
VP Si 208	1	3	2				

参考文献:

- 1 Orawan Taikum 等,《Rubber World》Vol. 230, No. 5(2004), 30~37