

硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶复合材料的性能研究

周 阳¹, 邹 华^{1,2*}, 冯予星^{1,2}, 廖 坤³, 黄从岗³, 张立群^{1,2}

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 3. 北京北化新橡特种材料科技股份有限公司, 北京 100029)

摘要:对比硅烷偶联剂常温处理和原位改性白炭黑填充氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料的性能,并研究不同种类硅烷偶联剂原位改性白炭黑对HNBR胶料性能的影响。结果表明:硅烷偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR胶料的门尼粘度降低,加工性能改善,Payne效应减弱,硫化胶的拉伸强度增大,压缩永久变形减小;采用硅烷偶联剂A151或WD70原位改性的HNBR胶料的加工性能和物理性能较好,压缩永久变形较小,改性效果较优。

关键词:氢化丁腈橡胶;白炭黑;硅烷偶联剂;原位改性;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺3/7;TQ333.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2016)07-0389-05

20世纪50年代以来,随着石油、汽车工业的快速发展,对于橡胶密封材料除了要求耐油外,还在耐热、耐臭氧、耐各种化学品腐蚀方面提出了更高要求。传统的丁腈橡胶(NBR)已经不能满足工业发展的要求,而氟橡胶和丙烯酸酯橡胶等虽然能满足要求,但价格昂贵,工艺性能差,于是氢化丁腈橡胶(HNBR)应运而生。HNBR不仅可以满足上述苛刻要求,还具有良好的性价比和优异的工艺性能。在HNBR胶料中,填料不仅对物理性能具有极大影响,还决定着加工性能和压缩永久变形。目前,人们对填料体系的研究主要集中在传统的填料和填料与甲基丙烯酸锌(ZDMA)并用对HNBR胶料性能的影响^[1-8]方面。例如,梁磊等^[1]和陈琪等^[2]研究了炭黑粒径对HNBR胶料性能的影响,结果表明,炭黑粒径越大,分散越好,但物理性能下降;李硕等^[4]研究了ZDMA和白炭黑的并用效果,结果表明,当ZDMA/白炭黑并用比为10/30时,HNBR胶料的Payne效应较弱,硫化胶的综合物理性能优良。另外,刘丽等^[9]研究了炭黑与蒙脱土并用对HNBR胶料性能的影响,结果表明:当炭黑N330用量为40份时,胶料的综合性能最优;蒙脱土

的加入会影响过氧化物的交联作用,应适当增大过氧化物和助交联剂的用量。X. Ye等^[10]研究了硅烷偶联剂原位改性白炭黑的效果与改性温度和改性时间的关系,结果表明,提高热处理温度和延长热处理时间,增大硅烷偶联剂KH570的用量,可以有效改善白炭黑在HNBR胶料中的分散,且增强白炭黑与橡胶大分子间的界面作用。但是,人们对于白炭黑表面改性的方法以及不同种类偶联剂改性白炭黑效果的研究却很少。

本工作主要对比白炭黑的两种表面改性方法和不同种类偶联剂对HNBR胶料性能的影响,旨在为开发高性能的浅色HNBR密封材料提供一定的参考。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号Y-41,丙烯腈质量分数为0.41,饱和度为96%,北京化工大学自制;白炭黑,牌号VN-3,罗地亚白炭黑(青岛)有限公司产品;硫化剂双25,纯度为94%,江苏强盛化工有限公司产品;助交联剂TAIC,质量分数为0.70,南京金陵石化科技开发公司产品;乙烯基硅烷偶联剂A151、氨基硅烷偶联剂WD51、环氧基硅烷偶联剂WD60、甲基丙烯酰氧基硅烷偶联剂WD70和含硫硅烷偶联剂

作者简介:周阳(1990—),男,安徽凤阳县人,北京化工大学硕士研究生,主要从事氢化丁腈橡胶的应用研究。

*通信联系人

WD80,武大有机硅新材料股份有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100,白炭黑 65,氧化锌 5,硬脂酸 0.5,增塑剂DOP 5,防老剂445 1,防老剂ZMMBI 1,硫化剂双25 5,助交联剂TAIC 4,硅烷偶联剂(变品种) 5。

1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;MR-C3型无转子硫化仪,北京瑞达宇辰仪器有限公司产品;25 t平板硫化机,上海橡胶机械制造厂产品;CMT-4104型微控电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;M3810c型门尼粘度计,北京环峰化工机械实验厂产品;RPA2000型橡胶加工分析仪,美国阿尔法科技有限公司产品;BS61 II型邵氏A硬度计,德国Bareiss仪器公司产品。

1.4 试样制备

常温处理:在开炼机上投入HNBR生胶,待其包辊后依次加入活性剂、防老剂、填料和偶联剂、增塑剂、硫化剂和助交联剂,打三角包数个,待混炼均匀后放大辊距,出片。其中,填料和偶联剂在加入前已经预混合。

原位改性:首先将HNBR生胶在开炼机上塑炼,然后加入白炭黑和偶联剂,再使用热辊进行原位改性,最后按常规橡胶混炼工艺制备试样。

采用平板硫化机进行硫化,硫化条件为170 °C/15 MPa×20 min,然后在150 °C烘箱中放置4 h,再停放16 h后进行相关性能测试。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同方法改性白炭黑填充HNBR胶料的性能对比

2.1.1 硫化特性

偶联剂A151和WD51原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图1和表1所示。

从图1和表1可以看出,原位改性和常温处理的HNBR胶料的 ΔM 基本相近,说明两种处理方式对胶料交联密度的影响不大,但原位改性的胶料 M_H 低于常温处理的胶料,说明HNBR复合材料

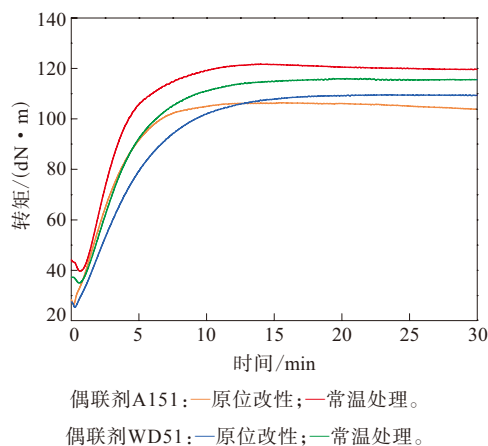


图1 偶联剂原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR胶料的硫化曲线(170 °C)

表1 偶联剂原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR胶料的硫化特性参数

项 目	A151		WD51	
	原位	常温	原位	常温
门尼粘度[ML(1+4) 100 °C]	91	107	109	123
硫化仪数据(170 °C)				
M_L /(dN·m)	26.49	39.65	25.32	34.96
M_H /(dN·m)	106.44	121.74	109.65	116.03
ΔM /(dN·m)	79.95	82.09	84.33	81.07
t_{10} /min	0.73	1.38	1.07	1.38
t_{90} /min	6.27	7.00	9.63	8.43

经原位改性后,白炭黑的分散较好。

从表1可以看出,原位改性的HNBR胶料的门尼粘度远低于常温处理的胶料,说明原位改性有利于提高白炭黑的分散性,改善HNBR胶料的加工性能。

2.1.2 动态力学性能

偶联剂A151和WD51原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR混炼胶的剪切储能模量(G')与应变(ε)的关系曲线如图2所示。

从图2可以看出,原位改性白炭黑填充HNBR胶料的Payne效应远低于常温处理的胶料。这说明常温处理的白炭黑在HNBR胶料中分散差,Payne效应强,而原位改性时,由于高温和高剪切作用,白炭黑和偶联剂间发生了化学反应,表面改性效果好,因此白炭黑分散好,Payne效应弱。

偶联剂A151和WD51原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR硫化胶的损耗因子($\tan\delta$)与应变的关系曲线如图3所示。

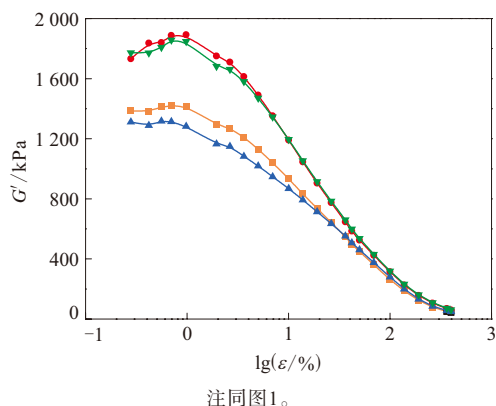


图2 偶联剂原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR混炼胶的 G' - $\lg \varepsilon$ 曲线

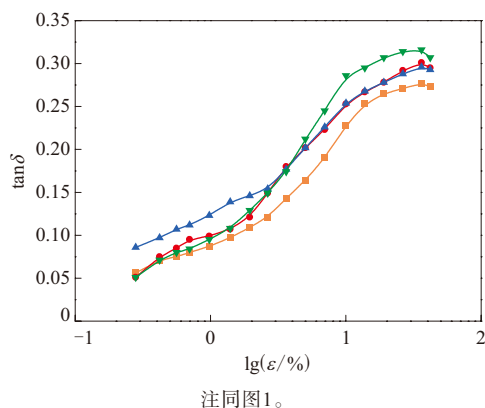


图3 偶联剂原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR硫化胶的 $\tan \delta$ - $\lg \varepsilon$ 曲线

从图3可以看出,随着剪切应变的增大,HNBR硫化胶的 $\tan \delta$ 增大,内摩擦生热增多。偶联剂的加入可以将填料表面由亲水性转变为疏水性,提高填料与橡胶基体的相容性。而相对于常温处理,原位改性后,填料分散更加均匀,填料与橡胶大分子间的相互作用也由物理吸附转变为化学链接。在剪切应变较小时,虽然原位改性后填料分散更加均匀,内摩擦生热少,但同时破坏填料与橡胶大分子间化学链接所需的能量也更大,内摩擦生热更高,因此剪切应变较小时, $\tan \delta$ 是由填料分散性、填料与橡胶大分子间的相互作用共同决定,若填料与橡胶大分子间的相互作用起主导作用,则原位改性的HNBR胶料的 $\tan \delta$ 更高(如偶联剂WD51改性);反之亦然(如偶联剂A151改性)。随着剪切应变的增大,填料与橡胶大分子间的网络结构完全破坏,此时的 $\tan \delta$ 由填料分散性决定,填料分散性越好, $\tan \delta$ 越小。

2.1.3 物理性能

偶联剂A151和WD51原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR硫化胶的物理性能如表2所示。

表2 偶联剂原位改性和常温处理的白炭黑填充HNBR硫化胶的物理性能

项 目	A151		WD51	
	原位	常温	原位	常温
邵尔A型硬度/度	90	93	90	93
100%定伸应力/MPa	9.6	10.9	7.7	7.4
拉伸强度/MPa	26.6	21.9	30.7	29.7
拉断伸长率/%	185	155	214	235
压缩永久变形 ¹⁾ /%	51	53	61	69

注:1) 试验条件为150℃×72h,压缩率为25%。

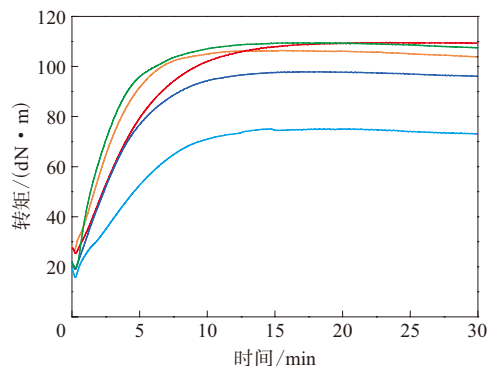
从表2可以看出,由于原位改性后,填料在HNBR胶料中分散更加均匀,拉伸过程中不易产生应力集中点,且填料与橡胶大分子间界面作用更强,因此原位改性的HNBR硫化胶的邵尔A型硬度较小,拉伸强度较大,补强效果更好。由于在大应变时,原位改性的HNBR硫化胶的 $\tan \delta$ 较小,因此压缩永久变形较小。

2.2 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR胶料的性能对比

2.2.1 硫化特性

不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR胶料的硫化曲线和硫化特性参数分别如图4和表3所示。

从图4和表3可以看出,不同偶联剂原位改性的HNBR胶料的 ΔM 不同,即交联密度不同,其中偶联剂WD80改性胶料的 ΔM 远小于其他4种胶料,这是由于WD80是含硫硅烷偶联剂,对硫化剂



偶联剂品种:—A151;—WD51;—WD60;—WD70;—WD80。

图4 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR胶料的硫化曲线(170℃)

表3 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR

项 目	偶联剂品种				
	A151	WD51	WD60	WD70	WD80
门尼粘度[ML(1+4) 100 ℃]	91	119	79	70	64
硫化仪数据(170 ℃)					
$M_L/(dN \cdot m)$	26.49	25.32	18.98	19.47	15.79
$M_H/(dN \cdot m)$	106.44	109.65	97.96	109.49	75.12
$\Delta M/(dN \cdot m)$	79.95	84.33	78.98	90.02	59.33
t_{10}/min	0.73	1.07	0.78	0.63	0.67
t_{90}/min	6.27	9.63	7.98	6.35	8.98

双25引发的硫化过程有阻碍作用,因此偶联剂WD80不适用于过氧化物硫化体系。不同种类偶联剂原位改性的HNBR胶料的门尼粘度也不同,其中偶联剂WD70和WD80的活性高,改性效果好,使得白炭黑分散更加均匀,因此胶料的门尼粘度较低,加工性能较好。

2.2.2 动态力学性能

不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR混炼胶的 $G'-lg\varepsilon$ 曲线如图5所示。

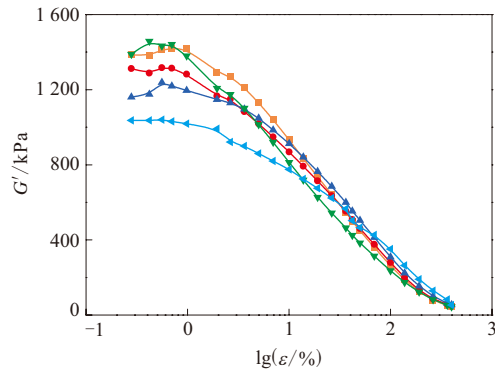


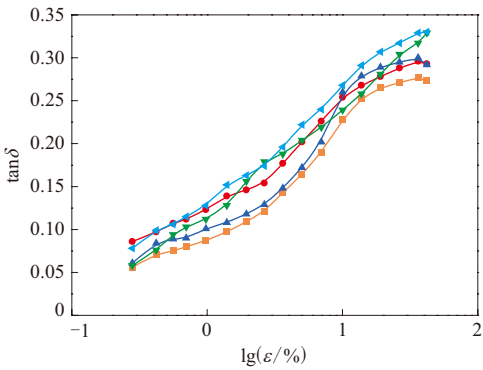
图5 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR

混炼胶的 $G'-lg\varepsilon$ 曲线

从图5可以看出,随着剪切应变的增大,填料网络遭到破坏, G' 逐渐减小。不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR混炼胶的 $\Delta G'$ 不同,其中偶联剂WD80改性的胶料 $\Delta G'$ 最小,Payne效应最弱,白炭黑分散性最好。

不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR硫化胶的 $\tan\delta-lg\varepsilon$ 曲线如图6所示。

从图6可以看出,随着剪切应变的增大,填料与填料、填料与橡胶大分子间的内摩擦生热增多,硫化胶的 $\tan\delta$ 增大。结合图5和6可以看出:偶联剂



注同图4。

图6 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR

硫化胶的 $\tan\delta-lg\varepsilon$ 曲线

A151改性的胶料Payne效应最强, $\tan\delta$ 最小;偶联剂WD80改性的胶料Payne效应最弱, $\tan\delta$ 最大。这是由于在相同用量的偶联剂中,WD80的相对分子质量最小,官能团含量(物质的量)最大,但WD80中的一SH会阻碍HNBR胶料的硫化,交联密度低,因此 $\tan\delta$ 最大,而A151的官能团含量仅次于WD80,使得白炭黑与橡胶大分子间的化学键接较多,且交联密度高,因此 $\tan\delta$ 最小。

2.2.3 物理性能

不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR硫化胶的物理性能如表4所示。

表4 不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR

项 目	偶联剂品种				
	A151	WD51	WD60	WD70	WD80
100%定伸应力/MPa	9.6	7.7	7.6	9.9	5.4
拉伸强度/MPa	26.6	30.7	31.1	28.4	33.7
拉伸伸长率/%	185	214	219	212	305
压缩永久变形 ¹⁾ /%	51	61	58	55	65

注:同表2。

从表4可以看出:偶联剂WD80改性的胶料拉伸伸长率最大,交联密度最小,这与硫化特性的分析结果相符合;偶联剂A151改性的胶料压缩永久变形最小,偶联剂WD70改性胶料次之,偶联剂WD80改性胶料最大。这是由于偶联剂WD80改性的胶料交联密度小, $\tan\delta$ 最大,因此压缩永久变形最大;而偶联剂A151改性的胶料交联密度大, $\tan\delta$ 最小,因此压缩永久变形最小。偶联剂WD80改性的胶料拉伸强度最大,这是由于交联密度过高,会产生应力集中,降低拉伸强度,而偶联剂WD80改

性的胶料的交联密度相对低于其他偶联剂改性的胶料,反而使其拉伸强度最大。

3 结论

(1) 白炭黑的两种表面处理方式为原位改性和常温处理。采用原位改性后,白炭黑在HNBR胶料中分散更加均匀,白炭黑与橡胶大分子间的界面作用增强,胶料的门尼粘度降低,加工性能改善,硫化胶的拉伸强度增大,压缩永久变形减小。

(2) 对比不同种类偶联剂原位改性白炭黑填充HNBR胶料的性能发现,偶联剂WD80改性胶料的Payne效应最弱,分散效果最好,橡胶大分子和填料间界面作用最强,门尼粘度最低,加工性能最好;但含硫的硅烷偶联剂影响过氧化物硫化,降低交联密度,使压缩永久变形增大,因此偶联剂WD80不适用于过氧化物硫化体系。

(3) 偶联剂WD70和A151改性胶料的加工性能和物理性能良好,压缩永久变形较低,改性效果较优。

参考文献:

- [1] 梁磊,赵素合,朱伶俐,等. 纳米填料填充氢化丁腈橡胶的性能及压缩形态特征[J]. 合成橡胶工业,2012,35(1):17-21.
- [2] 陈琪,辛振祥. HNBR4种补强填充体系的研究[J]. 特种橡胶制品,2013,34(1):17-20.
- [3] 陈杰,王经逸,李峰,等. 氢化丁腈橡胶补强体系的研究进展[J]. 橡塑技术与装备,2013,39(8):17-23.
- [4] 李硕,赵素合,朱伶俐,等. ZDMA/白炭黑填充HNBR的结构与性能[J]. 橡胶工业,2010,57(2):69-75.
- [5] 李硕,赵素合,潘岩. 加工工艺对ZDMA/N550/HNBR复合材料结构与性能影响[J]. 特种橡胶制品,2009,30(6):19-23.
- [6] 王增林,李再峰,孙宝全,等. 甲基丙烯酸锌/炭黑增强氢化丁腈橡胶的性能[J]. 合成橡胶工业,2011,34(3):218-222.
- [7] 潘岩,赵素合,李硕. 增强氢化丁腈橡胶的结构与性能[J]. 合成橡胶工业,2009,32(3):232-237.
- [8] 黄安民,王丹丹,王小萍,等. 补强剂填充HNBR胶料的结构和性能[J]. 橡胶工业,2008,55(2):69-74.
- [9] 刘丽,张如良,刘辉,等. 炭黑/蒙脱土并用对HNBR复合材料性能的影响[J]. 材料科学与工艺,2011,19(2):100-107.
- [10] Ye X, Tian M, Zhang L Q. Some Interesting Phenomena in Silica-Filled HNBR with the Addition of Silane Coupling Agent[J]. Journal of Applied Polymer Science,2012,124(2):927-934.

收稿日期:2016-01-12

Properties of HNBR Composites Filled with Silica In-situ Modified by Silane Coupling Agent

ZHOU Yang, ZOU Hua, FENG Yuxing, LIAO Kun, HUANG Conggang, ZHANG Liquan

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The properties of HNBR compounds filled with silica fillers which were pre-treated by room temperature process and modified through in-situ modification were compared, and the effects of type of silane coupling agent applied in silica in-situ modification on the properties of HNBR compound were investigated. The results showed that, the Mooney viscosity of HNBR compound filled with in-situ modified silica decreased, the processing property was improved, and the Payne effect was weakened. The tensile strength of the vulcanizates increased, and the compression set decreased. The HNBR compound with silica in-situ modified by silane coupling agent A151 or WD70 possessed better processing property, better physical properties and lower compression set, showing good modification effect.

Key words: HNBR; silica; silane coupling agent; in-situ modification; dynamic mechanical property

一种阻尼橡胶

中图分类号:TQ336.4⁺2 文献标志码:D

由王红亚申请的专利(公开号 CN104672639A, 公开日期 2015-06-03)“一种阻尼橡胶”,涉及的阻尼橡胶配方为:氯化丁基橡胶 55~70,溴化

丁基橡胶 20~28,叔丁基酚醛树脂 10~16,白炭黑 8~10,硬脂酸锌 6~9,增塑剂DBP 3~5。该发明通过调整聚合物的共混比,可使阻尼橡胶在吸声、隔热和防震等方面得到提高。

(本刊编辑部 赵 敏)